



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE  
SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



**INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN METALURGIA Y MATERIALES**

**MAESTRIA EN  
METALURGIA Y CIENCIA DE LOS MATERIALES**

**EFFECTO DE LA MICROESTRUCTURA EN LA RESISTENCIA A LA  
CORROSIÓN DE LA ALEACIÓN TI-6AL-4V ELI POR MEDIO DE  
TÉCNICAS NO DESTRUCTIVAS.**

**Tesis que para obtener el Grado de Maestro en Metalurgia y Ciencia de los  
Materiales presenta:**

**ING. LUIS ABRAHAM LEÓN CERRITOS**

**Director de Tesis  
DR. HECTOR GUILLERMO CARREON**

**Morelia, Michoacán febrero de 2020**

**EFFECTO DE LA MICROESTRUCTURA EN LA RESISTENCIA A LA  
CORROSIÓN DE LA ALEACIÓN TI-6AL-4V ELI POR MEDIO DE  
TÉCNICAS NO DESTRUCTIVAS.**

## **AGRADECIMIENTOS**

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por la beca 627020 otorgada para la realización de estos estudios

Al doctor Héctor Guillermo Carreón Garcidueñas, Asesor de este trabajo de investigación, por su apoyo y conocimientos brindados.

A los doctores integrantes de mi mesa de sinodales, Dr. Alberto Ruiz M. Dr. José Lemus R., Dr., Ariosto Medina F. Dr. Arnoldo Bedolla J. y Dr. Jorge Alejandro Verduzco M., por sus valiosas aportaciones a este trabajo.

Al Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales de la U.M.S.N.H., por permitirme pertenecer al programa PNPC Maestría en Metalurgia y Ciencia de los Materiales.

Al personal del I.I.M. de la U.M.S.N.H. que hace posible la adquisición y operación de los equipos utilizados durante la investigación realizada en este trabajo.

A mis compañeros del I.I.M.M. por compartir sus conocimientos y experiencia para complementar el desarrollo de este proyecto de investigación en especial a Francisco Rangel, Ricardo Cárabes, Ángel León, Ricardo Alvares y Yazmin Alcocer.

A mis padres y hermanos Jorge Antonio León, Leonor Cerritos, Mariana y Jorge León, por su apoyo incondicional en el transcurso de mi formación académica.

A los profesores de la Universidad Politécnica de Juventino Rosas, Jorge Téllez y Gabriel Rodríguez por continuar apoyándome y orientándome en esta etapa de mi preparación académica.

## **DEDICATORIAS**

Dedico este proyecto de investigación y el esfuerzo realizado a mis padres Jorge Antonio León y Leonor Cerritos, por estar siempre que los he necesitado y brindarme su apoyo incondicional en cada momento de mi desarrollo profesional, aconsejarme y cuidar de mi todo este tiempo. Sin dejar de lado a mis hermanos Mariana y Jorge León, quienes son mí pilar y motivación para seguir preparándome. A mi novia Yazmin Alcocer, por acompañarme y brindarme su energía y apoyo en la materialización de un sueño más. Esperando todos y cada uno de ellos me permitan estar en sus proyectos futuros para poder regresar un poco de lo que me han obsequiado.

## Contenido

NOMENCLATURA.....	x
GLOSARIO.....	xi
RESUMEN.....	xiii
ABSTRACT.....	xiv
CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN.....	1
OBJETIVOS.....	4
Objetivos generales.....	4
Objetivos específicos.....	4
JUSTIFICACIÓN.....	5
HIPÓTESIS.....	6
METAS CIENTÍFICAS.....	7
CAPÍTULO 2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	8
2.1 Titanio.....	8
2.1.1 Propiedades físicas del titanio.....	9
2.1.2 Clasificación de las aleaciones de titanio.....	9
2.1.3 Aleaciones de titanio $\alpha+\beta$ .....	10
2.1.4 Tratamientos térmicos en aleaciones de titanio $\alpha+\beta$ .....	11
2.1.5. Aleación Ti-6Al-4V.....	11
2.1.6 Aleación grado ELI.....	12
2.1.9. Microestructura acicular.....	13
2.1.10. Microestructura bimodal.....	14
2.1.11. Estructura equiaxial.....	15
2.2. Tratamiento de envejecido y recocido.....	16
2.2.1 Recocido $\beta$ .....	17

2.2.2 Recocido contra la acritud .....	17
2.3 Corrosión .....	17
2.3.1 Corrosión por picadura .....	18
2.3.2 Corrosión intergranular.....	19
2.3.3 Corrosión electroquímica .....	19
2.3.4 Corrosión en las aleaciones de titanio .....	20
2.4 Potencial termoeléctrico .....	24
2.4.1 Factores que afectan el potencial termoeléctrico absoluto .....	26
2.4.2 Potencial termoeléctrico en la aleación Ti-6Al-4V .....	27
2.5 Corrientes de Eddy .....	28
2.5.1 Principios básicos de las corrientes de Eddy .....	29
2.5.2 Corrientes de Eddy en aleaciones endurecidas por envejecido .....	32
2.5.3 Corrientes de Eddy aplicadas en Ti-6Al-4V.....	33
<b>CAPITULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>35</b>
3.1 Caracterización Microestructural. ....	36
3.2. Tratamientos térmicos .....	37
3.3 Microestructura equiaxial.....	37
3.4 Microestructura acicular.....	39
3.5 Microestructura bimodal.....	40
3.6 Análisis químicos. ....	41
3.7 Caracterización electroquímica. ....	42
3.8 Caracterización mediante Corrientes de Eddy.....	44
3.9 Potencial termoeléctrico. ....	44
<b>CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIONES .....</b>	<b>46</b>
4.1. Caracterización microestructural.....	46

4.2. Microanálisis y escaneo lineal.....	55
4.3. Comportamiento a la corrosión. ....	58
4.4 Caracterización mediante corrientes de Eddy. ....	66
4.5 Caracterización mediante potencial termoeléctrico.....	72
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES .....	78
Recomendaciones para trabajo futuro .....	79

<b>Figura 1. 1</b> Aplicaciones de la aleación Ti-6Al-4V.....	2
<b>Figura 1. 2</b> Cambios en la dirección de campo magnético por grieta en el material. ....	2
<b>Figura 1. 3</b> Migración de electrones por efecto de un diferencial de temperatura. ....	3
<b>Figura 2. 1</b> Estructura cristalina de las fases $\alpha$ (hcp) y $\beta$ (bcc). [5].....	8
<b>Figura 2. 2</b> Influencia de los elementos de aleación en las diagramas de fase de las aleaciones de titanio. [5].....	10
<b>Figura 2. 3</b> Diagrama de fases de la aleación Ti-6Al-V. [8] .....	12
<b>Figura 2. 4</b> Influencia del contenido de elementos intersticiales en a) la resistencia b) ductilidad del titanio. [8] .....	13
<b>Figura 2. 5.</b> Estructura Acicular en Ti-6Al-4V.....	14
<b>Figura 2. 6</b> Estructura bimodal en Ti-6Al-4V. ....	15
<b>Figura 2. 7</b> Estructura Equiaxial en Ti-6Al-4V.....	16
<b>Figura 2. 8</b> Proceso de oxidación electrolítica.....	18
<b>Figura 2. 9</b> Variación de la resistencia a la polarización $R_p$ en función de la fracción volumétrica de la fase $\alpha$ de acuerdo a las condiciones de deformación evaluadas y el material en estado de entrega. [24].....	22
<b>Figura 2. 10</b> Microestructuras típicas de ZAT, ZF y MB en la aleación Ti-6Al-4V: a) macroestructura de ZAT, ZF y MB, b) microestructura de la interface MB/ZAT, c) microestructura de la interface ZAT/ZF y d) microestructura ZF. [27] .....	23
<b>Figura 2. 11</b> Curvas potenciodinámicas de una aleación soldada de Ti-6Al-4V en solución ringer a 37°C. [27].....	24

<b>Figura 2. 12</b> Potencial termoeléctrico absoluto vs tiempo de envejecido (s) en la aleación Ti-6Al-4V con microestructura acicular y equiaxial a diferentes tiempos de envejecido. [11]	28
<b>Figura 2. 13</b> Campo magnético primario y secundario, así como corrientes de Eddy en la muestra.	30
<b>Figura 2. 14</b> Gráficos de correlación de dureza con la conductividad eléctrica. [35]	33
<b>Figura 2. 15</b> Relación de la Conductividad eléctrica y el envejecido de una aleación de aluminio 6063. [35]	33
<b>Figura 2. 16</b> Curva de impedancia de a) cobre, b) Ti-6Al-4V material base, c) Ti-6Al4V, microestructura equiaxial inicial, tomada con la probeta lápiz a 500 kHz. [36]	34
<b>Figura 3. 1</b> Esquema de actividades experimentales realizadas en el proyecto de investigación.	35
<b>Figura 3. 2</b> Mufla marca Felisa.	37
<b>Figura 3. 3</b> Microscopía óptica de Ti-6Al-4V grado Eli con microestructura equiaxial y b) Diagrama de tratamiento de recocido a 700°C con temple en agua para la obtención de la microestructura equiaxial.	38
<b>Figura 3. 4</b> Microestructura equiaxial con envejecimiento de a) 2 horas, b) 288 horas, y c) 576 horas. Obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido.	38
<b>Figura 3. 5</b> Microestructura equiaxial envejecida durante 576 horas a 515°C. Obtenida mediante microscopio electrónico de barrido a 10000x.	39
<b>Figura 3. 6</b> Microscopia óptica Ti-6Al-4V grado ELI con microestructura acicular y b) Diagrama de tratamiento térmico para la obtención de la microestructura acicular.	39

<b>Figura 3. 7</b> Microestructura laminar después del envejecimiento. a) 2 horas, b) 288 horas, y c) 576 horas. Obtenidas mediante microscopia electrónica de barrido. ....	40
<b>Figura 3. 8</b> Microscopia óptica de Ti-6Al-4V grado ELI con microestructura bimodal y b) Diagrama de tratamiento de recocido a 950°C con temple en agua para la obtención de la microestructura bimodal. ....	40
<b>Figura 3. 9</b> Microestructura bimodal después del envejecimiento. a) 2 horas, b) 100 horas, y c) 576 horas. Obtenidas mediante microscopia electrónica de barrido. ....	41
<b>Figura 3. 10</b> Escaneo lineal en la microestructura bimodal. ....	41
<b>Figura 3. 11</b> Microanálisis de alfa $\alpha$ (zonas claras) y beta (zonas oscuras) de la aleación Ti-6Al-4V grado ELI.....	42
<b>Figura 3. 12</b> Esquema de la celda electroquímica para la técnica polarización potenciodinámica de doble ciclo. ....	43
<b>Figura 3. 13 a)</b> Equipo NORTEC 500 serie D marca OLYMPUS y b) sonda tipo lápiz..	44
<b>Figura 3. 14</b> Equipo de ensayos no destructivos Thermo-Sorter Walker Scientific Inc. ..	45
<b>Figura 4. 1</b> Microestructuras obtenidas mediante MOL. a) Equiaxial, b) acicular y c) bimodal. ....	46
<b>Figura 4. 2</b> Microestructura de la aleación Ti-6Al-4V donde se aprecian los precipitados generados por el envejecido así como las fases presentes. a) Bimodal, b) acicular y c) equiaxial. ....	47
<b>Figura 4. 3</b> Muestra acicular a) 2 horas, b) 288 horas y c) 576 horas de envejecido a 575°C .....	48
<b>Figura 4. 4</b> Binarización de micrografías de la aleación Ti-6Al-4V grado ELI equiaxial para cuantificación de fases.....	49

<b>Figura 4. 5</b> Cuantificación de fases en micrografías con microestructura acicular mediante análisis estadístico. ....	50
<b>Figura 4. 6</b> Micrografías mediante MEB donde a) estructura acicular, b) bimodal y c) equiaxial. ....	52
<b>Figura 4. 7</b> Micrografías mediante MEB. Donde se observan la microestructura equiaxial de la aleación Ti-6Al-4V grado ELI envejecida a 515°C y a) 0 horas, b) 2 horas, c) 288 horas y d) 576 horas .....	53
<b>Figura 4. 8</b> Micrografías mediante MEB. Donde se observan la microestructura acicular de la aleación Ti-6Al-4V grado ELI envejecida a 515°C y a) 0 horas, b) 2 horas, c) 288 horas y d) 576 horas. ....	54
<b>Figura 4. 9</b> Micrografías mediante MEB. Donde se observan la microestructura bimodal de la aleación Ti-6Al-4V grado ELI envejecida a 575°C y a) 0 horas, b) 2 horas, c) 288 horas y d) 576 horas. ....	54
<b>Figura 4. 10</b> Contenido de aluminio y vanadio en la fase beta vs tiempo de envejecido (h) de la microestructura a) equiaxial 515°C, b) equiaxial 575°C, c) acicular 515°C, d) acicular 575°C y e) bimodal 575°C .....	58
<b>Figura 4. 11</b> Diagramas de pourbaix a 25°C para Ti-Al-V. ....	59
<b>Figura 4. 12</b> Curvas potenciodinámicas de doble ciclo de Ti-6Al-4V grado ELI con microestructura bimodal, acicular y equiaxial.....	60
<b>Figura 4. 13</b> Curvas potenciodinámicas de las muestras de Ti-6Al-4V grado ELI con microestructura bimodal y envejecidas a 575°C a diferentes tiempos. ....	61
<b>Figura 4. 14</b> Curvas potenciodinámicas de las muestras de Ti-6Al-4V grado ELI con microestructura acicular y envejecidas a 515°C a diferentes tiempos. ....	62

<b>Figura 4. 15</b> Curvas potenciodinámicas de las muestras de Ti-6Al-4V grado ELI con microestructura Equiaxial y envejecidas a 515°C a diferentes tiempos. ....	63
<b>Figura 4. 16</b> Curvas potenciodinámicas de las muestras de Ti-6Al-4V grado ELI con microestructura acicular y envejecidas a 575°C a diferentes tiempos. ....	64
<b>Figura 4. 17</b> Curvas potenciodinámicas de las muestras de Ti-6Al-4V grado ELI con microestructura Equiaxial y envejecidas a 515°C a diferentes tiempos. ....	65
<b>Figura 4. 18</b> Curvas de conductividad eléctrica de Ti-6Al-4V grado ELI. a) Acicular MB, b) equiaxial MB y c) bimodal MB. A 250 kHz de frecuencia. ....	66
<b>Figura 4. 19</b> Curvas de conductividad eléctrica para las muestras bimodal envejecidas. a) 0h, b) 2h, c) 288h y d) 576h ....	67
<b>Figura 4. 20</b> Curvas de conductividad eléctrica de la microestructura bimodal envejecida durante 576h. a) Con corrosión, b) sin corrosión y c) cobre. ....	68
<b>Figura 4. 21</b> Conductividad eléctrica (MS/m) vs tiempo de envejecido (h) de la microestructura a) equiaxial 515°C, b) equiaxial 575°C, c) acicular 515°C, d) acicular 575°C y d) bimodal 575°C sometidas a ensayos de corrosión y sin corrosión. Obtenidos mediante corrientes de Eddy. ....	72
<b>Figura 4. 22</b> Grafico de calibración de Ti-6Al-4V con punta de oro. ....	73
<b>Figura 4. 23</b> PTE absoluto ( $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ ) vs tiempo de envejecido (h) de la muestra equiaxial. ....	74
<b>Figura 4. 24</b> PTE absoluto ( $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ ) vs tiempo de envejecido (h) de la muestra acicular. ....	75
<b>Figura 4. 25</b> PTE absoluto ( $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ ) vs tiempo de envejecido (h) de la muestra bimodal. ....	76

<b>Tabla 2. 1</b> Resultados generales de las curvas de polarización cíclica en solución Ringer desairada de la aleación Ti6Al4V ELI a temperatura ambiente ( $25\pm 1^\circ\text{C}$ ). [24] .....	21
<b>Tabla 3. 1</b> Composición química de la solución de Hank. ....	43
<b>Tabla 4. 1</b> Porcentaje de fases presentes en la aleación Ti-6Al-4V grado ELI microestructura acicular a $515^\circ\text{C}$ y equiaxial a $515^\circ\text{C}$ de envejecido.....	51
<b>Tabla 4. 2</b> Porcentaje de fases presentes en la aleación Ti-6Al-4V grado ELI microestructura equiaxial, acicular y bimodal a $575^\circ\text{C}$ de envejecido. ....	51
<b>Tabla 4. 3</b> Composición química de las fases envejecidas a $575^\circ\text{C}$ de la aleación Ti-6Al-4V grado ELI en porcentaje en peso. a) Acicular b) equiaxial. ....	55
<b>Tabla 4. 4</b> Composición química de las fases envejecidas a $575^\circ\text{C}$ de la aleación Ti-6Al-4V grado ELI en porcentaje en peso. a) Acicular b) equiaxial y c) bimodal .....	56

## NOMENCLATURA

A = Amperios.

B = densidad de flujo magnético.

C/C = Con corrosión.

E = Voltios.

END = Ensayos no destructivos.

$f$  = Frecuencia de inspección.

$H$  = Intensidad del campo magnético.

Hz = Hertz.

$I$  = Corriente

$L$  = Longitud de la bobina.

MB = Microestructura base.

MEB = Microscopia electrónico de barrido.

MOL = Microscopia óptica de luz.

MS = Inicio de transformación martensítica.

OCP = Potencial de circuito abierto.

SSBH = Solución salina balanceada de Hank.

$T_\beta$  = Beta transus.

$\alpha_2$  = Precipitado coherente ( $Ti_3Al$ ).

FEM = Fuerza electromotriz.

S = Siemens.

S/C = Sin corrosión.

$S_r$  = PTE del electrodo.

$S_s$  = PTE del espécimen.

$T$  = Temperatura.

$t$  = Tiempo.

Wb = Weber.

$\delta$  = Profundidad de penetración

$\Delta T$  = Diferencial de temperatura.

$\Delta V$  = Diferencial de voltaje

$\sigma$  = Conductividad eléctrica.

$\Phi$  = Flujo magnético en weber

$\mu$  = Permeabilidad magnética

CE = Corrientes de Eddy.

ELI = Por sus siglas en inglés, Extra Low Intersticials

## GLOSARIO

Beta transus: Punto en el diagrama de equilibrio de fases donde comienza o termina la transformación de la fase beta

Binarización de una imagen: Reducción de información en la que los únicos valores son verdadero o falso (1 y 0), los cuales corresponde a dos colores; blanco y negro.

Biocompatibilidad: Capacidad del material para actuar con una respuesta adecuada en el medio biológico en el cual son utilizadas.

Corrosión: Deterioro de un material a consecuencia de un ataque electroquímico.

Debye: Unidad de momento dipolar eléctrico.

Diagrama de Pourbaix: Diagrama que traza un equilibrio estable en las fases de un sistema electroquímico acuoso.

Difusión: Flujo neto de átomos, iones u otra especie dentro de un material, las partículas se mueven de una zona de alta concentración a un área baja concentración.

Elemento intersticial: elemento cuyo radio atómico es suficientemente pequeño como para ocupar los huecos dejados entre los átomos de otro elemento.

Energía de Fermi: es la energía del nivel más alto ocupado por un sistema cuántico a temperatura de cero K.

Envejecimiento artificial: Tratamiento térmico de endurecimiento por precipitación a una temperatura superior a la del medio ambiente.

Esfuerzo residual: Esfuerzo de tensión o compresión remanente en un material después de haber sido sometido a fuerzas externas.

Fonones: Cuasi-partícula o modo cuantizado vibratorio que se halla en redes cristalinas

Frecuencia: Número de repeticiones por unidad de tiempo de un sistema cíclico.

Martensita: Fase generada por transformación sin difusión.

Matriz: Fase cristalina de mayor proporción que contiene elementos de distinta composición.

Medio biológico: Suma total de organismos con los cuales se está en contacto un organismo.

Morfología: Descripción de las formas y estructuras que constituyen a un material.

Nanometricos: Sus dimensiones se encuentran entre 1 y 100 nm.

Pasivación: Formación de película relativamente inerte sobre la superficie de un material.

Polarización electroquímica: Modificación de las características de una celda electroquímica por el uso de la misma.

Precipitado coherente: Es aquel que mantiene una cierta similitud en su orientación con respecto a la matriz pero formando una red cristalina deformada.

Proceso termo-mecánico: Es aquel en el que el material es sometido a deformaciones plásticas con la presencia de la acción de la temperatura.

Soluto: Elemento de mayor composición dentro de una mezcla.

Transformaciones alotrópicas: Transformación de una estructura cristalina a otra.

## RESUMEN

En este trabajo de investigación se reportan los efectos que tienen las diferentes microestructuras; acicular, equiaxial y bimodal de la aleación Ti-6Al-4V grado ELI con respecto a su comportamiento a la corrosión, dicho comportamiento se analiza mediante ensayos de corrosión potenciodinámicos de doble ciclo y se caracterizan las afectaciones mediante la técnica de corrientes de Eddy y potencia termoeléctrico de punta caliente.

Partiendo de la muestra Ti-6Al-4V grado ELI, se realizaron diferentes tratamientos térmicos para la generación de las microestructuras equiaxial, acicular y bimodal. Posterior a la obtención de dichas microestructuras se realizaron tratamientos térmicos de envejecido a 515°C y 575°C durante 2, 288 y 576 horas, para promover la nucleación de precipitados  $\alpha_2$  (Ti<sub>3</sub>Al).

Posterior al envejecido se realizaron los ensayos de corrosión, mediante los cuales se observa que todas las muestras de la aleación presentan un potencial de corrosión cercano a -0.5 volts. Después de ser sometidas las muestras a las pruebas potenciodinámicas, se analizó la conductividad eléctrica por medio de corrientes de Eddy a 250 kHz, 1 MHz y 1.5 MHz, donde se observó una disminución de esta propiedad eléctrica en todas las muestras, siendo la frecuencia a 1.5MHz la que presenta mejores resultados de detección.

Los ensayos de PTE se realizaron mediante la técnica de punta caliente con punta de oro, donde los datos resultantes muestran buena sensibilidad entre los cambios microestructurales, la precipitación de  $\alpha_2$ , los porcentajes de fases y las muestras sometidas a ensayos de corrosión.

Palabras clave: Corrientes de Eddy, potencial termoeléctrico, envejecido, precipitado, solución salina balanceada de Hank.

## ABSTRACT

This research study reports the effects that different microstructures such as; Widmanstätten, equiaxed and bimodal Ti-6Al-4V ELI have with respect to its corrosion behavior. This behavior is analyzed by double cycle potentiodynamic corrosion tests and the effects are characterized by the non-destructive techniques, Eddy currents and thermoelectric power hot tip.

Starting from as received Ti-6Al-4V ELI microstructure, different thermal treatments were performed to generate the Widmanstätten, equiaxed and bimodal Ti-6Al-4V microstructures. After obtaining these microstructures thermal treatment of aging at 515°C and 575°C were carried out for 2, 288 and 576 hours to promote the nucleation of precipitates  $\alpha_2$  (Ti<sub>3</sub>Al).

After aging, the corrosion tests were carried out, through which it is observed that all samples of the Ti-6Al-4V ELI alloy have a corrosion potential close to -0.5 volts. After the samples were subjected to the potentiodynamic tests, the electrical conductivity was analyzed by means of Eddy currents at 250 kHz, 1 MHz y 1.5 MHz, where a decrease of this electrical property was observed in the different Ti-6Al-4V ELI samples. The central frequency of 1.5 MHz showed an excellent detection of corrosion effects.

TEP tests were performed using the gold-tipped hot tip technique, where the resulting data shows a good sensitivity between microstructure changes, precipitation of  $\alpha_2$ , phase percentages and samples subjected to corrosion tests.

## CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN

La corrosión es un fenómeno electroquímico que afecta a los materiales metálicos, produciendo un cambio en sus propiedades, lo cual, en general se ve reflejado de manera perjudicial en sus aplicaciones [1]. En el caso de la aleación Ti-6Al-4V, la preocupación se desarrolla en el tema de la biocompatibilidad con respecto a la disolución de iones de aluminio y vanadio y la posibilidad de cualquier efecto toxico [2-5].

La solución salina balanceada de Hank es un medio de cultivo estándar usado en la investigación biomédica para la conservación celular [6]. La función esencial de la SSBH es mantener el balance osmótico y de pH de la misma manera que nuestras células. Provee un medio ambiente que mantiene la integridad fisiológica de las células in-vitro, estas características hacen de la SSBH el medio ideal para la realización de análisis que requieren un medio fisiológico simulado de las condiciones celulares del cuerpo [7].

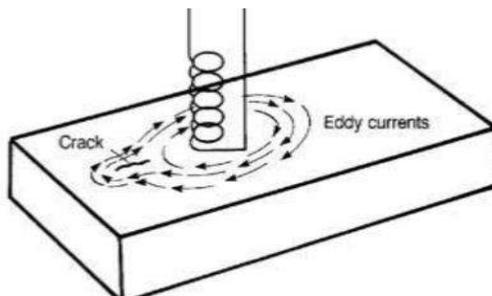
El titanio y sus aleaciones tienen una gran cantidad de aplicaciones, desde 1952 se han venido utilizando en componentes estructurales de aviones y componentes de motores donde es utilizado para la generación de discos de reacción, alabes y palas de turbinas, la aleación también es altamente usada en la criogénica o en la elaboración de materiales biomédicos, gracias a su excelente resistencia a la corrosión, su compatibilidad con el tejido y hueso y el hecho de que no induce la formación de un tejido fibroso lo convierte en un material idóneo para su uso en prótesis dentales, óseas y otras aplicaciones en traumatología (Figura 1.1) [8], en las que las aleaciones muestran propiedades atractivas como excelente resistencia, biocompatibilidad y alta resistencia a la corrosión [5, 9].



**Figura 1. 1** Aplicaciones de la aleación Ti-6Al-4V.

Las aleaciones de Ti-6Al-4V se caracterizan por ser sensibles a variaciones microestructurales, dependiendo de las condiciones del tratamiento térmico se pueden obtener diferentes microestructuras, es decir, bimodal, equiaxial y laminar.

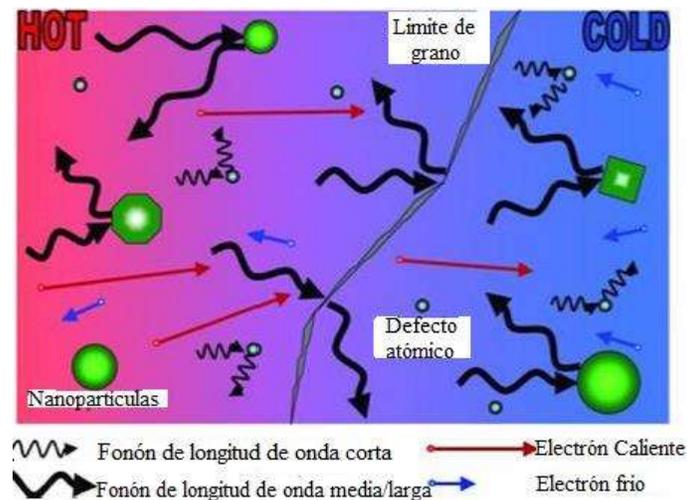
Las técnicas no destructivas se utilizan ampliamente en la industria del metal para controlar la calidad de los materiales. La técnica de corrientes de Eddy, se emplean para inspeccionar materiales que sean electro-conductores, siendo especialmente aplicable a aquellos que no son ferromagnéticos, empleando un generador de corriente alterna con una frecuencia generalmente comprendida entre 0.2 y 6 MHz [10]. Dicha técnica se basa en la generación de un campo magnético que permite la detección de discontinuidades superficiales y subsuperficial como lo son



**Figura 1. 2** Cambios en la dirección de campo magnético por grieta en el material.

las grietas y la corrosión los cuales pueden generar cambios en la dirección del campo magnético (Figura 1.2).

Los métodos de potencial termoelectrico están basados en el efecto Seebeck que se usa comúnmente en termopares para medir la temperatura. Esta técnica permite monitorear el potencial termoelectrico en materiales metálicos conductores [11]. Es una técnica con amplio potencial al ser muy sensible a cambios microestructurales como lo son los defectos, transformaciones alotrópicas, precipitados y esfuerzos residuales. Dicha técnica consiste en la migración de electrones por el diferencial de temperatura partiendo de la punta caliente del equipo de potencial termoelectrico, donde los defectos o cambio microestructurales afectan la migración de electrones antes mencionados tal como se aprecia en la Figura 1.3.



**Figura 1. 3** Migración de electrones por efecto de un diferencial de temperatura.

## OBJETIVOS

### *Objetivos generales.*

Monitorear por medio de corrientes de Eddy (EC) y potencial termoeléctrico (PTE) los cambios microestructurales de la aleación Ti-6Al-4V grado ELI tratadas térmicamente por envejecimiento variando la temperatura, así como los tiempos de permanencia y sometidas a ensayos de corrosión potenciodinámicas.

### *Objetivos específicos.*

- 1.- Generar mediante tratamientos de recocido las microestructuras acicular, equiaxial y bimodal en una aleación Ti-6Al-4V grado ELI para posteriormente realizar un envejecido.
- 2.- Adquirir los datos resultantes de las mediciones y análisis microestructurales, por medio de técnicas no destructivas, en las microestructuras bases bimodal, equiaxial y acicular, así como envejecidas.
- 3.- Inducir corrosión en el material mediante ensayos potenciodinámicas en solución salina balanceada de Hank (solución de fluidos humanos simulados).
- 4.- Monitorear el efecto corrosivo de la solución de fluidos humanos simulados en las muestras de Ti-6Al-4V grado ELI tratadas térmicamente, mediante la técnicas no destructivas de potencial termoeléctrico de punta caliente y corrientes de Eddy con una sonda tipo lápiz.

## JUSTIFICACIÓN

El titanio y algunas de sus aleaciones se han vuelto cada vez más importantes en el uso de materiales biomédicos debido a su alta resistencia específica, buena resistencia a la corrosión y excelente biocompatibilidad en comparación con los aceros inoxidable y las aleaciones basadas en cobalto-cromo. La aleación Ti-6Al-4V es ampliamente utilizada, siendo su uso aproximado del 50% de todas las aleaciones de titanio. Las aleaciones Ti-6Al-4V a pesar de ser resistentes a la corrosión gracias a la generación de una película pasiva en la superficie, al ser sometida a fluidos corporales se degrada y esta degradación permite que los elementos de corrosión produzcan elementos tóxicos. El comportamiento a la corrosión es uno de los parámetros más importantes en la evaluación de biomateriales metálicos, por lo cual su monitoreo por medio de las técnicas no destructivas de corrientes de Eddy y potencial termoeléctrico, incrementan el área de oportunidad de dicho material al no dañar ni afectar sus propiedades, realizando el monitoreo de una manera práctica.

## **HIPÓTESIS**

Las propiedades termoeléctricas y la conductividad eléctrica de la aleación Ti-6Al-4V grado ELI se verán afectadas por el cambio en el porcentaje de las fases presentes, la generación de precipitados  $\alpha_2$  ( $Ti_3 Al$ ), producido por tratamientos de envejecido y por la degradación de la película pasiva y la generación de productos de corrosión de la aleación, generados por ensayos potenciodinámicos de doble ciclo de corrosión. La magnitud de estos efectos será variable dependiendo de la microestructura ensayada, teniendo una mayor susceptibilidad a la corrosión las muestras con mayor porcentaje de fase  $\beta$ , haciendo posible el uso de las técnicas de corrientes de Eddy y potencial termoeléctrico para la caracterización de la aleación.

## **METAS CIENTÍFICAS**

Disminuir hasta un 40% el porcentaje de fase  $\beta$  en las microestructuras equiaxial, acicular y bimodal de la aleación Ti-6Al-4V grado ELI mediante tratamiento de envejecido a 515°C y 575°C por 2, 288 y 576 horas de permanencia en horno y determinar la influencia de los tratamientos en su comportamiento a la corrosión.

Mediante las técnicas no destructivas de corrientes de Eddy y potencial termoeléctrico, caracterizar la degradación, y precipitados en la aleación Ti-6Al-4V grado ELI.

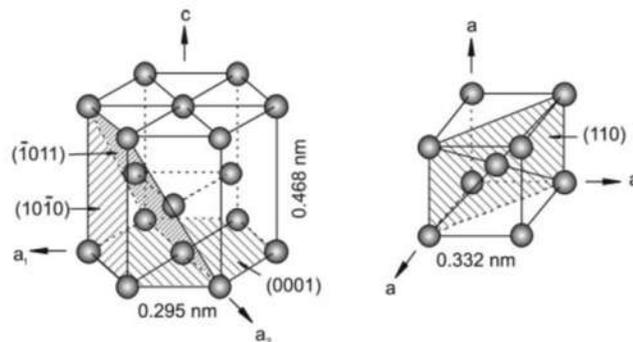
## CAPÍTULO 2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Las aleaciones de titanio destacan debido a dos propiedades principales: alta resistencia específica y buena resistencia a la corrosión. Gracias a dichas características se ha convertido en uno de los materiales preferidos en los sectores aeroespaciales, industria química e ingeniería médica. Su resistencia específica a temperaturas elevadas es particularmente atractiva para su aplicación.

El titanio generalmente se encuentra en arenas minerales que contienen ilmenita ( $\text{FeTiO}_3$ ), o rutilo ( $\text{TiO}_2$ ) de las arenas de la playa en Australia, India y México.

### 2.1 Titanio

El titanio puro, así como la mayoría de las aleaciones de titanio, cristaliza a bajas temperaturas en una estructura hexagonal compacta (HCP), llamada titanio  $\alpha$ . A altas temperaturas, sin embargo, la estructura cúbica centrada en el cuerpo (BCC) es estable y se conoce como titanio  $\beta$  (Figura 2.1). La temperatura de transición  $\beta$  para titanio puro es  $882 \pm 2$  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.



**Figura 2. 1** Estructura cristalina de las fases  $\alpha$  (hcp) y  $\beta$  (bcc). [5]

Tanto la deformación plástica como la velocidad de difusión están estrechamente relacionadas con la estructura cristalina respectiva.

Además, 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 [5].

### ***2.1.1 Propiedades físicas del titanio***

Ha sido clasificado como metal ligero, a pesar de que su densidad es la mitad del hierro y el doble del aluminio, debido a su excelente relación entre resistencia/densidad. Entre sus propiedades físicas es de destacar su alto punto de fusión, el cual permite su uso en condiciones de trabajo a altas temperaturas, como fuselajes de avión o alabes de turbinas de gas. También son destacables su baja capacidad térmica, y sus bajos coeficientes de conductividad y dilatación térmica.

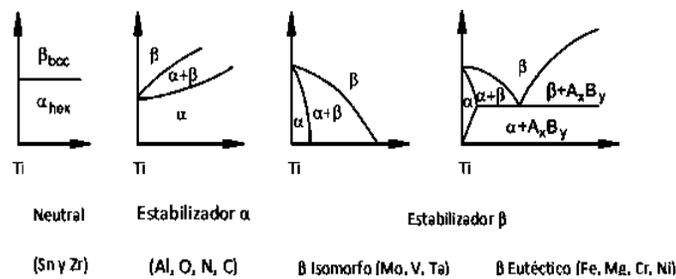
El titanio es un mal conductor de electricidad. Es treinta veces peor que el cobre y diez veces peor que el aluminio, respecto a sus propiedades magnéticas, puede ser clasificado entre los materiales paramagnéticos. Esto implica que es ligeramente atraído por un campo magnético ya que su susceptibilidad magnética es muy pequeña y positiva [8].

### ***2.1.2 Clasificación de las aleaciones de titanio.***

Dependiendo de su influencia en la temperatura de transición  $\beta$ , los elementos de aleación de titanio se clasifican como neutralizantes, estabilizantes  $\alpha$  o estabilizadores  $\beta$ . Los elementos estabilizadores  $\alpha$  extienden el campo de fase  $\alpha$  a temperaturas más altas, mientras que los elementos estabilizadores  $\beta$  cambian el campo de fase  $\beta$  para bajar las temperaturas. Los elementos neutros suelen tener una influencia menor en la temperatura de transición  $\beta$ . Además de los elementos de aleación habituales, también hay elementos principalmente no metálicos del orden de unas pocas ppm presentes como impurezas.

Entre los estabilizadores  $\alpha$ , el aluminio es con 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 la fase  $\alpha$  a temperaturas más altas, los estabilizadores  $\alpha$  desarrollan un campo de dos fases las cuales son  $\alpha+\beta$ . Los elementos estabilizantes  $\alpha$  se subdividen en elementos isomorfos  $\beta$  y  $\beta$  eutécticos. Entre los elementos isomorfos  $\beta$ , se encuentran el Mo, V y Ta. Por otro lado, incluso fracciones de muy bajo volumen de elementos  $\beta$  eutécticos, como, Fe, Mn, Cr, Co, Ni, Cu, Si y H pueden conducir a la formación de compuestos intermetálicos. Sn y Zr se consideran elementos neutros ya que tienen (casi) ninguna influencia sobre el límite de fase  $\alpha/\beta$ .

Por lo general, las aleaciones de titanio se clasifican en aleaciones  $\alpha$ ,  $\alpha+\beta$ , y  $\beta$ , con una subdivisión adicional en aleaciones cercanas a  $\alpha$  y  $\beta$  metaestables [5, 8]



**Figura 2. 2** Influencia de los elementos de aleación en las diagramas de fase de las aleaciones de titanio. [5]

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

Las aleaciones de titanio de alta resistencia para aplicaciones estructurales son generalmente  $\alpha+\beta$ . Las propiedades mecánicas de estas aleaciones son muy sensibles 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, dichas aleaciones son aptas para realizar tratamiento de endurecimiento por envejecido [12].

#### **2.1.4 Tratamientos térmicos en aleaciones de titanio $\alpha+\beta$**

Estas aleaciones presentan ambas fases,  $\alpha$  y  $\beta$ , en equilibrio a temperatura ambiente. Las cuales combinan el esfuerzo de las aleaciones  $\alpha$  con la ductilidad de las aleaciones  $\beta$ , y su microestructura y propiedades pueden variar ampliamente con tratamientos térmicos apropiados y/o procesos termo-mecánicos.

Las propiedades de resistencia de las aleaciones  $\alpha + \beta$  con  $\beta$  retenida pueden ser mejoradas mediante revenido, logrando un gran aumento de la resistencia de un 30-50% por medio de la precipitación de la fase  $\beta$ . La mejora en la resistencia es función de la templabilidad y del volumen de fase  $\beta$  retenida.

En las aleaciones  $\alpha + \beta$  que presentan un diagrama tipo  $\beta$  isomorfo se pueden obtener propiedades uniformes, con aumento de la resistencia y en secciones grandes, mediante un enfriamiento lento desde la zona de fase  $\beta$  o  $\alpha + \beta$ , proceso conocido como  $\beta$  recocido y recocido-laminación respectivamente.

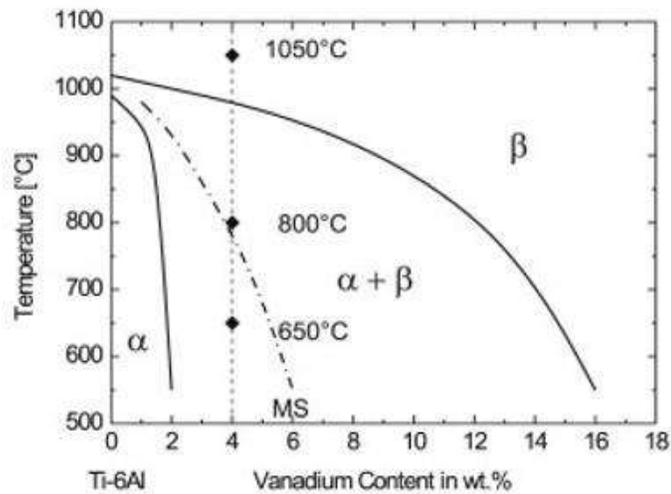
En el primer caso, la fase  $\alpha$  forma placas de estructura acicular en una matriz de fase  $\beta$ , aunque la fase  $\beta$  puede transformarse a su vez en la fase martensítica  $\alpha'$ . El tamaño de las placas depende de la velocidad de enfriamiento.

En el segundo caso, el recocido en la fase  $\alpha + \beta$  suele realizarse a una temperatura de 700°C, con esto se obtiene un tratamiento de relajación de tensiones y una microestructura de granos equiaxiales compuesta por granos de fase  $\alpha$  y fase  $\beta$  transformada en una estructura acicular [8].

#### **2.1.5. Aleación Ti-6Al-4V**

La aleación Ti-6Al-4V, es la aleación de titanio más usada en la industria por su buen equilibrio en sus propiedades. Dicha aleación se clasifica como aleación  $\alpha + \beta$  (Figura 2.3) la cual combina el esfuerzo de las aleaciones  $\alpha$  con la ductilidad de las aleaciones  $\beta$ . Su microestructura y propiedades pueden variar ampliamente con tratamientos térmicos apropiados y/o procesos termo-mecánicos.

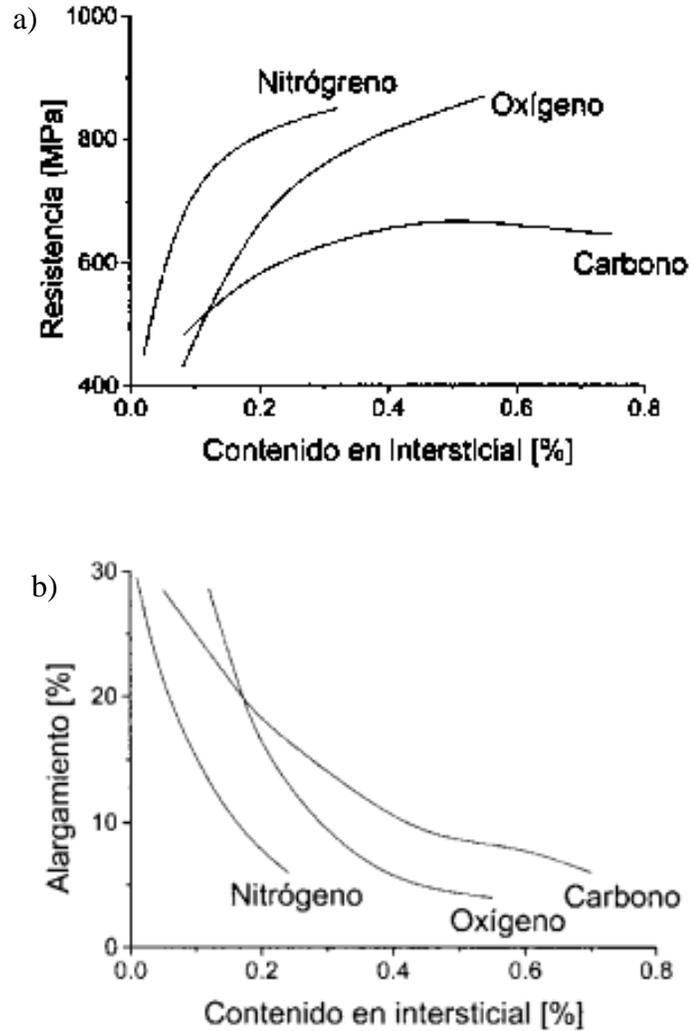
En general contiene 6% en peso de aluminio que actúa como estabilizante de la fase  $\alpha$  y 4% de vanadio que actúa como estabilizante de la fase  $\beta$ .



**Figura 2. 3** Diagrama de fases de la aleación Ti-6Al-V.  
[8]

### **2.1.6 Aleación grado ELI**

Se define como aleación de grado ELI (Extra Low Interstitials) aquellas con contenidos muy bajos en elementos intersticiales, que garantizan una buena plasticidad y baja toxicidad (si su aplicación es médica). La Figura 2.4a) muestra como el contenido de elementos intersticiales tales como como nitrógeno, oxígeno y carbono genera variaciones en resistencia del material, siendo el de menor aporte a la resistencia el carbono, teniendo un incremento de aproximadamente 300 MPa mientras que el oxígeno genera un incremento de aproximadamente 500 MPa al igual que el nitrógeno. Mientras que la Figura 2.4b) muestra la relación entre el alargamiento y el contenido de elementos intersticiales en términos de porcentajes, donde se muestra un comportamiento contrario al de la Figura 2.4a), ya que para el segundo caso, el porcentaje de alargamiento decrece conforme se incrementa el contenido de nitrógeno, oxígeno y carbono en las aleaciones de Ti.

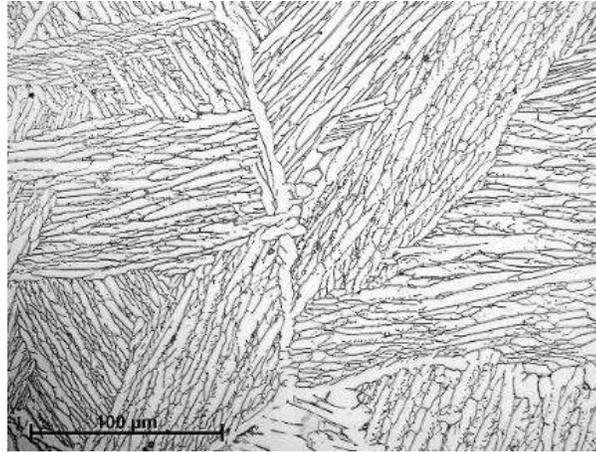


**Figura 2. 4** Influencia del contenido de elementos intersticiales en a) la resistencia b) ductilidad del titanio. [8]

### 2.1.9. Microestructura acicular.

Puede ser obtenida con enfriamientos lentos en la zona bifásica desde una temperatura ligeramente por encima de la temperatura de transformación beta, la cual conlleva una nucleación y crecimiento de la fase alfa en forma de placas desde las fronteras de grano de los granos beta. El resultado es una estructura acicular ligeramente gruesa regularmente referida como alfa acicular. Los enfriamientos al aire resultan en una estructura alfa acicular fina.

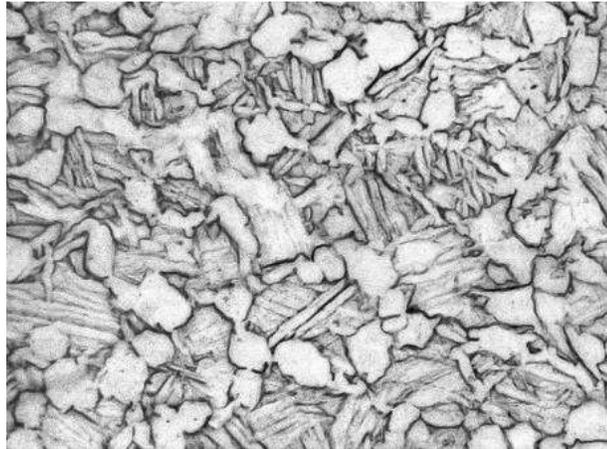
Las velocidades de enfriamiento intermedias desarrollan una estructura acicular (Figura 2.5), Mientras que los templados en agua desde el campo de la fase beta seguidos por un recocido en la zona ( $\alpha + \beta$ ) forman una estructura laminar mucho más fina [5]. El parámetro más importante que influencia las propiedades mecánicas en una estructura acicular es el tamaño de colonia de  $\alpha$  [12].



**Figura 2. 5.** Estructura Acicular en Ti-6Al-4V.

#### ***2.1.10. Microestructura bimodal***

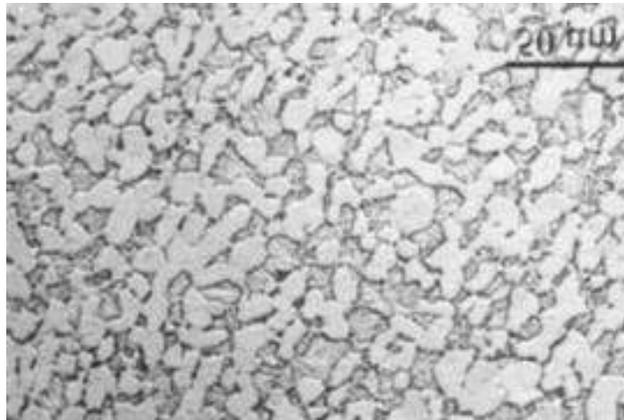
La microestructura bimodal (Figura 2.6) consiste en granos primario de alfa aislados en una matriz beta transformada. Estas estructuras se obtienen de mejor forma por un recocido de 1 hora a 955°C seguidas por un templado en agua y envejecido a 600°C, resultando en granos primarios de alfa con tamaño de 15-20  $\mu\text{m}$ . Los envejecimientos por debajo de 650°C también pueden producir precipitados de alfa en beta templada previamente.



**Figura 2. 6** Estructura bimodal en Ti-6Al-4V.

#### ***2.1.11. Estructura equiaxial***

Las estructuras equiaxiales (Figura 2.7) se obtienen después de trabajar mecánicamente el material en el rango de temperaturas  $\alpha + \beta$ . Un recocido posterior a temperaturas menores a la temperatura de inicio de martensita (por ejemplo 700 °C) produce una microestructura formada por granos finos de  $\alpha$  y  $\beta$ , denominada mill-annealed, si bien esta estructura depende mucho del trabajado previo del material. Durante el proceso de recocido, la microestructura consta de fase  $\alpha$  primaria y de fase  $\beta$ . Al enfriar el material, la fase  $\alpha$  primaria no se transforma, por lo que mantiene su morfología original, pero la fase  $\beta$  sí se transforma, con la estructura final dependiente de la velocidad de enfriamiento desde la temperatura de recocido. Si la temperatura de recocido es más alta, la fase  $\beta$  se transforma a fase  $\alpha$  secundaria con estructura laminar, y se obtiene una estructura formada por granos  $\alpha$  y regiones laminares finas, denominadas con el término ‘ $\beta$ -transformada’, si bien el término se refiere a paquetes laminares de  $\alpha$  secundaria. La estructura así obtenida se denomina microestructura dúplex [5, 8].



**Figura 2. 7** Estructura Equiaxial en Ti-6Al-4V.

## **2.2. Tratamiento de envejecido y recocido**

Por tratamiento térmico se comprende el cambio de estructura y, por lo tanto, el cambio de las propiedades de la aleación, que se consigue al someter al calentamiento hasta una determinada temperatura, exponiendo la aleación a esta temperatura durante cierto tiempo y con un enfriamiento controlado.

El envejecimiento natural consta de la formación de precipitados coherentes a partir de una aleación endurecible tratada por solución sólida y templada a temperatura ambiente, proporcionando un endurecimiento óptimo mientras que el envejecido artificial es el recalentamiento de una aleación tratada por solución y templado a una temperatura por debajo de solvus a fin de proporcionar la energía térmica necesaria para la formación de un precipitado. El endurecimiento por envejecido produce una dispersión uniforme de precipitados, en una matriz dúctil y más blanda que los precipitados.

El recocido del titanio y sus aleaciones sirve primordialmente para aumentar la tenacidad a la fractura, la ductilidad, estabilidad dimensional o térmica. Entre los tratamientos de recocido más comunes se encuentra el recocido doble, de recristalización y  $\beta$  [8, 13].

### **2.2.1 Recocido $\beta$**

Consiste en calentar hasta una temperatura de la fase  $\beta$ , posterior un enfriamiento relativamente lento. La microestructura que se obtiene se denomina tipo “cesta” y está formada por placas de fase  $\alpha$  empaquetadas en una matriz de fase  $\beta$ .

### **2.2.2 Recocido contra la acritud**

El tratamiento se realiza a temperaturas de 600 a 700° C, durante un tiempo oscilante entre 15 y 240 minutos. La velocidad de enfriamiento debe ser lo suficientemente lenta para no originar nuevas tensiones. Si se eleva la temperatura por encima de la mencionada, pero dentro de la fase  $\alpha+\beta$ , se puede producir recristalización, lo que origina una microestructura homogénea, de pequeños granos equiaxiales, en una matriz de fase  $\beta$ . El recocido de recristalización suele realizarse calentando hasta 700°C por 2 horas.

Al enfriar lentamente se produce una transformación de  $\beta$  a  $\alpha+\beta$  con una morfología mill-annealed, constituida por granos equiaxiales de fase  $\alpha$  rodeados por placas de acicular  $\alpha$  rodeadas por la fase  $\beta$  no transformada [14].

## **2.3 Corrosión**

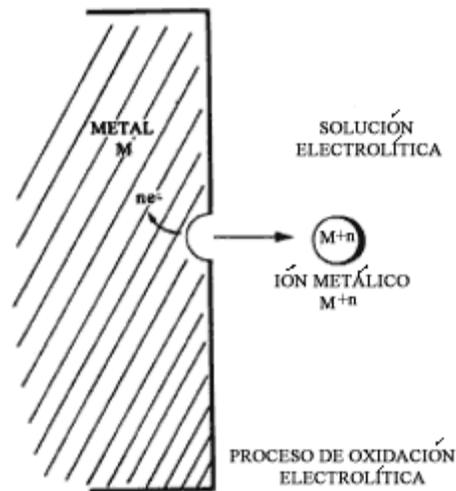
La corrosión es el ataque destructivo de un metal por su reacción con el medio ambiente. La corrosión es un proceso electroquímico [1, 15]. Es decir, la corrosión normalmente no se produce por la acción química directa de la reacción de un metal con su entorno, sino más bien a través de la operación de reacciones electroquímicas de media celda acopladas. Siempre que la corrosión esté originada por reacción química, la velocidad a la que tiene lugar dependerá en alguna medida de la temperatura y de la concentración de los reactivos y de los productos.

Una reacción de corrosión puede expresarse parcialmente por la ionización de un metal, es decir el proceso por el cual un átomo metálico pierde electrones y quedo cargado con un exceso de carga

positiva (igual a las cargas negativas de electrones que se perdieron) dicha cantidad cargada constituye un ion positivo o catión.



Siendo M un metal de valencia n,  $M^{+n}$  su fórmula iónica y  $e^{-}$  el número de electrones cedidos [16].



**Figura 2. 8** Proceso de oxidación electrolítica.

Los metales más nobles como el oro y el platino son los menos activos y por tanto presentan la mayor resistencia a la corrosión, a estos metales se les refiere como relativamente catódicos mientras que aquellos menos nobles como el aluminio y el magnesio, son más activos y poseen una menor resistencia a la corrosión, se les conoce como relativamente anódicos.

Para que la corrosión se presente en un metal basta con la presencia de heterogeneidades, aun dentro de una sola fase metálica. Estas heterogeneidades pueden ser, por ejemplo, diferentes fases metalúrgicas de una aleación, la presencia de impurezas, una distribución no uniforme de esfuerzos residuales en el metal, arreglos diferentes en la red cristalina, etc. [16].

### **2.3.1 Corrosión por picadura**

El ataque se localiza en zonas aisladas de la superficie, afectando a un porcentaje pequeño de esta, y su tamaño no suele superar más de 1 ó 2 mm<sup>2</sup> por cada picadura, y se propaga hacia el interior del metal formando pequeños túneles que avanzan habitualmente con bastante rapidez, ya que en las zonas afectadas la velocidad de corrosión suele ser alta. Aunque esta forma de ataque se favorece cuando aparecen heterogeneidades superficiales, en general el fenómeno se da preferentemente en materiales metálicos pasibables, pues suele iniciarse como consecuencia de la rotura local de la película pasiva [1]. El termino pasivo se refiere a una superficie metálica que contiene alguna película de óxidos la cual es genera por las reacción del metal con el medio, dicha película protege al metal de la corrosión.

### ***2.3.2 Corrosión intergranular***

Cuando el ataque se localiza en los límites de grano del material metálico. Como consecuencia de ello, se pierde la coherencia entre granos y el material reduce significativamente los valores de sus constantes mecánicas habituales.

### ***2.3.3 Corrosión electroquímica***

La corrosión se debe a la actuación de pilas electroquímicas sobre la superficie metálica, en las que el metal sufre disolución en las regiones anódicas. El proceso, por tanto, no afecta por igual a toda la superficie metálica, pues en las regiones de comportamiento catódico no hay ataque. La corrosión electroquímica se da cuando los materiales metálicos se hallan en contacto con medios de conductividad electrolítica, en particular con el agua, soluciones salinas o la simple humedad de la atmósfera.

La unión eléctrica entre dos metales distintos, sumergidos en una solución conductora, genera una corriente eléctrica debido a la diferencia entre los potenciales electroquímicos de ambos metales. El paso de carga a través del electrolito consiste en el movimiento de aniones y cationes que la transportan hacia el ánodo y el cátodo, respectivamente. La superficie del metal con mayor tendencia a la disolución (zona anódica) es corroída en un proceso en que los átomos metálicos

dejan sus electrones en el seno del metal pasando a la solución como ion positivo. Por otro lado, la superficie del metal con menor tendencia termodinámica a la disolución (zona catódica) permanece inmune al ataque. Ella recibe, a través de la masa metálica, los electrones liberados en el ánodo, que son suministrados a un captador (el oxidante más fuerte presente en el electrolito), en los procesos de reducción catódica. Puede actuar como captador de electrones cualquier oxidante, pero en la mayoría de los casos actúa como tal el  $O_2$  disuelto en el electrolito en medios neutros y alcalinos, o el  $H^+$  en medio ácido [1, 15, 16].

#### ***2.3.4 Corrosión en las aleaciones de titanio***

Las reacciones alérgicas causadas por implantes metálicos se originan en la liberación de iones metálicos del implante. Esta liberación de iones depende de la velocidad de corrosión de la aleación y de la solubilidad de los primeros productos de corrosión formados [17]. En prótesis de las aleaciones de Ti-6Al-4V destaca la existencia de elevadas concentraciones de partículas de vanadio en los tejidos cercanos a las zonas del implante. La presencia de dicha partícula es tóxica [18, 19].

Jixing y col. [20] estudiaron el efecto del tratamiento de solubilizado y el envejecido en las propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión en una aleación de titanio tipo  $\beta$ , donde mencionan que las diferentes fases encontradas en las aleaciones de titanio proveen diferentes propiedades mecánicas y comportamiento a la corrosión, mostrando la aleación Ti-Ta-Hf-Zr con contenido de fase  $\beta$  mayor resistencia a la corrosión, en comparación con el estudio realizado por Codaro y col. [21] estudio de la formación de picaduras en las aleaciones Ti-6Al-4V donde demostraron que frecuentemente se producía corrosión puntual en la interfaz entre las fases  $\alpha$  y  $\beta$ , otros factores que afectan el comportamiento a la corrosión en las aleaciones de titanio es la composición, la estructura y los cambios metalúrgicos, los procesos de soldadura y el medio corrosivo [22]. Para muestras soldadas, la mala resistencia a la corrosión de las zonas de fusión se ha atribuido a grandes tamaños de granos  $\beta$  [23], contrario al fenómeno de las aleaciones tipo  $\beta$ . Este fenómeno, puede ser atribuido a la presencia de dos fases con diferentes propiedades, lo que genera pares galvánicos y mayor sensibilidad a corrosión.

La resistencia a la corrosión se ve comprometida en ambientes que pueden disolver la capa de óxido, por los que puede sufrir corrosión en ambientes reductores, y también en presencia de iones de fluoruro o cloro seco [8]. La formación de óxido de vanadio en la superficie de la aleación Ti-6Al-4V se disuelve y esta disolución se refuerza con el contenido de iones  $\text{Cl}^-$  en la solución de Hank. La disolución de los óxidos de vanadio resulta en la generación y difusión de vacancias en la capa de óxido del Ti-6Al-4V, donde el titanio aumenta la concentración de defectos y por lo tanto reduce la resistencia a la corrosión [24].

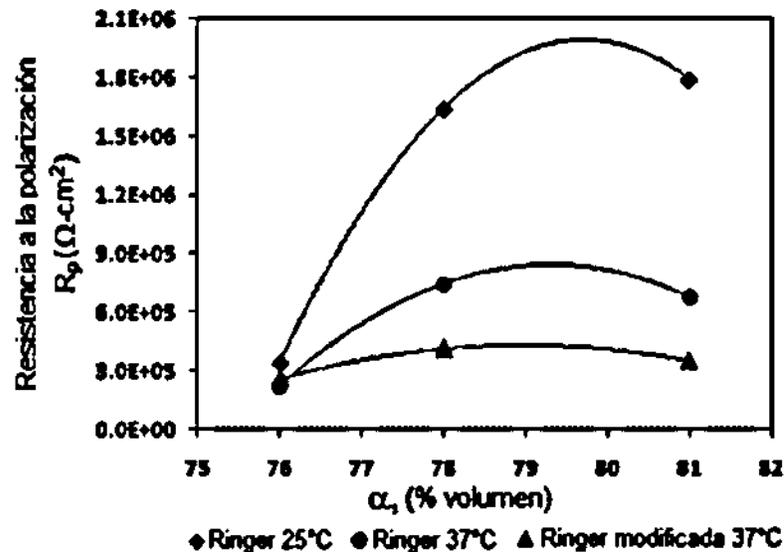
Es bien sabido que las proteínas afectan el comportamiento de corrosión de algunos metales y que su presencia puede inhibir o acelerar los fenómenos corrosivos, Khan y col. [25] concluyeron que en la aleación Ti-6Al-4V las proteínas en el electrolito interactúan con el proceso de repasivación e influyen en las propiedades superficiales y que con un aumento en el pH de la solución la resistencia a la corrosión disminuye y la repasivación se hace más difícil en dicha aleación. Los cambios en la resistencia de la película pasiva pueden atribuirse a los cambios estructurales en el material [24].

Román [26]. Encontró que para la microestructura bimodal, se obtiene diferentes porcentaje de fases presentes ( $\alpha$  primaria y  $\alpha+\beta$ ) dependiendo del historial de deformación de la aleación de Ti-6Al-4V, siendo esta variación uno de los principales factores que afectan el comportamiento a la corrosión en la aleación antes mencionada como se muestra en la tabla 2.1, este mismo demostró que las zona  $\alpha+\beta$  son preferenciales para el desarrollo de corrosión puntal.

**Tabla 2. 1** Resultados generales de las curvas de polarización cíclica en solución Ringer desairada de la aleación Ti6Al4V ELI a temperatura ambiente ( $25\pm 1^\circ\text{C}$ ). [24]

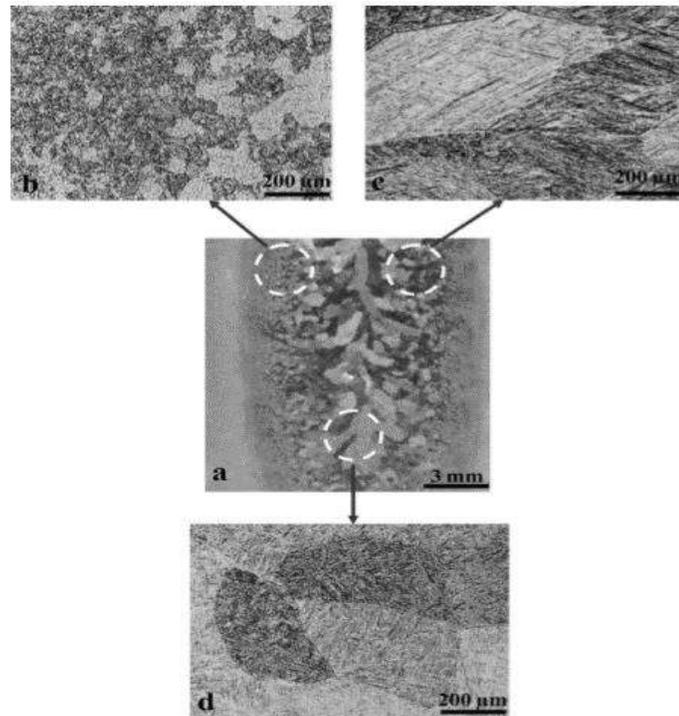
Condición del material	PCA (mV, Ag/AgCl)	Potencial de corrosión, $E_c$ (mV, Ag/AgCl)	Resistencia a la polarización, $R_p$ (Ohm·cm <sup>2</sup> )
Entrega	-428	-481	$1.97 \times 10^6$
Forjado 900°C	-363	-440	$1.79 \times 10^6$
Forjado 950°C	-279	-356	$1.64 \times 10^6$
Forjado 1000°C	-260	-319	$3.37 \times 10^5$

En la Figura 2.9 se muestra el porcentaje de volumen de fase  $\alpha$  en relación a la resistencia a la polarización, donde se observa que la mayor resistencia a la polarización se da en un contenido intermedio de porcentaje de fase  $\alpha$ . Concluyendo de manera general, que un aumento en la fracción volumétrica de  $\alpha$  primaria y/o laminar desplaza el potencial de corrosión a valores más activos pero también generan un aumento en la resistencia a la polarización.



**Figura 2. 9** Variación de la resistencia a la polarización  $R_p$  en función de la fracción volumétrica de la fase  $\alpha$  de acuerdo a las condiciones de deformación evaluadas y el material en estado de entrega. [24]

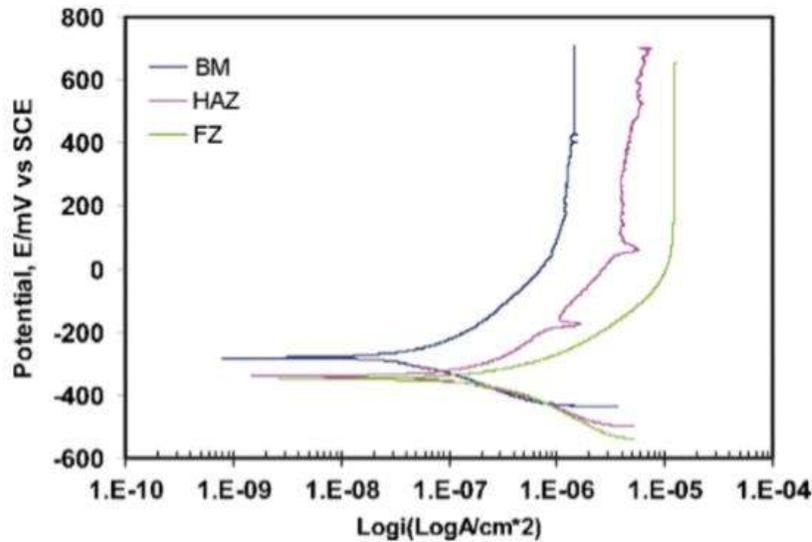
Karimzadeh y col. [27] estudiaron los efectos del tratamiento térmico de envejecido en la resistencia a la corrosión de la aleación soldada de Ti-6Al-4V en solución ringer (9g/l NaCl, 0.43g/l KCl, 0.2g/l NaHCO<sub>3</sub> y 0.24g/l CaCl<sub>2</sub>), monitoreando el comportamiento a la corrosión en la zona afectada térmicamente (ZAT), zona de fusión (ZF) y microestructura base (MB) de la aleación. La figura 2.10 muestra el cambio de microestructura que ocurre en la aleación Ti-6Al-4V en una junta soldada, mostrando 3 zonas diferentes, dependiendo la proximidad a la aplicación de soldadura.



**Figura 2. 10** Microestructuras típicas de ZAT, ZF y MB en la aleación Ti-6Al-4V: a) macroestructura de ZAT, ZF y MB, b) microestructura de la interface MB/ZAT, c) microestructura de la interface ZAT/ZF y d) microestructura ZF. [27]

En las pruebas potenciodinámicas realizadas, se reveló que la ZAT y ZF muestran una tendencia superior a la corrosión que la MB, y la ZF presentó un menor potencial de corrosión que ZAT y MB con diferencia de 40 mV y 50 mV respectivamente. Atribuyendo la alteración en las curvas de polarización a la variación de la microestructura en las diferentes zonas, ya que la MB consiste en una matriz  $\alpha$  y la fase  $\beta$  con una distribución aleatoria. En las zonas afectadas térmicamente y zonas de fusión, se genera una microestructura laminar, lo cual genera un par galvánico que conduce a una mayor tasa de corrosión.

Las curvas potenciodinámicas mostradas en la Figura 2.11 muestran el comportamiento a la corrosión de la aleación Ti-6Al-4V en solución ringer, donde se observan las zonas de la soldadura y como la MB (línea azul) presenta una menor tendencia a la corrosión que la ZF y ZAT.



**Figura 2. 11** Curvas potenciodinámicas de una aleación soldada de Ti-6Al-4V en solución ringer a 37°C. [27]

La composición de la capa de óxido en las aleaciones de titanio está influenciada por elementos individuales que la conforman, que debido a los procesos de corrosión entran en contacto con las células y fluidos del cuerpo. Por lo tanto se debe estudiar la biocompatibilidad de los elementos individuales por separado [3].

## 2.4 Potencial termoelectrónico

La termoelectricidad consiste en la generación directa de una fuerza electromotriz (FEM) por medios técnicos, lo que implica someter un material conductor a gradientes de temperatura. Físicamente el fenómeno de termoelectricidad surge porque los electrones del extremo caliente del conductor pueden encontrar estados de menor energía en el extremo frío, hacia el que se difunde, creando una diferencia de potencial eléctrico entre los extremos [28].

Si se toma un material conductor y se calienta un extremo, los electrones del extremo caliente, normalmente adquirirán una energía que irá en ascenso con respecto al extremo frío y difundirán hacia este extremo donde la energía es menor. Esta es la forma en la que se da la transferencia de calor en los materiales metálicos, y va acompañada de la acumulación de carga negativa en el

extremo frío, creando por lo tanto un campo eléctrico o una diferencia de potencial entre los dos extremos. Este campo eléctrico se desarrolla hasta que se establezca un estado de equilibrio entre los electrones obligados a migrar por un gradiente de temperatura y la repulsión electrostática debida al exceso de carga en el extremo frío. En ese momento el número de electrones por segundo que circulan en ambas direcciones a través de la sección perpendicular al flujo será igual con diferencia en las velocidades, ya que los electrones procedentes del extremo caliente fluyen a mayor velocidad que los que cruzan partiendo del extremo frío. Esta diferencia es la que asegura la transferencia de calor continua (conducción térmica) a lo largo del gradiente de temperatura sin una transferencia de carga neta.

Los métodos de potencial termoelectrico están basados en el efecto Seebeck que se usa comúnmente en termopares para medir la temperatura. Esta técnica permite monitorear el potencial termoelectrico en materiales metálicos conductores para los procesos afectados por los diferentes tipos de defectos en la red atómica como lo son átomos en solución sólida, precipitados y dislocaciones [11]. Para medir las diferencias de potenciales originados de este método en un material metálico, el equipo debe crear un gradiente de temperatura igual en todo el sistema de detección que contribuirá con su fuerza electromotriz termoelectrica al circuito completo.

Para la caracterización de materiales por potencial termoelectrico por contacto se utilizan dos electrodos, uno de ellos es calentado a una temperatura  $T_{tip}$  mientras que el otro electrodo se deja a temperatura ambiente  $T_c$ . La medición se realiza de forma rápida para asegurarse de que el electrodo caliente no se enfríe y que la muestra no se caliente de forma perceptible. Entonces, el voltaje termo-eléctrico está dado por:

$$V = \int_{T_c}^{T_{tip}} [s_s(T) - s_r(T)] dT = \int_{T_c}^{T_{tip}} [s_{sr}(T)] dT \quad (2)$$

Dónde  $T$  es la temperatura,  $S_s$  y  $S_r$  son el potencial termoelectrico del espécimen y el electrodo de referencia respectivamente. Cualquier variación en las propiedades del material puede afectar el voltaje medido por  $S_{sr} = S_s - S_r$ , el cual es el potencial termoelectrico relativo con respecto al electrodo de referencia [11].

### ***2.4.1 Factores que afectan el potencial termoeléctrico absoluto***

Tres fenómenos distintos pueden afectar el voltaje termoeléctrico medido: la difusión de electrones a través del material, la dependencia con la temperatura del potencial de contacto y el efecto de arrastre de fonones.

La componente de difusión de electrones es un efecto volumétrico y depende de la disimilitud de la energía y la velocidad de los electrones en un conductor, que tiende a registrar su circulación, este fenómeno domina cuando la interacción entre electrones y fonones (vibraciones en la red cristalina con influencia en la conductividad térmica) es pequeña. Si los dos contactos del termopar están a la misma temperatura se cancelan entre sí las diferencias de potencial.

La dependencia de la temperatura del potencial de contacto es un efecto localizado y solo en ciertas ocasiones puede llegar a ser más significativo que la componente de difusión.

Las vibraciones térmicas de la red cristalina (fonones) también pueden contribuir al termovoltaje. Si existe un gradiente de temperatura en un conductor entonces más fonones se moverán del extremo caliente al frío oponiéndose a la circulación de electrones causando lo que se llama arrastre de fonones. El arrastre de fonones es significativo cuando las vibraciones térmicas de la red no están en equilibrio, lo que ocurre típicamente a temperaturas por debajo de la temperatura Debye, pero si se realiza a temperaturas superiores este fenómeno debe tener poco efecto.

En base a esto se puede decir que los efectos termoeléctricos son sensibles a pequeñas variaciones en la cinética de los electrones de conducción cercana a la superficie de Fermi, dichas variaciones pueden estar causadas por cambios en la microestructura, composición química, tratamientos térmicos y por el endurecimiento, que afectan la difusión de electrones a través del volumen de la muestra.

Es sabido que las tensiones y trabajo mecánico afectan las propiedades termoeléctricas. La influencia del tipo de tensión, su magnitud y su distribución deben entenderse en términos de las distorsiones que afectan la red cristalina, el desorden en la red aumenta la dispersión de electrones.

Los tratamientos térmicos inducen anisotropía en la red, perturbando la orientación de granos, y originando segregación y precipitados, afectando el potencial termoeléctrico del material.

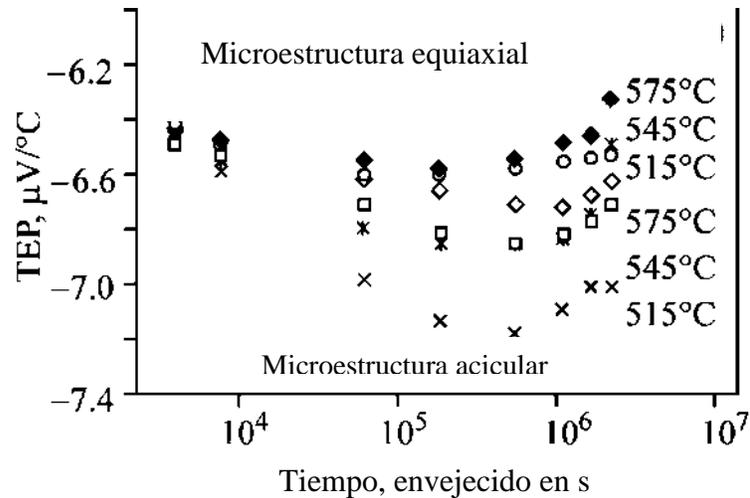
#### **2.4.2 Potencial termoeléctrico en la aleación Ti-6Al-4V**

Hernández [29] estudió el envejecimiento de una aleación Ti-6Al-4V mediante potencial termoeléctrico y observó como en la microestructura acicular existe una variación significativa, al realizar el análisis con punta de cobre y oro atribuyendo este hecho a varios factores entre ellos la microestructura, ya que al existir colonias delimitadas por fronteras de grano causan que los electrones se dispersen provocando variaciones en el voltaje reportado por el equipo. De este mismo principio baso su conclusión sobre la estructura equiaxial donde se tiene un flujo casi constante de electrones al tener una microestructura homogénea en tamaños de grano.

La presencia de precipitados  $\alpha_2$  también juega un papel importante en la variación del PTE ya que estos precipitados actúan como dispersores de electrones, lo que dificulta el flujo de los portadores de carga a través de la microestructura. [30]. Además el incremento de la fase  $\alpha$  está directamente relacionado con la precipitación de las partículas  $\alpha_2$  ya que es dentro de esta fase donde precipitan, y al haber un incremento en la dureza del material se deduce un incremento en la concentración de estas partículas, por lo tanto, el porcentaje de fases presente y la precipitación de segundas fases son los factores que más influyen en el comportamiento del PTE para este caso de estudio.

En su estudio, observó que las muestras envejecidas y analizadas mediante punta de cobre y punta de oro, se observa una caída del valor del PTE en las primeras horas del tratamiento de envejecimiento para después estabilizarse por un tiempo y volver a decrecer conforme avanza el tratamiento térmico, esto se debe al incremento de fase  $\alpha$  que ocurre al avanzar el tiempo de envejecimiento y la formación de los precipitados  $\alpha_2$  [29, 31].

Carreón y col. [11] estudiaron el envejecido de la aleación Ti-6Al-4V en la microestructura acicular y equiaxial, a tres temperaturas diferente (515°C, 545°C y 575°C) mediante la técnica de potencial termoeléctrico de punta caliente y gradiente lateral, mostrando un comportamiento similar todas las probetas, el 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  $\alpha_2$ , 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, mostrando comportamientos similares a las probetas con pocos lapsos de envejecido (Figura 12).



**Figura 2. 12** Potencial termoeléctrico absoluto vs tiempo de envejecido (s) en la aleación Ti-6Al-4V con microestructura acicular y equiaxial a diferentes tiempos de envejecido. [11]

## 2.5 Corrientes de Eddy

El principio de la técnica de corriente de Eddy se basa en la interacción entre una fuente de campo magnético y el material de prueba y que permite la detección de discontinuidades a nivel superficial y subsuperficial en materiales conductores. Esta interacción induce corrientes parásitas en la pieza de prueba [32]. Se pueden detectar la presencia de grietas muy pequeñas al monitorear los cambios en el flujo de corrientes de Eddy. Las pruebas de corrientes de Eddy son especialmente rápidas en la inspección automática de productos semielaborados, como alambres, barras, tubos o perfiles en líneas de producción. Los resultados de la prueba de corrientes de Eddy son prácticamente instantáneos [33].

Cuando un espécimen de prueba se acerca al campo de flujo alterno de una bobina de corriente de Eddy, el flujo de la bobina hace que los electrones en el espécimen circulen en forma de remolino; De ahí el término "corrientes de Eddy". El comportamiento de las corrientes de Eddy depende de las propiedades del flujo y del espécimen en sí. Así que las corrientes de Eddy son corrientes alternas circulares causadas por un campo magnético variable.

### ***2.5.1 Principios básicos de las corrientes de Eddy***

Se emplea un generador de corriente alterna, con una frecuencia que va generalmente de 200 Hz a 6 MHz. El generador de corriente alterna se conecta a una bobina de prueba, que en su momento produce un campo magnético. Si la bobina se coloca cerca de un material que es eléctricamente conductor, el campo magnético de la bobina, llamado primario, inducirá una corriente eléctrica en el material inspeccionado. A su vez esta corriente generara un nuevo campo magnético (campo secundario), que será proporcional al primario, pero de signo contrario (Figura 2.10). En el momento que la corriente de la bobina se vuelve cero, el campo magnético secundario inducirá una nueva corriente eléctrica en la bobina. Este efecto se repetirá cuantas veces la corriente cambie de fase (al pasar de positivo a negativo y viceversa). Es predecible que el electromagnetismo se generara entre conductores adyacentes en cualquier momento en que fluya una corriente alterna. Por otra parte, las variaciones de la conductividad eléctrica, permeabilidad magnética, geometría de la pieza o de su estructura metalúrgica, causan modificaciones en la corriente inducida del material sujeto a inspección, lo que ocasionara que varié su campo magnético inducido, hecho que será detectado por la variación del voltaje. Para la detección de discontinuidades por dicha técnica, estas deben ser perpendiculares a la corriente inducida.

En general, la selección de la frecuencia de trabajo para un caso específico, implica determinado compromiso con alguna de las variables de inspección; así, por ejemplo, la profundidad de penetración aumenta a medida que la frecuencia disminuye; pero por el contrario, la sensibilidad se reduce [10].

Todo el grupo de líneas creadas por el campo magnético que fluyen desde el polo norte, se llama flujo magnético. Se representa con la letra griega  $\Phi$  (phi), y tiene como unidad el Weber [Wb].

Una característica de las líneas de flujo magnético es que se rechazan entre sí, sin cruzarse ni tocarse jamás. Si colocamos dos campos magnéticos uno cerca del otro, los campos magnéticos no se combinan, sino que se deforman, dando un diagrama de flujo distorsionado [34].

El flujo magnético (Figura 2.13) es el producto del valor absoluto de los vectores densidad de flujo ( $\vec{B}$ ) y superficie de área ( $\vec{S}$ ), debido a que el campo magnético es perpendicular a la superficie [10].

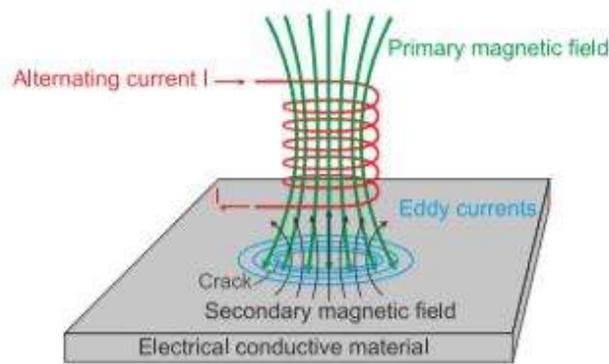
Donde:

$$\Phi = \left| \vec{\mathbf{B}} \right| \cdot \left| \vec{\mathbf{S}} \right| \quad (3)$$

$\Phi$  = flujo magnético en weber [Wb].

$\vec{\mathbf{B}}$  = Inducción magnética (densidad de flujo magnético) en Tesla [T].

$\vec{\mathbf{S}}$  = Superficie en [m<sup>2</sup>].



**Figura 2. 13** Campo magnético primario y secundario, así como corrientes de Eddy en la muestra.

La densidad de flujo es la cantidad de líneas por unidad de área en una sección perpendicular a la dirección de flujo. Esta densidad de flujo varía con la corriente que circula por la bobina. Si se dobla la corriente, se dobla la densidad de flujo [10]. Se representa con la letra **B** y tiene como unidad la Tesla.

La capacidad de un campo magnético de producir magnetismo por inducción. Su símbolo es *H*. Esta fuerza magnetizadora puede ser de atracción o de repulsión. La intensidad del campo magnético que genera la bobina se determina por la fórmula:

$$H = \frac{nI}{L} \quad (4)$$

donde: *n* = número de espirales

*I* = intensidad de la corriente

*L* = longitud de la bobina

La relación entre la intensidad del campo ( $H$ ), la densidad de flujo ( $\mathbf{B}$ ), y la permeabilidad ( $\mu$ ) es:

$$\mathbf{B} = \mu H \quad (5)$$

Con un material con alto valor de permeabilidad en el campo con fuerza magnetizadora ( $H$ ), produce un valor elevado de densidad de flujo ( $\mathbf{B}$ ). La intensidad del campo disminuye inversamente al cuadrado de la distancia a los polos.

Se define como la relación entre el campo magnético ( $H$ ) aplicado, y el flujo magnético ( $\mathbf{B}$ ) en el interior de la muestra. Asimismo, se define como la capacidad de un material de concentrar líneas magnéticas, o también, la mayor o menor facilidad de un material para ser magnetizado. Su símbolo es la letra griega minúscula mu ( $\mu$ ). No existen unidades de permeabilidad (no tiene dimensiones).

La relación entre la permeabilidad ( $\mu$ ), la fuerza de magnetización ( $H$ ), y la densidad de flujo ( $\mathbf{B}$ ), es:

$$\mu = \frac{\mathbf{B}}{H} \quad (6)$$

Siempre que aumenta la permeabilidad magnética, aumenta la impedancia y el ángulo de fase, para todos los valores de frecuencia y conductividad.

Otro parámetro importante en la aplicación de ésta técnica es la profundidad de penetración ( $\delta$ ), ya que el campo secundario tiene poca penetración en el material inspeccionado por lo que es necesario conocer la profundidad máxima a la que se está inspeccionando el material y puede calcularse con:

$$\delta = \frac{1}{\sqrt{\pi f \mu \sigma}} \quad (7)$$

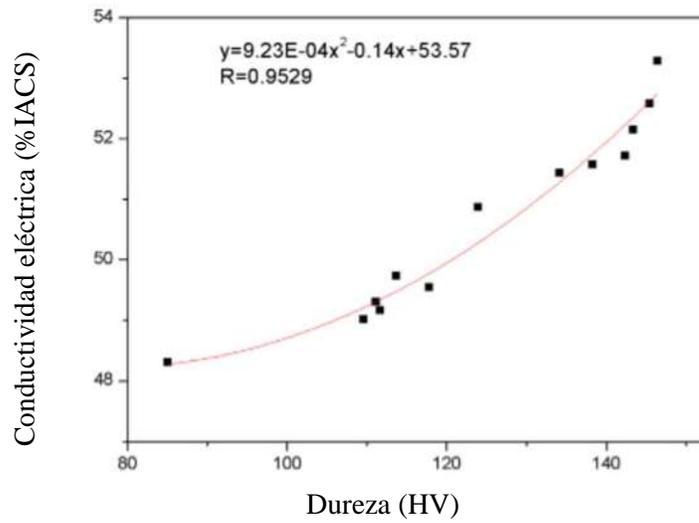
Donde  $\delta$  es la profundidad de penetración [m],  $\mu$  la permeabilidad magnética de la muestra [H/m],  $f$  la frecuencia de inspección [Hz] y  $\sigma$  la conductividad eléctrica [S/m]. Con esto podemos observar que la única variable a modificar en el ensayo es la frecuencia ya que la permeabilidad magnética y la conductividad eléctrica son características propias del material. Donde la frecuencia es inversamente proporcional a la penetración, por lo cual para una mayor penetración se deben considerar frecuencias menores.

### ***2.5.2 Corrientes de Eddy en aleaciones endurecidas por envejecido***

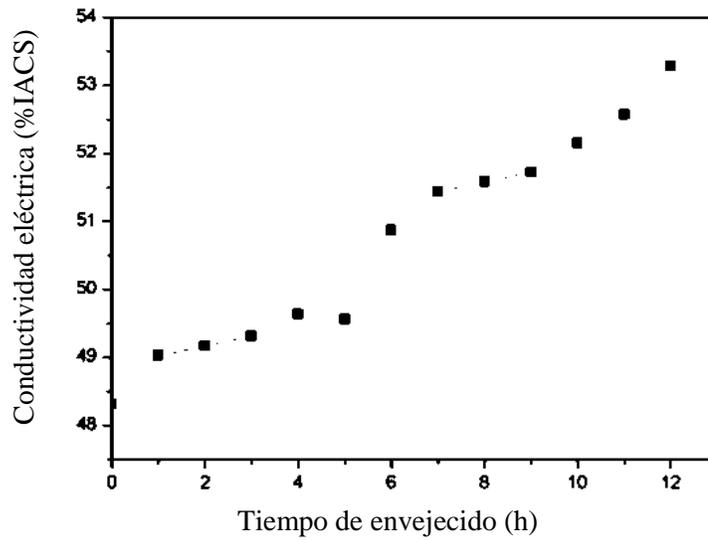
Guo y col. [35] caracterizaron el efecto que produce el tratamiento de envejecido en la aleación de aluminio 6063 mediante corrientes de Eddy, teniendo en cuenta que el envejecimiento provoca cambios en la dureza de la aleación mediante la formación de finos precipitados de  $\alpha$  que se generan en forma de zonas GP, cambios en el tamaño de las fracciones volumétricas, y la forma, tamaño y distribución de los precipitados. Correlacionando los cambios en conductividad eléctrica del material y la dureza.

La generación de precipitados semi-coherentes y zonas GP no solo generan un incremento en la conductividad eléctrica de la aleación, también genera un incremento en la dureza del material que como se observa en la Figura 2.14 donde se grafica la conductividad eléctrica con respecto a la dureza, estos dos parámetros tienen una estrecha relación en su comportamiento, siendo que el incremento de uno de estos parámetros repercute en el incremento del otro parámetro.

En la figura 2.15 se observa como después de 12 horas de envejecido la conductividad eléctrica incrementa mucho en comparación con las primeras horas de envejecido, esto se atribuye a que en un inicio del envejecido los átomos de Mg y Si se encuentran concentrados en la matriz de aluminio y con la excitación de estos átomos mediante el envejecimiento comienza la difusión de los electrones de estos elemento, incrementando la conductividad del material. Mientras el tiempo de envejecido se incrementa, da lugar a la precipitación de una segunda fase semi-coherente y los átomos de solución de Mg y Si se segregan en la matriz. Todo lo anterior genera un incremento en la conductividad eléctrica de la aleación de aluminio.



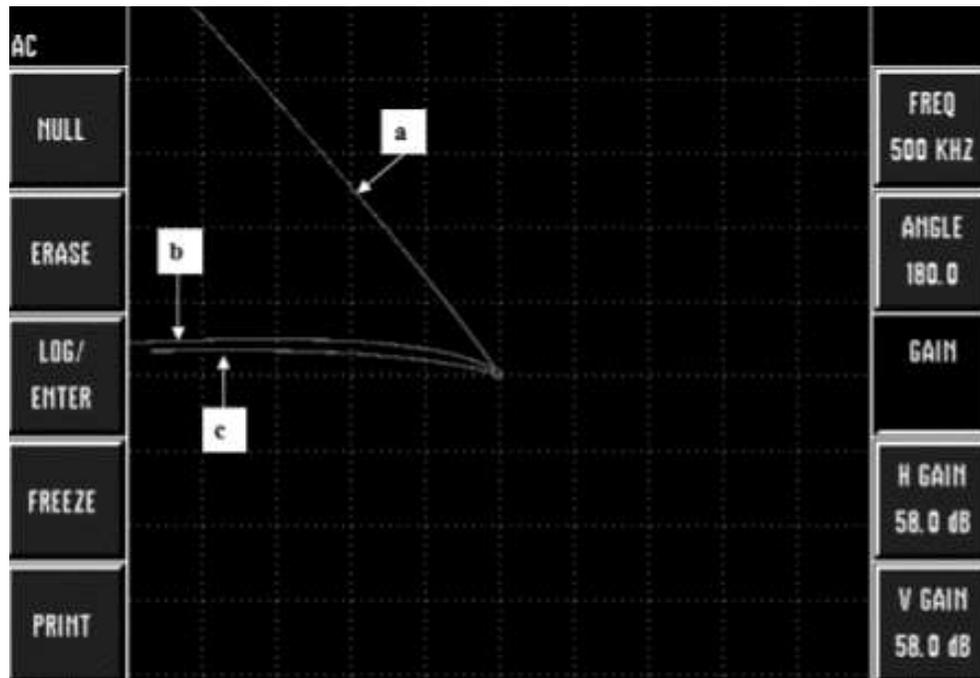
**Figura 2. 14** Gráficos de correlación de dureza con la conductividad eléctrica. [35]



**Figura 2. 15** Relación de la Conductividad eléctrica y el envejecido de una aleación de aluminio 6063. [35]

### 2.5.3 Corrientes de Eddy aplicadas en Ti-6Al-4V

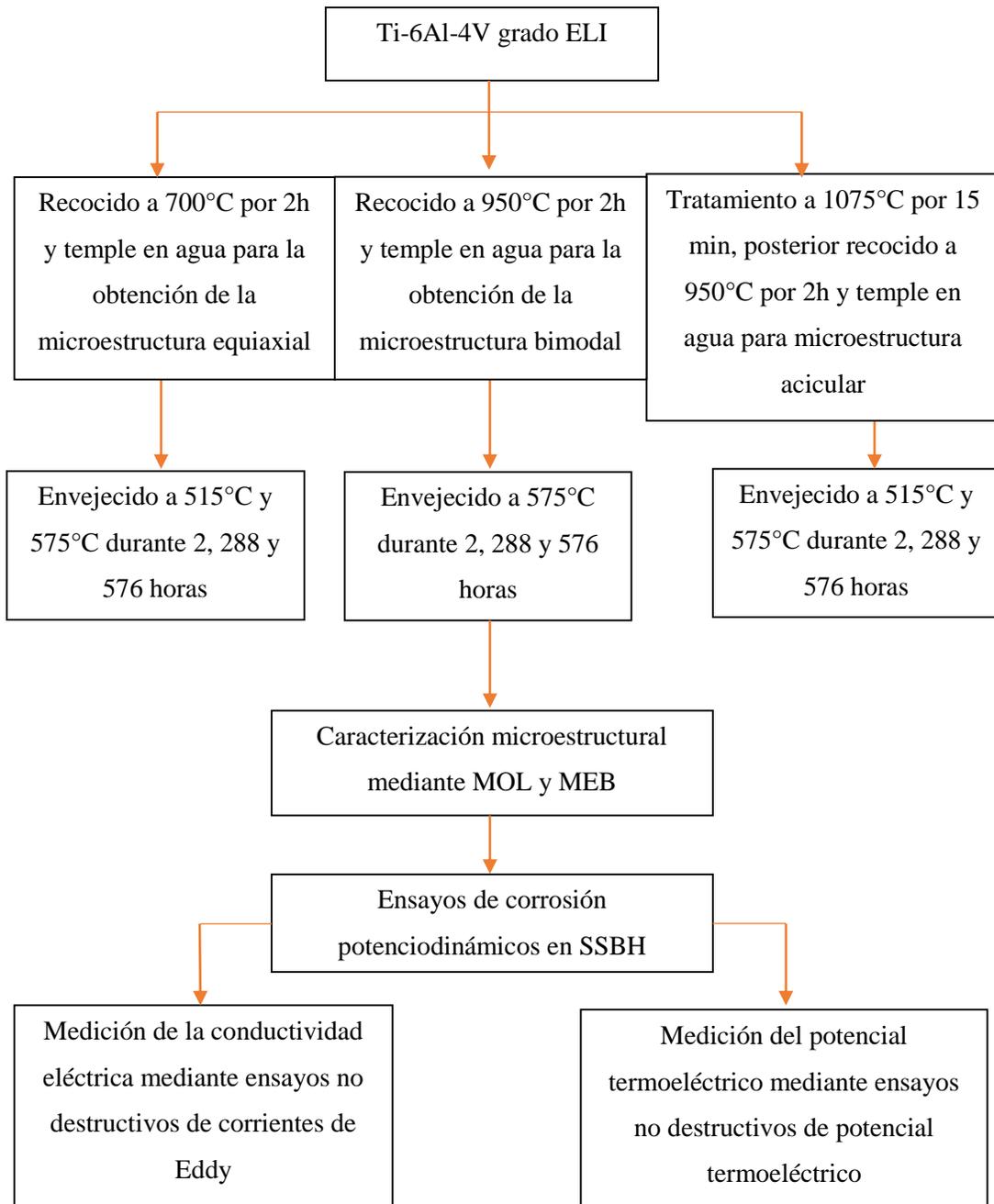
García [36] realizó pruebas de corrientes de Eddy a la aleación Ti-6Al-4V con microestructura equiaxial y bimodal envejecidas a diferentes tiempos y temperaturas, mediante las cuales determino que la microestructura bimodal tiene mayor susceptibilidad a cambios en su conductividad eléctrica por tratamientos 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 (Figura 2.16), mientras que para la detección de precipitados manométricos 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. Mediante corrientes de Eddy, determino que se observa un mayor cambio en la conductividad eléctrica en la estructura laminar que en la equiaxial obtenidas mediante tratamiento térmico.



**Figura 2. 16** Curva de impedancia de a) cobre, b) Ti-6Al-4V material base, c) Ti-6Al4V, microestructura equiaxial inicial, tomada con la probeta lápiz a 500 kHz. [36]

### CAPITULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se presenta la metodología seguida en el Proyecto de investigación. Tal como se muestra en el siguiente diagrama, donde se muestran las etapas correspondientes realizadas durante la experimentación.



**Figura 3. 1** Esquema de actividades experimentales realizadas en el proyecto de investigación.

Para la realización de este estudio se seleccionó una aleación Ti-6Al-4V grado ELI de la compañía Titanium Industries, Inc. con una composición (% en peso) certificada en el análisis químico de: Al 6.1, V 3.93, Fe 0.17, O 0.13, C 0.009, N 0.005 H 0.002 y el porcentaje restante corresponde a Ti. De una placa se cortaran probetas con las siguientes dimensiones 1.6 mm x 30 mm x 10 mm. Las dimensiones fueron consideradas de acuerdo a los requerimientos para diferentes técnicas de caracterización.

Partiendo del material base, se realizaron 3 tratamientos térmicos específicos para la generación de las microestructuras deseadas y poder continuar con el envejecido seleccionado para cada muestra. Para caracterizar las microestructuras y envejecidos, se realizó caracterización mediante MOL y MEB, posteriormente se realizaron ensayos de corrosión potenciodinámicas de doble ciclo para evaluar las propiedades que adquiere la aleación mediante los diferentes tratamientos térmicos y se realizó la caracterización mediante corrientes de Eddy y potencial termoeléctrico, para finalizar, se repetirá el desarrollo experimental, incrementando las temperaturas de envejecido en 60°C.

### **3.1 Caracterización Microestructural.**

La caracterización se realizó por microscopia óptica de luz (MOL) y por microscopia electrónica de barrido (MEB), después de realizarse un desbaste estándar a cada probeta con lijas de carburo de silicio de diferentes granulometrías: 180, 320, 400, 600, 1000, 1500, 2000 y 3000, posteriormente se realizó el pulido de las probetas con pasta de diamante de 6, 3 y 1 micra para obtener un acabado a espejo, enseguida se llevó a cabo un ataque químico con reactivo Kroll (50 ml H<sub>2</sub>O; 3 ml HNO<sub>3</sub>; 1.5 ml HF) por 17 segundos. Posterior al ataque para revelar la microestructura se utilizó el microscopio óptico marca NIKON y el microscopio electrónico de barrido modelo Jeol JSM-6400 y el microscopio electrónico de barrido de emisión de campo Jeol JSM-7600F, esto con la finalidad de observar la microestructura después de los tratamientos térmicos.

### 3.2. Tratamientos térmicos

La aleación Ti-6Al-4V se caracteriza por sufrir transformaciones alotrópicas, esto debido a que contiene elementos estabilizantes  $\alpha$  (aluminio), elementos estabilizantes  $\beta$  (vanadio) y a que puede presentar diferentes composiciones de estas fases, dependiendo de la cantidad de elementos intersticiales que contenga y del tipo de tratamiento térmico al que haya sido sometido. Dentro de estas microestructuras posibles a obtener se destacan la acicular, equiaxial, y bimodal. Los tratamientos térmicos para el envejecido y la obtención de las diferentes microestructuras de Ti-6Al-4V grado ELI, se llevaron a cabo en una mufla marca Felisa (Figura 3.2), en la cual se variaron los tiempos de permanencia de las piezas y las temperaturas de trabajo para la obtención de las microestructuras deseadas.



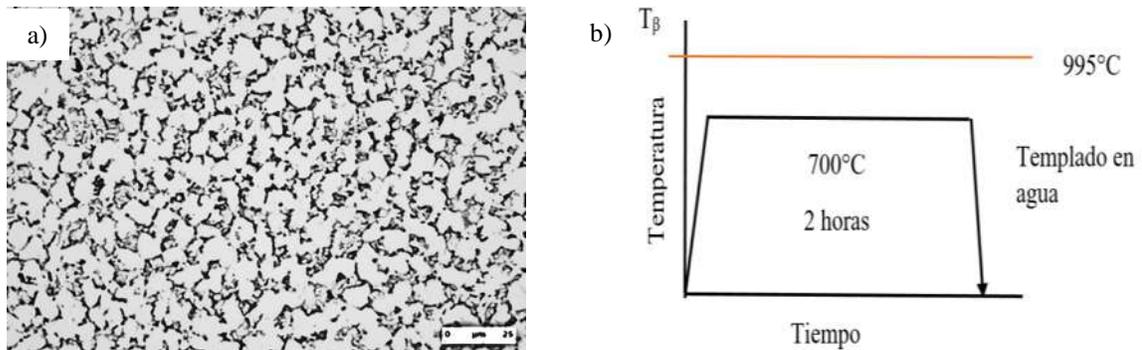
**Figura 3. 2** Mufla marca Felisa.

### 3.3 Microestructura equiaxial.

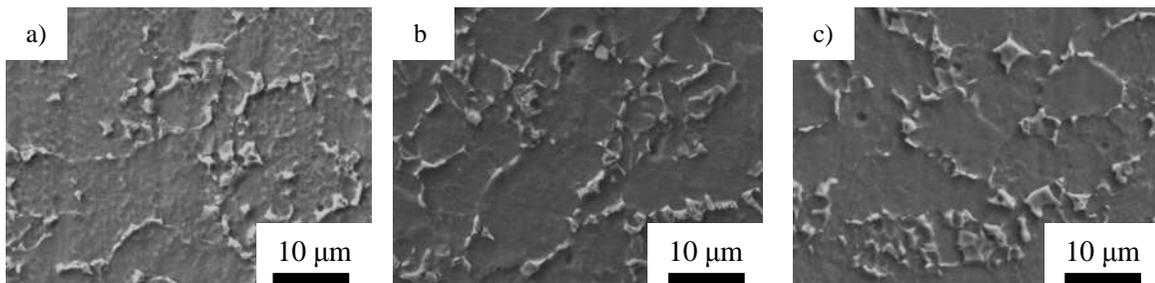
Para la obtención de la microestructura equiaxial a partir del material base, se realizó un recocido a la temperatura de 700 °C durante 2 horas para posteriormente realizar un temple en agua.

La Figura 3.3a) muestra la estructura equiaxial obtenida, donde la parte clara es la fase  $\alpha$  y la oscura es la fase  $\beta$  y la Figura 3.3b) muestra el tratamiento térmico diseñado para la obtención de la microestructura.

Se realizó el tratamiento de envejecido, el cuales se llevó a cabo a 515°C y 575°C, con tiempos de permanencia en el horno de 2, 288 y 576 horas (Figura 3.4). Los mismos tiempos y temperaturas para la microestructura acicular mostrada en la Figura 3.7.

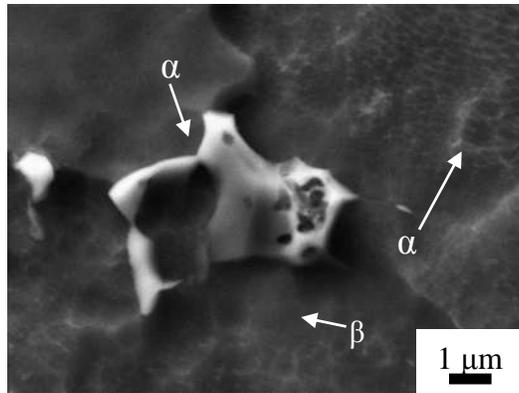


**Figura 3. 3** Microscopía óptica de Ti-6Al-4V grado Eli con microestructura equiaxial y b) Diagrama de tratamiento de recocido a 700°C con temple en agua para la obtención de la microestructura equiaxial.



**Figura 3. 4** Microestructura equiaxial con envejecimiento de a) 2 horas, b) 288 horas, y c) 576 horas. Obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido.

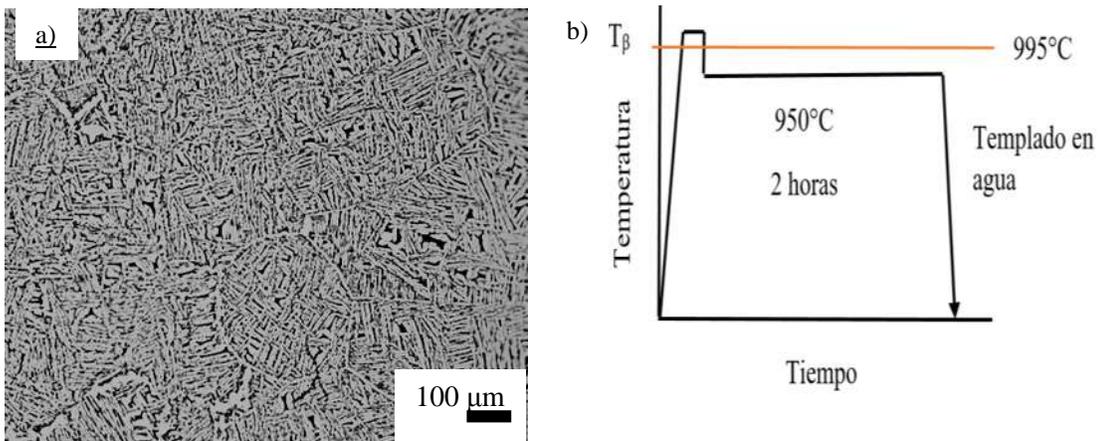
La Figura 3.5 muestra los precipitados  $\alpha_2$  obtenidos mediante el tratamiento de envejecido de la aleación Ti-6Al-4V grado ELI. Esta micrografía se obtuvo en el microscopio electrónico de barrido de emisión de campo Jeol JSM-7600F



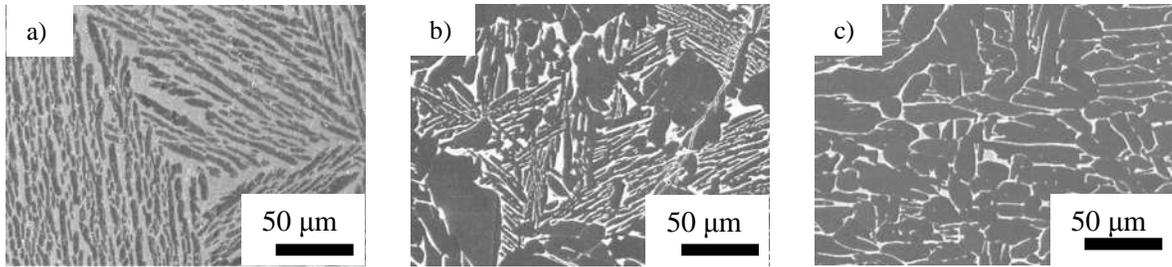
**Figura 3. 5** Microestructura equiaxial envejecida durante 576 horas a 515°C. Obtenida mediante microscopio electrónico de barrido a 10000x.

### 3.4 Microestructura acicular.

Para la microestructura acicular se elevó la temperatura hasta 1075°C, por arriba de la temperatura de transición  $\beta$  (995°C) durante 15 minutos, permitiendo la precipitación de la fase  $\beta$ . Después de esto se deja enfriar p 950 °C donde se mantiene durante 2 horas, seguido de un temple en agua para retener la microestructura obtenida. La Figura 3.6a) muestra la estructura laminar obtenida, donde la parte clara es la fase  $\alpha$  y la oscura es la fase  $\beta$  y 3.6b) muestra el ciclo térmico diseñado para la obtención de la microestructura.



**Figura 3. 6** Microscopia óptica Ti-6Al-4V grado ELI con microestructura acicular y b) Diagrama de tratamiento térmico para la obtención de la microestructura acicular.

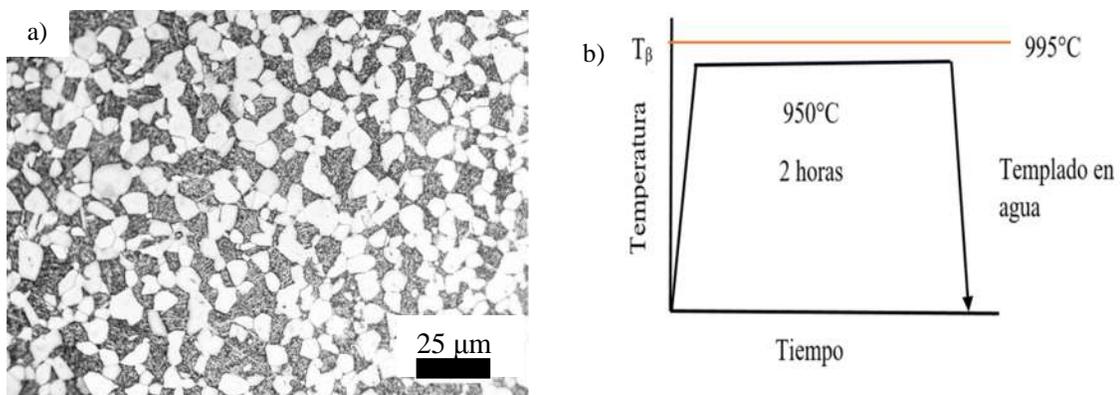


**Figura 3. 7** Microestructura laminar después del envejecimiento. a) 2 horas, b) 288 horas, y c) 576 horas. Obtenidas mediante microscopia electrónica de barrido.

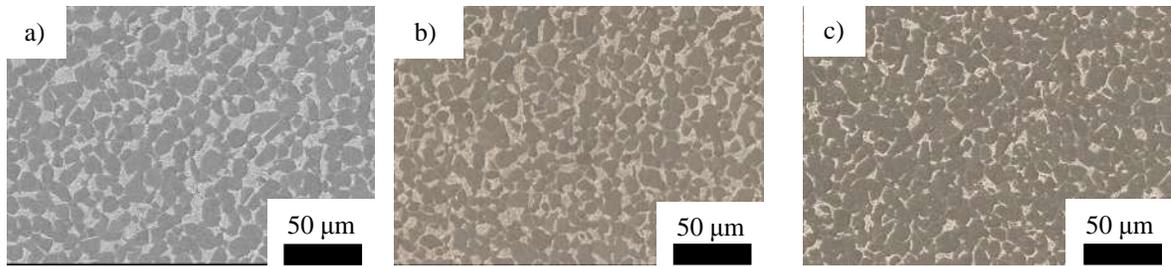
### 3.5 Microestructura bimodal.

Para la microestructura bimodal, se realizó un tratamiento de recocido a 950 °C, esto por debajo de la temperatura de transición  $\beta$  (995°C), manteniendo las piezas dentro del horno por 2 horas para posteriormente realizar un temple en agua como se muestra en la Figura 3.8b), reteniendo así la microestructura bimodal.

La Figura 3.8a) muestra la estructura bimodal obtenida, donde la parte clara es la fase  $\alpha$  y la oscura es la fase  $\beta$ . Para la microestructura bimodal se realizó el tratamiento de envejecido a 575°C, con tiempos de permanencia en el horno de 2, 288 y 576 horas (Figura 3.9).



**Figura 3. 8** Microscopia óptica de Ti-6Al-4V grado ELI con microestructura bimodal y b) Diagrama de tratamiento de recocido a 950°C con temple en agua para la obtención de la microestructura bimodal.

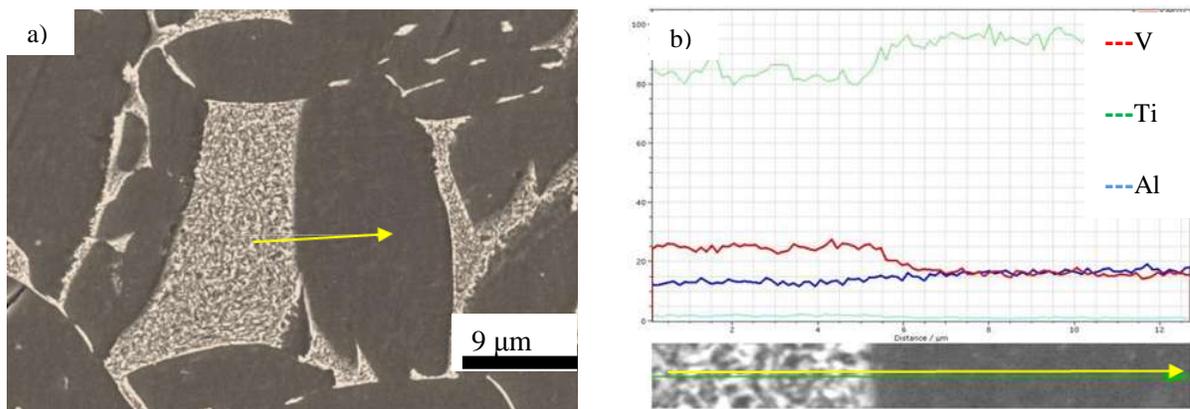


**Figura 3. 9** Microestructura bimodal después del envejecimiento. a) 2 horas, b) 100 horas, y c) 576 horas. Obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido.

### 3.6 Análisis químicos.

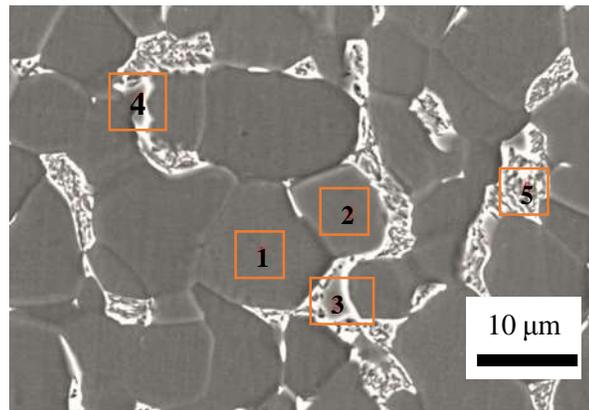
Para realizar análisis químicos de la composición de las fases presentes, se utilizaron las técnicas de escaneo lineal y microanálisis, esto mediante el microscopio electrónico de barrido.

La figura 3.10, muestra el escaneo lineal de la aleación Ti-6Al-4V grado ELI, 3.10a) donde la zona clara es la fase  $\beta$  y la zona oscura la fase  $\alpha$ , la flecha amarilla indica el sentido de escaneo. Mientras que 3.10b) muestra el contenido de aluminio (línea azul), vanadio (línea roja) y titanio (línea verde). Se muestra como el contenido de titanio incrementa en la fase  $\alpha$ , mientras que el vanadio presenta una disminución importante, para el caso del aluminio, se observa un comportamiento constante. Estos cambios se notan a partir del límite de grano, pero realmente las zonas adyacentes a este, son las más afectadas.



**Figura 3. 10** Escaneo lineal en la microestructura bimodal.

Los microanálisis se realizaron en diferentes puntos de la muestra para garantizar reproducibilidad y mayor certeza de la composición como se muestra en la Figura 3.11, esta técnica tiene resolución de 1%, lo que quiere decir que en los casos que los elementos de aleación se encuentren en menor cantidad del 1%, la técnica no se considera fiable.



**Figura 3. 11** Microanálisis de alfa  $\alpha$  (zonas claras) y beta (zonas oscuras) de la aleación Ti-6Al-4V grado ELI.

### 3.7 Caracterización electroquímica.

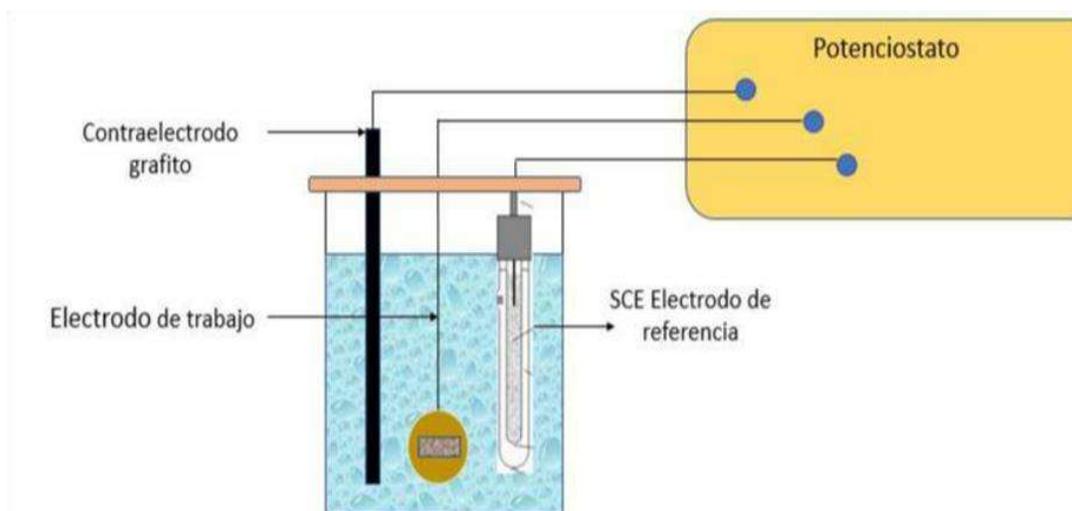
Para la caracterización electroquímica se realizó técnica de polarización potenciodinámica de reactivación de doble ciclo y ensayos de espectroscopia de impedancia electroquímica, esto con el fin de determinar el grado de pasivación de cada condición de la aleación Ti-6Al-4V grado ELI, así como la resistencia a la polarización y la velocidad de corrosión. Inicialmente se realizó un seguimiento del potencial vs tiempo durante 15 minutos, antes de cada prueba con el fin de estabilizar el  $E_{corr}$  y obtener una buena reproducibilidad. Las pruebas se corrieron con una velocidad de 1 mV/s, desde un potencial catódico de -1500 mV contra potencial de circuito abierto (OCP), hasta un potencial anódico de 2000 mV vs OCP en solución de Hank.

Se utilizaron 60 ml de solución de Hank el cual tiene una composición mostrada en la tabla 3.1 con 7.4 pH para cada ensayo de polarización potenciodinámica de doble ciclo a 27°C. Para el ensayo de corrosión se utilizó un electrodo de calomel saturado como electrodo de referencia y uno de

grafito como electrodo auxiliar, mientras que la muestra funge como electrodo de trabajo (Figura 3.12).

**Tabla 3. 1** Composición química de la solución de Hank.

Reactivo	Composición (g/l)
NaCl	8.00
KCl	0.40
CaCl <sub>2</sub>	0.18
NaHCO <sub>3</sub>	0.35
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> 2H <sub>2</sub> O	0.48
MgCl <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O	0.10
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0.06
MgSO <sub>4</sub> 7H <sub>2</sub> O	0.10
Glucosa	1.00



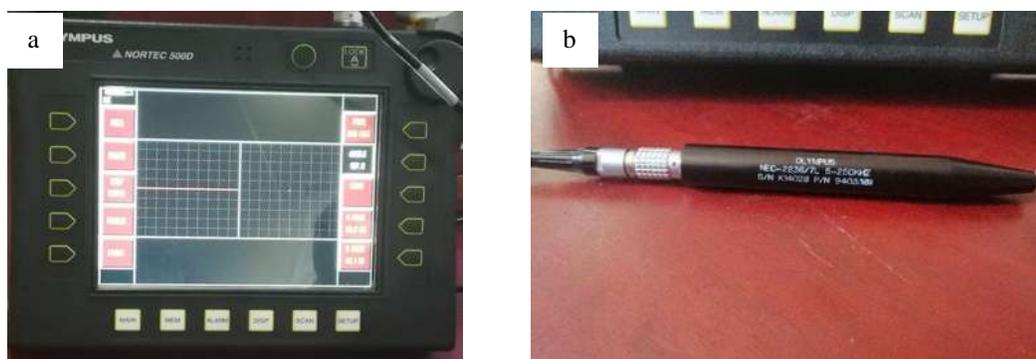
**Figura 3. 12** Esquema de la celda electroquímica para la técnica polarización potenciodinámica de doble ciclo.

El potencióstato utilizado fue un SOLARTRON, y para el análisis de datos se utilizó el software CView2 y OriginPro8.

### 3.8 Caracterización mediante Corrientes de Eddy.

El cambio de la conductividad eléctrica en la aleación Ti-6Al-4V grado ELI se estudió en las muestras envejecidas, con la finalidad de detectar el cambio de la conductividad eléctrica en cada una de las diferentes microestructuras. Posteriormente se realizó la misma medición en las probetas que fueron sometidas a ensayos potenciodinámicas de doble ciclo.

Para la caracterización mediante corrientes de Eddy se utilizó el equipo NORTEC 500 serie D marca OLYMPUS mostrado en la Figura 3.13a) a 250 KHz, 1 y 1.5 MHz, con un ángulo de 125° para la primera muestra y 273° para las dos restantes y ganancia de 45 dB, 58 dB y 55 dB respectivamente. Para las mediciones se utilizaron dos sondas tipo lápiz, una con un rango de trabajo de 5 a 250 KHz (Figura 3.13b) y la otra de 1 a 2 MHz.



**Figura 3. 13 a)** Equipo NORTEC 500 serie D marca OLYMPUS y **b)** sonda tipo

### 3.9 Potencial termoelectrico.

Se midió el potencial termoelectrico mediante el equipo Thermo-Sorter Walker Scientific Inc utilizando el método de punta caliente con punta de Oro. Se realizaron 50 mediciones a cada una de las probetas a los diferentes tiempos y temperaturas de envejecido. Posteriormente se realizó el ensayo en muestras sometidas a ensayos de corrosión para monitorear los cambios ocasionados por dicho ensayo.

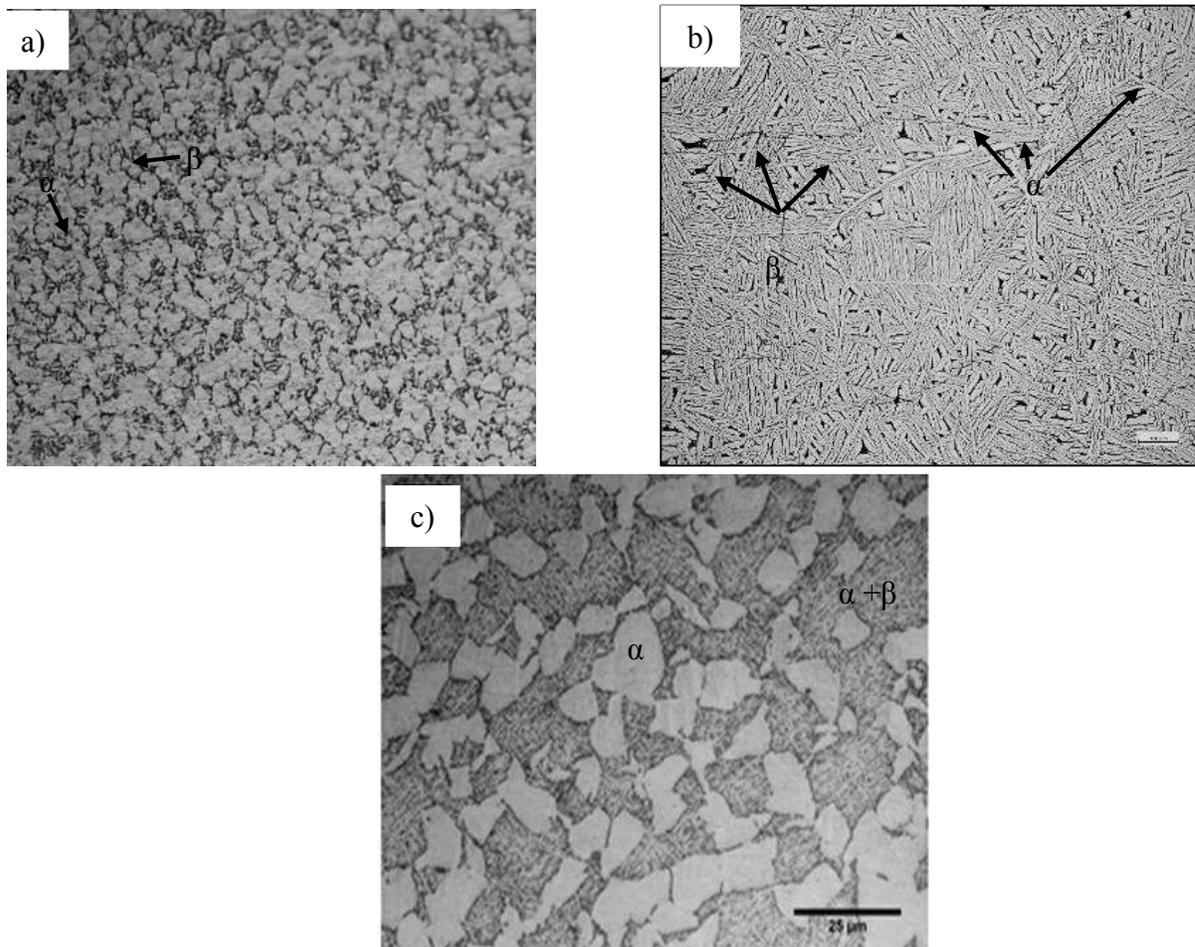


**Figura 3. 14** Equipo de ensayos no destructivos Thermo-Sorter Walker Scientific Inc.

## CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIONES

### 4.1. Caracterización microestructural.

A partir de la muestra de Ti-6Al-4V grado ELI se generaron tres microestructuras las cuales se muestran en la Figura 4.1; equiaxial, laminar y bimodal. Estas microestructuras muestran cambios en su conductividad eléctrica, resistencia a la corrosión, dureza, entre otras propiedades. Este fenómeno ocurre por varias razones, entre las que se encuentra la morfología, tamaño y orientación de grano, tamaño de colonia y composición de las fases dependiendo de la cantidad de elementos intersticiales que contenga [5, 8, 12, 37].



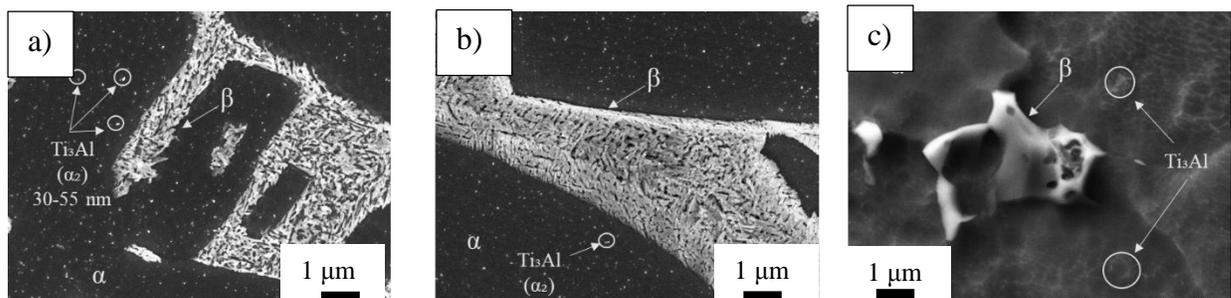
**Figura 4. 1** Microestructuras obtenidas mediante MOL. a) Equiaxial, b) acicular y c) bimodal.

En la Figura 4.1 se observan las tres microestructuras obtenidas, donde a) muestra la microestructura equiaxial, donde la fase clara es  $\alpha$  la cual es la matriz de la aleación y la fase oscura es  $\beta$ . Dicha microestructura se caracteriza por tener un tamaño de grano homogéneo y circular, presenta una buena combinación de tenacidad, ductilidad y resistencia a la fatiga [5, 12].

En la microestructura acicular, su formación se debe a que la fase  $\alpha$  nuclea en los límites de grano de  $\beta$  y crece en forma de láminas. Como se observa en la Figura 4.1 b), la estructura es una combinación de agujas gruesas de  $\alpha$  (zonas claras) y  $\beta$  (zonas oscuras) que se unen formando colonias, esta microestructura se caracteriza por un incremento en su dureza, pero al mismo tiempo se fragiliza, esto por la morfología de las colonias, que al encontrarse en diferentes direcciones, evitan la propagación de la grieta y sufren una fractura frágil [8].

En el caso de la Figura 4.1 c) se tiene la microestructura bimodal la cual está compuesta por granos de fase  $\alpha$  (zonas claras) y en una matriz de  $\beta$  transformada (zonas oscuras).

Los tratamientos de envejecido en la aleación de titanio buscan promover la formación de precipitados nanométricos finos de  $Ti_3Al$  conocidos como  $\alpha_2$ , dichos precipitados aportan un incremento en la resistencia a la fluencia, dureza, disminución en la ductilidad y cambios en las propiedades eléctricas de la aleación [5, 37, 38], los cambios en las propiedades de la aleación son dependientes de las temperaturas de envejecido así como de las velocidades de enfriamiento, variando dependiendo del medio de enfriamiento [38]. Los precipitados muestran tamaños de 30 a 55 nm (Figura 4.2).

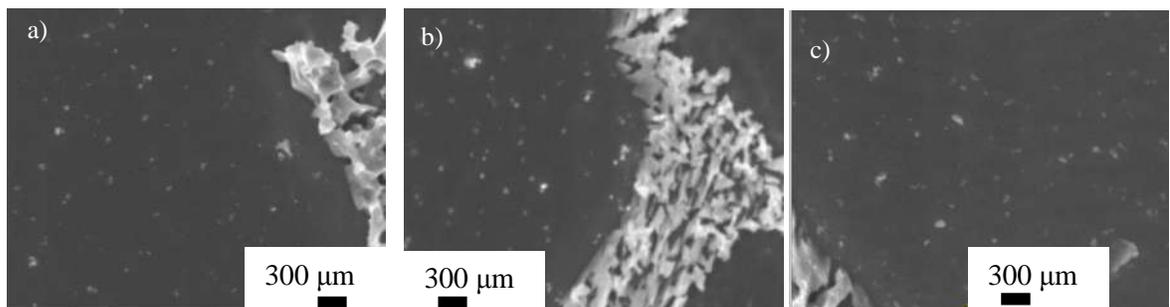


**Figura 4. 2** Microestructura de la aleación Ti-6Al-4V donde se aprecian los precipitados generados por el envejecido así como las fases presentes. a) Bimodal, b) acicular y c) equiaxial.

Para las microestructuras bimodal y acicular, los precipitados muestran una morfología circular como los encontrados por Alvares y col. [37], mientras que para la microestructura equiaxial los

pequeños precipitados circulares se aglomeran en forma de redcillas como en el estudio realizado por Carreón y col. [11] y lo reportado por Santoveña [31] contrario a este último que reporta similitudes en la morfología de precipitados en las microestructuras acicular y equiaxial, en este estudio la única microestructura que presenta dichas características en sus precipitados es la equiaxial en sus dos temperaturas de envejecido, mientras que la microestructura equiaxial muestra indicios de este patrón solo a 575°C de envejecido.

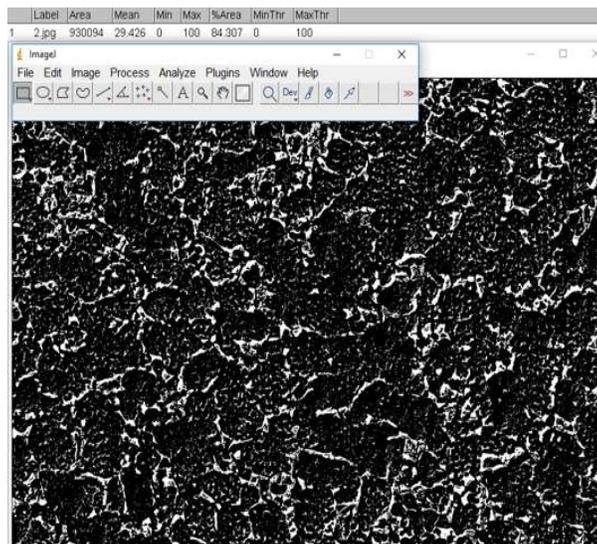
Conforme se incrementa la temperatura de envejecido, los precipitados crecen a mayores velocidades, esto ocurre ya que la temperatura es uno de los principales activadores de la difusión, aunque esto no siempre es beneficioso ya que este fenómeno produce disminuciones en las propiedades mecánicas óptimas que se pueden alcanzar con un envejecido idóneo. En el caso de la aleación Ti-6Al-4V diferentes autores reportan que el incremento de fase  $\alpha$  es directamente proporcional al incremento en la densidad de precipitados  $\alpha_2$ , ya que estos precipitan en la fase  $\alpha$  [31, 37]. En este estudio las temperaturas de envejecido de 515°C muestran precipitados de 30 a 55 nm para el caso de las microestructuras acicular y bimodal, mientras que en la microestructura equiaxial no fue posible realizar una medición acertada de los precipitados por su cercanía entre ellos y su patrón de agrupamiento, mientras que los precipitados de la aleación envejecida a 575°C presentan un tamaño aproximado de 65 a 115 nm de los cuales se calculó el tamaño mediante Imagej (Figura 4.3), siendo este último muy similar tamaño reportado por Santoveña [31].



**Figura 4. 3** Muestra acicular a) 2 horas, b) 288 horas y c) 576 horas de envejecido a 575°C

El incremento en el tiempo de envejecido produce un incremento en la cantidad de precipitados, esto ocurre en las muestras de 2 horas de envejecido a 288 horas, posterior a las 288 horas se observa una disminución en la cantidad de precipitados pero un incremento del tamaño de estos y en algunos casos su morfología pasa de esférica a ovalada, el crecimiento de los precipitados ocurre por difusión de un precipitado a otro, por lo cual se explica la disminución en la presencia de los precipitados y el incremento en tamaño de estos.

El tratamientos de envejecido en la aleación Ti-6Al-4V grado ELI, aparte de promover la generación del precipitado  $\alpha_2$ , provocan un cambio en el contenido de soluto de cada fase y también cambia en el porcentaje de fases presentes, esto ya que al incrementar la temperatura, también se incrementa la energía en la aleación, promoviendo la difusión de los elementos de soluto [37, 38]. La cuantificación de fases, se realizó mediante el programa ImageJ y Sigmascan pro, el cual a partir de la binarización de las imágenes, es posible obtener un aproximado del porcentaje de fases presentes (Figura 4.4).

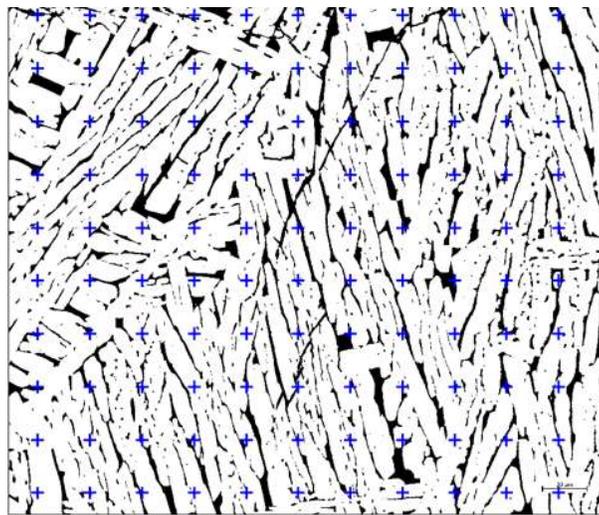


**Figura 4. 4** Binarización de micrografías de la aleación Ti-6Al-4V grado ELI equiaxial para cuantificación de fases.

Mediante la binarización de las micrografías se obtuvo el total del porcentaje de fases presentes, tomando como muestra 5 micrografías de cada condición a diferentes aumentos.

El porcentaje obtenido se calculó mediante la binarización de las micrografías utilizando dos programas diferentes, los cuales arrojaron un rango de error del 2% entre sí y para tener mayor certidumbre sobre los resultados obtenidos, se realizó un análisis estadístico en las micrografías, el cual consiste en seccionar la imagen y realizar conteos sobre los puntos de intersección de cada fase presente en las microestructuras obtenidas (Figura 4.5).

Para esta técnica se utilizaron aproximadamente ciento veintidós intersecciones. Comprobando así la fiabilidad de los análisis anteriores, comprobando que existe una variación del porcentaje de fases presentes en relación a la temperatura y el tiempo de envejecido [38].



**Figura 4. 5** Cuantificación de fases en micrografías con microestructura acicular mediante análisis estadístico.

Como muestran las Tablas 4.1 y 4.2, el porcentaje de fase  $\alpha$  incrementa conforme se incrementa el tiempo de envejeEn la aleación Ti-6Al-4V grado ELI, en el envejecido a 515°C y 575°C el porcentaje de  $\alpha$  primaria es mayor, en el diagrama de equilibrio a la temperatura de 700°C, así que mediante el tratamiento de envejecido de la microestructura equiaxial, la fase  $\beta$  retenida va transformando a fase  $\alpha+\beta$ , incrementando el porcentaje de  $\alpha$ , alcanzando un máximo de 92.46 % a 576 h. En la microestructura laminar, primeramente se da la descomposición de la martensita  $\alpha'$ , y conforme se incrementa el tiempo de envejecido la estructura transforma en una estructura laminar robusta, donde tiene un máximo de tamaño de colonia, espesor de límite de grano, y espesor de laminado, mientras que la fase  $\beta$  tiene un efecto contrario.

**Tabla 4. 1** Porcentaje de fases presentes en la aleación Ti-6Al-4V grado ELI microestructura acicular a 515°C y equiaxial a 515°C de envejecido.

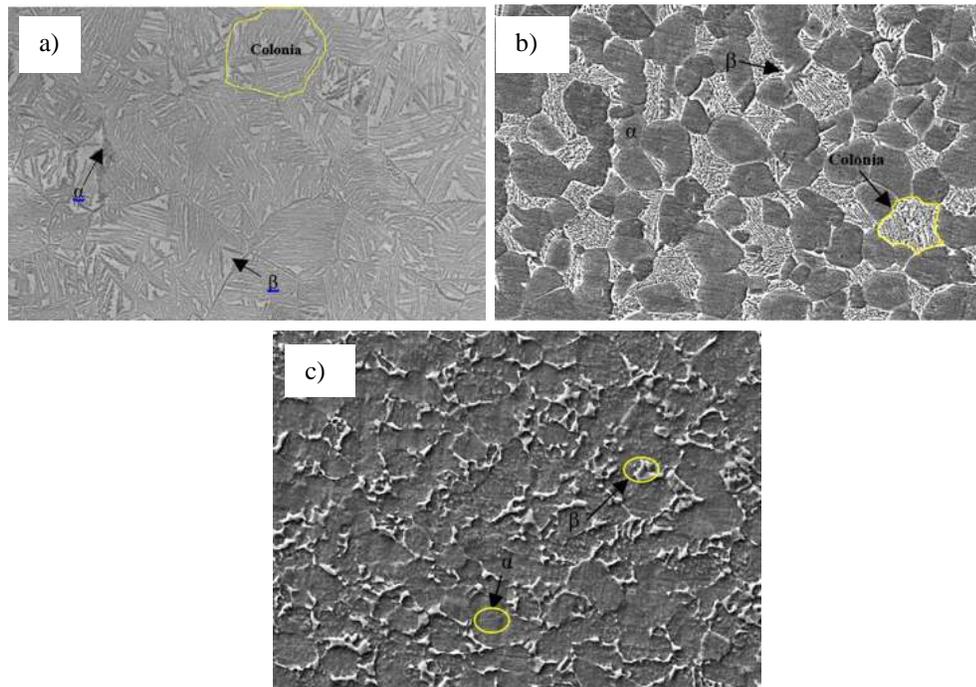
Microestructura	% Fase total en la muestra		Microestructura	% Fase total en la muestra	
	% $\alpha$	% $\beta$		% $\alpha$	% $\beta$
Equiaxial MB	83.31	16.69	Acicular MB	58.2	41.8
Equiaxial envejecido 515-2h	84.57	15.43	Acicular envejecido 515-2h	60.87	39.13
Equiaxial envejecido 515-288h	88.83	11.17	Acicular envejecido 515-288h	83.5	16.5
Equiaxial envejecido 515-576h	92.46	7.54	Acicular envejecido 515-576h	87.99	12.01

**Tabla 4. 2** Porcentaje de fases presentes en la aleación Ti-6Al-4V grado ELI microestructura equiaxial, acicular y bimodal a 575°C de envejecido.

Microestructura	% Fase total en la muestra		Microestructura	% Fase total en la muestra	
	% $\alpha$	% $\beta$		% $\alpha$	% $\beta$
Equiaxial MB	83.31	16.69	Acicular MB	58.2	41.8
Equiaxial envejecido 575-2h	84.1	15.9	Acicular envejecido 575-2h	68.64	31.36
Equiaxial envejecido 575-288h	86.75	13.25	Acicular envejecido 575-288h	86.14	13.86
Equiaxial envejecido 575-576h	91.31	8.69	Acicular envejecido 575-576h	89.21	10.79

Microestructura	% Fase total en la muestra	
	% $\alpha$	% $\beta$
Bimodal MB	80.13	19.87
Bimodal envejecido 575-2h	82	18
Bimodal envejecido 575-288h	89	11
Bimodal envejecido 575-24d	90.3	9.7

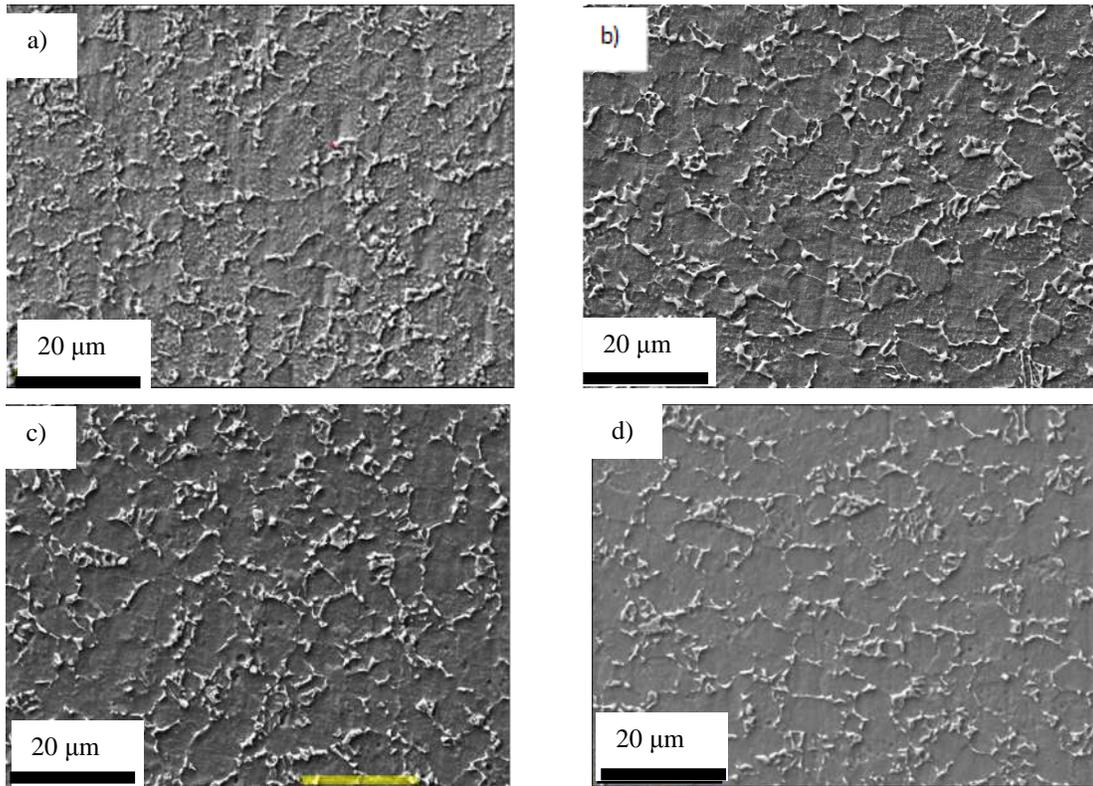
Las tres microestructuras de la Figura 4.6 muestran las fases presentes de la aleación Ti-6Al-4V grado ELI en las tres microestructuras obtenidas, en las que se especifica que las zonas claras son la fase  $\beta$  y las zonas oscuras la fase  $\alpha$ , también se indica cuáles son las colonias en la microestructura acicular.



**Figura 4. 6** Micrografías mediante MEB donde a) estructura acicular, b) bimodal y c) equiaxial.

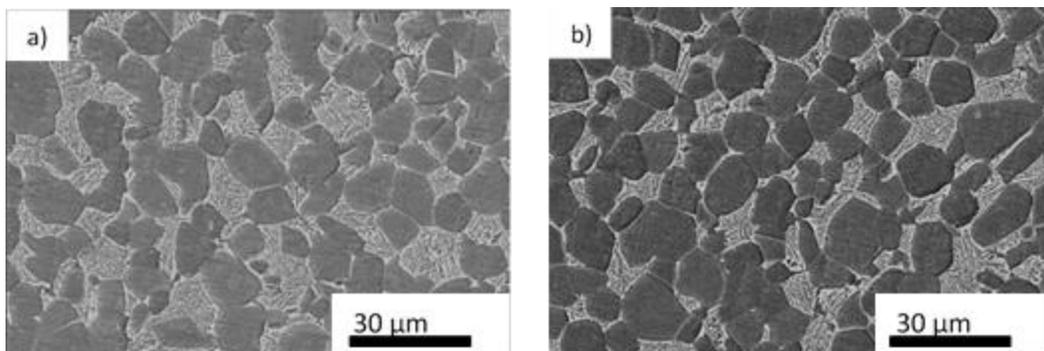
En la Figura 4.7 se muestra la microestructura equiaxial, esta microestructura consiste en bajo porcentaje de fase  $\beta$  precipitada en los límites de grano. Es complicado observar una disminución de la fase  $\beta$  conforme se incrementa el tiempo de envejecimiento, esto, ya que la disminución de fase es relativamente pequeña, las figuras 4.7a) y d), en comparativa, es donde mejor se observa este fenómeno, tal como lo muestra la Tabla 4.1 y 4.2.

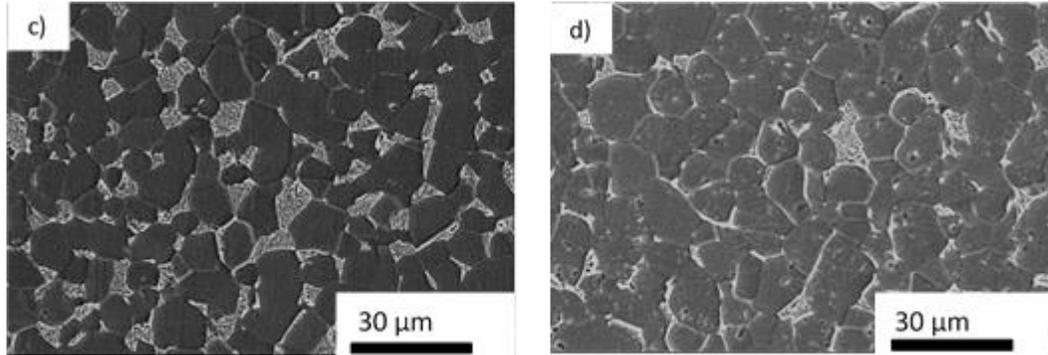
En el caso de microestructura bimodal, se refleja una disminución de las colonias de  $\alpha+\beta$ , siendo la microestructura inicial, la de mayores tamaños de grano y con mayor homogeneidad como se aprecia en la Figura 4.8.



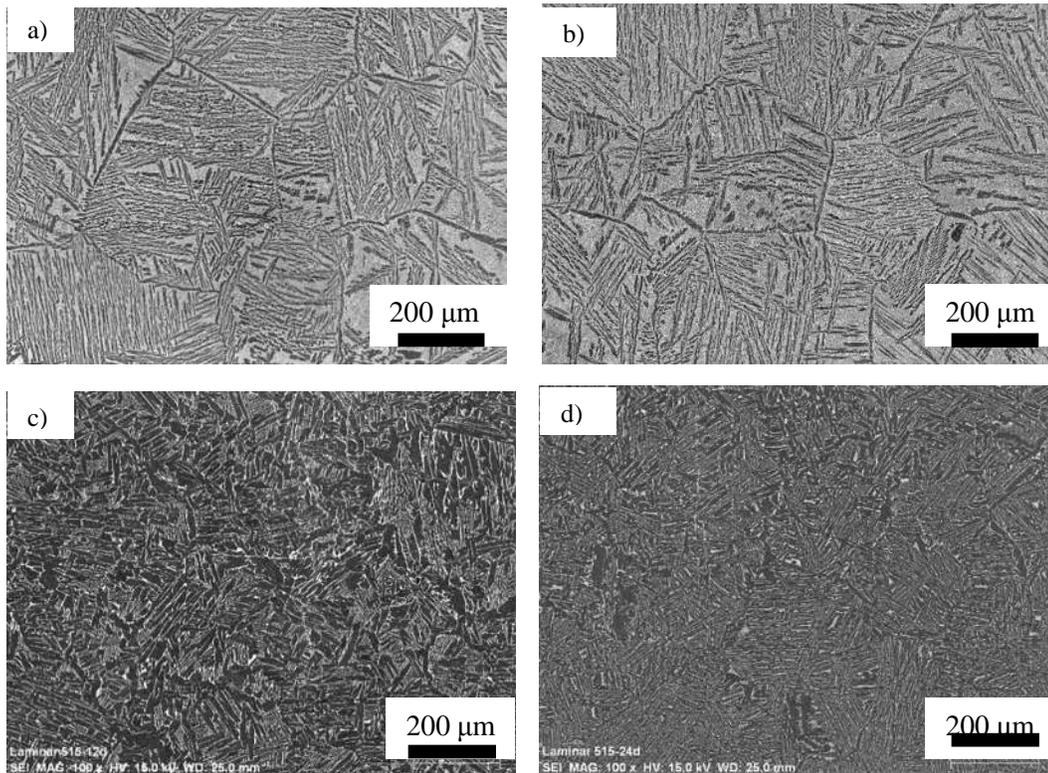
**Figura 4. 7** Micrografías mediante MEB. Donde se observan la microestructura equiaxial de la aleación Ti-6Al-4V grado ELI envejecida a 515°C y a) 0 horas, b) 2 horas, c) 288 horas y d) 576 horas

La microestructura acicular, es la que muestra mayores cambios microestructurales después de los tratamientos de envejecido, se reduce drásticamente el porcentaje de  $\beta$  y hay un refinamiento de grano, manteniendo granos en forma de aguja, pero con un tamaño menor y reteniendo la fase  $\beta$  en los límites de grano, el refinamiento es tal, que se complica determinar el tamaño de colonia. La tabla 2.1 y 2.2 muestra que hubo un incremento de hasta 30% de fase  $\alpha$ .





**Figura 4. 9** Micrografías mediante MEB. Donde se observan la microestructura bimodal de la aleación Ti-6Al-4V grado ELI envejecida a 575°C y a) 0 horas, b) 2 horas, c) 288 horas y d) 576 horas.



**Figura 4. 8** Micrografías mediante MEB. Donde se observan la microestructura acicular de la aleación Ti-6Al-4V grado ELI envejecida a 515°C y a) 0 horas, b) 2 horas, c) 288 horas y d) 576 horas.

## 4.2. Microanálisis y escaneo lineal.

Otro factor importante en el comportamiento a la corrosión es la composición química de cada fase. Para la aleación Ti-6Al-4V grado ELI, los principales elementos de aleación como su nombre lo menciona son el titanio, aluminio y vanadio, siendo este último de principal interés, ya que al oxidarse genera elementos tóxicos para la salud y los iones metálicos liberados por procesos de corrosión o desgaste pueden inducir un aflojamiento aséptico después de la implantación a largo plazo. Para el análisis de composición de las fases presentes se realizó escaneo lineal y puntual en diferentes zonas.

**Tabla 4. 3** Composición química de las fases envejecidas a 575°C de la aleación Ti-6Al-4V grado ELI en por ciento en peso. a) Acicular b) equiaxial.

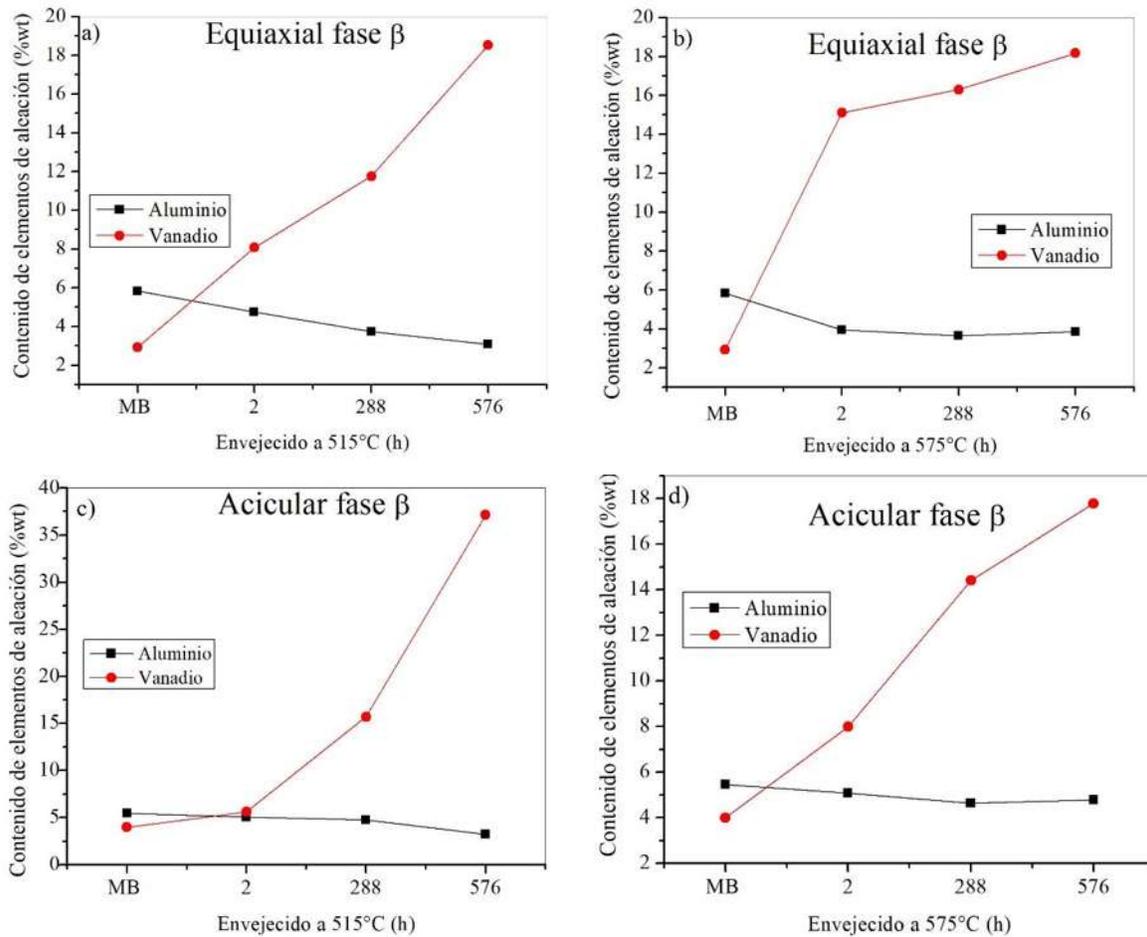
a)				
$\alpha$	Acicular MB	Acicular 515-2h	Acicular 515-288h	Acicular 515-576h
Aluminio	6.5393	6.36	6.3286	6.3322
Titanio	91.4615	89.86	92.3653	93.6678
Vanadio		1.44	1.3060	
$\beta$	Acicular MB	Acicular 515-2h	Acicular 515-288h	Acicular 515-576h
Aluminio	5.4538	5.0547	4.7601	3.2478
Vanadio	3.9999	5.6334	15.7033	37.1346
Titanio	88.4214	86.7869	77.6525	56.5629
b)				
$\alpha$	Equiaxial MB	Equiaxial 515-2h	Equiaxial 515-288h	Equiaxial 515-576h
Aluminio	6.6866	6.3108	6.7209	7.6406
Titanio	91.0800	94.5691	91.4155	90.4312
Vanadio	2.2334	0.5368	1.8636	1.9283
$\beta$	Equiaxial MB	Equiaxial 515-2h	Equiaxial 515-288h	Equiaxial 515-576h
Aluminio	5.8366	4.7578	3.73262	3.0805
Vanadio	2.9321	8.0714	11.74776	18.5126
Titanio	91.2313	87.1708	83.32429	78.4070

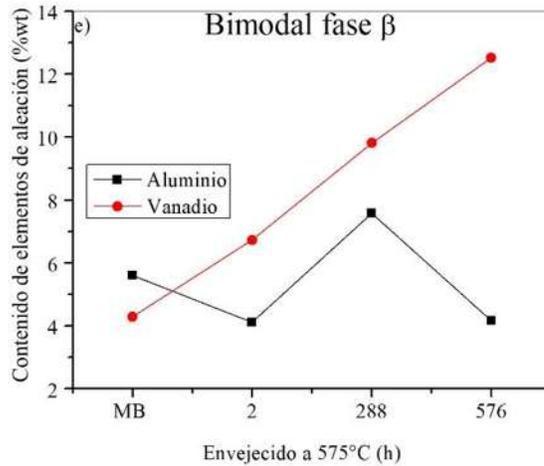
**Tabla 4. 4** Composición química de las fases envejecidas a 575°C de la aleación Ti-6Al-4V grado ELI en por ciento en peso. a) Acicular b) equiaxial y c) bimodal

a)				
$\alpha$	Acicular MB	Acicular 575-2h	Acicular 575-288h	Acicular 575-576h
Aluminio	6.5393	5.9474	6.6330	6.3322
Titanio	91.4615	92.0649	93.3670	93.6678
Vanadio		1.9876		
$\beta$	Acicular MB	Acicular 575-2h	Acicular 575-288h	Acicular 575-576h
Aluminio	5.4538	5.0849	4.6423	4.7768
Vanadio	3.9999	7.9882	14.4152	17.7846
Titanio	88.4214	86.0837	79.3060	76.6345
b)				
$\alpha$	Equiaxial MB	Equiaxial 575-2h	Equiaxial 575-288h	Equiaxial 575-576h
Aluminio	6.6866	6.3582	6.5306	6.6818
Titanio	91.0800	92.4474	92.2512	92.7105
Vanadio	2.2334	1.1944	1.2183	0.6076
$\beta$	Equiaxial MB	Equiaxial 575-2h	Equiaxial 575-288h	Equiaxial 575-576h
Aluminio	5.8366	3.9517	3.64459	3.8452
Vanadio	2.9321	15.1100	16.29126	18.1633
Titanio	91.2313	79.2243	78.36180	78.1335
c)				
$\alpha$	Bimodal MB	Bimodal 575-2h	Bimodal 575-288h	Bimodal 575-576h
Aluminio	6.9188	6.1249	6.2760	6.2635
Vanadio	1.0037	0.0000	1.1908	1.1202
Titanio	92.0776	93.8751	92.5331	92.6164
$\beta$	Bimodal MB	Bimodal 575-2h	Bimodal 575-288h	Bimodal 575-576h
Aluminio	5.6013	4.1123	7.5768	4.1560
Vanadio	4.2875	6.7256	9.8112	12.5219
Titanio	89.7612	88.3033	81.4486	81.7305

La fase  $\beta$  presenta un enriquecimiento de vanadio conforme incrementa el tiempo de envejecido, siendo la microestructura acicular la de mayor contenido de vanadio, mientras que el contenido de aluminio en la misma fase de todas las microestructuras obtenidas no presenta cambios considerables, este factor debe ser tomado en cuenta ya que la corrosión en las aleaciones de Ti-6Al-4V se propicia en la interface de  $\alpha$  y  $\beta$ .

Las Tablas 4.3 y 4.4 muestran que el incremento del porcentaje en peso en la fase  $\beta$  el cual se da de una forma drástica en la muestra acicular envejecida a 515°C en comparación con la muestra de la misma microestructura pero envejecida a 575°C, la cual presenta un gran incremento en sus primeras horas de envejecido y posterior a esto los incrementos de vanadio se ven con menor magnitud como se muestra en la figura 4.10c) y d).





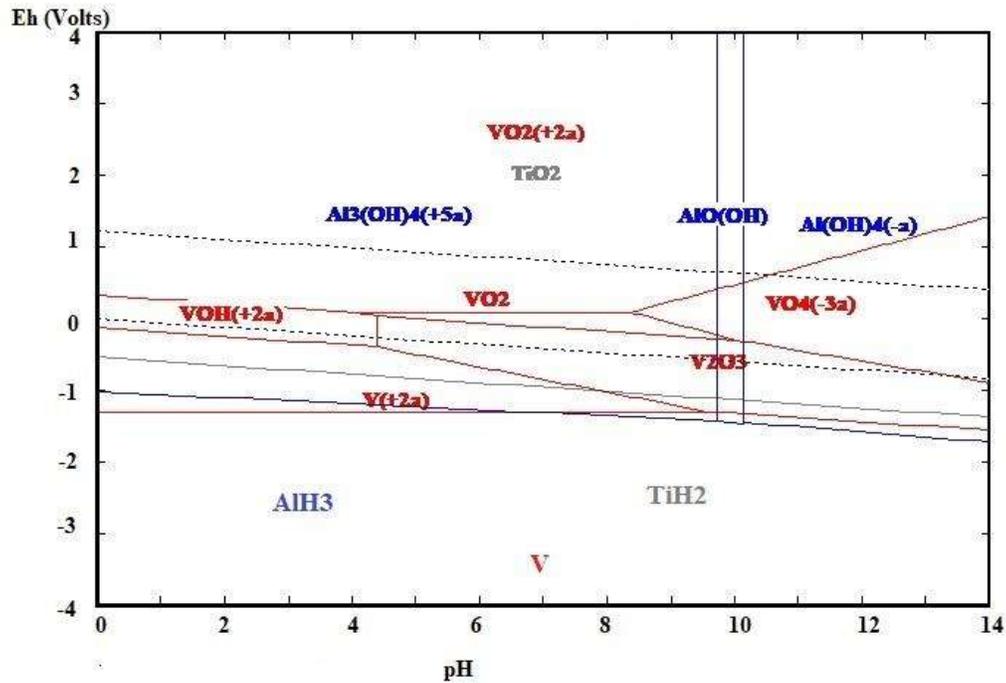
**Figura 4. 10** Contenido de aluminio y vanadio en la fase beta vs tiempo de envejecido (h) de la microestructura a) equiaxial 515°C, b) equiaxial 575°C, c) acicular 515°C, d) acicular 575°C y e) bimodal 575°C

En todas las muestras tratadas térmicamente se observa el mismo comportamiento, el cual es un incremento en el porcentaje en peso de contenido de vanadio en la fase  $\beta$ , esto se genera por la disminución de la fase beta, siendo el vanadio un estabilizador de dicha fase, por tal motivo, al disminuir el porcentaje de fase, el vanadio no se disuelve y se concentra en los granos de fase  $\beta$  que al ser menor la cantidad conforme se incrementa el tiempo de envejecido se incrementa la concentración de vanadio en estos. Por otra parte, el contenido de aluminio se mantiene casi constante en todas las muestras envejecidas, esto por la aparición de los precipitados  $\alpha_2$ , los cuales tienen un alto contenido de aluminio, por ende el aluminio que difunde de la fase beta promueve la saturación de la fase  $\alpha$  en contenido de aluminio, lo que facilita la precipitación de  $\alpha_2$ .

### 4.3. Comportamiento a la corrosión.

La película pasiva en la aleación Ti-6Al-4V está compuesta por  $Ti_2O_3$ , TiO,  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$  y  $V_2O_3$  [39] como se aprecia en los diagramas de pourbaix para Ti-Al-V generados mediante el programa HSC Chemistry 6.0. Dicha película puede variar su espesor entre 0.5 y 10 nm.

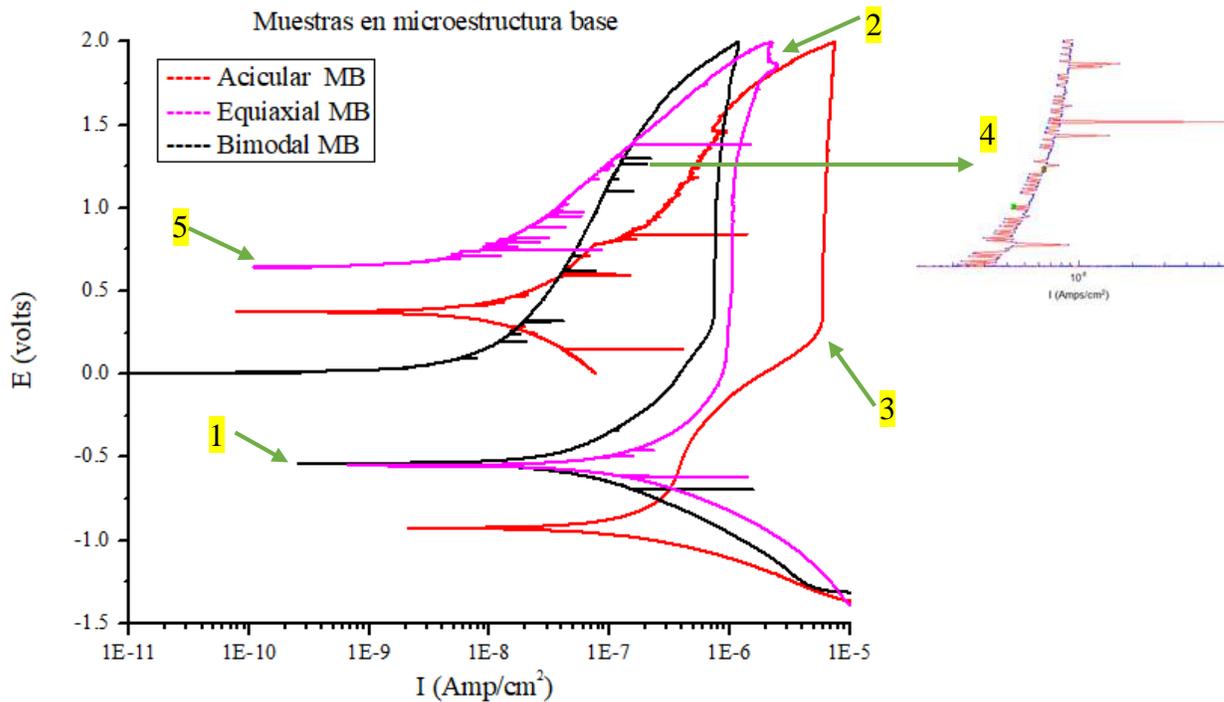
En la figura 2.8 se observa como el vanadio mantiene una zona de inmunidad aproximada a -1.2 volts a un pH de 7.4, esto quiere decir que hasta este rango, el vanadio se mantiene perfectamente preservado, mientras que el aluminio y titanio se encuentran en una zona de pasividad,



**Figura 4. 11** Diagramas de pourbaix a 25°C para Ti-Al-V.

esto quiere decir que cuentan con películas de hidróxidos las cuales inhiben la corrosión, posterior a esto a los -1.3 voltios el vanadio y el aluminio comienza a disolverse activamente, siendo los productos de corrosión solubles en el medio, mientras que para el titanio, la formación de óxidos se presenta hasta un potencial aproximado a los -0.5 voltios.

Partiendo de las microestructuras bimodal, equiaxial y acicular, se realizaron ensayos potenciodinámicas de doble ciclo con la intención de evaluar el comportamiento a la corrosión de cada microestructura, para el ensayo se utilizó como medio 60ml de solución de Hank con un pH a 7.4. El comportamiento a la corrosión de la aleación de Ti-6Al-4V grado ELI fue evaluado de un potencial inicial de -1.5 a 2 volts con un ciclo de retorno a 0 volts (Figura 4.12), esto para analizar las zonas donde la aleación mantiene la estabilidad de la capa pasiva, el potencial de protección y determinar a qué potenciales se generan picaduras en la aleación, si como su velocidad de corrosión.

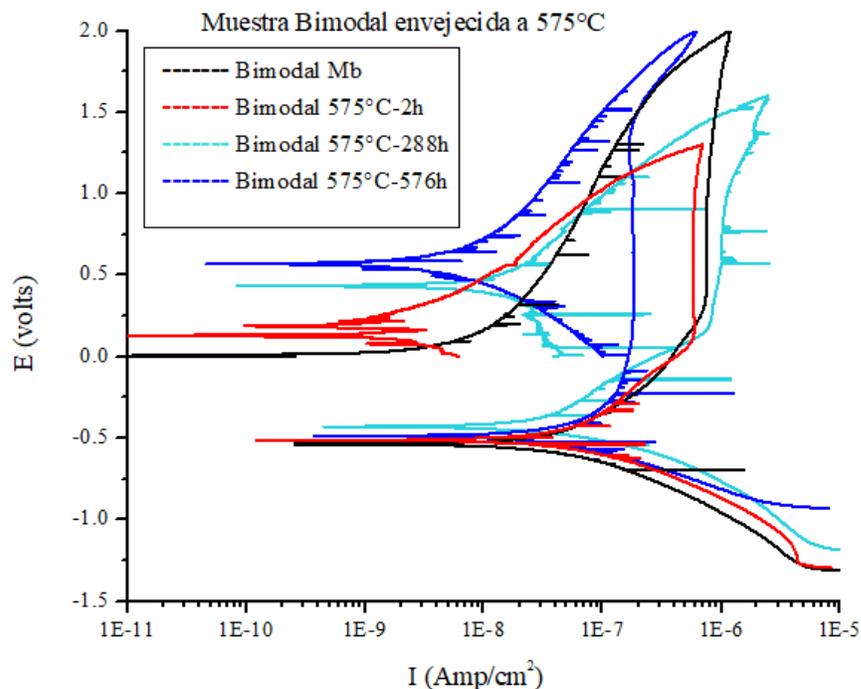


**Figura 4. 12** Curvas potenciodinámicas de doble ciclo de Ti-6Al-4V grado ELI con microestructura bimodal, acicular y equiaxial.

De las microestructuras de material base, mostradas en la Figura 4.12, la bimodal y equiaxial muestran una tendencia similar a la corrosión, mientras que la microestructura acicular, presenta una mayor tendencia a la corrosión la cual es indicada por  $E_0$  (zona 1), coincidiendo en esto con el estudio realizado por Karimzadeh y col. [27]. Este fenómeno ocurre ya que las láminas de la microestructura acicular generan pares galvánicos, provocando una mayor tendencia a la corrosión por picadura intergranular. La microestructura equiaxial presenta un potencial de picadura cercano a los 1.86 volts que se encuentra marcado como zona 2, fenómeno que no se presentan en la muestra bimodal y acicular de microestructura base, pero en contraste, también presenta tendencia a la pasivación a voltajes más nobles, esto considerando que la zona pasiva inicia donde la densidad de corriente no tiene incrementos considerables como se muestra en la zona 3, se observa claramente el potencial de pasivación el cual para la curva bimodal y equiaxial se encuentran con densidad de corriente del mismo orden de magnitud mientras que para la curva acicular la densidad de corrientes es mayor. La Figura 4.12 también muestra pequeñas perturbaciones en la muestras bimodal y

equiaxial, las cuales consisten en rompimientos y regeneración de la capa pasiva de  $\text{TiO}_2$  [40] (zona 4). El potencial de protección o potencial de repasivación se encuentra donde la curva de retorno presenta nula variación en el potencial como se muestra en la zona 5 de la Figura 4.12, teniendo valores más nobles la muestra bimodal, estos valores relativamente bajos sugieren dificultad de regeneración de la capa pasiva a picaduras [41].

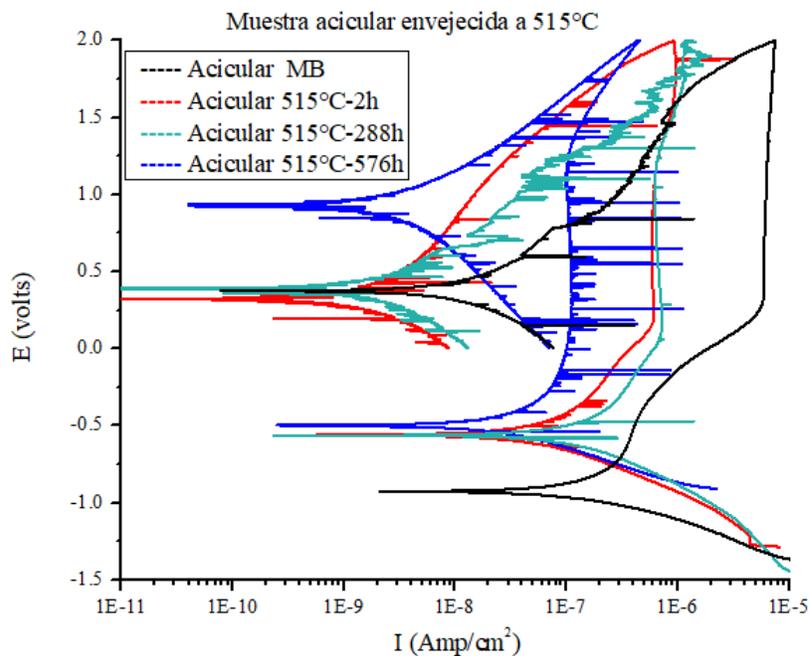
Para la microestructura bimodal, el comportamiento a la corrosión de las diferentes muestras es mostrado en la Figura 4.13, tanto la microestructura base como las envejecidas, muestran un comportamiento muy similar, ya que su densidad de corriente en la zona pasiva es muy similar y el inicio de esta zona se da a potenciales muy similares, siendo la muestra envejecida a 288 horas la que presenta una menor tendencia a la corrosión, mientras que la muestra envejecida a 576 horas presenta una tendencia a la pasivación a un potencial de aproximadamente de 0.01 volts, siendo esta ultima la que presenta una tendencia a la pasivación a potenciales más nobles y menor densidad de corriente, este fenómeno es recomendable, ya que la presencia de la capa pasiva cubre la superficie y disminuye la velocidad de disolución. También se observa en esta misma muestra, la generación de una zona transpasiva, lo que indica que es posible que a potenciales aproximados a



**Figura 4. 13** Curvas potenciodinámicas de las muestras de Ti-6Al-4V grado ELI con microestructura bimodal y envejecidas a  $575^\circ\text{C}$  a diferentes tiempos.

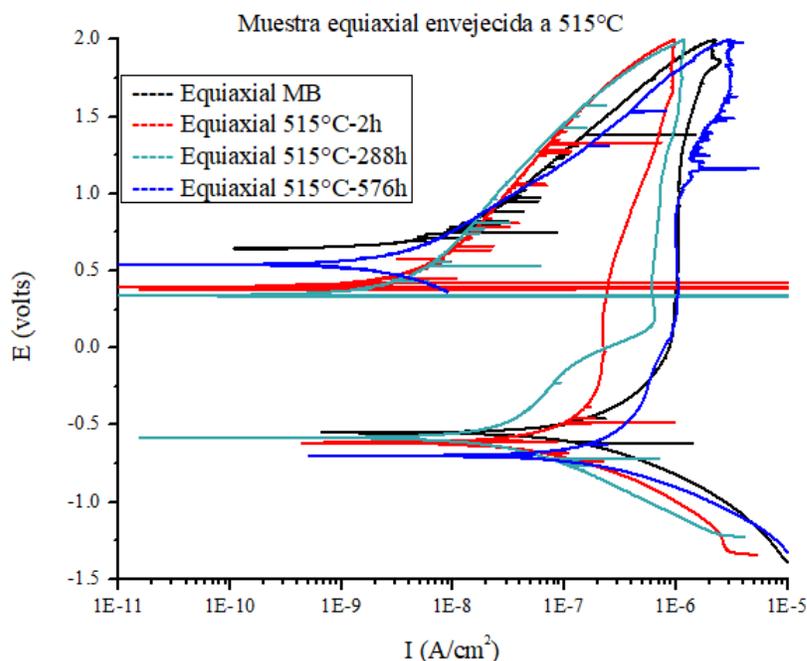
1.5 volts, la capa pasiva de esta muestra comience a disolverse y como consecuencia, esto podría generar el rompimiento de dicha película pasiva.

Las curvas potenciodinámicas de doble ciclo para la muestra acicular envejecida a 515°C presentan una importante variación para la microestructura base, la cual presenta un potencial de corrosión de -0.92 volts, las muestras envejecidas de la misma microestructura presentan potenciales de corrosión muy similares entre sí, siendo la muestra envejecida a 515°C durante 576 horas la que presenta menor tendencia a la corrosión teniendo variaciones de aproximadamente 0.13 volts entre sí. Es la curva obtenida de la muestra envejecida a 576 horas la que refleja el potencial de repasivación más noble siendo este de aproximadamente 1 volt, mientras que las demás muestras analizadas reflejan el potencial de repasivación entre 0.3 y 0.4 volts. La densidad de corriente en la zona pasiva de las muestras envejecidas se encuentra en la misma magnitud pero la muestra envejecida por 576 horas es la que muestra mejor comportamiento de las tres en este aspecto. Similar a la muestra bimodal con el mismo tiempo de envejecido, la muestra acicular envejecida durante 576 hora, presenta una zona transpasaiva cercana a 1.5 volts.



**Figura 4. 14** Curvas potenciodinámicas de las muestras de Ti-6Al-4V grado ELI con microestructura acicular y envejecidas a 515°C a diferentes tiempos.

Las curvas presentadas en la Figura 4.15, pertenecen a la muestra equiaxial de microestructura base y tratadas térmicamente a 515°C durante diferentes tiempos de envejecido (indicados en la figura). Para todas las condiciones de envejecido y microestructura base, se presenta un comportamiento con poca variación, siendo la microestructura base la de menor tendencia a la corrosión y la muestra envejecida por 576 horas la de mayor tendencia a la corrosión, esta última también muestra picaduras metaestables a 1.15 volts, mientras que la microestructura base presenta estas picaduras a 1.5 volts aproximadamente. Las muestras envejecidas durante 2 y 288 horas no presentan picaduras de este tipo entre los -1.5 y 2 volts a los que se realizó el ensayo. Todas las muestras presentan en la zona pasiva las mismas magnitudes de densidad de corriente y los potenciales de repasivación superiores a los 0.25 volts. Todas las muestras presentan pequeñas perturbaciones en la zona pasiva, como el caso de la microestructura bimodal.

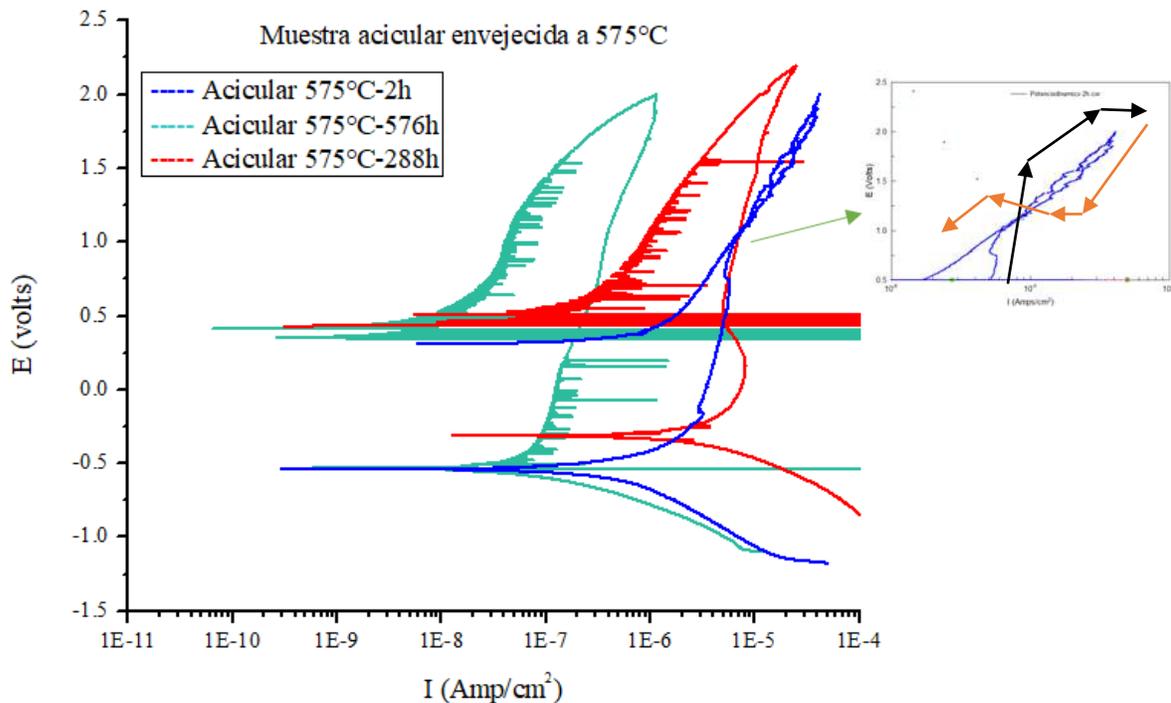


**Figura 4. 15** Curvas potenciodinámicas de las muestras de Ti-6Al-4V grado ELI con microestructura Equiaxial y envejecidas a 515°C a diferentes tiempos.

Para las probetas aciculares envejecidas a 575°C se presenta un comportamiento que no se había reflejado en ninguna de las muestras analizadas en este estudio, dicho comportamiento corresponde a la curva potenciodinámica obtenida de la probeta envejecida por 2 horas, donde se muestra un

bucle de histéresis, el cual es atribuido a alguna discontinuidad en la superficie de la muestra, como puede ser el caso de hendiduras o ralladuras provocada por un mal manejo de esta [26].

Dejando de lado el comportamiento irregular de la muestra acicular envejecida por 2 horas a 575°C, las curvas potenciodinámicas 2 y 576 horas presentan una tendencia a la corrosión muy cercana entre sí y mostrando las tres condiciones de envejecido potenciales de re-pasivamiento sin grandes variaciones. Las principales variaciones que se aprecian en este grafico son la densidad de corriente que presentan las curvas acicular envejecida a 288 horas y 2 horas en comparativa con la curva de la aleación envejecida a 576 horas la cual presenta menor densidad de corriente.



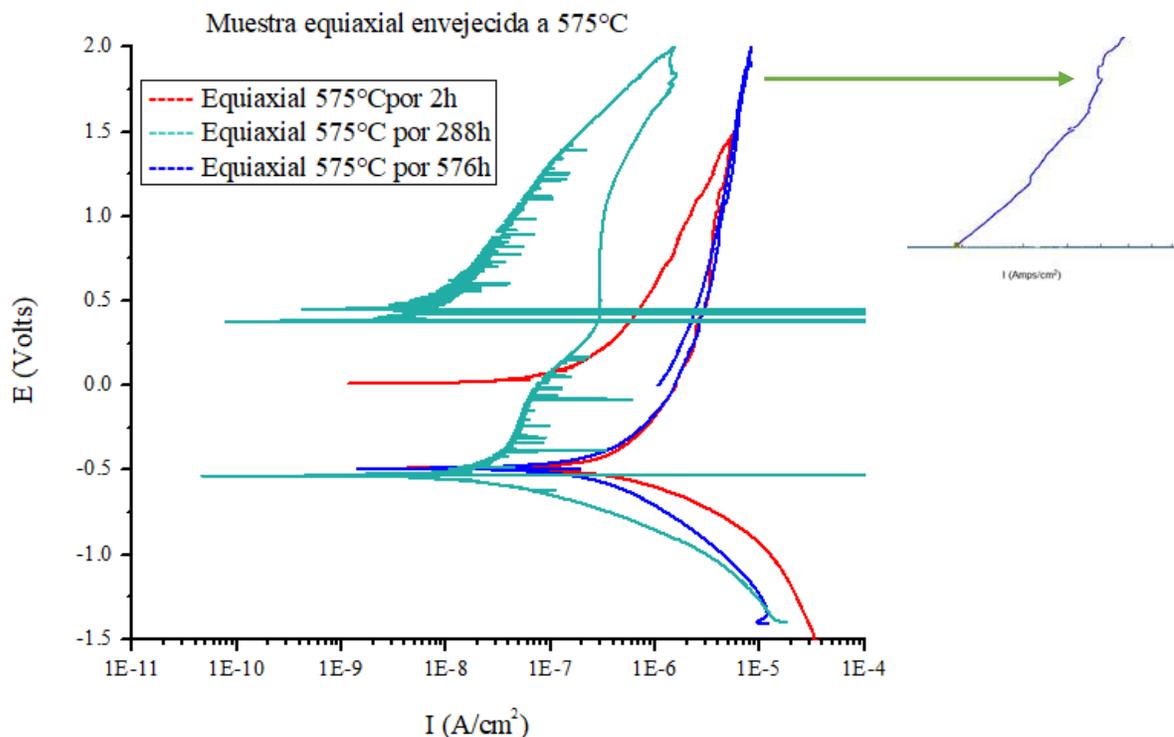
**Figura 4. 16** Curvas potenciodinámicas de las muestras de Ti-6Al-4V grado ELI con microestructura acicular y envejecidas a 575°C a diferentes tiempos.

Las curvas obtenidas de la muestra envejecida a 575° con microestructura equiaxial reflejan un potencial de corrosión próximo a los -0.5 volts, teniendo variaciones importantes en el potencial de repasivación, donde envejecida a 288 horas presenta un buen comportamiento, dicho potencial para esta muestra se presenta aproximadamente a los 0.4 volts, mientras que para la muestra envejecida se presenta en un potencial de 0 volts y como caso especial se encuentra la muestra

envejecida por 2 horas, ya que su potencial de repasivación no se muestra, esto al encontrarse por debajo de los 0 volts , recordando que se programó el equipo para un ciclo de retorno a 0 volts.

Las muestras a 2 horas y 576 horas presentan zonas pasivas muy parecidas, mientras que la densidad de corriente en la zona de pasivación de la muestra envejecida a 288 horas es de un factor menor a las otras muestras, en estas muestras es posible observar picaduras metaestables, siendo más marcadas en la muestra envejecida por 288 horas y está también presenta perturbaciones en la capa pasiva.

La mayoría de las muestras presentan su potencial de corrosión cerca de los -0.5 volts como lo reportan diferentes autores [27, 42] mientras que el comportamiento de la zona pasiva es muy variable, teniendo muestras que no presentan picaduras metaestables o perturbaciones de la capa pasiva, incluso una la muestra acicular envejecida a 575°C por 2 horas presenta un comportamiento muy peculiar en su bucle de histéresis. Los potenciales de protección son igual de variantes que la zona pasiva, siendo solo el caso de una muestra el cual no se pudo obtener al tener valores inferiores a los 0 volts.



**Figura 4. 17** Curvas potenciodinámicas de las muestras de Ti-6Al-4V grado ELI con microestructura Equiaxial y envejecidas a 515°C a diferentes tiempos.

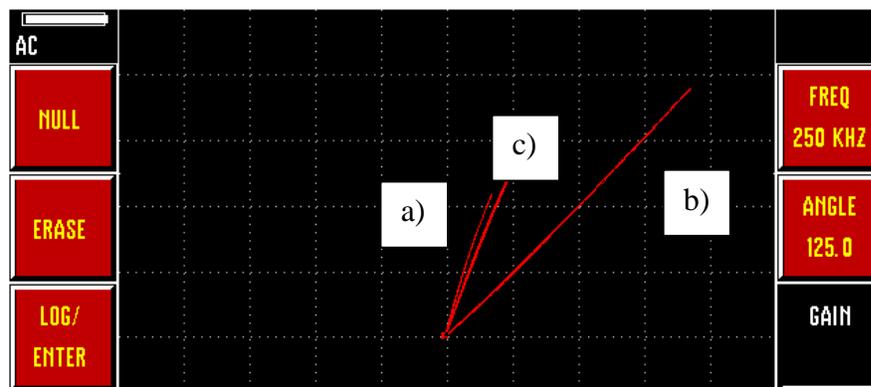
#### 4.4 Caracterización mediante corrientes de Eddy.

Un parámetro importante en la aplicación de ésta técnica es la profundidad de penetración ( $\delta$ ), ya que el campo secundario tiene poca penetración en el material inspeccionado por lo que es necesario conocer la profundidad máxima a la que se está inspeccionando el material y puede calcularse con:

$$\delta = \frac{1}{\sqrt{\pi f \mu \sigma}} \quad (7)$$

Donde  $\delta$  es la profundidad de penetración [m],  $\mu$  la permeabilidad magnética de la muestra [H/m],  $f$  la frecuencia de inspección [Hz] y  $\sigma$  la conductividad eléctrica [S/m]. Con esto podemos observar que la única variable a modificar en el ensayo es la frecuencia ya que la permeabilidad magnética y la conductividad eléctrica son características propias del material. Donde la frecuencia es inversamente proporcional a la penetración, por lo cual para una mayor penetración se deben considerar frecuencias menores.

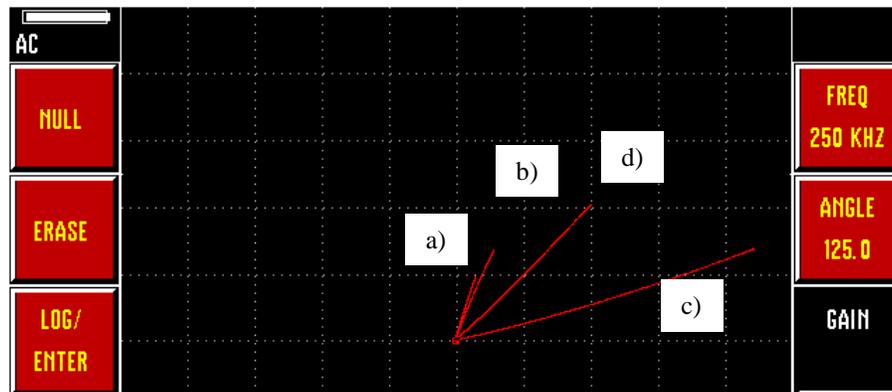
Para la aleación Ti-6Al-4V grado ELI se calculó la profundidad de penetración para tres frecuencias diferentes que son 250 kHz, 1 y 1.5 MHz, lo cual nos da una profundidad de penetración de 3.18, 1.59 y 1.3 mm respectivamente. La figura 4.18 muestra las curvas de conductividad eléctrica de la aleación Ti-6Al-4V grado ELI de las tres microestructuras base obtenida, donde se observa un cambio en la conductividad dependiendo de la microestructura



**Figura 4. 18** Curvas de conductividad eléctrica de Ti-6Al-4V grado ELI. a) Acicular MB, b) equiaxial MB y c) bimodal MB. A 250 kHz de frecuencia.

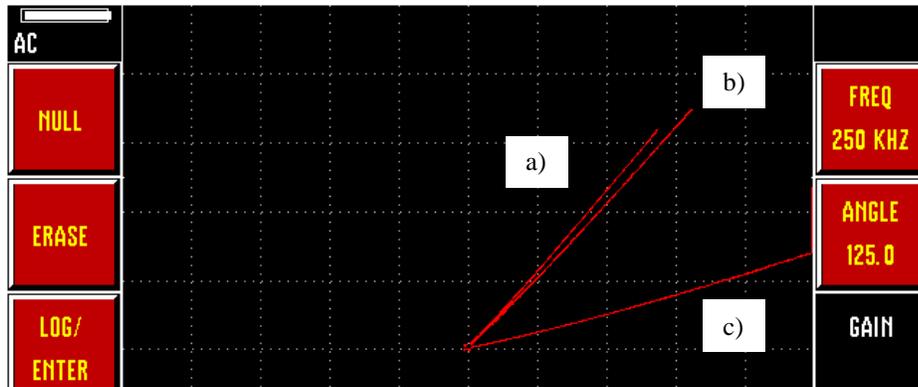
ensayada. Este cambio ocurre por varios factores entre los que se encuentran el tamaño de grano, el porcentaje de fases presentes, la morfología de los granos y su textura.

La presencia de precipitados coherentes con la matriz influye en las curvas de conductividad eléctrica, los cuales en ciertas ocasiones generan un incremento de la conductividad eléctrica, así como de la dureza [35, 36]. En la Figura 4.19 se observan cambios en la conductividad eléctrica, los cuales pueden ser atribuidos a la precipitación  $\alpha_2$  que genera el tratamiento de envejecido y al cambio en el porcentaje de fases presentes [36]. En el caso de las muestras bimodales, el tamaño de grano no presenta cambios importantes con el tratamiento de envejecido. Otro factor que influye en los cambios en las curvas de conductividad eléctrica es la corrosión, la cual dependiendo de los productos que genere, disminuye o incrementa la conductividad, el fenómeno corrosivo se puede presentar como picaduras en los casos que el material se pasiva, provocando pérdidas de material [1, 21, 40, 41], lo cual se reflejaría como una disminución de la conductividad eléctrica.



**Figura 4. 19** Curvas de conductividad eléctrica para las muestras bimodal envejecidas. a) 0h, b) 2h, c) 288h y d) 576h

Se realizó el comparativo entre material sometido a ensayos de corrosión, material en buen estado y una muestra de cobre (Figura 4.20). Se aprecia una disminución en la conductividad del Ti-6Al-4V grado ELI por efecto de la corrosión, mientras que la muestra de cobre (primera curva de derecha a izquierda) se toma como referencia como la máxima conductividad eléctrica.



**Figura 4. 20** Curvas de conductividad eléctrica de la microestructura bimodal envejecida durante 576h. a) Con corrosión, b) sin corrosión y c) cobre.

Las muestras sometidas a corrosión presentan menor conductividad eléctrica que las muestras de la misma microestructura sin corroer, esto ocurre por los productos formados en la superficie corroída [39], como se muestra en la Figura 4.11, diagrama de pourbaix a 25°C.

Las gráficas mostradas en la Figura 4.21 muestran el incremento de la conductividad eléctrica conforme se incrementa el tiempo de envejecido hasta 288 horas, teniendo una disminución a las 576 horas de envejecido a 515°C correspondientes a 4.21a) y 4.21c). Este comportamiento es atribuido al incremento de la fase  $\alpha$  y los precipitados  $\alpha_2$  [36].

Para las muestras c) aciculares, aparte del crecimiento de los precipitados  $\alpha_2$ , se tiene un refinamiento de grano, por consecuente este refinamiento de grano también presenta un incremento en los límites de grano provocando que los electrones se dispersen, generando variaciones en el voltaje [29], razón por la cual el envejecido a 576 horas muestra la disminución de la conductividad eléctrica, mientras que el envejecido hasta 288 horas refleja incremento de la conductividad.

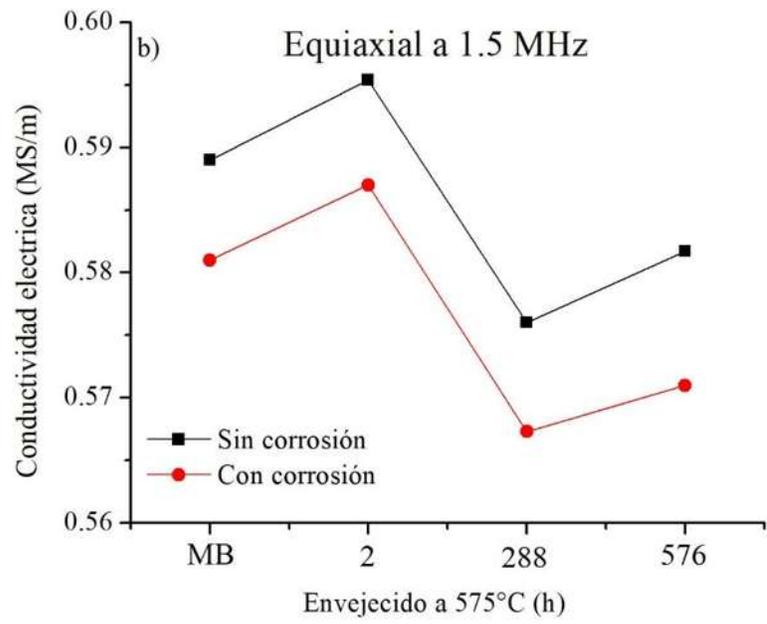
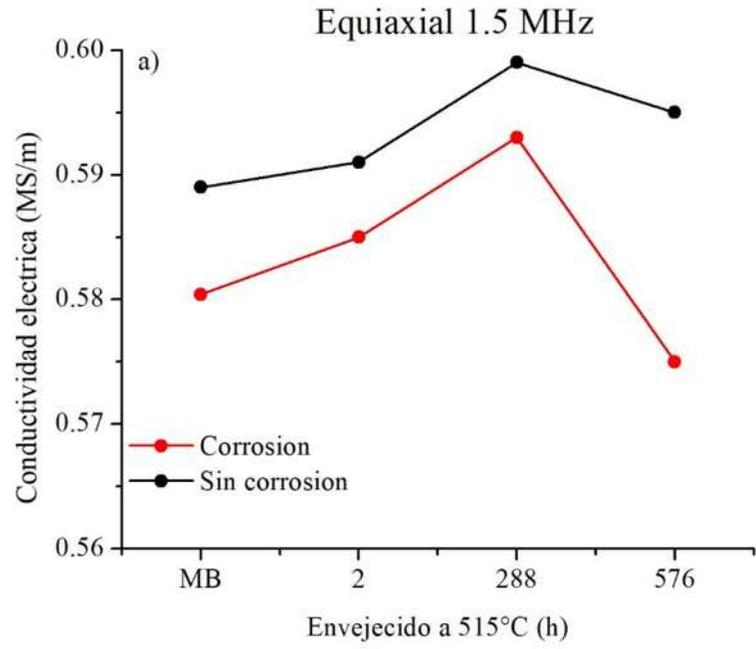
El caso de las muestras envejecidas a 575°C, para b) y d), el comportamiento hasta 288 horas de envejecido refleja el incremento del tamaño de precipitados  $\alpha_2$ , ya que al incrementar el tiempo de envejecido y la temperatura, por difusión las partículas más pequeñas pierden átomos que ganan los precipitados de mayor tamaño hasta las 288 donde comienza a disolver los precipitados  $\alpha_2$  ( $Ti_3Al$ ) para reaparecer a las 576 horas de envejecido, atribuyendo a este fenómeno la pérdida de conductividad que se refleja a 288 horas para posteriormente obtener un incremento de esta propiedad a las 576 horas de envejecido. Dicho crecimiento de los precipitados genera pérdida de

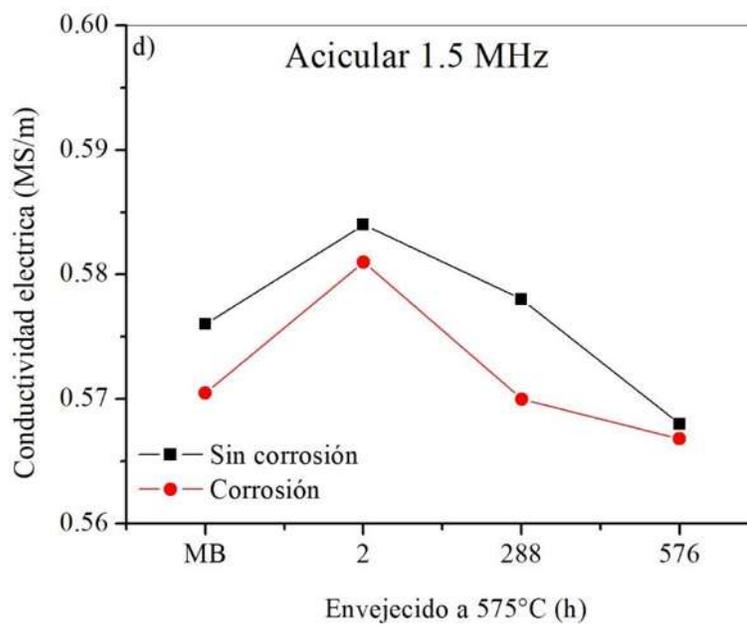
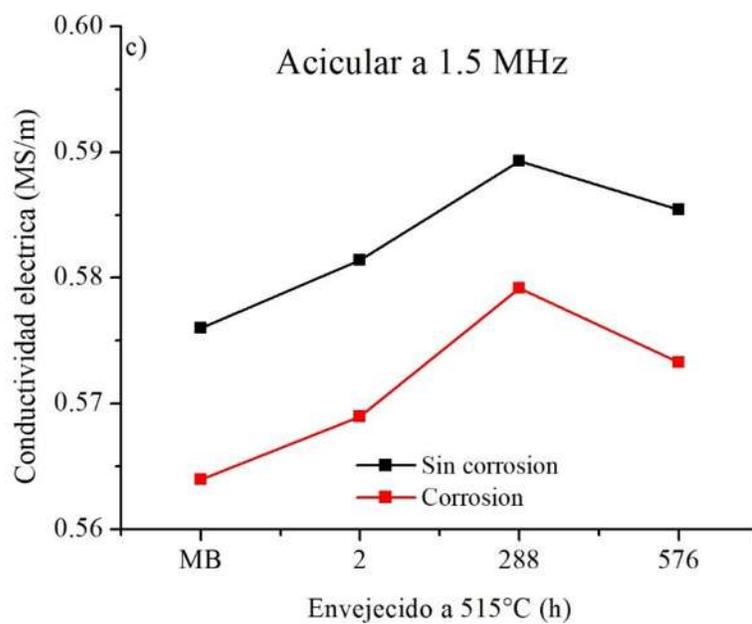
coherencia entre estos y la matriz, cuestión a la que se le atribuye la pérdida de conductividad eléctrica, mismo que en las muestras envejecidas a 515°C se refleja hasta las 576 horas, como se pudo comprobar en las Figuras 4.2 y 4.3. Para el caso de las probetas bimodales envejecidas a 575°C presenta un comportamiento muy similar a los casos de las probetas envejecidas a 515°C, donde presenta incremento en la conductividad eléctrica conforme se incrementa el tiempo de envejecido, hasta las 576 horas, posterior se refleja un pequeño decremento de esta propiedad.

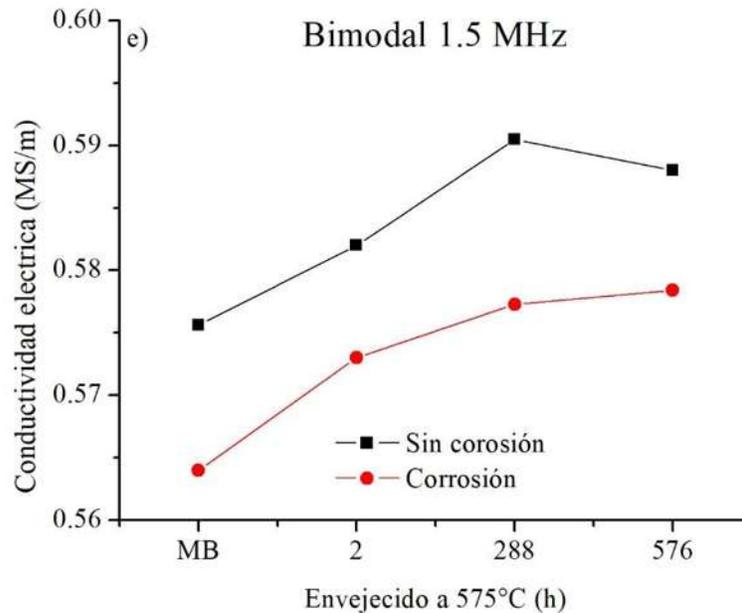
Todas las muestras corroídas siguen el patrón de comportamiento de sus homólogos sin corroer pero con menores conductividades eléctricas, mostrando algunas diferencias en el decremento de la conductividad donde en ciertas muestras y temperaturas es mayor que en otras, esto puede ser relacionado con el comportamiento que presentan a la corrosión, analizado en las curvas potenciodinámicas anteriores. Siendo el caso por ejemplo de la muestra acicular envejecida a 575°C por 576 horas, la cual presenta la menor densidad de corriente en la zona pasiva de la Figura 4.16 y donde muestra que su potencial de corrosión oscila los 0.5 volts. Recordado que los ensayos de corrosión no muestran generaciones de picaduras, es comprensible que las muestras analizadas mediante corrientes de Eddy no muestren cambios bruscos en su comportamiento, atribuyendo la pérdida de conductividad eléctrica a cambios en el espesor y formación de óxidos en la capa pasiva, así como pequeñas roturas de esta misma lo que provoca picaduras metaestables.

La muestra equiaxial es la que presenta mejores conductividades eléctricas, seguida de las muestras bimodales y aciculares, las cuales su comportamiento es muy parecido. Siendo la mayor conductividad eléctrica alcanzada mayor a 0.59 MS/m la cual pertenece a la muestra equiaxial envejecida a 288 horas a 515°C.

Los análisis de corrientes de Eddy fueron realizados a tres frecuencias diferentes, siendo la frecuencia de 1.5 MHz la que presenta mejores resultados comparativos entre las muestras sin corroer y las muestras corroídas, esto ya que con el incremento de la frecuencia se sacrifica la penetración del campo magnético pero se consigue una mejor detección, considerando que el fenómeno de corrosión en este estudio se dio principalmente en la superficie de la muestra, es que la frecuencia de 250 kHz, no presente variaciones significativas entre las muestras corroídas y solo envejecidas.







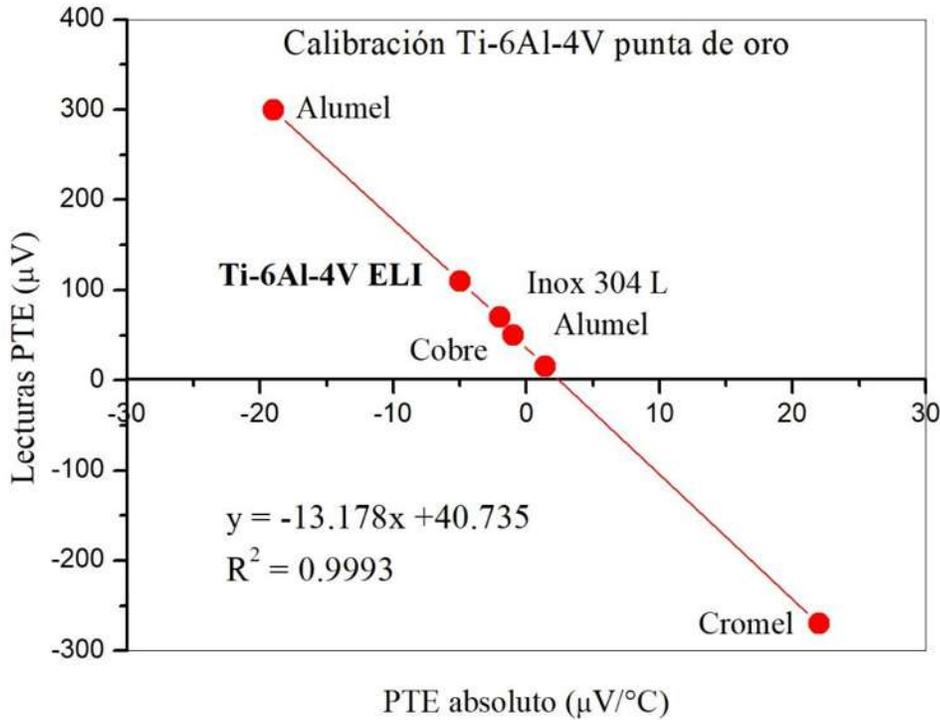
**Figura 4. 21** Conductividad eléctrica (MS/m) vs tiempo de envejecido (h) de la microestructura a) equiaxial 515°C, b) equiaxial 575°C, c) acicular 515°C, d) acicular 575°C y d) bimodal 575°C sometidas a ensayos de corrosión y sin corrosión. Obtenidos mediante corrientes de Eddy

#### 4.5 Caracterización mediante potencial termoeléctrico

Se ha demostrado que los efectos termoeléctricos son sensibles a pequeñas variaciones en la cinética de los electrones de conducción, dichas variaciones pueden estar causadas por cambios en la microestructura, composición química, tratamientos térmicos y por el endurecimiento, que afectan la difusión de electrones a través del volumen de la muestra [28, 31].

Los tratamientos térmicos de envejecido en la aleación Ti-6Al-4V grado ELI inducen cambios en el porcentaje de fases presentes y facilitan la precipitación de la fase  $\alpha_2$ , afectando el potencial termoeléctrico del material [11].

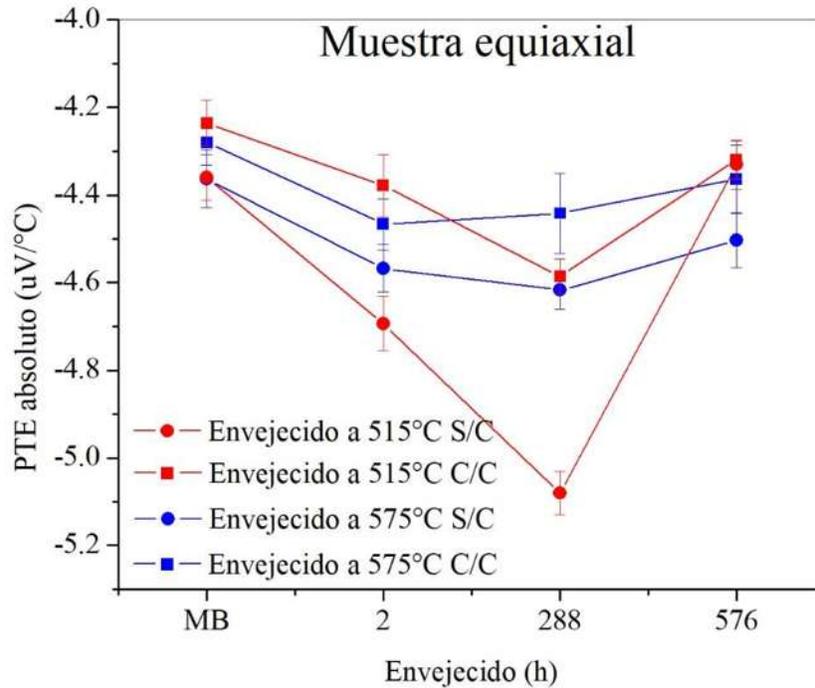
Se utilizó la ecuación de regresión lineal, correspondiente a la punta de oro donde se sustituyeron los valores obtenidos mediante el equipo de potencial termoeléctrico para así convertirlos en valores absolutos, dimensionalmente en  $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$  Figura 4.22



**Figura 4. 22** Grafico de calibración de Ti-6Al-4V con punta de oro.

La obtención del potencial termoeléctrico absoluto mediante la calibración del equipo por la ecuación de la recta, elimina el error del diferencial de temperatura  $\Delta T$  en las zonas de contacto de la muestra con el material de referencia, ya que no es necesaria la aplicación de las ecuaciones de PTE que involucran el diferencial de temperatura, tomando en cuenta solo los valores de voltaje producidos por el diferencial de voltaje  $\Delta V$  y mediante la ecuación de regresión lineal obtenemos el potencial termoeléctrico absoluto en  $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ .

Las muestras equiaxiales (Figura 4.23) envejecidas a  $515$  y  $575^\circ\text{C}$  muestran un comportamiento similar entre sí, tanto la muestra sometida a ensayos de corrosión potenciodinámicos como las muestras de partida que fueron tratadas mediante envejecimiento artificial sin corrosión, presentan valores más negativos del PTE absoluto, mostrando que para este caso los cambios microestructurales así como la precipitación de  $\alpha_2$  generadas a 576 horas de envejecido dificultan la migración de electrones en el volumen de la muestra, esta dificultad se magnifica en las muestras sometidas a ensayos de corrosión, con valores más positivos de PTE absoluto, dicho comportamiento ha sido reportado por diferentes autores en aleaciones sensibles a envejecimiento [11, 31, 43].

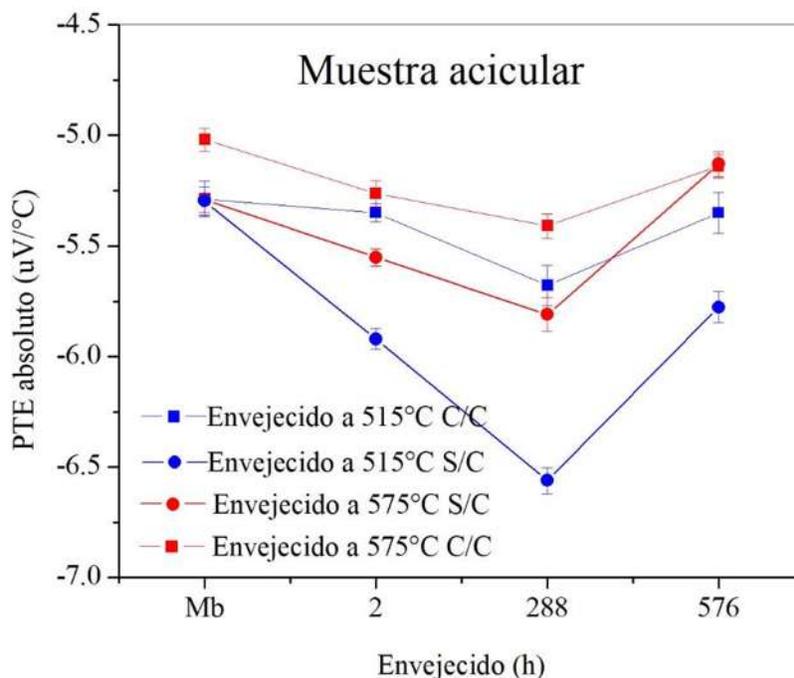


**Figura 4. 23** PTE absoluto ( $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ ) vs tiempo de envejecido (h) de la muestra equiaxial.

La separación entre los PTE absolutos se incrementa en las 288 horas de envejecido, esto puede ser atribuido al pico de envejecimiento, el cual es donde a cierta temperatura y tiempo, se encuentra una mayor densidad de precipitados, mientras que en la microestructura base y las muestras envejecidas a 576 horas es muy pequeña la separación he incluso considerado las barras de error, se podría afirmar que no presentan cambios apreciables entre las muestras con corrosión y sin corrosión.

El comportamiento de la muestra acicular (Figura 4.24) refleja la misma tendencia que en la muestra equiaxial, aunque en las muestras aciculares los valores se separan aún más conforme incrementa el tiempo de envejecido, y lo mismo ocurre entre las muestras con corrosión y sin corrosión, donde los valores negativos de las muestras sin corrosión presentan un valor máximo de  $-6.56 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$  para la muestra envejecida a  $515^\circ\text{C}$  por 288 horas, mientras que el valor, mientras que su par envejecido a  $575^\circ\text{C}$  con corrosión presenta valores de  $-5.8 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ . Esto indica que la transferencia de electrones de la zona caliente de la muestra ( $50^\circ\text{C}$ ) a la zona fría ( $27^\circ\text{C}$ ) en las muestras corroídas, presenta una mayor dificultad, como se mencionó anteriormente, esto puede ocurrir por diferentes factores, tales como el cambio de composición en alguna zona de la muestra

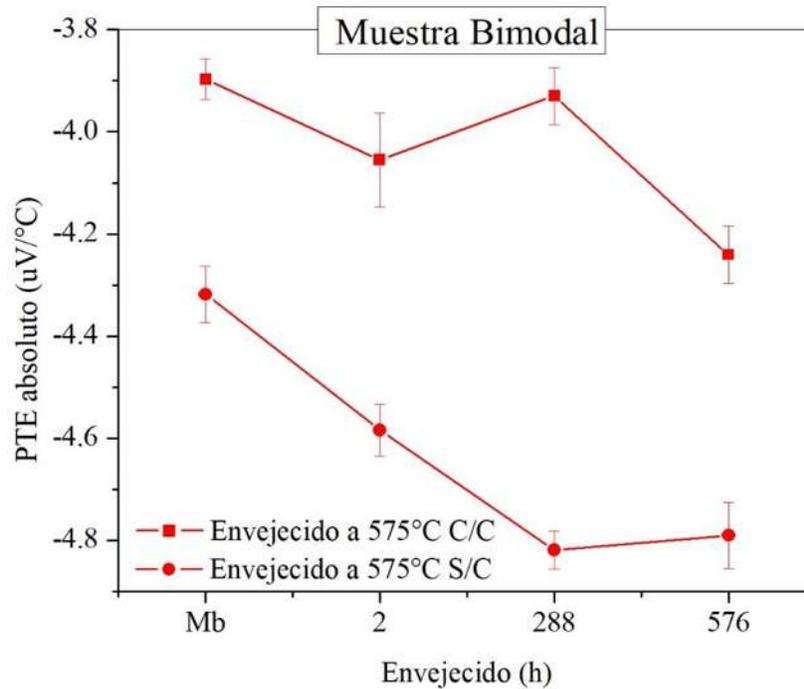
[9, 23, 25], efecto que se le atribuye a la aplicación de los ensayos de corrosión potenciodinámica, recordando del diagrama de pourbaix que a partir de los -1.3 voltios el vanadio y aluminio comienza a disolverse generando óxidos los cuales son solubles en el medio, mientras que para el titanio, esto ocurre desde los -0.5 voltios, mediante los cuales también se generaron micro rupturas en la capa pasiva de la aleación al solubilizarse los óxidos que protegen el material.



**Figura 4. 24** PTE absoluto ( $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ ) vs tiempo de envejecido (h) de la muestra acicular.

Las muestras bimodales analizadas en la Figura 4.25, presentan un comportamiento peculiar, en comparación con las demás muestras, ya que estas solo presentan un ligero cambio en los PTE absolutos de las muestras envejecidas a 288 y 576 horas, siendo esta ultima la de valores menos negativos de las dos, mientras que la muestra utilizada en ensayos de corrosión y envejecida a 288 horas, muestra los valores más positivos de este análisis. La separación entre la curva C/C y S/C se muestra considerable, lo cual indica que esta técnica es idónea para la detección de corrosión en muestras de Ti-6Al-4V grado ELI con microestructura bimodal.

Los rangos de PTE absoluto entre las muestras son muy pequeños, atribuyendo este comportamiento a la homogeneidad de los tamaños de grano de las muestras, y a los pocos cambios ocurridos en los tratamientos de envejecido.



**Figura 4. 25** PTE absoluto ( $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ ) vs tiempo de envejecido (h) de la muestra bimodal.

Es posible que la muestra C/C envejecida 288 horas presente micro picaduras, lo cual justificaría sus valores de PTE absoluto, ya que esta muestra presento picaduras metaestables en su zona pasiva (Figura 4.13).

La microestructura acicular, en general, es la que presenta valores más negativos de las tres microestructuras, coincidiendo en esto con el estudio realizado por Carreón y col. [11]. Donde las muestras envejecidas a  $515^\circ\text{C}$  son las que presentan los valores más negativos de la microestructura acicular.

Los valores menos negativos de las muestras se presentan a 576 horas de envejecido, fenómeno que se puede explicar por la pérdida de coherencia de los precipitados  $\alpha_2$ , que ocurre por la difusión de los átomos entre precipitados colindantes y generan el crecimiento de estos.

## CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

- El tratamiento de envejecido produce un enriquecimiento de vanadio en la fase  $\beta$ , el cual se refleja con mayor intensidad en la aleación con microestructura acicular.
- Las curvas de corrosión potenciodinámicas de doble ciclo para Ti-6Al-4V grado ELI presentan potenciales de corrosión aproximados a -0.5 voltios, la muestra acicular envejecida a 515°C por 576 horas presenta el potencial de repasivación más noble siendo aproximado a 1 voltio y las curvas de corrosión que presentan menor tendencia a la corrosión son aquellas con mayores tiempos de envejecido y entre 85 y 90% de contenido de fase  $\alpha$  mientras que la microestructura lamiar base, es la que presenta mayor tendencia a la corrosión.
- El enriquecimiento de vanadio adyacente al límite de grano en la fase  $\beta$  es un factor a considerar ya que este genera productos de corrosión tóxicos para el organismo.
- La técnica no destructiva de corrientes de Eddy con frecuencia de trabajo de 1.5 MHz presenta sensibilidad a los cambios microestructurales y a la generación de productos de corrosión, esto ya que a mayores frecuencias la sensibilidad se incrementa, haciendo posible la detección de defectos e imperfecciones de menores tamaños.
- Es posible detectar cambios microestructurales, precipitación y corrosión en la aleación Ti-6Al-4V grado ELI mediante la técnica no destructiva de potencial termoelectrónico, siempre y cuando se conozca el historial del material (tipo de microestructura que presenta), el mayor PTE absoluto lo presenta la muestra acicular envejecida a 288 horas a 515°C.
- Las pruebas de ensayos no destructivos de potencial termoelectrónico y corrientes de Eddy no presentaron una correlación entre sí.

## **Recomendaciones para trabajo futuro**

- 1.- Realizar ensayos potenciodinámicos de doble ciclo en solución salina balanceada de Hank a temperatura corporal.
- 2.- Medir la dureza en las zonas sometidas a corrosión y correlacionar los datos con los ensayos no destructivos utilizados en este proyecto de investigación.
- 3.- Analizar el efecto de la concentración de vanadio en la fase  $\beta$  respecto a la dureza.
- 4.- Realizar ensayos de impedancia y ruido electroquímico en solución salina balanceada de Hank a temperatura corporal variando los tiempos de envejecido hasta 576 horas.

- [1] Huerta E O. *Corrosión y degradación de materiales*. Segunda ed. Madrid. Series. 2012.
- [2] J B. *Does corrosion matter?* **The Journal of Bone and Joint Surgery. British volume** 70-B (4),517-520 10.1302/0301-620x.70b4.3403590, 1988.
- [3] Femenía J L, Mata A A, Escuder Á V, López F S, Borrás V A. *Desarrollo de aleaciones de titanio y tratamientos superficiales para incrementar la vida útil de los implantes* **Rev. Metal** 52 (4) 10.3989/revmetalm.084, 2016.
- [4] Wapner K L. *Implications of metallic corrosion in total knee arthroplasty* **Clin Orthop Relat Res** (271),12-20 1991.
- [5] Leyens C, Peters M. *Titanium and titanium Alloys. Fundamentals and Applications* Weinheim. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2003.
- [6] García Ballesta C, Pérez Lajarín L, Cózar Hidalgo A. *Nuevas tendencias en el tratamiento de la avulsión dental* **RCOE** 8 177-184 2003.
- [7] Carbajal G, Mendieta A. *Recubrimientos de materiales hidroxapatita-político sobre aceros aisi 316l para uso biomedico En: ¿Legitimidad o reconocimiento? Las investigadoras del SNI*.Ediciones La Biblioteca S A d C V. Ed primera 687-694. 2015.
- [8] Mur F J G, Bádenas C A, Planella J M M, Ruis D R, Salvadó P M A, Estany J A P. *Aleaciones de Ti En: Aleaciones ligeras*.Ed Primera ed. 41-74. 2001.
- [9] Shukla A K, Balasubramaniam R, Bhargava S. *Properties of passive film formed on CP titanium, Ti-6Al-4V and Ti-13.4Al-29Nb alloys in simulated human body conditions.* **Science direct** 13 631-637 10.1016/j.intermet.2004.10.001, 2005.
- [10] Urresta D R L, Pavón M A P, flores C. *Diseño y Construcción de un Instrumento (Prototipo) para la Medición de Parámetros Físicos, Basado en el Principio de Corrientes Inducidas, para el Laboratorio de Ensayos No Destructivos.* **Ing. Tesis**. Facultad de Ingeniería Mecánica, Escuela Politécnica Nacional, Quito 2011.

- [11] Carreon H, Martin D S, Caballero F G, Panin V E. *The effect of thermal aging on the strength and thermoelectric power of the ti-6l-4v alloy* **Physical Mesomechanics** 20 11-19 10.1134/S1029959917040105, 2017.
- [12] Tjering G L. *Influence of processing on microstructure and mechanical properties of ( $\alpha+\beta$ ) titanium alloys* **Materials Science and Engineering A** 243 32-45 1998.
- [13] Mejía I. *Apuntes de tratamientos térmicos. Documentos de trabajo*. Departamento de metalurgia mecánica, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, 2016.
- [14] Mur F G, Padilla J M. *Metalografía del titanio En: Metalografía*. Ed primera 105-110. 2005.
- [15] Avner S H. *Corrosion de los metales En: Introduccion a la metalurgia fisica*. Ed Segunda Ed. 578-598. 1998.
- [16] Ávila J, Genescá J. *Más alla de la herrumbre*. Tercera ed. Mexico. Fondo de cultura económica 1986.
- [17] Long M, Rack H J. *Titanium alloys in total joint replacement—a materials science perspective* **Biomaterials** 19 (18),1621-1639 10.1016/S0142-9612(97)00146-4, 1998.
- [18] Niinomi M. *Mechanical properties of biomedical titanium alloys* **Materials Science and Engineering: A** 243 (1),231-236 10.1016/S0921-5093(97)00806-X, 1998.
- [19] Okazaki Y, Gotoh E. *Comparison of metal release from various metallic biomaterials in vitro*. 2005.
- [20] Jixing L, Sertan O, Khurram M, Kun W, Xian T, Yuncang L, Guangyu L, Cuie W. *Effects of solution treatment and aging on the microstructure, mechanical properties, and corrosion resistance of a b type Ti-Ta-Hf-Zr alloy* **The Royal Society of Chemistry** 10.1039/c6ra28464g, 2017.
- [21] Codaro E N, Nakazato R Z, Horovistiz A L, Ribeiro L M F, Ribeiro R B, Hein L R O. *An image analysis study of pit formation on Ti-6Al-4V* **Materials Science and Engineering: A** 341 (1),202-210 10.1016/S0921-5093(02)00218-6, 2003.

- [22] Dadfar M, Fathi M, Karimzadeh F, Saatchi A. *Effect of TIG welding on corrosion behavior of 316L stainless steel*. 2007.
- [23] Han Z, Zhao H, Chen X F, Lin H C. *Corrosion behavior of Ti-6Al-4V alloy welded by scanning electron beam*. 2000.
- [24] Metikos-Hukovic M, Kwokal A, Piljac J. *The influence of niobium and vanadium on passivity of titanium-based implants in physiological solution* **Biomaterials** 24 (21),65-75 2003.
- [25] Khan M A, Williams\* R L, Williams D F. *The corrosion behaviour of Ti-6Al-4V, Ti-6Al-7Nb and Ti-13Nb-13Zr in protein solutions* **Biomaterials** 20 631-637 1999.
- [26] Román L C C. *Corrosion resistance and microstructure of hot formes Ti-6Al-4V grade ELI alloy and their relationship*. . **Ph.D. Tesis**. Facultad de Minas, Universidad autonoma de colombia Colombia 2009.
- [27] Karimzadeh F, Heidarbeigy M, Saatchi A. *Effect of heat treatment on corrosion behavior of Ti-6Al-4V alloy weldments* **Journal of materials processing technology** 206 (1-3),388-394 2008.
- [28] 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*. **Ph.D.** Departamento de ingeniería nuclear, Universidad Politécnica de Madrid, Madrid 2001.
- [29] Hernández. V C. *Estudio del envejecimiento de una aleación Ti-6Al-4V por medio de técnicas no destructivas*. **Ing. Tesis**. Facultad de ingeniería mecánica, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Michoacan 2015.
- [30] M. Perez, V. Massardier, Kleber X. *Thermoelectric power applied to metallurgy: principle and recent applications* **Université de Lyon** 2008.
- [31] Santoveña B. *Caracterización por medio de técnicas no destructivas de nanoparticulas precipitadas en una aleación Ti-6Al-4V tratada térmicamente por envejecimiento*. **Tesis de maestría**. Instituto de Investigaciones en Metalurgia y Materiales Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Morelia, Michoacán 2013.

- [32] Janousek L, Capova K, Yusa N, Miya K. *Multiprobe inspection for enhancing sizing ability in eddy current nondestructive testing* **IEEE Trans . Magn.** 44 1618-1621, 2008.
- [33] Mercier D, Lesage J, Decoopman X, Chicot D. *Eddy currents and hardness testing for evaluation of steel decarburizing* **NDT E Int** 39 652-660, 2006.
- [34] León E G d. *Ensayos no destructivos. Corrientes inducidas nivel II.* Madrid. 2009.
- [35] Guo B, Zhang Z, Li R. *Ultrasonic and eddy current non-destructive evaluation for property assessment of 6063 aluminum alloy* **NDT & E International** 93 34-39 10.1016/j.ndteint.2017.09.013, 2018.
- [36] García. H I. *Estudio del envejecimiento en una aleación de titanio por medio de corrientes de foucault.* **Tesis Ingeniería.** Facultad de ingeniería mecánica, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Morelia 2013.
- [37] Alvarez M R B, Ruiz A, Morelos V H L. *Effect of Gradual Precipitation of  $\alpha_2$  Particles on Mechanical Properties of Ti-6Al-4V Alloy* **MRS Advance** 3629-3634 10.1557/adv.2018.663, 2018.
- [38] Jovanovic M, Tadic S, Zec S, Miskovic S, Bobic I. *The effect of annealing temperatures and cooling rates on microstructure and mechanical properties of investment cast Ti-6Al-4V alloy* **Materials and Desing** 27 192-199 10.1016/j.matdes.2004.10.017, 2006.
- [39] Tanaka Y, Nakai M, Akahori T, Niinomi M, Tsutsumi Y, Doi H, Hanawa T. *Characterization of air-formed surface oxide film on Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr alloy surface using XPS and AES* **Corrosion Science** 50 (8),2111-2116 10.1016/j.corsci.2008.06.002, 2008.
- [40] Arrieta-González C, Porcayo-Calderón J, Salinas-Bravo V, Chacón-Nava J, González-Rodríguez J. *Resistencia a la corrosión por picaduras de recubrimientos base NiCr en ambientes ricos en cloruros* **Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales** 93-103 2009.
- [41] Ossa C P, Falleiros N A, Tschiptschin A P. *Estudio de la Resistencia a la corrosion de aceros inoxidables austeníticos usados en implantes quirúrgicos* **Scientia et technica** 3 (23), 2003.

[42] Wu B, Pan Z, Li S, Cuiuri D, Ding D, Li H. *The anisotropic corrosion behaviour of wire arc additive manufactured Ti-6Al-4V alloy in 3.5% NaCl solution* **Corrosion Science** 137 176-183 10.1016/j.corsci.2018.03.047, 2018.

[43] Herrmann B, Gelbstein Y, Kimmel G, Landau A. *KINETIC STUDY OF AGING IN A URANIUM-TITANIUM EUTECTOID ALLOY USING THERMOELECTRIC POWER MEASUREMENT* **Review of Quantitative Nondestructive Evaluation** 27 1093-1100 2008.