



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE  
SAN NICOLÁS DE HIDALGO



INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN METALURGIA Y MATERIALES

PROGRAMA DE MAESTRÍA EN  
METALURGIA Y CIENCIAS DE LOS MATERIALES

CINÉTICA DE OXIDACIÓN DE LA ALEACIÓN Ti6Al4V DEPOSITADA POR  
MANUFACTURA ADITIVA DE ARCO ELÉCTRICO USANDO UNA ATMÓSFERA DE  
ARGÓN CON PRESIÓN PARCIAL DE OXÍGENO DE  $1 \times 10^{-5}$  ATMÓSFERAS.

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO EN METALURGIA Y  
CIENCIAS DE LOS MATERIALES PRESENTA:

ING. JONATHAN EZEQUIEL ORDAZ CERVANTES

Asesor:

DR. RICARDO MORALES ESTRELLA

Morelia Michoacán México, diciembre, 2022

**CINÉTICA DE OXIDACIÓN DE LA ALEACIÓN Ti6Al4V DEPOSITADA POR  
MANUFACTURA ADITIVA DE ARCO ELÉCTRICO USANDO UNA ATMÓSFERA DE  
ARGÓN CON PRESIÓN PARCIAL DE OXÍGENO DE  $1 \times 10^{-5}$  ATMÓSFERAS.**

## **AGRADECIMIENTOS Y DEDICATORIA**

Los agradecimientos son para el CONACYT (Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología) por apoyar el proyecto de investigación del estudiante de maestría Jonathan y del estudiante de doctorado Emmanuel. De igual manera, al Dr. Ricardo Estrella M. por guiar el proyecto de investigación y fomentar la formación profesional como investigador.

Este trabajo esta dedicado a mis padres, Susana Cervantes y Ezequiel Ordaz que me han brindado su apoyo incondicional desde el primer día de mi vida hasta la actualidad. No sería posible llegar a este momento sin ellos. A mis hermanos, Susana Sarahí y Aaron Emiliano, a los cuales les invito a que sigan con sus estudios y formación académica hasta lo más lejos que propongan.

## INDICE GENERAL

CAPÍTULO 1 Introducción	1
1.1. Justificación	2
1.2. Objetivos	3
1.3. Hipótesis	4
1.3.1. Argumentación	4
1.3.2. Proposición	4
1.4. Metas científicas/técnicas	4
CAPÍTULO 2 Revisión bibliográfica	5
2.1. Manufactura	5
2.1.1. Definición	5
2.1.2. Procesos de manufactura	5
2.2. Manufactura aditiva.	7
2.2.1. Procesos de manufactura aditiva	7
2.2.2. Depósito por energía dirigida	8
2.2.2.1. Técnica WAAM	9
2.3. El Titanio como material y sus aleaciones	10
2.3.1. Propiedades del titanio	10
2.3.2. Aleaciones de Titanio	11
2.3.2.1. Características de elementos aleantes	12
2.3.3. Aleación Ti6Al4V	13
2.3.3.1. Microestructura de la aleación Ti6Al4V	13
2.4. Fenómeno de oxidación.	16
2.4.1. Termodinámica en la oxidación	17
2.4.2. Diagrama de Ellingham	18
2.4.3. Cinética de oxidación	21
2.4.4. Modelación de la cinética de oxidación	22
2.4.4.1. Ley logarítmica de la cinética de oxidación	22
2.4.4.2. Ley parabólica de la cinética de oxidación	22
2.4.5. Análisis termogravimétrico	23

2.4.5.1. Equipo de termogravimetría	24
2.5. Revisión del estado del arte	26
2.5.1. Cinética de oxidación	26
2.5.2. Energía de activación	27
2.5.3. Caracterización	29
CAPÍTULO 3 Desarrollo experimental	31
3.1. Diagrama experimental	31
3.2. Diseño experimental	32
3.3. Procedimiento	34
3.3.1. Preparación de materiales	34
3.3.2. Oxidación de las muestras	34
3.3.3. Caracterización	35
CAPÍTULO 4 Resultados y discusión	36
4.1. Análisis termogravimétricos	36
4.2. Cinética de Oxidación	41
4.3. Sensibilidad a la temperatura (ajuste tipo Arrhenius)	45
4.4. Modelo propuesto	50
4.4.1. Modelo para depósitos por WAAM	50
4.4.2. Modelo para placa convencional	54
4.5. Caracterización	57
4.5.1. Microscopia óptica	57
4.5.2. Microscopia Electrónica de Barrido	60
CAPÍTULO 5 Conclusiones	64
CAPÍTULO 6 Referencias bibliográficas	66

## INDICE DE TABLAS

<b>Tabla 2-1</b> Composición química del Ti6Al4V.	13
<b>Tabla 2-2</b> Técnicas empleadas en el análisis térmico.	24
<b>Tabla 3-1</b> Diseño de experimentos.	33
<b>Tabla 3-2</b> Cronograma de actividades propuesto.	65
<b>Tabla 4-1</b> Incremento máximo de masa para la aleación Ti6Al4V por WAAM.	36
<b>Tabla 4-2</b> Incremento máximo de masa para la aleación Ti6Al4V de placa.	36
<b>Tabla 4-3</b> Parámetros utilizados por diversos autores para la oxidación de la aleación Ti6Al4V.	39
<b>Tabla 4-4</b> Incremento del peso en porcentaje para rangos por arriba y por debajo de la temperatura de transformación de fase y para las muestras de Ti6Al4V.	40
<b>Tabla 4-5</b> $\Delta m$ en porcentaje entre los depósitos y las muestras de placa de la aleación Ti6Al4V.	44
<b>Tabla 4-6</b> Datos calculados para determinar la energía de activación para la aleación Ti6Al4V por WAAM a partir del análisis por termogravimetría para 60 y 180 minutos.	47
<b>Tabla 4-7</b> Contraste entre las energías de activación calculadas y reportadas por otros autores.	48
<b>Tabla 4-8</b> Conjunto de datos para determinar la energía de activación para la aleación Ti6Al4V por placa durante 60 y 180 minutos.	48
<b>Tabla 4-9</b> Datos para la regresión lineal en el rango de 750-950°C (WAAM).	52
<b>Tabla 4-10</b> Datos para la regresión lineal en el rango de 550-750°C (WAAM).	53
<b>Tabla 4-11</b> Datos para la regresión lineal en el rango de 550-750°C (placa).	55
<b>Tabla 4-12</b> Datos para la regresión lineal en el rango de 550-750°C (placa).	55
<b>Tabla 4-13</b> Micrografías de la aleación Ti6Al4V a 20x por microscopía óptica de las muestras por manufactura aditiva y de placa en intervalos de 550,750 y 950°C durante un periodo de oxidación térmica de 60 minutos.	58
<b>Tabla 4-14</b> Micrografías de la aleación Ti6Al4V a 20x por microscopía óptica de las muestras por manufactura aditiva y de placa en intervalos de 550,750 y 950°C durante un periodo de oxidación térmica de 180 minutos.	59

## INDICE DE FIGURAS

<b>Figura 2.1</b> Clasificación de los procesos de manufactura [10].	6
<b>Figura 2.2</b> Clasificación por la norma ISO/ASTM 52900. Resaltando los procesos aplicados a la metalurgia.	8
<b>Figura 2.3</b> Diagrama de fases de titanio y aluminio [16]	11
<b>Figura 2.4</b> Diagramas de equilibrio correspondientes a los elementos aleantes del titanio: a) Elemento $\alpha$ -estabilizante, b) Elemento $\beta$ -estabilizante, c) Elemento $\beta$ -eutectoide	12
<b>Figura 2.5</b> Estructura equiaxial de grano grueso Ti6Al4V [18].	14
<b>Figura 2.6</b> Estructura laminar o Widmanstätten Ti6Al4V [18].	15
<b>Figura 2.7</b> Estructura martensítica del Ti6Al4V [17].	15
<b>Figura 2.8</b> Estructura bimodal del Ti6Al4V [17].	16
<b>Figura 2.9</b> Esquematación del grado de inclinación en el diagrama de Ellingham para los casos: (1) $\Delta S^\circ < 0$ , (2) $\Delta S^\circ \approx 0$ , (3) $\Delta S^\circ > 0$ .	18
<b>Figura 2.10</b> Diagrama de Ellingham para óxidos metálicos. Indicando con líneas de color rojo la espontaneidad entre los óxidos de aluminio, titanio y vanadio.	20
<b>Figura 2.11</b> Curvas características de la cinética de oxidación en función del tiempo respecto al espesor de la masa [20].	21
<b>Figura 2.12</b> a) Variación de peso (W/A) respecto al tiempo de oxidación (t), b) Ajuste tipo Arrhenius de la constante de velocidad (K) calculada utilizando los valores de ganancia en peso de la figura a [30].	26
<b>Figura 2.13</b> Curvas de la cinética de oxidación para la aleación Ti6Al4V en el rango de 850-1050°C [31].	27
<b>Figura 2.14</b> Ajuste lineal tipo Arrhenius para el titanio grado 2 oxidado por 72 h en el rango de temperatura de 600 - 800°C [32].	28
<b>Figura 2.15</b> Energía de activación determinada de graficar $\ln K_p$ vs $1/T$ [31].	28
<b>Figura 2.16</b> Variación de la profundidad y espesor de la escala de óxido con respecto a la altura de la muestra (capas depositadas). Izquierda: profundidad de la región “alpha case”. Derecha: caracterización por MEB de la superficie oxidada en la primera y última capa depositada. Las flechas indican la región multicapa analizada [7].	29
<b>Figura 2.17</b> Visualización: a) 3D, b) 2D de las primeras etapas de oxidación. OL (Oxygen Layer); ODZ (Oxygen Difusion Zone); BM (Base Metal) [33].	30

- Figura 3.1** Grafico representativo de un análisis no isotérmico para aproximar la temperatura a la que inicia la oxidación en las muestras de Ti6Al4V. 32
- Figura 3.2** Ciclo térmico propuesto para el estudio de la oxidación en probetas de Ti6Al4V, considerando un tiempo “x” experimental en función del cambio de temperatura. 35
- Figura 4.1** Relación ganancia en peso por unidad de área por el tiempo de oxidación a 550°C para las muestras por manufactura aditiva de arco eléctrico y por placa de Ti6Al4V. 37
- Figura 4.2** Relación ganancia en peso por unidad de área por el tiempo de oxidación a 750°C para las muestras por manufactura aditiva de arco eléctrico y por placa de Ti6Al4V. 38
- Figura 4.3** Relación ganancia en peso por unidad de área por el tiempo de oxidación a 750°C para las muestras por manufactura aditiva de arco eléctrico y por placa de Ti6Al4V. 38
- Figura 4.4** Relación ganancia en peso por unidad de área con respecto a la temperatura para el rango de 550- a 950, a) muestras de Ti6Al4V obtenidas por manufactura de arco eléctrico y b) muestras de Ti6Al4V por placa. 40
- Figura 4.5** Curvas representativas de la cinética de oxidación en condiciones isotérmicas durante 60 minutos de a) depósitos de Ti6Al4V, b) placa de Ti6Al4V. 41
- Figura 4.6** Curvas representativas de la cinética de oxidación en condiciones isotérmicas durante 180 minutos de a) depósitos de Ti6Al4V, b) placa de Ti6Al4V. 42
- Figura 4.7** Ajuste al modelo parabólico para la aleación Ti6Al4V de las muestras por depósitos de WAAM 44
- Figura 4.8** Ajuste al modelo parabólico para la aleación Ti6Al4V de las muestras por placa convencional. 44
- Figura 4.9** Ajuste de Arrhenius para los depósitos de WAAM y las muestras por placa convencional de Ti6Al4V en tiempos de exposición de: a) 60 min, b) 180 min. 46
- Figura 4.10** Gráfica Arrhenius de la aleación Ti6Al4V para los muros delgados de aditiva por: a) 60 minutos, b) 180 minutos, durante la oxidación isotérmica a  $pO_2 = 1 \times 10^{-5}$  atm. 47



<b>Figura 4.11</b> Gráfica Arrhenius de la aleación Ti6Al4V de una placa en: a) 60 minutos, b) 180 minutos, durante la oxidación isotérmica a $pO_2 = 1 \times 10^{-5}$ atm.	49
<b>Figura 4.12</b> Gráfica de comparación entre los valores teóricos y experimentales (WAAM	51
<b>Figura 4.13</b> Gráfica de los datos de regresión lineal teóricos y experimentales en el rango de 750-950°C (WAAM).	52
<b>Figura 4.14</b> Gráfica de los datos de regresión lineal teóricos y experimentales en el rango de 550-750°C (WAAM).	53
<b>Figura 4.15</b> Gráfica de los datos de regresión lineal teóricos y experimentales en el rango de 550-950°C (WAAM).	54
<b>Figura 4.16</b> Gráfica de los datos de regresión lineal teóricos y experimentales en el rango de 550-950°C (placa).	56
<b>Figura 4.17</b> Gráfica de los datos de regresión lineal teóricos y experimentales en el rango de 550-750°C (placa).	56
<b>Figura 4.18</b> Micrografías a 50x mostrando la formación de la región alpha case en condiciones de 950°C durante 3hrs para a) depósitos de Ti6Al4V por WAAM y b) Placa de Ti6Al4V	60
<b>Figura 4.19</b> Micrografías a 500x por MEB para después de la oxidación térmica de la aleación Ti6Al4V de estructura Widmanstätten para; a) 550°C-1h, b)750°C-1h, c)950°C-1h, d)550°C-3h, e)750°C-3h y f)950°C-3h	61
<b>Figura 4.20</b> Imágenes por MEB a 2000x de los depósitos de Ti6Al4V para 60 minutos de oxidación térmica para: a) 550°C, b) 750°C y c) 950°C	62
<b>Figura 4.21</b> Imágenes por MEB de los depósitos de Ti6Al4V para 60 minutos de oxidación térmica para: a) 550°C, 2000x; b) 750°C, 2500x; c) 950°C, 500x	63

## RESUMEN

La aleación Ti6Al4V es actualmente la aleación metálica más común del tipo de fase  $\alpha+\beta$ , su aplicación está aumentando ya que tiene excelentes propiedades a temperaturas elevadas. Los principales usuarios de la aleación Ti6Al4V son industrias como la aeroespacial, naval y biomédica; por ello, las aleaciones Ti6Al4V son uno de los materiales más estudiados en todo el mundo. Una de las grandes ventajas que ofrece la aleación Ti6Al4V es la posibilidad de fabricar componentes *in situ* mediante tecnologías aditivas. Estudios similares, en fabricación aditiva, han constatado la formación de óxido de titanio en la superficie del material, seguido de una región enriquecida en oxígeno denominada " *$\alpha$ -case*". Mediante análisis termogravimétrico de alta precisión, se ha estudiado el efecto de oxidación en la superficie de muestras de Ti6Al4V obtenidas por fabricación aditiva por arco de alambre, así como muestras obtenidas por el proceso de fabricación convencional. Como atmósfera de oxidación se utilizó gas argón, con una presión parcial de  $1 \times 10^{-5}$  atm de oxígeno como impureza, en un intervalo de 550°C a 950°C y un tiempo de oxidación de 60 min y 180 min. Para la reacción de oxidación, los análisis cinéticos llevaron a calcular la energía de activación como 250 kJ/mol y 166 kJ/mol para la aleación Ti6Al4V procesada por fabricación convencional y aditiva, respectivamente. Los resultados del análisis termogravimétrico se ajustaron a un modelo cinético de tipo parabólico. Además, se propuso un modelo matemático para predecir el cambio de difusión en función del aumento de peso, la temperatura y el tiempo de oxidación. Los datos experimentales se ajustaron al modelo matemático en el rango de 750 - 950°C para la aleación Ti6Al4V por fabricación aditiva de arco de alambre. La alta reactividad del titanio por el oxígeno produjo una capa oxidante observada mediante microscopía electrónica de barrido.

**Palabras clave:** Aleación Ti6Al4V, Cinética de Oxidación, Analisis Termogravimetrico, WAAM, Manufactura Aditiva.

## ABSTRACT

Ti6Al4V alloy is currently the most common metal alloy of the  $\alpha+\beta$  phase type, its application is increasing as it has excellent properties at elevated temperatures. The main users of Ti6Al4V alloy are industries like of aerospace, naval, and biomedical; therefore, Ti6Al4V alloys one of the most studied material worldwide. One of the great advantages that Ti6Al4V alloy offers is the possibility of manufacturing components *in situ* by means of additive technologies.. Similar studies, in additive manufacturing, have found the formation of titanium oxide on the surface of the material, followed by an oxygen-enriched region called " $\alpha$ -case". By means of thermogravimetric analysis, the oxidation effect on the surface of Ti6Al4V samples obtained by wire arc additive manufacturing as well as samples obtained from conventional manufacture process were studied. Argon gas, with partial pressure  $1 \times 10^{-5}$  atm oxygen as impurity, was used as the oxidation atmosphere within the range of 550°C to 950°C and oxidación time of 60 min and 180 min. For the oxidation reaction, the kinetic analyses led to calculate the activation energy as 250 kJ/mol and 166 kJ/mol for the Ti6Al4V alloy processed by conventinal and additive manufacturing, respectively. The results of the of thermogravimetric analysis were fitted to a parabolic-type kinetic model. Furthemore, a mathematical model was proposed to predict the diffusion change as a function of weight increase, temperature and oxidation time. The experimental data were fitted to the mathematical model in the range of 750 - 950°C for Ti6Al4V alloy by wire arc additive manufacturing. The high reactivity of titanium by oxygen produced a oxidizing layer observed by scanning electron microscopy.

**Keywords:** Ti6Al4V Alloy, Oxidation Kinetics, Thermogravimetric Analysis, WAAM, Additive Manufacturing

## CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN

Durante los últimos años, las aleaciones de titanio fabricadas por manufactura aditiva (AM, por sus siglas en inglés) han sido sugeridas para el procesamiento de productos de alto valor en la industria aeroespacial, aeronáutica, naval y médica. Esto debido a la reducción de tiempo en la fabricación y su bajo costo en comparación de los métodos tradicionales de fabricación. La AM es un proceso que fabrica componentes estructurados capa por capa [1,2]. La norma ASTM F2792 se refiere a todos los procedimientos de impresión metálica y de otros materiales en tres dimensiones a partir de un diseño asistida por computadora [3]. En la metalurgia hay tres principales mecanismos de fabricación; sinterizado de láminas (SLM, por sus siglas en inglés), fusión en lecho de polvo (PBF, por sus siglas en inglés) y deposición directa de energía (DED, por sus siglas en inglés).

El proceso por DED trabaja mediante un flujo constante de alambre o polvo metálico y su interacción con una fuente de calor (láser, haz de electrones o arco eléctrico). Las técnicas que emplean un arco eléctrico como fuente de calor son denominadas procesos WAAM por sus siglas en inglés (*Wire Arc Additive Manufacturing*) [4]. De esta forma, existen técnicas basadas en arco eléctrico por plasma (PAW, por sus siglas en inglés), por arco de gas tungsteno (GTAW, por sus siglas en inglés) y soldadura de arco con gas de protección (GMAW, por sus siglas en inglés). Fronius [5] desarrolló un proceso de soldadura por transferencia de metal en frío (CMT, por sus siglas en inglés) como una alternativa a las tecnologías convencionales de soldadura por arco eléctrico para los procesos de GMAW.

La aleación Ti6Al4V es una de las más utilizadas en la industria aeroespacial debido a la combinación de propiedades como dureza, tenacidad y baja densidad [2]. A temperatura ambiente esta aleación se considera como un material de buena resistencia a la corrosión; sin embargo, cuando se expone a altas temperaturas en un medio enriquecido de oxígeno, los óxidos que se forman sobre la superficie de la aleación forma una zona dura y quebradiza denominada “*alpha-case*” [6,7].

Pocos estudios se centran en el efecto de la oxidación presente en los procesos de AM, siendo la mayoría de estos enfocados a los procesos de soldadura. La revisión de otros trabajos [6,8,9] ha demostrado la presencia de una capa oxidada superficialmente con buenas propiedades al desgaste debido a la formación de TiO<sub>2</sub>. Es bien sabido que la oxidación ocurre en estado sólido,

inmediatamente después de la deposición de material, afirmando que el grado de decoloración superficial no es un indicador para determinar la cantidad de oxígeno disuelto en la superficie [7].

La aleación Ti6Al4V presentan alta afinidad por el oxígeno y una alta espontaneidad de reacción en una atmosfera enriquecida de O<sub>2</sub> [7], sin embargo, en la actualidad, la mayoría de investigaciones de WAAM se han dirigido al diseño del proceso, la evolución de la microestructura y las propiedades mecánicas del Ti6Al4V [10]. Por otra parte, Suraj Paicker y col [11], Thapliyal y col [12], señalan baja confiabilidad funcional en las piezas obtenidas por WAAM debido a la falta de comprensión de los efectos en los parámetros del proceso en la microestructura del material y propiedades mecánicas que se desarrollan durante la deposición impulsada principalmente por fenómenos térmicos. Por lo tanto, la investigación del comportamiento superficial de las piezas fabricadas por WAAM propone una mejora de las propiedades de resistencia a la temperatura mediante el control en el grado de modificación superficial promovida por la oxidación.

El estudio de la cinética de oxidación en etapas tempranas de la aleación Ti6Al4V se ve favorecido con el ajuste de un modelo matemático que prediga la difusión del oxígeno a partir de los valores obtenidos por el análisis termogravimétrico del material. De esta forma, será posible comprender e incluso controlar la microestructura de crecimiento en la capa de óxido superficial y la región subsecuente “*alpha-case*” producto de la oxidación, en el proceso de AM por WAAM.

A medida que se comprende la cinética de oxidación en un rango de temperatura determinada se va mejorando la producción de piezas o elementos por WAAM como defectos volumétricos tales como las porosidades. En este trabajo de investigación es analizado el argón como atmósfera de protección. Mediante el análisis termogravimétrico (TGA), se estudió el efecto de oxidación sobre la superficie de las muestras tanto en placa como en depósitos por manufactura aditiva permitiendo observar un aumento en masa producto de la reacción del oxígeno diluido en el gas argón dentro del rango de 550°C - 950°C y tiempos de permanencia de 60 y 180 minutos.

### **1.1. Justificación**

Los avances tecnológicos demandan una línea constante de investigación con el propósito de mejorar nuestra calidad de vida. Un caso particular es la creciente demanda e interés en las aleaciones de titanio que poseen una combinación de propiedades ideales para la industria aeroespacial, naval, médica, entre otras. De igual manera, la fabricación por deposición de muros delgados de Ti6Al4V ha atraído interés científico.

El objetivo de este trabajo consiste en estudiar el comportamiento difusivo propio del proceso de oxidación mediante el análisis por termogravimetría (TGA), así como estudiar las características microestructurales sobre la superficie de las muestras de Ti6Al4V fabricadas por tecnología aditiva de arco eléctrico. El estudio de la constante de velocidad de oxidación ayudará a predecir el comportamiento difusivo del oxígeno en el proceso de fabricación por manufactura aditiva de arco eléctrico, lo que conlleva a la correcta identificación en los parámetros de procesamiento como lo es la temperatura y tiempo de exposición (impacto tecnológico).

Además, se pretende contribuir de forma; 1) económica: con la disminución de energía tras la adecuada identificación de parámetros durante el proceso de fabricación; 2) socialmente: al exponer a la manufactura aditiva de arco eléctrico de la aleación Ti6Al4V como una alternativa industrial en la fabricación y reparación de componentes aeroespaciales y; ambientalmente: reduciendo el desperdicio de material, el cual es menor en las técnicas por manufactura aditiva, así como el suministro de energía que es potencialmente menor en comparación de métodos convencionales de fabricación.

## **1.2.Objetivos**

### **i. General**

Estudiar el efecto oxidante del gas argón como atmósfera de procesamiento en la aleación Ti6Al4V depositada por manufactura aditiva de arco eléctrico y por placa, empleando un análisis térmico con variables de tiempo y temperatura.

### **ii. Específicos**

- Determinar un modelo matemático para la cinética de oxidación de la aleación Ti6Al4V.
- Determinar la cinética de oxidación del material Ti6Al4V en diferentes tiempos y temperaturas de exposición para los componentes fabricados por manufactura aditiva y su comparación con elementos procesados de manera convencional.
- Determinar las energías de activación para la formación de óxidos para los depósitos y placa de Ti6Al4V.
- Proponer y ajustar los valores experimentales a un modelo matemático de carácter cinético.
- Caracterizar la estructura de las muestras oxidadas por microscopía óptica y electrónica de barrido.

## **1.3.Hipótesis**

### ***1.3.1. Argumentación***

El procesamiento de componentes metálicos por manufactura de arco eléctrico (WAAM) es un método de depósito por energía dirigida (DED) en forma de calor para derretir el alambre de adición capa por capa. Por consecuencia, el procedimiento trae cambios microestructurales asociados a los parámetros empleados, tal como la oxidación.

La alta afinidad aniónica del oxígeno, por los iones del titanio, genera como producto una capa oxidante en la superficie del material. Así mismo, para la aleación Ti6Al4V, obtenida por placa y WAAM, se ha reportado una región enriquecida de oxígeno denominada “*alpha-case*”. El estudio de la oxidación para aleaciones de Ti6Al4V se ha realizado en tiempos prolongados a temperaturas aproximadas al punto de transformación alotrópica (~750°C). Sin embargo, no es concluyente que se obtenga el mismo efecto para las etapas tempranas (tiempos cortos de exposición).

### ***1.3.2. Proposición***

El contenido de oxígeno diluido en el gas argón (Ar) promoverá la oxidación de la aleación Ti6Al4V siendo el titanio el primer elemento en oxidarse debido a que es el elemento que se encuentra en mayor proporción en la aleación, seguido por el aluminio. Además, se espera que los resultados obtenidos de la cinética de oxidación para placa y depósitos presenten diferencias notables debido a la barrera energética de formación de óxidos, la cual depende del estado de equilibrio de los elementos de la aleación. De manera similar, se espera la obtención de la región “*alpha- case*” en menor proporción (espesor) debido a los parámetros de proceso empleados, en este trabajo, en contraste con otras investigaciones.

## **1.4.Metas científicas/técnicas**

- Ajustar al modelo de oxidación propuesto en un 90% o superior para los resultados obtenidos del análisis termogravimétrico.
- Obtener una diferencia mínima del 10% entre las energías de activación de ambos mecanismos de fabricación (placa y depósitos)

## **CAPÍTULO 2 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1. Manufactura**

Una forma de comprender el concepto de manufactura es observar cómo todo lo que existe a nuestro alrededor está formado por material, el cual se encuentra en formas diversas y con un propósito específico, en condiciones que proporcionan utilidad a la sociedad. La manufactura inicia a partir de la transformación de la materia prima hasta tener un objeto ensamblado, obteniendo así los productos comúnmente vistos a nuestro alrededor [13].

Con el paso de la historia y los avances tecnológicos, las civilizaciones han ido mejorando los procesos para fabricar objetos. Hoy en día la mayor parte de los objetos son fabricados por maquinaria automatizada y controlada por computadoras. Lo anterior permite una mayor facilidad para elaborar productos con geometrías de mayor complejidad [13].

#### **2.1.1. Definición**

Kalpakjian y Schmid [14] definen a la manufactura como el proceso de convertir materias primas en productos. La manufactura es el resultado de combinar procesos físicos y químicos para transformar la geometría, propiedades e inclusive la apariencia de un material. La definición también incluye el proceso que involucra el ensamble de múltiples piezas para obtener un producto. La manufactura es el factor esencial que hace posible los avances tecnológicos.

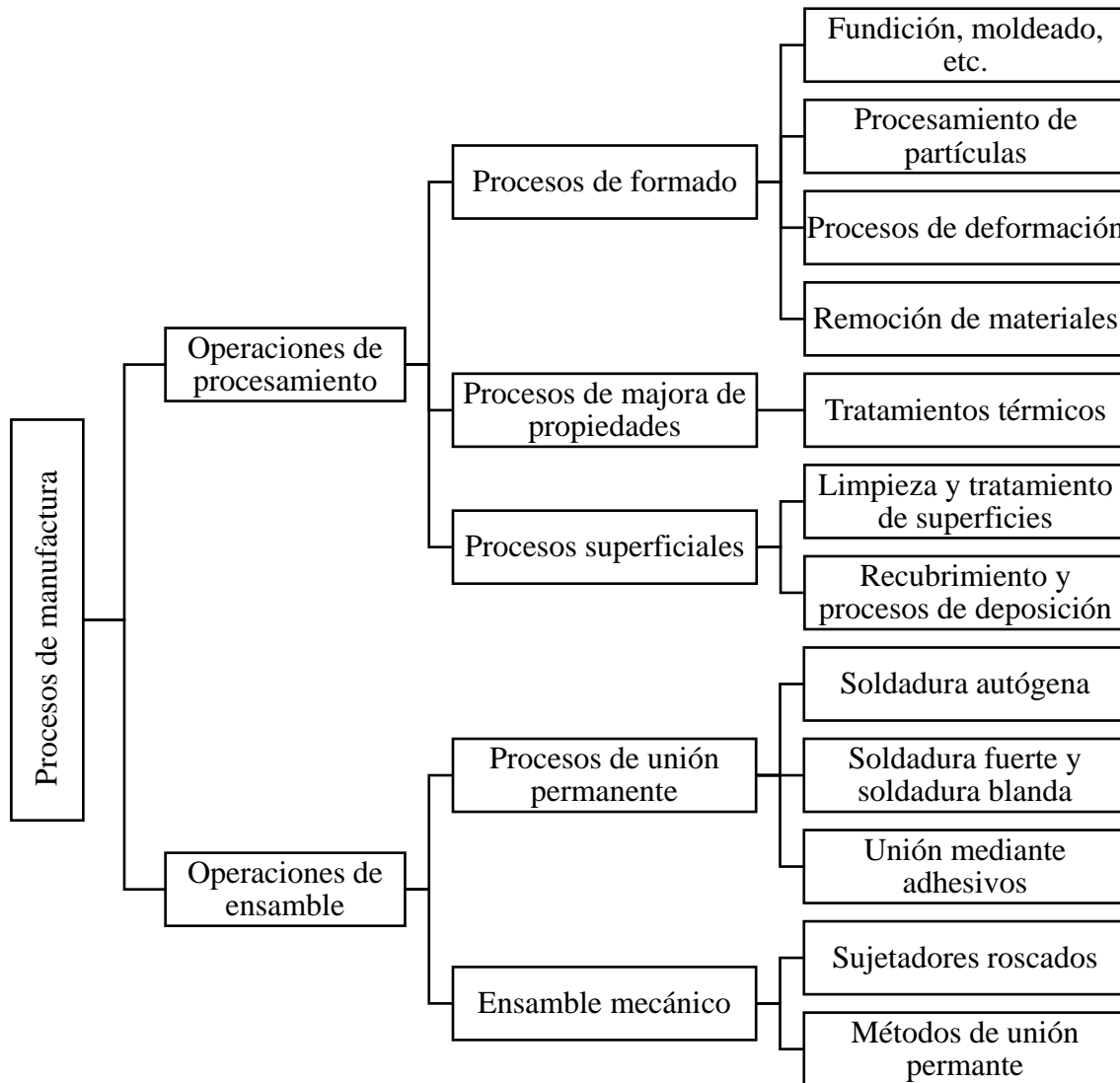
La palabra manufactura se deriva del latín *manus* y *factus*, que significa “hecho a mano” y que apareció por primera ocasión en 1567 [2].

#### **2.1.2. Procesos de manufactura**

Los procesos de manufactura involucran la combinación de máquinas, herramientas, destreza y energía del operador. Groover [15] indica que la clave de la manufactura es agregar valor al material cambiando su forma y propiedades. Tal es el caso de los metales, los cuales aumentan su valor al ser transformados. El mineral de hierro se convierte en acero, elevando su valor. Otro ejemplo son las aleaciones metálicas las cuales son la combinación de uno o más metales distintos que sean solubles entre sí. Cambiando sus propiedades físicas y químicas, siendo más valiosos.



Los procesos de manufactura, son agrupados como se muestra en la figura 2.1. Las operaciones de procesamiento son aquellas en las que el material sufre una transformación física y química acercándose a un producto final. Una operación de ensamble es la unión de dos o más componentes con la finalidad de crear una pieza determinada. De esta clasificación, la manufactura aditiva es un proceso que comprende operaciones de procesamiento [15].



**Figura 2.1** Clasificación de los procesos de manufactura [15].

## **2.2. Manufactura aditiva.**

Alrededor de los años 80's, se da una innovación a la producción de objetos bajo el principio de lo que hoy se conoce como impresión 3D. El Dr. Hideo Kodama fue el primero en idear un mecanismo para endurecer el material en forma de tinta mediante la exposición de luz ultravioleta (UV). No fue hasta que Carl Deckard en la universidad de Texas sugirió usar polvo suelto para ser convertido en un sólido mediante una impresora 3D que implicaba el uso de un láser para unir el polvo como un sólido [16]. Naturalmente la idea ha sido innovada y adecuada a los problemas cotidianos y no tan cotidianos de la sociedad.

La manufactura aditiva es un proceso en el cual se producen objetos al agregar o unir material usualmente depositados capa por capa. Mediante esta técnica es posible crear objetos a partir de un modelo de cómputo CAD 3D en cuestión de horas. La manufactura aditiva por definición está registrada como ASTM F2792 [17] dentro del apartado de aplicaciones de tecnologías de prototipos rápidos. Es común referirnos a estas técnicas como: impresión 3d, fabricación aditiva, fabricación directa o manufactura por capas [13]. Con esta técnica se producen actualmente un sinnúmero de componentes con aplicaciones en el sector salud y la industria aeroespacial debido a la gran libertad de diseñar cualquier prototipo. Una de las ventajas principales en la fabricación aditiva, es la reducción en tiempo para fabricar piezas. A consecuencia, la posibilidad de reducir los costos aumenta significativamente.

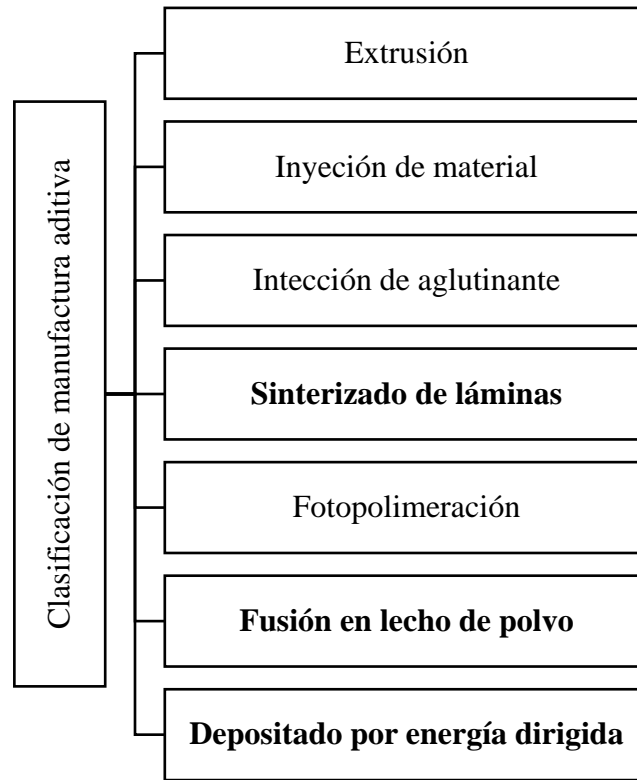
### **2.2.1. Procesos de manufactura aditiva**

Las piezas construidas por manufactura aditiva (AM) son fabricadas regularmente capa por capa hasta generar el contorno tridimensional deseado. La manufactura aditiva se clasifica en 7 clases principales según lo establecido por la norma ISO/ASTM 52900 [3], tal y como lo indica la figura 2.2.

La elección para un proceso de manufactura cambia de acuerdo con el tipo de material a emplear, el coste de fabricación, la dimensión del objeto a construir, entre otros. En un principio los polímeros gobernaban las primeras etapas de producción por aditiva, sin embargo, cada vez es más habitual el procesamiento para metales y cerámicos. La metalurgia dispone principalmente de tres mecanismos de fabricación por MA; sinterizado de láminas (SLM), fusión en lecho de polvo (PBF) y depósito por energía dirigida (DED). Este último mecanismo es dependiente del tipo de fuente

de energía para su aplicación. Estas pueden ser fuente de electrones (EBAM), fuente laser (LENS) y arco eléctrico (WAAM) [13].

Limitantes como la baja disponibilidad de aleaciones compatibles, son con las que se enfrentan los procesos de manufactura aditiva para fabricar piezas metálicas. No obstante, algunas de las principales aleaciones que se utilizan son: aleaciones de titanio, aceros inoxidable, aleaciones de aluminio, aleaciones de cobalto-cromo y aleaciones base níquel.



**Figura 2.2** Clasificación por la norma ISO/ASTM 52900. Resaltando los procesos aplicados a la metalurgia.

### **2.2.2. Depósito por energía dirigida**

Los depósitos por energía dirigida, de sus siglas en inglés (*Direct Energy Deposition*), es un método que utiliza una fuente de energía concentrada sobre un substrato muestra. Esta fuente puede ser por medio de un arco de plasma, un haz láser o un haz de electrones [18]. Las técnicas DED consisten en un flujo constante de material de aporte que puede ser polvo metálico o alambre, orientado con ayuda de antorchas o cabezales montados sobre un sistema de desplazamiento en 3D, por ejemplo, un brazo robótico. Los procesos DED suelen utilizar una cámara controlada de gases. En los sistemas basados en haces de electrones típicamente se trabaja al vacío, a diferencia

de las otras fuentes de energía las cuales utilizan un gas inerte. Además, es posible emplear un gas de protección para cubrir la pieza y evitar la contaminación de agentes externos [19].

La aplicación principal, es en la reparación de piezas ya manufacturadas (adicionando material) o en la creación de dichas piezas. El mecanismo de la fuente de energía es mediante transferencia de calor (láser, flujo de electrones o de arco eléctrico) para derretir el polvo o alambre de adición. Este es fundido y depositado capa a capa sobre la superficie del objeto, posteriormente se solidifica la masa fundida para crear nuevas características sobre la superficie [4].

Los materiales que normalmente se utilizan para fabricar piezas metálicas por DED son: aluminio, inconel, niobio, acero inoxidable, titanio y aleaciones de titanio. Habitualmente las técnicas de reparación o mantenimiento por DED son ideales cuando el proceso de fabricación de la pieza en cuestión es de costo muy elevado o de una fabricación no convencional o lenta; tal es el caso de algunos componentes aeroespaciales, del sector energético o marítimo [20].

#### **2.2.2.1. Técnica WAAM**

La manufactura por arco eléctrico o por sus siglas en inglés WAAM (*Wire Arc Additive Manufacturing*), involucra el depósito de energía directa (DED) empleando una fuente de soldadura de arco eléctrico para fundir y depositar continuamente el material de aporte. Con esta técnica es posible producir piezas metálicas de gran tamaño debido a las altas tasas de deposición en comparación de técnicas donde se utiliza un lecho de polvo (PBF) [21]. En particular, los procesos por WAAM ofrece una alternativa en costo de producción en comparación de otras técnicas de DED.

El equipo habitual en los procesos por WAAM consisten en un brazo robótico controlado por control numérico, esto para permitir el libre desplazamiento a través de los grados de libertad. Al ser un mecanismo que está en función del arco eléctrico se necesita un generador de soldadura convencional, así como una antorcha de soldadura y un sistema de alimentación de hilo coaxial o externo.

Los procesos WAAM son considerados como nuevas tecnologías de manufactura, razón por la cual los parámetros son muy variables y dependientes del tipo de alambre a utilizar. Sin embargo, uno de los puntos más importantes a controlar es el aporte térmico y la solidificación. Dichos parámetros se ven reflejados en problemas tales como; tensiones residuales, distorsión en la geometría y por ende un acabado superficial no lucido. La solidificación en procesos por WAAM

plantea un desafío microestructural debido al alto aporte térmico. El alto aporte térmico promociona granos de gran tamaño, lo que influye directamente en las propiedades mecánicas del material, disminuyendo su dureza [21].

Las técnicas que derivan de los procesos por WAAM están en función del sistema de arco eléctrico utilizado; por arco de plasma (PAW), por arco de gas tungsteno (GTAW) y arco de gas metal (GMAW).

### **2.3. El Titanio como material y sus aleaciones**

Industrias aeroespacial y aeronáutica son las principales consumidoras de titanio y sus aleaciones. Se estima que el 90% de la aplicación de titanio se usa en forma de dióxido de titanio mientras del 10% restante se utiliza como elemento aleante para aleaciones metálicas; de ese 10%, un 50% es utilizado para la fabricación de aleaciones de Ti6Al4V [6]. El titanio es uno de los elementos de mayor abundancia en la corteza terrestre, solo en menor cantidad que el aluminio, el hierro y el magnesio [22].

#### ***2.3.1. Propiedades del titanio***

El titanio es considerado como un metal ligero con densidad de  $4.51 \text{ g/cm}^3$  (fase  $\alpha$ ) y  $4.35 \text{ g/cm}^3$  (fase  $\beta$ ). Este presenta gran resistencia mecánica y a la corrosión. Entre otras propiedades, tiene un punto de fusión aproximado a los  $1670 \text{ }^\circ\text{C}$  y coeficiente de conductividad y dilatación térmica bajos. Esto convierte al titanio como un elemento de amplia aplicación en el sector aeronáutico y aeroespacial [22]. A temperaturas elevadas el titanio es fuertemente reactivo con el oxígeno. El oxígeno, así como otros elementos aleantes tales como el hidrógeno, nitrógeno y carbono difunden en la red cristalina del titanio. La elevada reactividad del titanio con el oxígeno conduce a la formación de una capa superficial de óxido ( $\text{TiO}_2$ ) que sí bien, es muy delgada, también es impermeable [23].

A temperatura elevada y presión atmosférica, el titanio es un elemento que experimenta transformación alotrópica. Este fenómeno se presenta debido a que los átomos que conforman a las moléculas se agrupan de distintas maneras dentro de la estructura cristalina. El diagrama de fases de la figura 2.3, indica una fase  $\alpha$  para temperaturas inferiores a los  $880 \text{ }^\circ\text{C}$ ; con estructura cristalina hexagonal compacta (hcp). Por encima de  $880 \text{ }^\circ\text{C}$ , el cambio alotrópico es a una red cúbica centrada en el cuerpo (bcc) o también conocida como titanio  $\beta$  [23].

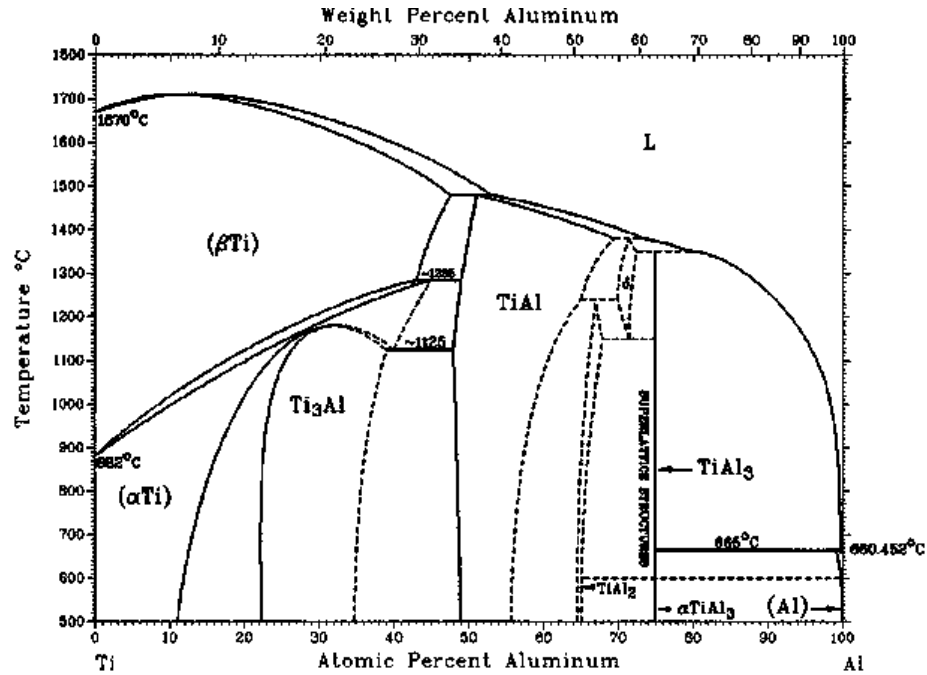


Figura 2.3 Diagrama de fases de titanio y aluminio [16]

### 2.3.2. Aleaciones de Titanio

La ASTM (*American Society for Testing and Materials*) clasifica al titanio, comercialmente puro, en tres grados de aleación dependientes de la concentración presente de otros elementos aleantes.

- Aleaciones tipo alfa ( $\alpha$ ): Se caracterizan por presentar una fase  $\alpha$  a temperatura ambiente. Los elementos estabilizadores principales son el aluminio y el estaño. El titanio comercialmente puro (cp) se clasifica dentro de este grupo [23]. Esta clasificación es usada principalmente en motores de combustión interna e intercambiadores de calor [24].
- Aleaciones tipo beta ( $\beta$ ): A temperatura ambiente presenta una fase  $\beta$  por efecto de los elementos aleantes, es decir, el contenido de elementos estabilizadores de esta fase es mayor. Algunos de estos elementos son el vanadio y molibdeno [23].
- Aleaciones de tipo alfa ( $\alpha$ ) + beta ( $\beta$ ): La estructura del material consiste en una mezcla de la fase alfa y la fase beta. Se considera como la de mayor aplicación, tal es el caso de la aleación Ti6Al4V que representa pequeñas cantidades de los elementos estabilizadores de esta fase como el aluminio (estabilizador de fase alfa) y el vanadio (estabilizador de fase beta). Algunas de las aplicaciones principales de esta aleación se deben a su buen balance

en propiedades mecánicas, eléctricas, químicas y térmicas. Por lo que se utilizan en componentes que trabajan a temperaturas superiores a las del medio ambiente como; turbinas, componentes de motores, etc. [23].

### 2.3.2.1. Características de elementos aleantes

El titanio es un elemento de transición que presenta una transformación alotrópica pasando de una estructura hexagonal compacta (fase  $\alpha$ ) a una cúbica centrada en el cuerpo (fase  $\beta$ ) [24]. El titanio se puede alejar con elementos tales como los  $\alpha$ -estabilizadores (Al, O, N, C) los cuales estabilizan la fase  $\alpha$  y que incrementan la temperatura a la cual dicha fase es estable. Los  $\beta$ -isomorfos (V, Mo, Nb, Ta) permiten que la fase beta ( $\beta$ ) sea estable a temperaturas menores de la temperatura de transición. Los elementos  $\beta$ -eutectoides (Fe, Mn, Cr, Ni, Cu, Si, H) y neutros (Zr, Sn) están en función de su efecto sobre los rangos de estabilidad de las fases  $\alpha$  y  $\beta$  [24,25]. La figura 2.4 representa el diagrama de equilibrio correspondiente a cada uno de los elementos estabilizadores.

Los elementos aleantes como el aluminio tiende a estabilizar la fase  $\alpha$  cuando se aumenta la temperatura de la transformación de fase  $\alpha$  a la fase  $\beta$ , mientras que el vanadio estabiliza la fase  $\beta$  cuando la temperatura disminuye de la transformación de  $\alpha$  a  $\beta$  [21].

Comúnmente se denominan aleaciones alfa ( $\alpha$ ) o beta ( $\beta$ ) según sea la estructura que predomina a temperatura ambiente. Las aleaciones  $\alpha+\beta$  son aquellas donde coexisten ambas fases en la estructura del material, tal como la aleación Ti6Al4V [22].

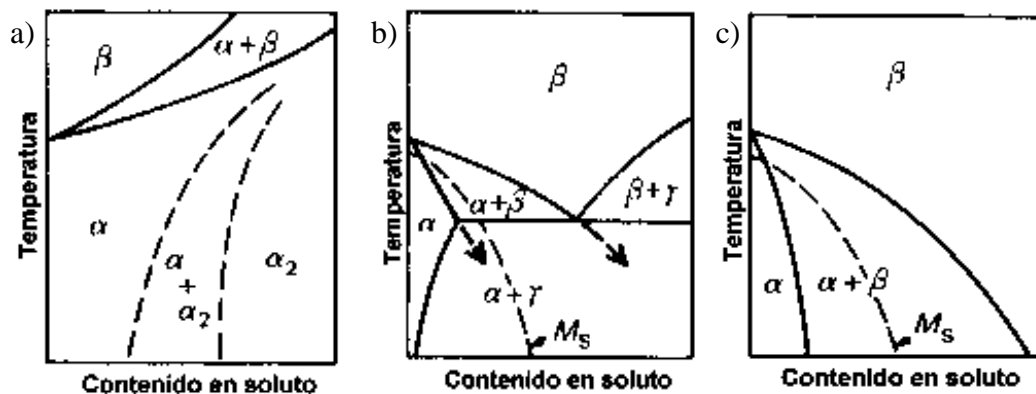


Figura 2.4 Diagramas de equilibrio correspondientes a los elementos aleantes del titanio: a) Elemento  $\alpha$ -estabilizante, b) Elemento  $\beta$ -estabilizante, c) Elemento  $\beta$ -eutectoide [16].

### 2.3.3. Aleación Ti6Al4V

Se trata de una aleación con estructura  $\alpha+\beta$  donde el aluminio incrementa la temperatura de transformación entre las fases alfa y beta mientras el vanadio disminuye esa temperatura [24]. La aleación, al igual que el titanio es alotrópico con estructura hcp para la fase alfa y bcc para la fase beta. Su composición varía ligeramente según sea la normativa utilizada, como lo muestra la tabla 2-1. La aleación Ti6Al4V es una de las más utilizadas y representa la mayor parte de la producción de titanio metálico debido al balance de propiedades mecánicas.

La resistencia de la aleación incrementa con la difusión de oxígeno, nitrógeno, aluminio o vanadio, aumentando propiedades como tenacidad y ductilidad. Al ser una aleación del tipo  $\alpha+\beta$  se obtiene una estructura martensítica  $\alpha'$  después de someterse a un enfriamiento rápido desde temperaturas superiores a la de  $\beta$ -transus, o bien,  $\alpha'+\alpha$  si se enfría desde  $900^\circ - 1000^\circ \text{ C}$  [22].

**Tabla 2-1** Composición química del Ti6Al4V.

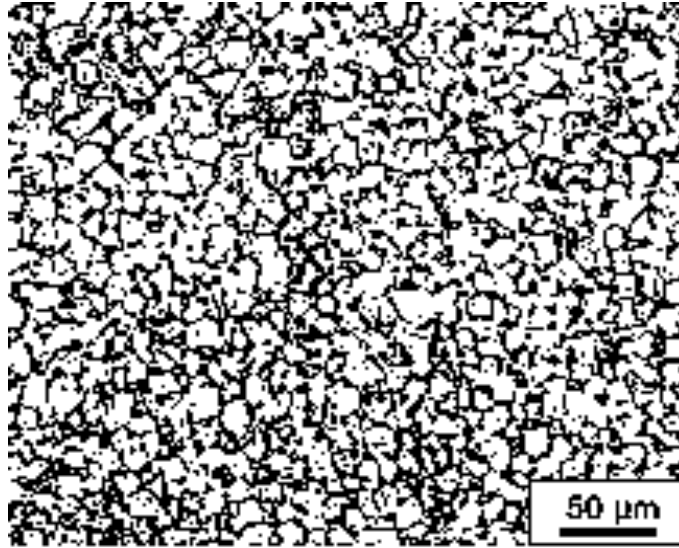
Composición (% en peso)								
Norma	Al	V	Fe	C	O	N	H	Ti
<b>UNE – 7301</b>	5.5 - 6.5	3.5 - 4.5	0.25	0.08	0.13	0.05	0.012	Balance
<b>ISO 5831-3</b>	5.5 - 6.75	3.5 – 4.5	0.30	0.08	0.20	0.05	0.015	Balance
<b>ASTM F136</b>	5.5 - 6.5	3.5 – 4.5	0.25	0.08	0.13	0.05	0.012	Balance

#### 2.3.3.1. Microestructura de la aleación Ti6Al4V

La aleación de Ti6Al4V o también conocida como Ti64, pertenece a las aleaciones de titanio  $\alpha+\beta$  a temperatura ambiente. La forma final de la microestructura depende de la ruta de procesamiento y pueden ser: estructura equiaxial, estructura laminar, estructura martensítica y estructura bimodal o dúplex.

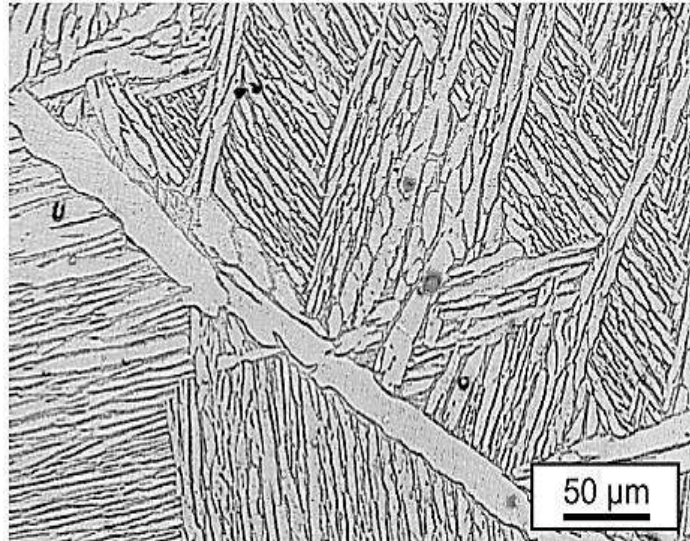


- **Estructura equiaxial:** Cuando el titanio es sometido a un proceso de recristalización (figura 2.5), es decir, trabajado en frío y recocido a temperaturas inferiores a la de  $\beta$ -transus. El tamaño de grano se reduce, ya que se ve inhibido por las temperaturas relativamente bajas de trabajo y la presencia de impurezas en los límites de grano [16, 17].



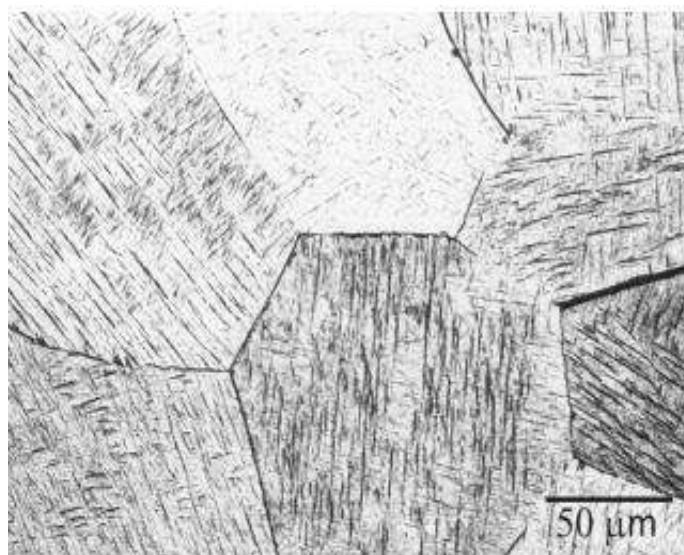
**Figura 2.5** Estructura equiaxial de grano grueso Ti6Al4V [18].

- **Estructura laminar:** También conocida como Widmanstätten. Sucede por arriba de la temperatura de  $\beta$ -transus mediante un enfriamiento lento, es por ello que, se permite la difusión controlada entre las fases alfa ( $\alpha$ ) y beta ( $\beta$ ), así, la fase  $\alpha$  comienza a nuclear en los bordes de grano de la fase  $\beta$ . El resultado son láminas gruesas de fase  $\alpha$  y láminas delgadas de fase  $\beta$  (figura 2.6) [16, 17].



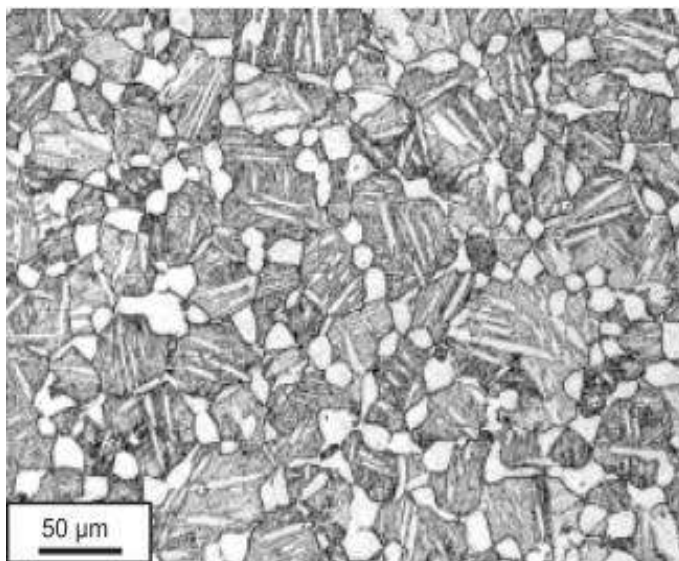
**Figura 2.6** Estructura laminar o Widmanstätten Ti6Al4V [18].

- Estructura martensítica: Después de un enfriamiento rápido (temple) desde temperaturas superiores a la de  $\beta$ -transus, como resultado se origina una estructura martensítica (figura 2.7) con celda hexagonal denominada fase alfa prima ( $\alpha'$ ) [16, 17].



**Figura 2.7** Estructura martensítica del Ti6Al4V [17].

- Estructura bimodal: Producto de la recristalización a partir del trabajo en frío a una temperatura de recocido de 950°C, templado en agua y finalizado con un envejecimiento a 600°C. Lo que permite la formación de granos de fase alfa ( $\alpha$ ) aislados en la matriz de la fase beta ( $\beta$ ) transformada (figura 2.8) [16, 17].



**Figura 2.8** Estructura bimodal del Ti6Al4V [17].

#### **2.4. Fenómeno de oxidación.**

Las excelentes propiedades estructurales a elevadas temperaturas del titanio y sus aleaciones [24], hacen que sean materiales atractivos en aplicaciones aeroespaciales. Sin embargo, la exposición con el oxígeno en altas temperaturas, sobre la zona superficial del componente, transforma al material a uno más frágil [26].

Cuando un metal es expuesto en una atmósfera enriquecida de oxígeno se crean condiciones termodinámicamente favorables para la oxidación de este [26]. La oxidación es un fenómeno inherente de los metales que se refiere como tal; al proceso químico que implica la pérdida de electrones de una molécula, átomo o ion [27]. La oxidación a altas temperaturas se presenta en forma de capa de óxido en la superficie del metal mediante un fenómeno difusivo en estado sólido entre la misma capa [28]. El producto de la oxidación es la formación de capas de óxido sobre la superficie del metal resultado de una difusión iónica en estado sólido. Así, los iones del metal

reaccionan directamente con los aniones del oxígeno. Por ejemplo, un componente aeroespacial sometido a tiempos de servicio prolongados sería imposible sin el mecanismo de oxidación, la razón, es la formación de la capa de óxido que separa al metal base del medio ambiente [27].

Al igual que cualquier reacción química, las reacciones de oxidación dependen de los aspectos termodinámicos y cinéticos.

#### **2.4.1. Termodinámica en la oxidación**

La termodinámica de la oxidación permite conocer la espontaneidad de la reacción para que se oxide un metal. Cuando un metal es oxidado se produce un cambio en la energía libre de Gibbs,  $\Delta G^\circ$  [29]. Este cambio es asociado al trabajo realizado o absorbido durante el fenómeno de oxidación. El valor para  $\Delta G$  para la mayoría de los óxidos metálicos es negativo, es decir, la reacción es muy espontánea ya que los óxidos son termodinámicamente estables en atmósferas de oxígeno a diferencias de los metales, que no lo son [30].

El grado de espontaneidad se correlaciona con la entalpía estándar de reacción ( $\Delta H^\circ$ ), la entropía de formación ( $\Delta S^\circ$ ) en función de la temperatura (T), como se ve en la ecuación 2.1.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T(\Delta S^\circ) \quad (\text{ec. 2.1})$$

La formación de un óxido reduce la entropía del sistema y al mismo tiempo  $\Delta G^\circ$  aumenta, lo que resulta en una disminución de la estabilidad del óxido al aumentar la temperatura. Cuando un componente metálico es sometido a un aumento de temperatura en un sistema o atmósfera enriquecida de oxígeno tiende a formar óxidos, generalmente en la superficie del metal. La ecuación 2.2 y 2.3 describen la interacción química elemental con el oxígeno para el titanio, aluminio y vanadio en su estado más estable de oxidación propuesto en el diagrama de Ellingham.



El análisis termodinámico como la entalpía estándar de formación y la presión parcial permite hacer predicciones de los productos de oxidación. Sin embargo, no proporcionan ninguna información sobre las velocidades de reacción.

### 2.4.2. Diagrama de Ellingham

El diagrama de Ellingham es una herramienta visual en función de la energía libre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ). La ecuación 2.1, resulta tomar forma general de una recta.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T(\Delta S^\circ) \quad (\text{ec. 2.1})$$

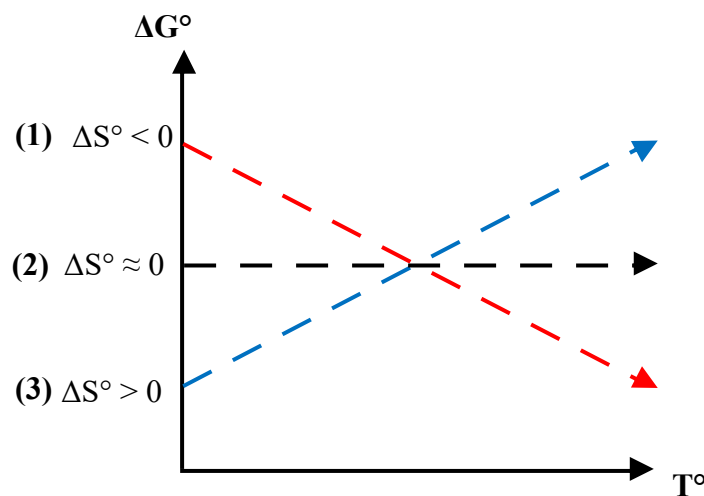
$$\begin{array}{cccc} \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ y & = & b & - m x \end{array}$$

El diagrama indica líneas rectas en cualquier orden, las cuales representan la espontaneidad para la formación de óxidos metálicos. La inclinación que presentan las líneas rectas en el diagrama de Ellingham se debe a la variación de entropía que la reacción de oxidación genera. Es decir, dicho diagrama determina las condiciones en las que tendrá lugar la formación de un óxido. En la figura 2.9 se observan tres casos de inclinación en el diagrama de Ellingham.

Caso (1): Ocurre cuando se aumenta el nivel de desorden en el sistema, por lo tanto, la entropía es positiva, así, a medida que se aumenta la temperatura, el valor de  $\Delta S^\circ$  irá aumentando y la función de la ecuación 2.1 ira decreciendo.

Caso (2): La variación de entropía no tiene gran cambio con respecto de la temperatura.

Caso (3): Sucede cuando se pasa de un estado de mayor desorden a uno de menor desorden, por lo tanto, se pierde el nivel de entropía, lo que conduce a una variación de entropía negativa. Así, de la ecuación 2.1 se entiende que  $\Delta G^\circ$  irá aumentando.



**Figura 2.9** Esquematzación del grado de inclinación en el diagrama de Ellingham para los casos: (1)  $\Delta S^\circ < 0$ , (2)  $\Delta S^\circ \approx 0$ , (3)  $\Delta S^\circ > 0$ .

La figura 2.10 corresponde al diagrama propuesto por Ellingham, del cual, se observa que la mayoría de las reacciones tienden a un comportamiento ascendente, debido a que representan la reacción de un metal con el oxígeno, donde el producto de esta reacción pierde el grado de entropía.

Además, es bien sabido que las reacciones de oxidación son muy espontaneas, es decir, tienen un  $\Delta G^\circ < 0$ . Por lo tanto, el óxido más estable se presenta en la parte inferior del diagrama, mientras que, al subir por el gráfico, la estabilidad del óxido metálico irá disminuyendo. Esto es debido a que conforme se disminuye el valor de  $\Delta G^\circ$  la reacción de oxidación se dará con mayor facilidad.

En la figura 2.10 se indica con líneas punteadas las tres reacciones de oxidación de las ecuaciones 2.2 – 2.4. Se observa que la reacción más espontanea es la que corresponde al óxido de aluminio, seguida del óxido de titanio y por último el óxido de vanadio.

Otra aplicación del diagrama de Ellingham es la de reducción de óxidos. De forma que, si se desea reducir un óxido para conseguir un metal se debe utilizar un metal que está por debajo en el diagrama de Ellingham [31].

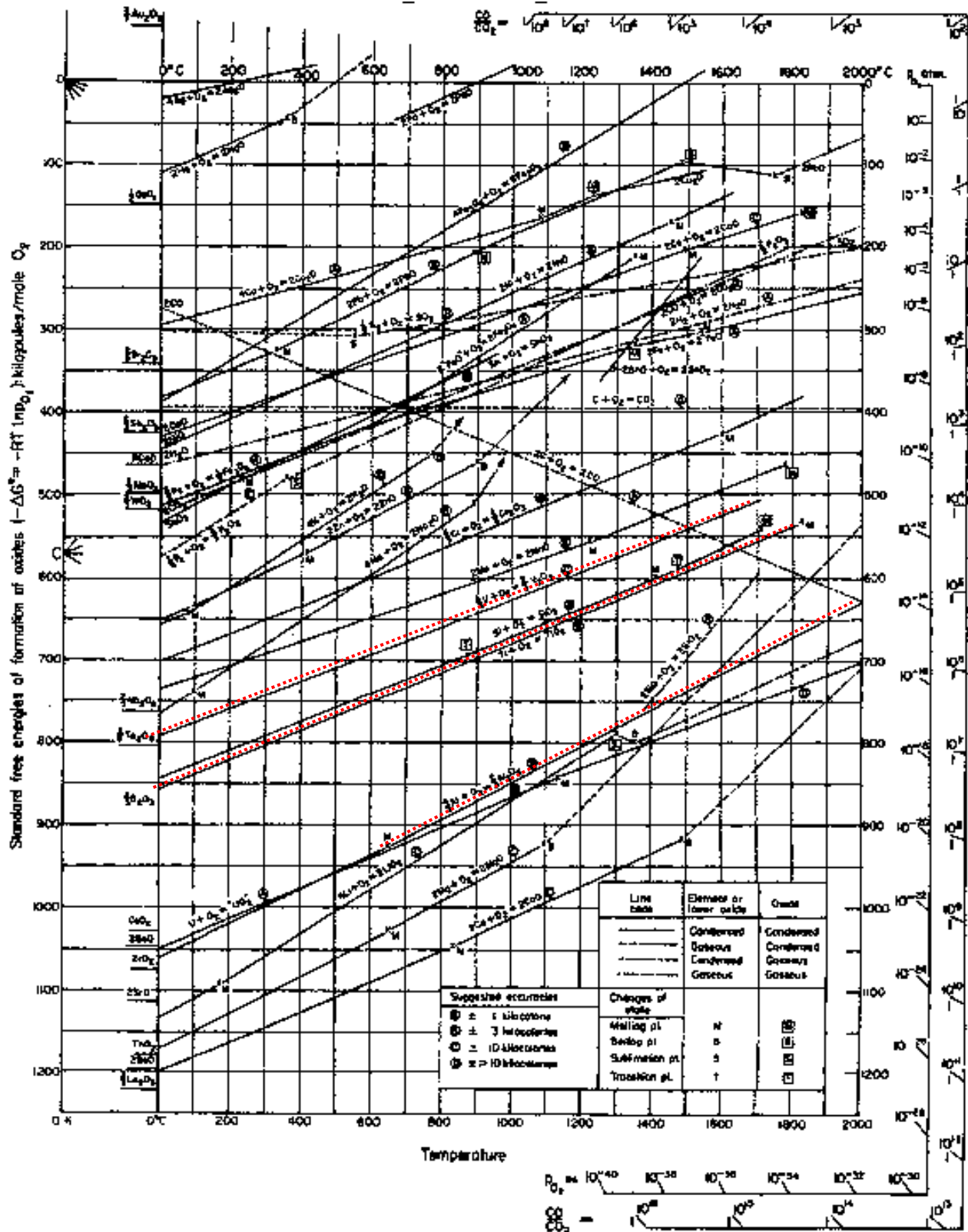


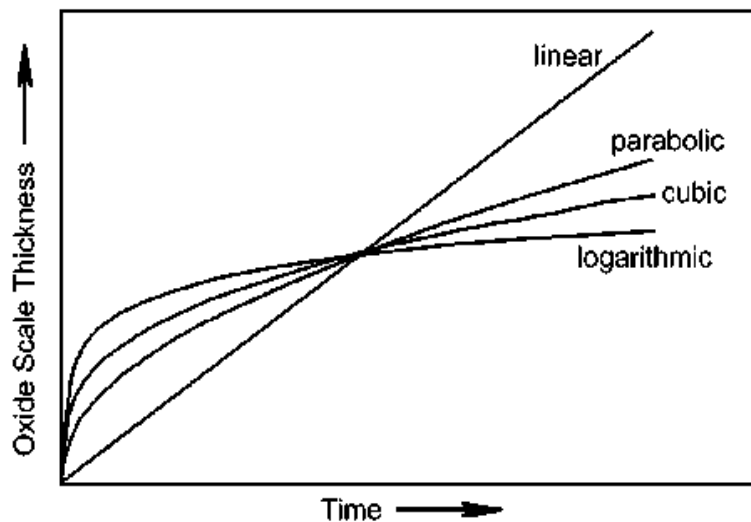
Figura 2.10 Diagrama de Ellingham para óxidos metálicos. Indicando con líneas de color rojo la espontaneidad entre los óxidos de aluminio, titanio y vanadio [31].

### 2.4.3. Cinética de oxidación

La cinética de oxidación permite conocer los mecanismos que gobiernan el crecimiento del óxido. Una vez que se ha formado una película delgada de óxido sobre la superficie del metal, el crecimiento de esta es controlado mediante el transporte de masa. La oxidación en etapas tempranas sucede cuando la superficie del metal reacciona directamente con átomos de oxígeno, seguido de esto, la velocidad de oxidación es disminuida debido a que la reacción química dejó de ser el mecanismo principal de velocidad, recubriendo la superficie de metal con una capa oxidada de carácter protector. El crecimiento de los óxidos se promueve por la difusión de los iones o electrones a través de la capa oxidada, de otra manera, el transporte de masa en la región oxidada se puede dar por: i) transporte de gas a través de micro/macro grietas o huecos, ii) difusión en límite de grano y iii) difusión de volumen [24].

Factores como la temperatura y el tiempo de exposición son variables que favorecen a la formación y crecimiento de óxidos [28], así la figura 2.11 describe cuatro tipos de comportamiento cinéticos de formación de óxidos; crecimiento lineal, crecimiento parabólico, crecimiento cubico y crecimiento logarítmico [26].

Para determinar la cantidad de oxígeno presente en un material se usa la termogravimetría. Esta técnica se basa en el análisis térmico y el cambio en peso. De esta forma, es posible cuantificar la ganancia y pérdida en peso, dependiendo de la naturaleza de la reacción y los componentes de esta [32].



**Figura 2.11** Curvas características de la cinética de oxidación en función del tiempo respecto al espesor de la masa [20].



#### **2.4.4. Modelación de la cinética de oxidación**

Una buena elección del modelo predecirá y describirá la cinética real en una representación matemática, ecuación de velocidad. La ecuación cinética de una reacción química puede ser el resultado de un ajuste de datos experimentales. El requisito para un buen modelo de predicción es que sea la representación más cercana a la realidad y que pueda emplearse sin complicaciones matemáticas.

Generalmente la determinación experimental para la ecuación que describe la cinética de reacción queda definida por dos etapas: i) la dependencia de la velocidad de reacción con la composición del sistema, ii) la influencia de la temperatura en la misma magnitud. No obstante, también se pueden estudiar ambas variables de forma conjunta.

##### **2.4.4.1. Ley logarítmica de la cinética de oxidación**

Cuando algunos metales son tratados térmicamente a temperaturas bajas, la cinética de oxidación generalmente obedece el comportamiento logarítmico. En estos casos, la velocidad de la reacción se desarrolla rápidamente y luego se ralentiza, ya sea siguiendo un comportamiento logarítmico directo o inverso, como se describe en las ecuaciones 2.5 y 2.6. Esta ley representa el comportamiento de la oxidación en capas delgadas [8].

$$\text{Ley logarítmica directa: } x = k \log(t) + A \quad (\text{ec. 2.5})$$

$$\text{Ley logarítmica inversa: } \frac{1}{x} = B + K_1 \log(t) \quad (\text{ec. 2.6})$$

Donde:

$x$  = cambio en peso, resultado de la oxidación o bien, el espesor del óxido formado

$t$  = tiempo

$K$  y  $K_1$  = constantes de velocidad

$A$  y  $B$  = constantes de integración

##### **2.4.4.2. Ley parabólica de la cinética de oxidación**

A.S. Khanna [8], J.M. Alvarado [33], adaptaron el modelo propuesto por Wagner para la cinética de oxidación en metales y aleaciones, la cual, se describe mediante la ley parabólica. Según esta ley, el crecimiento de óxido ocurre con una velocidad de oxidación decreciente continua.

La velocidad de la reacción es inversamente proporcional al espesor de la cascarilla o al peso del óxido formado [8]. Representado por la ecuación 2.7. una vez integrada.

$$\Delta m^2 = K_p t \quad (\text{ec. 2.7})$$

Donde:

$\Delta m^2$  = ganancia en masa por unidad de área

$t$  = tiempo

$K_p$  = constante de velocidad para el comportamiento parabólico

J.M. Alvarado y col. [27] estudiaron el modelo clásico de Monceau, el cual considera un control mixto (difusión / reacción) y un régimen transitorio, así como el control puro de la difusión. En una condición cinética parabólica, las constantes  $B$  y  $C$  son tomadas como cero [35].

$$t = A + B\Delta m + C\Delta m^2 \quad (\text{ec. 2.8})$$

Donde:

$\Delta m$  = diferencial de masa por unidad de área

$t$  = tiempo

$A$  = recíproco de  $K_p$

Este método se basa en el ajuste parabólico local de  $(\Delta m, t)$  datos en intervalos de tiempo cortos para obtener valores instantáneos de la constante de velocidad parabólica. Este método en general tiene la ventaja sobre el habitual porque considera las no idealidades asociadas con las pruebas de oxidación [33].

#### **2.4.5. Análisis termogravimétrico**

Un análisis térmico consta de una serie de técnicas (tabla 2-2) cuantitativas en función de la temperatura. De otra forma, cuando una muestra es sometida a un mecanismo de calentamiento controlado a altas temperaturas, al estudio de la evolución de las propiedades se le conoce como análisis térmico. La tabla 2-2 muestra las diferentes técnicas de análisis térmico más comunes para identificar diferentes propiedades de la muestra.

La Termogravimetría (TG) permite mediciones continuas y precisas durante periodos de tiempo prolongados, de forma que, cuantifica la variación de peso en función de la temperatura durante un sistema controlado de calentamiento o enfriamiento. La variación de peso comúnmente se

representa en miligramos como unidad o bien, en porcentaje. Los datos se analizan de forma que, en el eje de las ordenadas representa el peso y la temperatura o tiempo en el eje de las abscisas.

**Tabla 2-2** Técnicas empleadas en el análisis térmico.

<b>Abreviación</b>	<b>Técnica</b>	<b>Propiedad</b>
<b>TPA</b>	Análisis de Termopartículas	Evolución de partículas
ETA	Análisis Térmico de Emanación	Evolución de gas radioactivo
DTA	Análisis Térmico Diferencial	Temperatura
TMA	Análisis Termomecánico	Propiedades mecánicas
DSC	Calorimetría Diferencial de Barrido	Entalpía
TG	Termogravimetría	Masa
	Termodilatometría	Dimensiones
	Termoelectrometría	Propiedades eléctricas
	Termomicroscopía	Propiedades ópticas
TM	Termomagnetometría	Propiedades magnéticas
TS	Termosonometría	Propiedades acústicas

#### **2.4.5.1. Equipo de termogravimetría**

El equipo característico en la TG se denomina termobalanza, debido a que, el funcionamiento del equipo consiste de: una balanza de precisión, un horno controlado y un software que permita la recolección de datos.

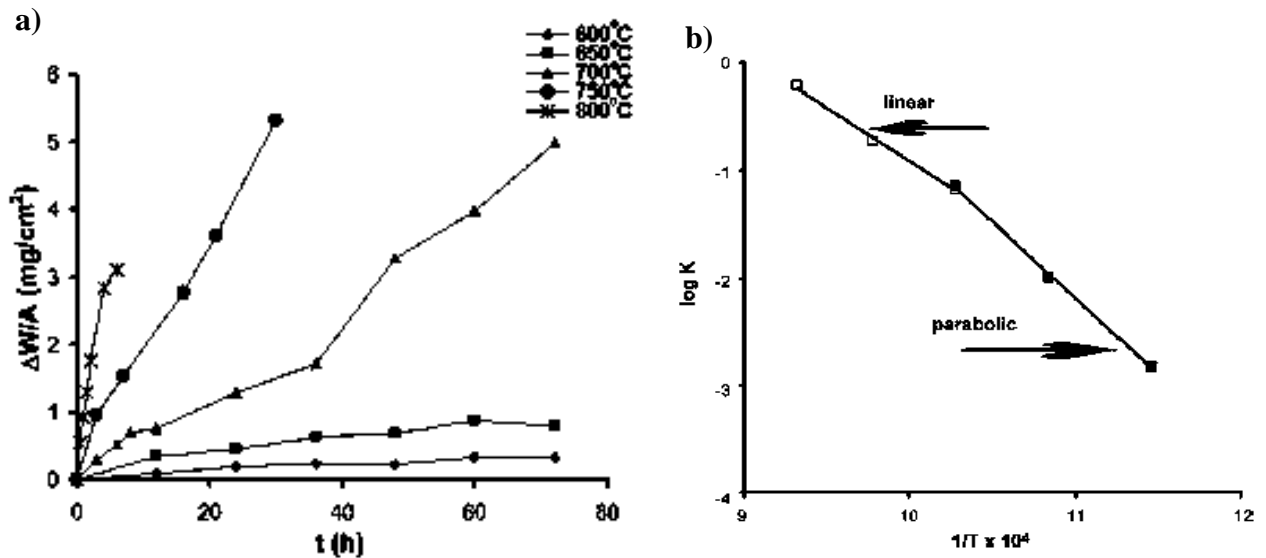
- i. La balanza: Las condiciones primordiales de este equipo deben ser: exactitud, sensibilidad y reproductibilidad. Un sensor detecta la desviación que se produce a medida que el peso cambia.
- ii. El horno: Zona donde se efectúa el calentamiento, por lo tanto, debe disponer de una zona de calentamiento homogéneo sin afectar al funcionamiento de la balanza ya sea por radiación o convección, así como un sistema de refrigeración. Dentro del horno se trabaja con atmósferas de gases oxidantes, inertes y reductores.

- iii. Termopar: Equipo utilizado para medir la temperatura a la que se encuentra el interior del horno. Los más comunes son termopares de chromel-alumel y de platino-rodio para temperaturas de hasta 1500°C.
- iv. Equipo de control: Consta de un equipo de cómputo externo conectado a la termobalanza. El programador está conectado directamente al horno y controla la temperatura mediante un termopar que convierte la señal de análoga a digital, de esta forma se tiene el control absoluto de la temperatura. Además, aquí se registra la señal del análisis termogravimétrico por medio de la termogravimetría derivada (DTG) a través de la primera derivada de la curva de peso, en función del tiempo o de la temperatura.

## 2.5. Revisión del estado del arte

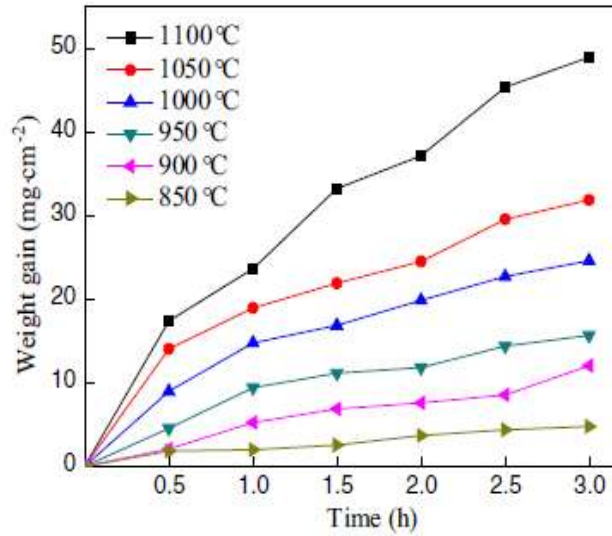
### 2.5.1. Cinética de oxidación

Hasan Guleryuz y col. [36] estudiaron el comportamiento de la oxidación en una aleación de Ti6Al4V en el rango de 600 a 800° C con intervalos de 50°C durante tiempos de permanencia de hasta 72 hrs; determinaron la cinética de oxidación mediante la técnica de gravimetría. Estos autores encontraron dos modelos característicos de la cinética de oxidación ( $\Delta W/A$ ); 1) comportamiento parabólico en el rango de 600 -700° C y 2) comportamiento lineal por arriba de los 700° C, descritos en la figura 2.12.



**Figura 2.12** a) Variación de peso ( $W/A$ ) respecto al tiempo de oxidación ( $t$ ), b) Ajuste tipo Arrhenius de la constante de velocidad ( $K$ ) calculada utilizando los valores de ganancia en peso de la figura a [30].

Por otro lado, Yu Wei y col [37], investigaron la cinética de oxidación variando las temperaturas en el rango de 850-1100°C. Los resultados cinéticos obtenidos del análisis isotérmico, mostraron un comportamiento parabólico, como se observa en la figura 2.13.



**Figura 2.13** Curvas de la cinética de oxidación para la aleación Ti6Al4V en el rango de 850-1050°C [31].

### 2.5.2. Energía de activación

K. Aniolek y col. [38] realizaron un análisis térmico en el rango de 600-800°C con tiempos de permanencia desde 20 minutos hasta 72hrs en una muestra de titanio. Se observó que el incremento en masa más significativo ocurre en las piezas oxidadas a 800°C. Además, la ganancia en peso fue ajustada al modelo de oxidación expresado en la ecuación 2.10.

$$\left(\frac{\Delta W}{A}\right)^n = K_p t \quad (\text{ec. 2.10})$$

Donde:

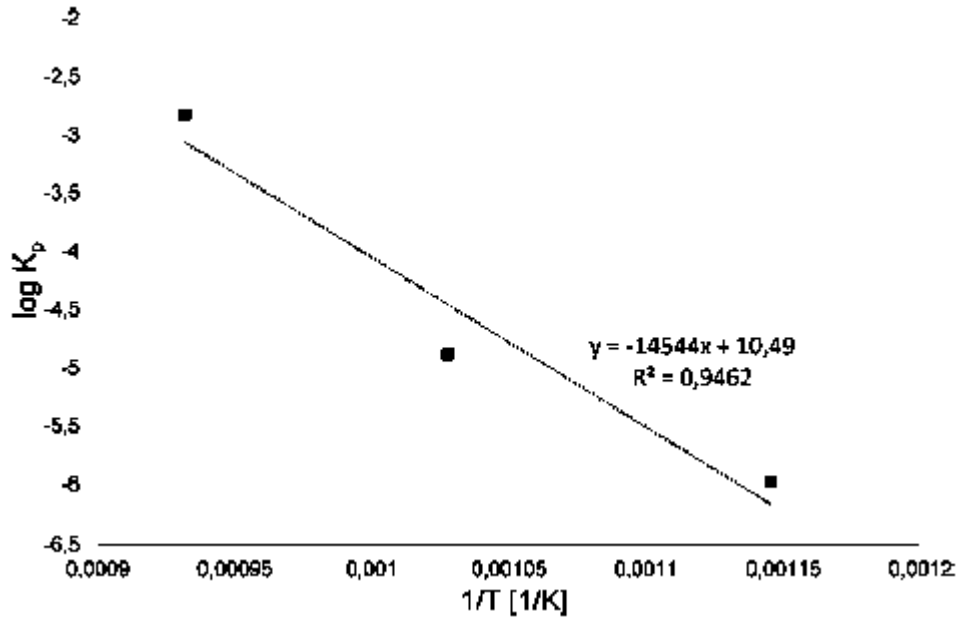
$\Delta w$  = variación de peso

$A$  = área superficial de la muestra

$t$  = tiempo de oxidación

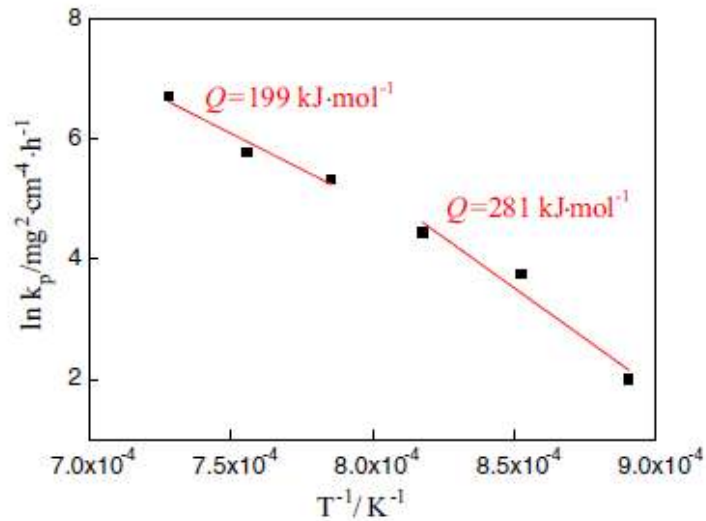
$k_p$  = constante exponencial de la tasa de oxidación

El valor de la constante  $K_p$  se obtuvo de la pendiente obtenida por el ajuste de regresión observado en la figura 2.14



**Figura 2.14** Ajuste lineal tipo Arrhenius para el titanio grado 2 oxidado por 72 h en el rango de temperatura de 600 - 800°C [32].

Además, Yu wei y col [37] determinaron que la energía de activación para el fenómeno de oxidación es de 199 y 281 kJ mol<sup>-1</sup> cuando la temperatura está por encima y por debajo de temperatura de transformación beta respectivamente (figura 2.15).

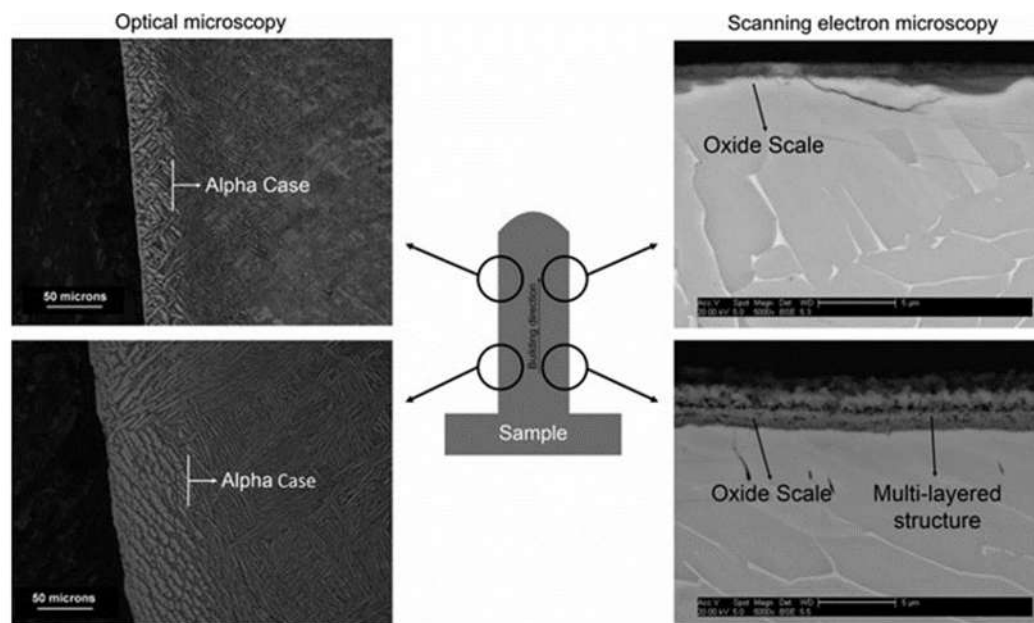


**Figura 2.15** Energía de activación determinada de graficar lnK<sub>p</sub> vs 1/T [31].

### 2.5.3. Caracterización

Caballero y col. [7] reportaron que durante la fabricación aditiva de muros delgados de Ti6Al4V, por WAAM, se genera una capa de óxido de titanio debido a la alta reactividad de este con el oxígeno a altas temperaturas. Lo que produce una capa frágil enriquecida con oxígeno cerca de la superficie denominada “*alpha case*” (figura 2.16) la cual puede ser perjudicial en términos de propiedades mecánicas.

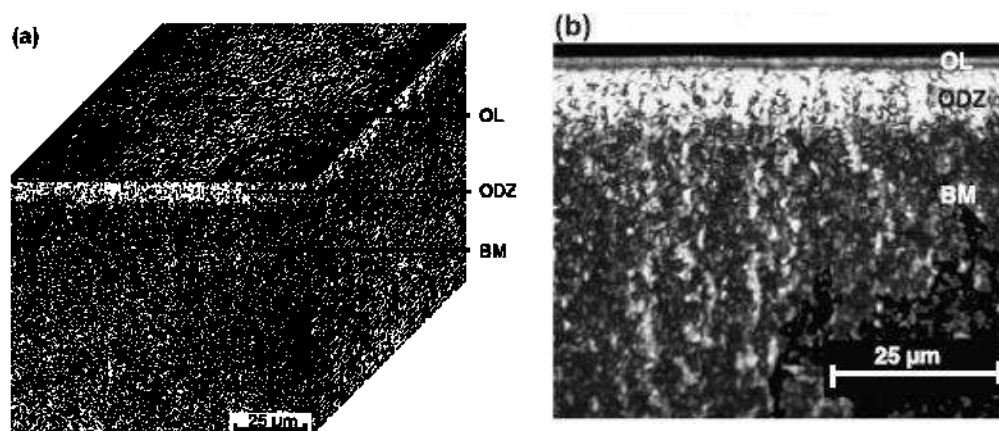
Basados en la decoloración del titanio, atribuyen que el cambio de color no solo influye por la contaminación del oxígeno. Factores como la temperatura en el ciclo térmico del procesamiento influyen directamente con la decoloración. Además, se encontró que, la oxidación más significativa ocurre en las primeras capas de deposición.



**Figura 2.16** Variación de la profundidad y espesor de la escala de óxido con respecto a la altura de la muestra (capas depositadas). Izquierda: profundidad de la región “*alpha case*”. Derecha: caracterización por MEB de la superficie oxidada en la primera y última capa depositada. Las flechas indican la región multicapa analizada [7].



Además, H. Guleryuz y col. [39] en otro trabajo previo de oxidación térmica sobre la resistencia al desgaste encuentran que la oxidación a una temperatura de  $600^{\circ}\text{C}$  y durante tiempos de permanencia que varían desde las 12 horas hasta 60 horas generan capas superficiales duras compuestas por  $\text{TiO}_2$  y una zona de difusión de oxígeno por debajo. La figura 2.17 muestra la visualización en perspectiva 3D para el primer inciso y 2D en el segundo inciso de la oxidación de una muestra de  $\text{Ti6Al4V}$ . Se obtuvo una capa de oxígeno (OL) de  $1\mu\text{m}$ , mientras que la zona de difusión de oxígeno (ODZ) fue de  $8\mu\text{m}$ .



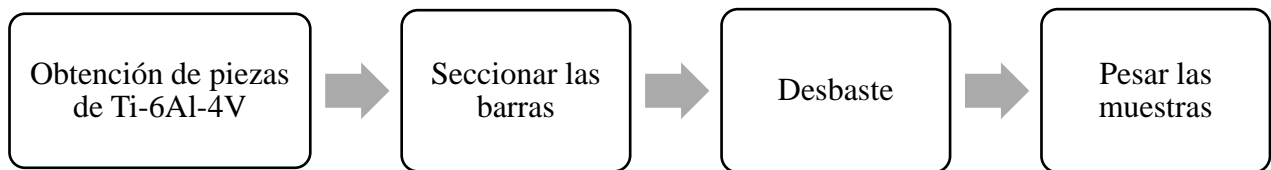
**Figura 2.17** Visualización: a) 3D, b) 2D de las primeras etapas de oxidación. OL (*Oxigen Layer*); ODZ (*Oxigen Difution Zone*); BM (*Base Metal*) [33].

## CAPÍTULO 3 DESARROLLO EXPERIMENTAL

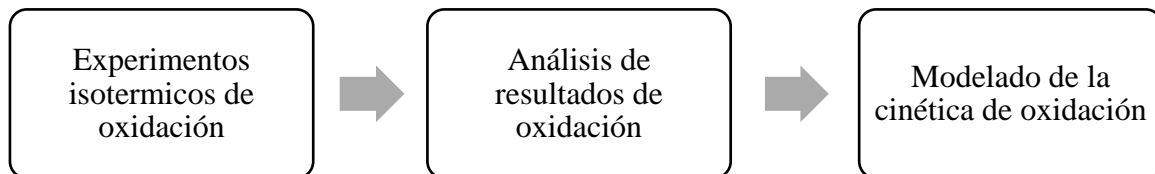
### 3.1. Diagrama experimental

El desarrollo experimental consistió en tres etapas principales; 1) preparación de las muestras obtenidas por placa y manufactura aditiva de arco eléctrico (WAAM), 2) experimentación por termogravimetría para muestras obtenidas por depósitos y manufactura convencional, 3) caracterización de las piezas por WAAM y placa, del mismo material en diferentes condiciones de temperatura y tiempo de exposición.

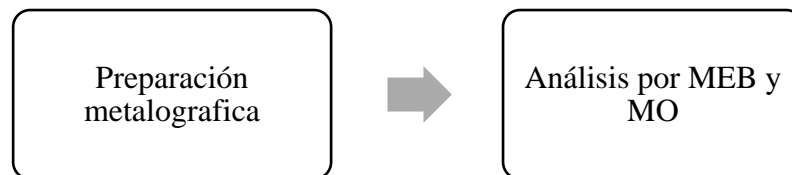
#### Primera etapa: Preparación de materiales



#### Segunda etapa: Oxidación



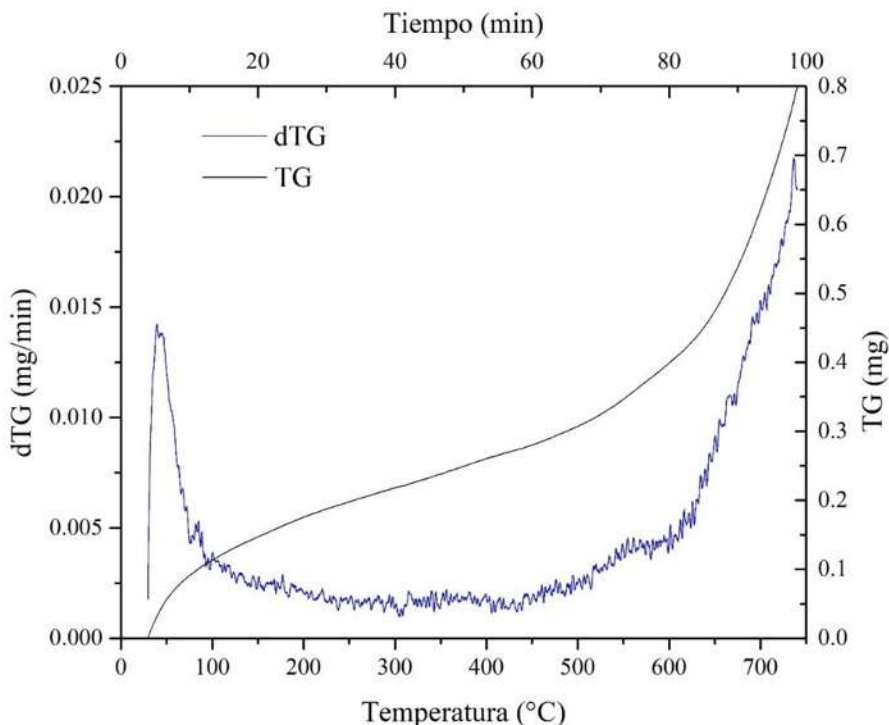
#### Tercera etapa: Caracterización



### 3.2. Diseño experimental

Preliminarmente se realizó un análisis termogravimétrico en condiciones no isotérmicas, graficando la primera derivada versus la temperatura (figura 3.1) hasta 750°C. De la figura 3.1 se observa que en el rango de temperaturas establecidas en el DoE (*Design of Experiments*) de la tabla 5-2 (550 - 950°C) cumple con las condiciones apropiadas para el análisis en un sistema isotérmico, esto es debido a que con la temperatura mínima (550°C) se asegura tener una difusión del oxígeno en estado sólido, formando una capa oxidada sobre la superficie del material. Además, se observó que a partir de los 600°C el fenómeno de oxidación crece significativamente hasta los 750°C. Este indicativo señala que conforme aumente la temperatura el grado de oxidación irá creciendo gradualmente.

El objetivo de estudiar la cinética de oxidación a temperaturas superiores a los 750°C con variables de tiempo es observar el cambio en masa, producto de la oxidación. Los tiempos de permanencia propuestos en el DoE de la tabla 3-1 fueron seleccionados de acuerdo con la bibliografía consultada para las etapas tempranas de oxidación [26].



**Figura 3.1** Grafico representativo de un análisis no isotérmico para aproximar la temperatura a la que inicia la oxidación en las muestras de Ti6Al4V.

La tabla 3-1 muestra de forma esquemática los parámetros considerados en el diseño de experimentos;  $W_i$ : peso inicial,  $W_f$ : peso final,  $\Delta w$ : diferencia de peso, A: área, OL: capa de oxígeno.

**Tabla 3-1** Diseño de experimentos.

<b>DoE tiempos cortos en Ar</b>								
<b># Muestra</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Tiempo (h)</b>	<b><math>w_i</math> (g)</b>	<b><math>w_f</math> (mg)</b>	<b><math>\Delta w</math> (mg)</b>	<b><math>\Delta w / A</math> (mg/mm<sup>2</sup>)</b>	<b><math>\alpha</math>- case (mm)</b>	<b>OL (mm)</b>
TO_Ti6Al4V_01	550	1						
TO_Ti6Al4V_02	550	3						
TO_Ti6Al4V_03	650	1						
TO_Ti6Al4V_04	650	3						
TO_Ti6Al4V_05	750	1						
TO_Ti6Al4V_06	750	3						
TO_Ti6Al4V_07	850	1						
TO_Ti6Al4V_08	850	3						
TO_Ti6Al4V_09	950	1						
TO_Ti6Al4V_10	950	3						

### **3.3.Procedimiento**

#### ***3.3.1. Preparación de materiales***

Se usó como material de estudio dos placas de la aleación de Ti6Al4V. La primera placa fue obtenida de manera comercial, procesada por técnicas convencionales de laminación bajo la especificación de la norma ASTM B348; también, se estudió la misma aleación depositada por manufactura aditiva de arco eléctrico (WAAM) obtenida de trabajos previos. Las dimensiones de las muestras fueron de 0.5 x 0.7 x 1 cm. Las muestras fueron cortadas con un equipo de la marca Buehler-Isomet y un disco de diamante Struers MOD 13. Previo al calentamiento térmico, las probetas fueron preparadas con lijas de agua con tamaño de grano de 240 hasta 800 para eliminar la rugosidad superficial sin obtener un acabado espejo en la muestra. Previo a la segunda etapa de experimentación, las muestras fueron pesadas en una balanza analítica de precisión Mettler Toledo AB135-S/Fact para registrar el peso inicial ( $w_i$ ) de cada muestra antes del calentamiento térmico.

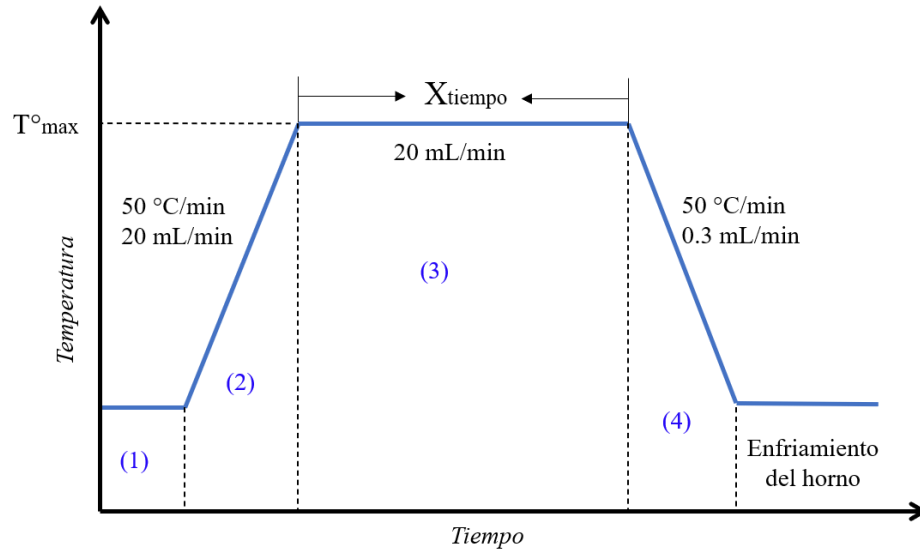
#### ***3.3.2. Oxidación de las muestras***

El estudio de la cinética de oxidación se realizó mediante análisis termogravimétrico (TGA) usando una termobalanza Setaram Setsys Evolution 16/18 con precisión de  $\pm 0.03$   $\mu\text{g}$ .

La temperatura empleada fue de 550 a 950 °C con un intervalo de 100°C y tiempos de permanencia de 1 hasta 3 horas. En cada ciclo térmico se utilizó una atmósfera de argón cuya presión parcial de oxígeno, de acuerdo con el fabricante, es de  $1 \times 10^{-5}$  atm. El flujo de gas argón se controló mediante un flujómetro de masa operado por software a través de una PC. La muestra estuvo suspendida en un extremo de la balanza y colocada en la zona caliente del horno vertical de la termobalanza usando un alambre de platino de 0.4 mm de diámetro. La cámara del horno consiste de reactor hecho de alúmina densa con un diámetro interior de 1.8 cm.

El ciclo térmico mostrado en la figura 3.2 se efectuará en el reactor hecho de alúmina densa, con un diámetro interior de 1.8 cm, en cinco etapas programables: (1) Evacuación de la cámara de análisis a menos de 10 Pa. (2) Se alimentó la cámara con gas argón un caudal máximo de 20 mL/min hasta llegar a la presión atmosférica. El calentamiento del horno se llevó a cabo desde temperatura ambiente hasta la temperatura experimental a una velocidad máxima de 50°C/min. (3) El flujo de gas de trabajo se mantuvo a 20 mL/min durante el tiempo y temperatura experimental predeterminado. (4) El ciclo concluyó con el enfriamiento del horno a temperatura ambiente a una

velocidad máxima de 50°C/min con un flujo de gas argón de 0.3 mL/min. La temperatura del horno se controló mediante un termopar de tipo S colocado justo debajo de la muestra.



**Figura 3.2** Ciclo térmico propuesto para el estudio de la oxidación en probetas de Ti6Al4V, considerando un tiempo “x” experimental en función del cambio de temperatura.

### 3.3.3. Caracterización

Después del proceso de oxidación y con base en la norma ASTM E3[40], las muestras fueron preparadas con lija impermeable de carburo de silicio de diferente grado (300-2000), pasta de diamante de granulometrías siete, tres y una micra de la marca AUSTROMEX y expuestas con reactivo Kroll (100 ml - H<sub>2</sub>O, 3 ml - HF y 6 ml - HNO<sub>3</sub>) durante 30 segundos para la revelar la microestructura del material.

El cambio microestructural se observó por microscopía óptica (MO) y microscopía electrónica de barrido (MEB).

## CAPÍTULO 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La termogravimetría es una herramienta de tal magnitud que permitió analizar los resultados desde el punto de vista; metalúrgico: interacción de los átomos de oxígeno disueltos en el gas Ar con la superficie de la muestra de Ti6Al4V, termodinámico: energía requerida en forma de calor para la formación de óxidos, cinético: mecanismo que domina el fenómeno de oxidación y matemático: un modelo que permite predecir la oxidación en función de las variables de temperatura y tiempo de exposición.

### 4.1. Análisis termogravimétricos

Como objetivo principal; las muestras de Ti6Al4V fueron sometidas a un proceso térmico con variables de tiempo y temperatura para analizar la cinética de oxidación. De las tablas 4-1 y 4-2 se describe el cambio de masa por unidad de área normalizada expresada en  $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  para la aleación Ti6Al4V de los depósitos por manufactura aditiva de arco eléctrico (WAAM) y la placa después del proceso de oxidación. Para lo cual, se dio un incrementó de masa al aumentar la temperatura y el tiempo de exposición para ambos materiales debido al fenómeno difusivo del oxígeno hacia la matriz de titanio.

**Tabla 4-1** Incremento máximo de masa para la aleación Ti6Al4V por WAAM.

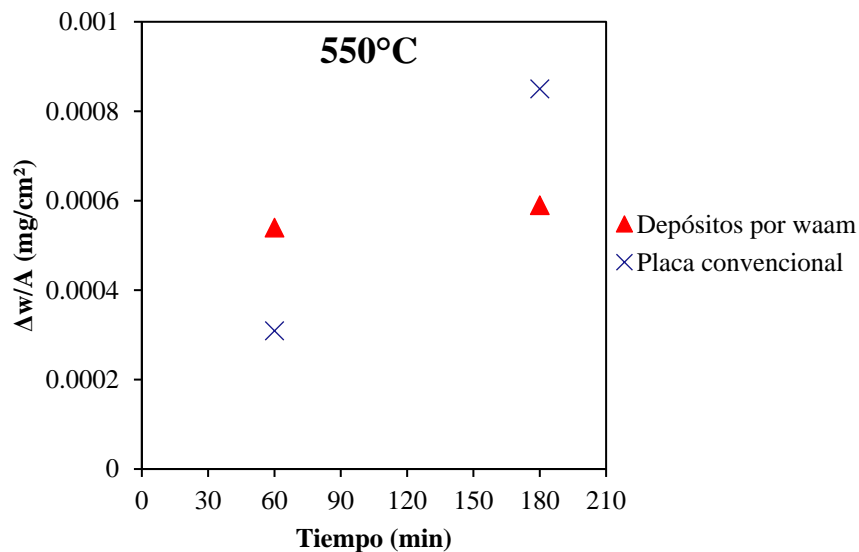
Tiempo de oxidación	$\Delta w/A$ ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ )				
	550 °C	650 °C	750 °C	850 °C	950 °C
1 hrs	5.4 E-4	0.0158	5.03 E-3	0.01334	0.02734
3 hrs	5.9 E-4	2.93 E-3	0.01037	0.02222	0.05395

**Tabla 4-2** Incremento máximo de masa para la aleación Ti6Al4V de placa.

Tiempo de oxidación	$\Delta w/A$ ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ )				
	550 °C	650 °C	750 °C	850 °C	950 °C
1 hrs	3.09 E-4	0.00155	0.01108	0.01181	0.0163
3 hrs	8.5 E-4	0.00326	0.025	0.039	0.103

Se realizó un contraste entre los depósitos y la placa considerando dos rangos de temperaturas (550-750°C y 750-950°C) partiendo del punto transformación de fase (750°C), según lo consideran autores como Guleryuz [36]. Esto es debido a que se trata de una aleación con estructura  $\alpha+\beta$  con alotropía del titanio alrededor de los 700°C con estructura hcp (hexagonal compacta) en la fase alfa y estructura bcc (cubica centrada en el cuerpo) para la fase beta.

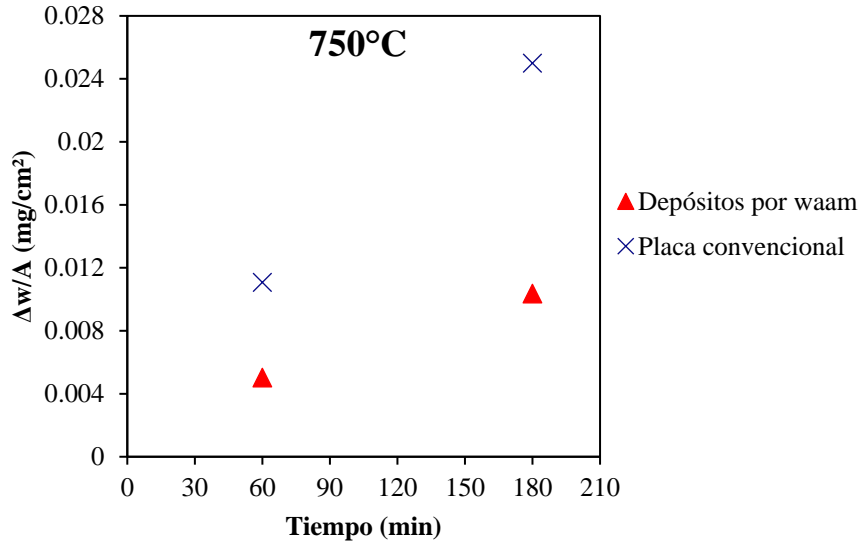
La figura 4.1 muestra el contraste entre los depósitos y la placa condiciones isotérmicas a 550°C durante 60 y 180 minutos. Como era de esperar, la ganancia en peso que resultó entre ambos experimentos es baja en comparación de los demás resultados descritos por las tablas anteriores, debido a la poca movilidad de átomos involucrados en reacción de oxidación. Las condiciones de temperatura y tiempo no fueron suficientes para generar un cambio significativo en la estructura hcp del titanio, es decir, la interacción de átomos intersticiales de oxígeno con la matriz del Ti se presentó con baja frecuencia, por consiguiente, no se generó un gran cambio en la superficie del material.



**Figura 4.1** Relación ganancia de masa por unidad de área por el tiempo de oxidación a 550°C para los depósitos por waam y por placa de Ti6Al4V.

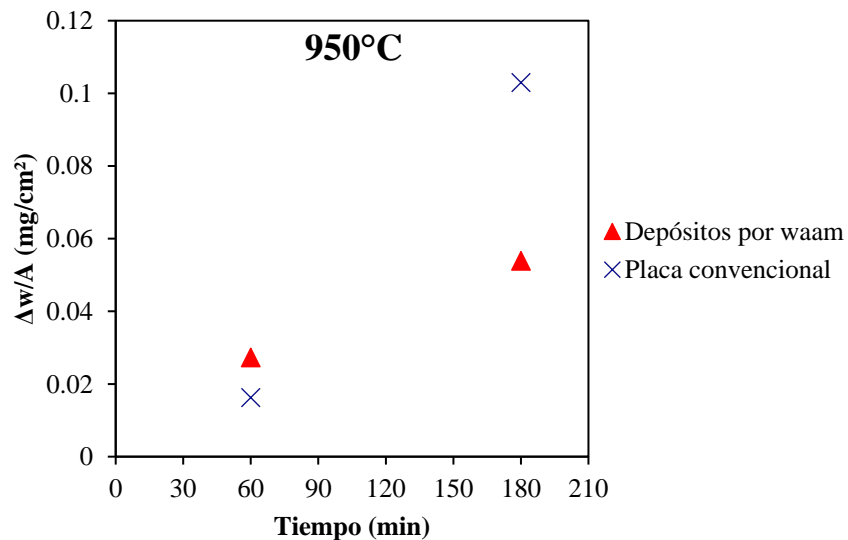
Además de la temperatura, la estructura cristalina desempeña un papel importante para difusión en estado sólido, es así que, al tratarse de la temperatura aproximada de transformación de fase (750°C), donde la estructura cristalina cambia de hcp a bcc, los átomos intersticiales de oxígeno tienden a incluirse a la estructura de menor compactación atómica, es decir, en la estructura hexagonal. Para estas condiciones de experimentales, en la figura 4.2, se observó un incremento en la ganancia de peso por unidad de área con respecto del tiempo para ambos mecanismos de obtención. Esto es debido a que el calor proporcionado en el sistema permite que la cantidad de interacciones entre los átomos de oxígeno con la matriz de titanio en la superficie de la muestra se de en mayor cantidad.





**Figura 4.2** Relación ganancia de masa por unidad de área por el tiempo de oxidación a 750°C para los depósitos por waam y por placa de Ti6Al4V.

Para condiciones isotérmicas a 950°C, figura 4.3, predominó una fase única de beta con estructura cristalina cúbica en el cuerpo, así mismo, con el avance del tiempo, el cambio de masa por unidad de área se ve favorecida en un incremento por la difusión de oxígeno disuelto en el gas argón. Obteniendo así, un incremento mayor en las muestras obtenidas de la placa de Ti6Al4V con respecto a las obtenidas por depósitos de WAAM.



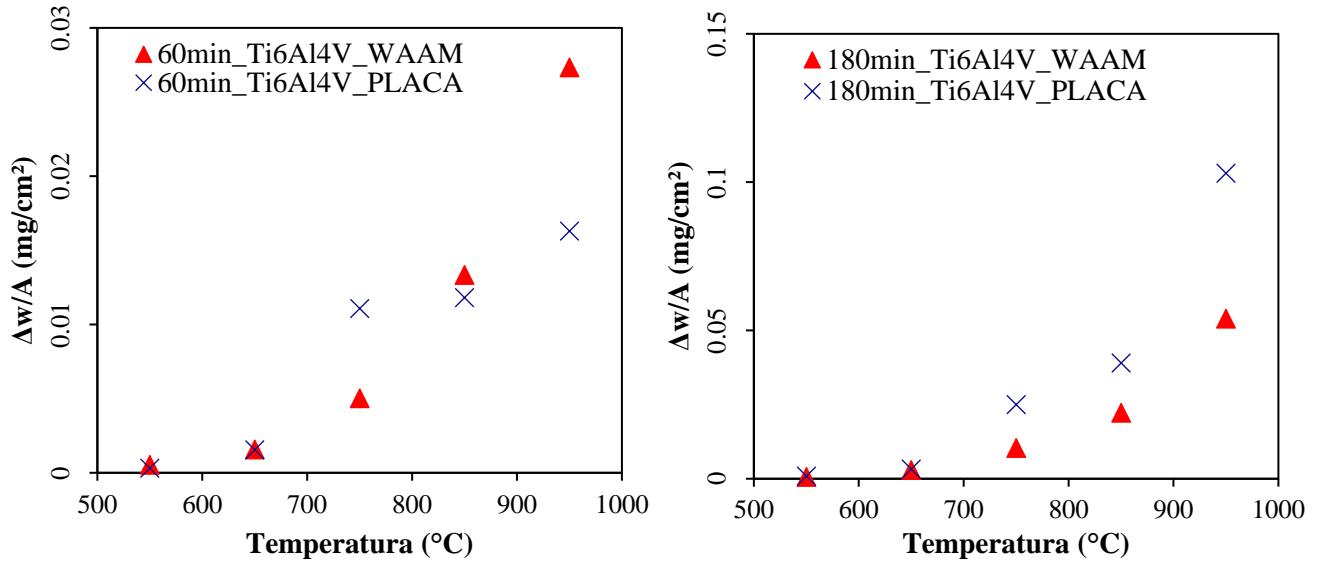
**Figura 4.3** Relación ganancia de masa por unidad de área por el tiempo de oxidación a 950°C para los depósitos por waam y por placa de Ti6Al4V.

Al aumentar la temperatura y tiempo de oxidación; independientemente del flujo de gas suministrado en la cámara de trabajo, el fenómeno de difusión de oxígeno se dará en mayor proporción, corroborando lo reportado por autores como Yu Wei y col. [37] Ho-Sung Lee y col. [41], Hasan Guleryuz y col. [36] y descrito en la tabla 4-3.

**Tabla 4-3** Parámetros utilizados por diversos autores para la oxidación de la aleación Ti6Al4V.

<b>Autor</b>	<b>Gas</b>	<b>Flujo de Gas</b>	<b>Temperatura</b>	<b>Tiempo</b>
Ho-Sung Lee	Argón	25 ml/min	850 - 950°C	8.3 hrs
Y. Wei	Aire	N/I	850 – 1000°C	0.5 - hrs
H. Guleryuz	Aire	N/I	600 – 800 °C	0.5-75 hrs
Investigación	Argón	20 ml/min	550 – 950 °C	1 – 3 hrs

Para la figura 4.4 se muestra el análisis entre ambos mecanismos de fabricación para observar el cambio de masa con respecto de las temperaturas de exposición durante 60 (figura 4.4-a) y 180 minutos (figura 4.4-b). Se observa que, para ambos gráficos de la figura 4.4, las temperaturas de incubación (550°C y 650°C) de la reacción de oxidación, se promueve un aumento de interacciones de los átomos de oxígeno con la matriz del metal, esto significa una diferencia de masa despreciable del 0.02% para el rango de 550 a 650 °C en ambos procesos de fabricación. Posterior a los 650°C, se observa un incremento de masa con respecto al incremento de la temperatura. De manera general, por encima de 750°C la velocidad de oxidación incrementa hasta los 950°C. Esto puede ser debido a que los átomos intersticiales lograron pasar la barrera energética para implantarse sobre la superficie del material provocando un mecanismo de difusión en estado sólido a través de la matriz de Ti.



**Figura 4.4** Relación ganancia de masa por unidad de área con respecto a la temperatura para el rango de 550- a 950°C, en un tiempo de oxidación de a) 60 minutos, y, b) 180 minutos

La tabla 4-4 muestra la cantidad de oxígeno ganado por unidad de área, en porcentaje, entre los rangos de temperaturas descritos anteriormente (550-750°C y 750-950°C) para los depósitos de Ti6Al4V procesados por manufactura aditiva de arco eléctrico y por placa del mismo material. En ambos casos se observó que, entre los 550°C y 750°C, el crecimiento de masa normalizada fue mayor que el obtenido en el rango de 750°C a los 950°C, este resultado está relacionado a la transformación de fase  $\alpha \rightarrow \beta$ .

**Tabla 4-4** Incremento del peso en porcentaje para rangos por arriba y por debajo de la temperatura de transformación de fase y para las muestras de Ti6Al4V.

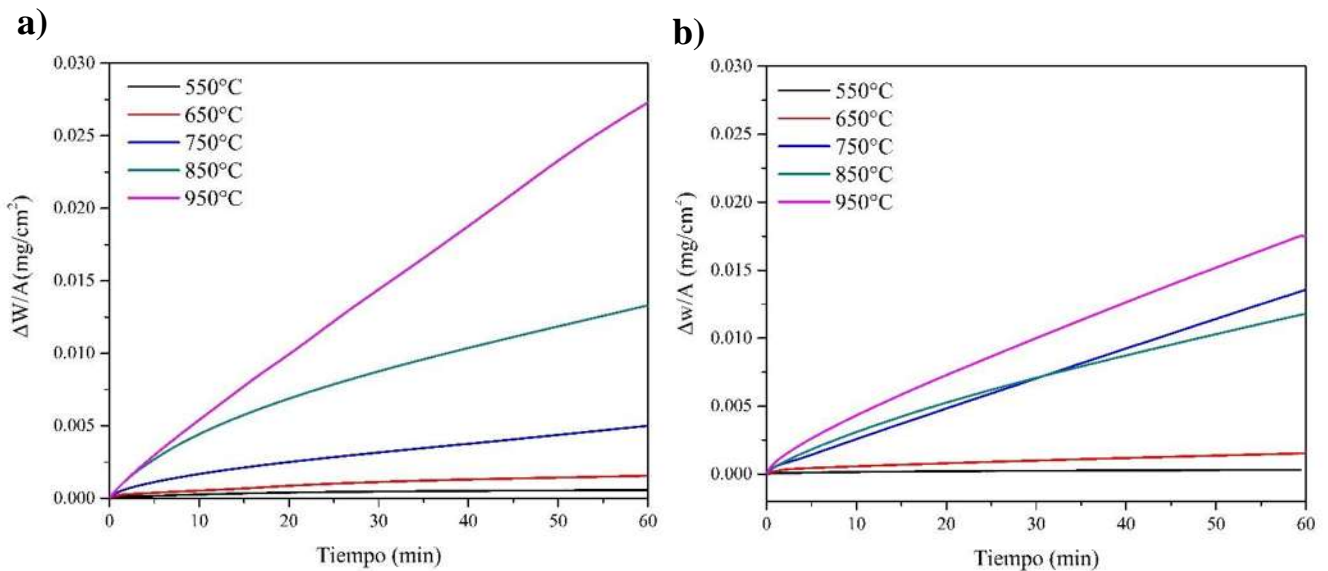
Tiempo	Muros delgados de Ti6Al4V		Placa Ti6Al4V	
	550°C → 750°C	750°C → 950°C	550°C → 750°C	750°C → 950°C
60 min	89.26%	81.60%	97.21%	32.02%
180 min	94.31%	80.78%	96.60%	75.73%

## 4.2. Cinética de Oxidación

El análisis termogravimétrico permitió estudiar la evolución de la reacción de oxidación sometido a un ciclo de calentamiento controlado. De esta forma, la TG cuantificó la variación de la masa en función de la temperatura de forma gráfica; en el eje de las ordenadas se representa el cambio de peso en mg por unidad de área y el eje de las abscisas el tiempo.

La figura 4.5 muestra el cambio de masa expresada en  $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  con respecto del tiempo de oxidación en minutos para cinco muestras en el rango de  $550\text{-}950^\circ\text{C}$  de los depósitos por WAAM de Ti6Al4V y de placa del mismo material.

La figura 4.5- a) muestra el comportamiento de la cinética de oxidación para los muros delgados de Ti6Al4V en un tiempo de 60 minutos. Así mismo, se fue posible observar un comportamiento parabólico en la cinética de oxidación por encima de los  $750^\circ\text{C}$ , como lo describe Oscar Pinilla y col. [32]. De forma similar, la constante de oxidación incrementó por encima de  $750^\circ\text{C}$ , mientras que, por debajo de esa temperatura, la constante disminuyó.

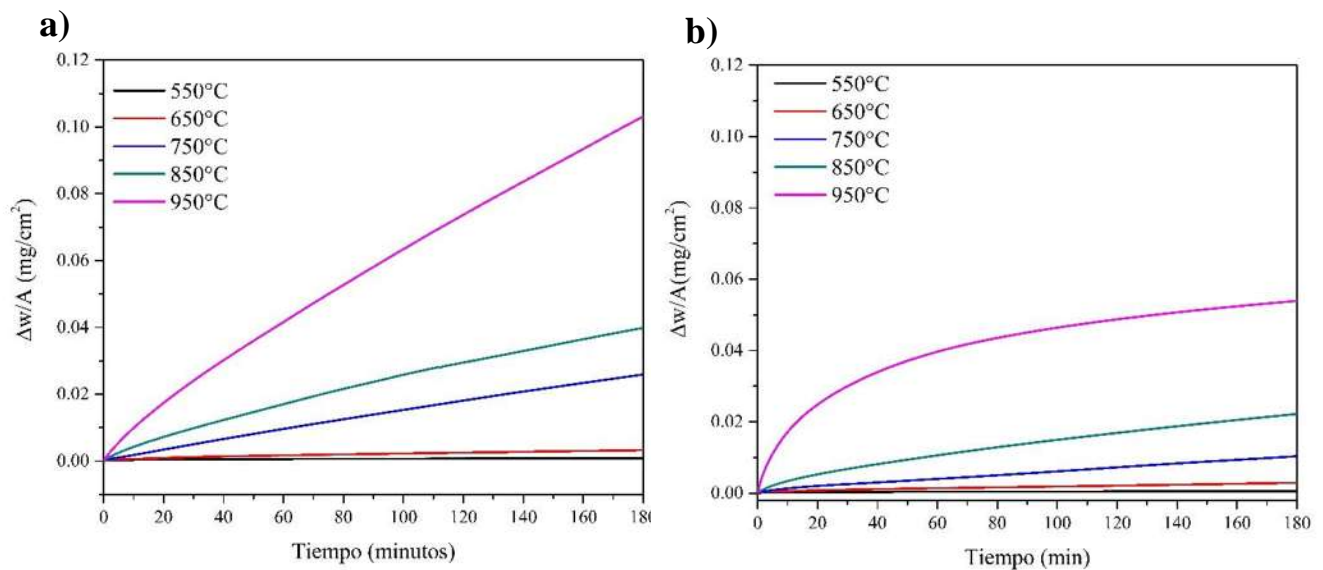


**Figura 4.5** Curvas representativas de la cinética de oxidación en condiciones isotérmicas durante 60 minutos de a) depósitos de Ti6Al4V, b) placa de Ti6Al4V.

Para figura 4.5-b) correspondiente a los ensayos de las muestras por placa de Ti6Al4V, la cinética de oxidación presentó un comportamiento similar al de los muros delgados de Ti6Al4V por encima de los  $750^\circ\text{C}$ . A diferencia de los muros delgados de Ti6Al4V, a los  $750^\circ\text{C}$  se observó un comportamiento más lineal en la cinética de oxidación. La curva a  $750^\circ\text{C}$ , intercepta a la de  $850^\circ\text{C}$  a un tiempo aproximado de 30 minutos; esto se debió a un aumento en el caudal de gas

dentro de la cámara del horno de 50 ml/min a 20 ml/min, respectivamente. Por lo tanto, se infiere que hubo mayor interacción de átomos de oxígeno en la atmósfera del experimento a 750°C que a 850°C.

La figura 4.6 muestra el comportamiento de la cinética de oxidación para cinco muestras en un periodo de 180 minutos en condiciones isotérmicas para los depósitos de manufactura aditiva y placa del mismo material. Para ambos incisos, la oxidación incrementa de forma más acelerada a partir de los 750°C, a diferencia de rango menor a la temperatura anterior. Además, se observa un comportamiento similar al descrito para la figura 4.5.



**Figura 4.6** Curvas representativas de la cinética de oxidación en condiciones isotérmicas durante 180 minutos de a) depósitos de Ti6Al4V, b) placa de Ti6Al4V.

De los resultados anteriores, se encontró que, la velocidad de oxidación se ve favorecida con el aumento de la temperatura. Por otra parte, aproximado a 750°C ( $T_\beta$ ), el punto es determinante para la constante de oxidación, ya que por encima de la temperatura  $T_\beta$  se da un incremento de masa relacionado a la formación de óxidos, de forma que, el crecimiento inicial de óxidos formados en la superficie del material se dio de forma proporcional al tiempo, mientras que, al aumentar la temperatura, la reacción de oxidación fue inversamente proporcional al espesor de la capa de óxido formado como lo redactó Aniolek y col. [38] y tal y como lo reporta Guleryuz y col. [3].

Por otra parte, es bien conocido que la velocidad de crecimiento de los óxidos está controlada por la difusión en estado sólido, estudiado por Wagner y descrito por Khanna [8] para conocer el espesor de los óxidos formados en un metal, la cual obedece el comportamiento de la ley parabólica adaptada del modelo de Wagner. Así diversos autores [36,37,41], han adaptado este modelo para obtener los valores para la constante  $n$  de la ecuación 4.1. Tomando el valor de  $n$  igual a 1 para el modelo lineal y  $n$  igual a 2 para el modelo parabólico. Las gráficas mostradas a continuación, resultan de un ajuste de datos obtenidos por TG, a la ecuación 4.1.

$$\left(\frac{\Delta w}{A}\right)^n = k_p t \quad (\text{ec 4.1})$$

$\Delta w$  = incremento en masa de las muestras

$t$  = tiempo de oxidación

$A$  = área superficial de la muestra

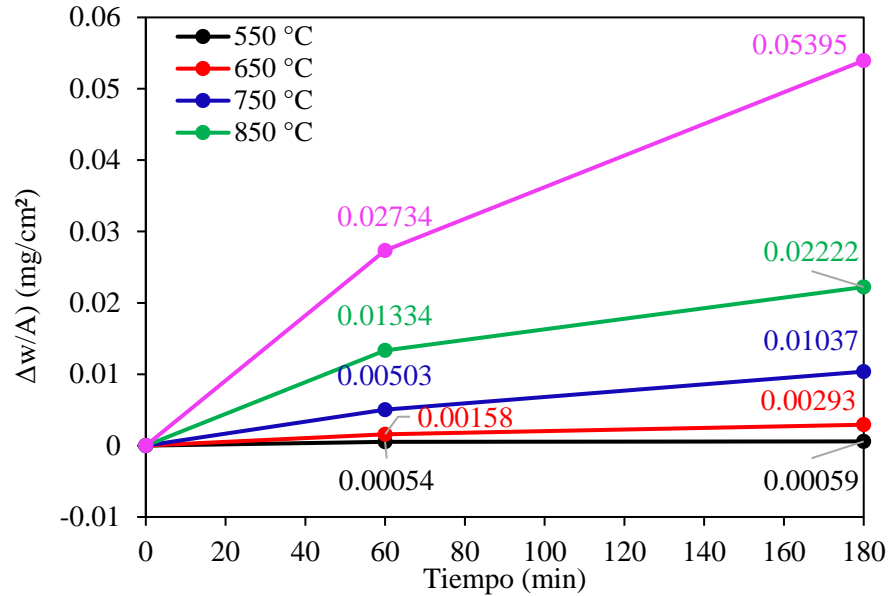
$k_p$  = constante de oxidación

Considerando  $n = 2$ , la figura 4.7 muestra el ajuste al modelo parabólico de Wagner descrito por la ecuación 4.1. Para todas las temperaturas, la constante de oxidación se ve favorecida con el tiempo de exposición, como se observa a partir de los 60 min de exposición. Así mismo, la constante de oxidación se ve afectada por la temperatura, aumentando a partir de los 750°C hasta los 950°C.

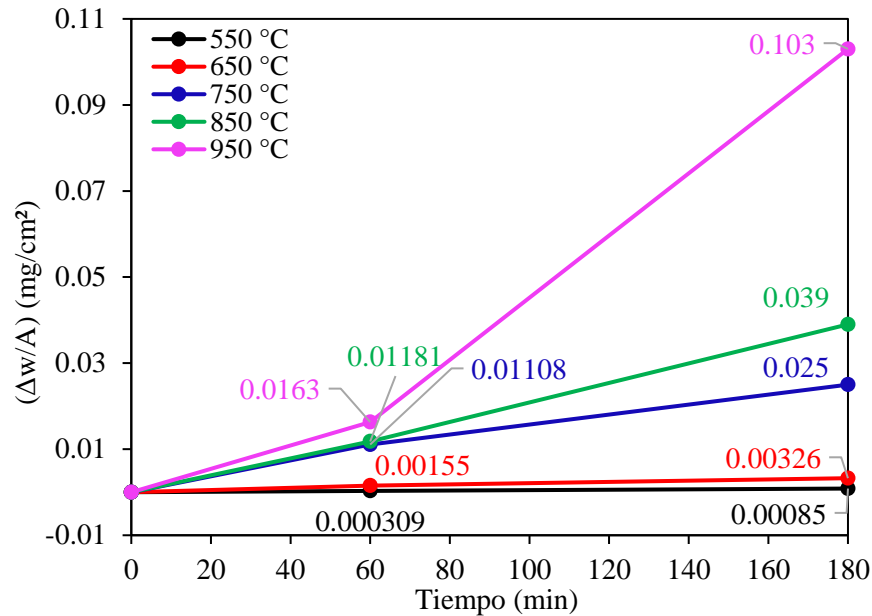
Correspondiente al modelo parabólico de los depósitos de Ti6Al4V por WAAM (figura 4.7) y muestras por placa de Ti6Al4V (figura 4.8), se realizó un análisis porcentual para contrastar la ganancia o pérdida de peso entre ambos mecanismos de fabricación. La constante de oxidación ( $k_p$ ) está relacionada con el incremento de masa de la muestra [8], así, en la tabla 4-5 se observa que la constante de oxidación es mayor para los depósitos de aditiva, obteniendo una diferencia de hasta el 43% para un tiempo de 60 min a 550°C. Análogo a este resultado, las muestras de placa tienden a incrementar el espesor de la capa oxidada hasta un 141% por encima de los depósitos, de lo anterior, la constante de oxidación se ve favorecida para muestras de placa convencional de Ti6Al4V.

**Tabla 4-5**  $\Delta m$  en porcentaje entre los depósitos y las muestras de placa de la aleación Ti6Al4V

Tiempo	550 °C	650 °C	750 °C	850 °C	950 °C
60 min	43%	2%	-120%	11%	40%
180 min	-44%	-11%	-141%	-76%	-91%



**Figura 4.8** Ajuste al modelo parabólico para la aleación Ti6Al4V de las muestras por depósitos de WAAM



**Figura 4.7** Ajuste al modelo parabólico para la aleación Ti6Al4V de las muestras por placa convencional.

### 4.3.Sensibilidad a la temperatura (ajuste tipo Arrhenius)

La sensibilidad de la reacción de oxidación respecto al cambio de temperatura, así como la energía de activación para la formación de óxidos fue calculada mediante un ajuste lineal de la ecuación de Arrhenius (ecuación 4.2).

$$k_p = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (\text{ec 4.2})$$

$k_p$  = constante de oxidación

$A$  = factor de frecuencia

$E_a$  = energía de activación

$R$  = constante de los gases (8.3143 J/mol·K)

$T$  = temperatura absoluta

Después de una serie de operaciones matemáticas, la ecuación 4.2 tiende a la expresión matemática de una línea recta (ec. 4.3). De forma que, después de graficar el  $\ln(k_p)$  versus el inverso de la temperatura ( $T^{-1}$ ) se obtiene de la pendiente formada por la recta la energía de activación.

$$\ln(k_p) = \ln(A) - \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T} \right) \quad (\text{ec 4.3})$$

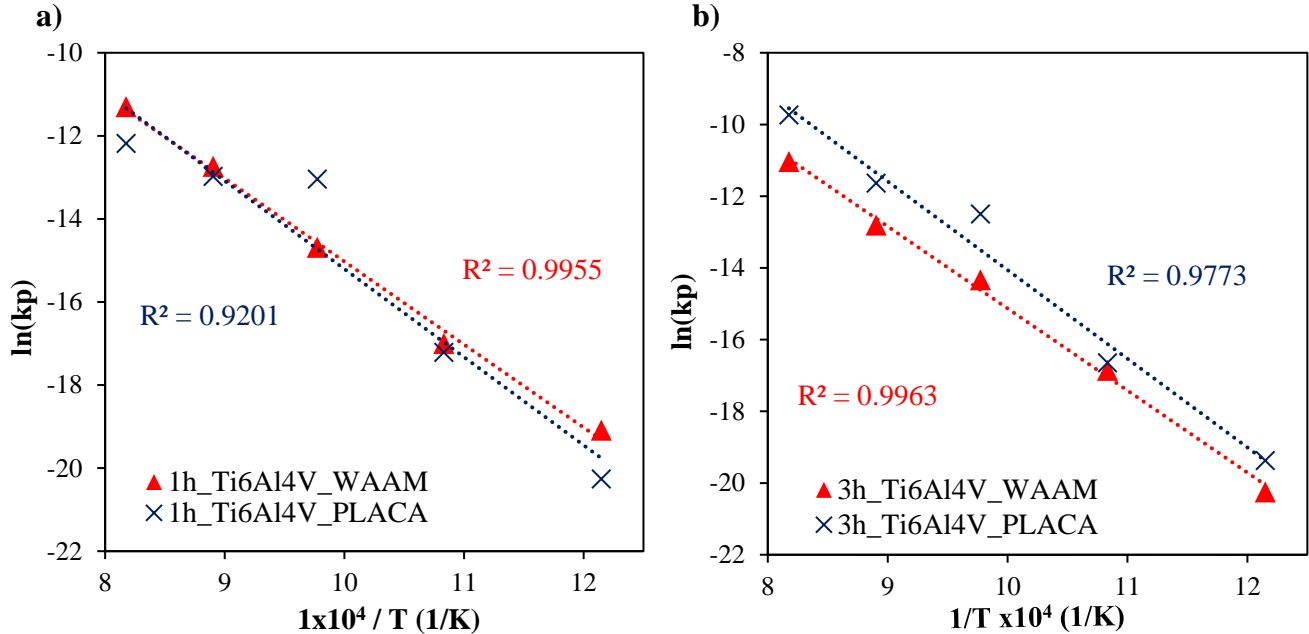
↑        ↑        ↑        ↑  
y    =   b   -   m   x

Conociendo el valor de la constante  $k_p$  a diferentes temperaturas es posible determinar la energía de activación a partir de los gráficos mostrados por la figura 4.8.

De la figura 4.9 se puede relacionar la sensibilidad del fenómeno de oxidación con la temperatura referente a la ecuación 4.3. Los depósitos por WAAM tienden al comportamiento lineal ideal en ambos tiempos de oxidación (1 hora y 3 horas) con un error  $\approx 99\%$ . No obstante, para las muestras obtenidas por placa de Ti6Al4V, el error es menor del 97% en ambos tiempos de exposición. El punto fuera de la tendencia lineal corresponde a la temperatura  $T_\beta \approx 750^\circ\text{C}$ . Investigaciones previas por Y.Weí y col [42], Guleryuz [39], parten del punto de transformación ( $T_\beta$ ) argumentando que la energía de activación se ve afectada con la transición de estructura cristalina.



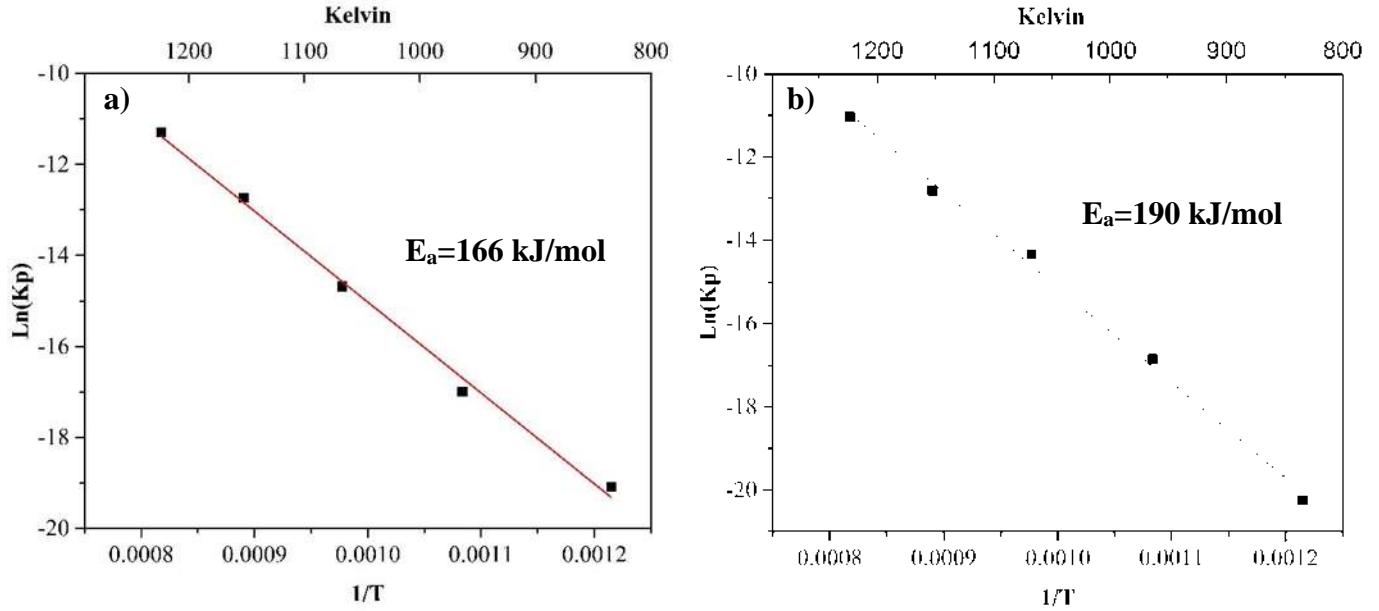
Las energías de activación se estimaron individualmente para la placa y los depósitos de WAAM. Para ambas muestras de Ti6Al4V se usaron dos condiciones; 1) para el rango de 550-750°C ( $T^\circ < T_\beta$ ) y 2) para el rango de 750-950°C ( $T^\circ > T_\beta$ ).



**Figura 4.9** Ajuste de Arrhenius para los depósitos de WAAM y las muestras por placa convencional de Ti6Al4V en tiempos de exposición de: a) 60 min, b) 180 min.

En la figura 4.10, se observa la pendiente resultante de haber graficado  $\ln(k_p)$  en el eje de las ordenadas y el inverso de la temperatura en las abscisas. Se realizaron los cálculos correspondientes para determinar la cantidad de energía requerida para romper la barrera energética de formación de óxidos. Se calculó una energía de activación de la reacción de oxidación correspondiente a 60 minutos de exposición (figura 4.10-a) de  $E_a=166$  kJ/mol. La energía de activación para 180 minutos de exposición (figura 4.10-b) fue igual a  $E_a=190$  kJ/mol, lo cual representa incrementó un 13% con respecto a 180 minutos de exposición.

La tabla 4-6 proporciona los datos utilizados para calcular la energía de activación para los muros delgados de Ti6Al4V por manufactura aditiva de arco eléctrico para 60 y 180 minutos.



**Figura 4.10** Gráfica Arrhenius de la aleación Ti6Al4V para los muros delgados de aditiva por: a) 60 minutos, b) 180 minutos, durante la oxidación isotérmica a  $p_{O_2} = 1 \times 10^{-5} \text{ atm}$ .

**Tabla 4-6** Datos calculados para determinar la energía de activación para la aleación Ti6Al4V por WAAM a partir del análisis por termogravimetría para 60 y 180 minutos.

60 minutos							
$^{\circ}\text{C}$	/K	Tiempo	$\Delta w/A$	$(\Delta w/A)^2$	kp	ln(kp)	1/T
550	823.15	60.177	0.00056	3.091E-07	5.14E-09	-19.087	0.00121
650	923.15	60.107	0.00158	2.489E-06	4.14E-08	-17.000	0.00108
750	1023.15	60.100	0.00502	2.521E-05	4.20E-07	-14.684	0.00098
850	1123.15	60.125	0.01332	1.775E-04	2.95E-06	-12.733	0.00089
950	1223.15	60.133	0.02731	7.460E-04	1.24E-05	-11.297	0.00082
180 minutos							
$^{\circ}\text{C}$	/K	Tiempo	$\Delta w/A$	$(\Delta w/A)^2$	kp	ln(kp)	1/T
550	823.15	180.087	0.00054	2.892E-07	1.61E-09	-20.250	0.00121
650	923.15	180.090	0.00293	8.594E-06	4.77E-08	-16.858	0.00108
750	1023.15	180.090	0.01037	1.075E-04	5.97E-07	-14.332	0.00098
850	1123.15	180.050	0.02222	4.939E-04	2.74E-06	-12.806	0.00089
950	1223.15	180.292	0.05395	2.910E-03	1.61E-05	-11.034	0.00082

La barrera energética calculada para los depósitos por WAAM fueron y de placa de Ti6Al4V fueron contrastadas en la tabla 4-7 con respecto a las energías de activación reportadas para el mismo material por diversos autores [36–38,43–45].

De forma general, los resultados obtenidos para las muestras por manufactura aditiva (WAAM) son similares a los reportados por los autores en cuestión. La variación que ocurre entre cada autor se da por los tiempos de exposición, rango de temperatura y mecanismo de obtención de la muestra. Así mismo, en la figura 4.11 se observa el contraste de forma gráfica para la  $E_a$  de los muros delgados con respecto a los autores anteriormente citados.

**Tabla 4-7** Contraste entre las energías de activación calculadas y reportadas por otros autores

<b>Autor</b>	<b>Rango de T°</b>	<b>E<sub>a</sub> reportada</b>
<b>Frangini (1994)</b>	600°C - 700°C	147 kJ/mol
<b>Hassan G. (2009)</b>	600°C - 800°C	233 kJ/mol
<b>K. Anioek (2015)</b>	600°C - 800°C	274 kJ/mol
<b>Yu Wei (2017)</b>	850°C - 1100°C	240 kJ/mol
<b>Antonie (2019), por EBM</b>	500°C - 600°C	250 kJ/mol
<b>Antonie (2020), por LBM</b>	500°C - 600°C	219 kJ/mol
<b>Wei Guo (2020)</b>	400°C - 800°C	90 kJ/mol
<b>WAAM 1hr</b>	550°C - 950°C	166 kJ/mol
<b>WAAM 3hrs</b>	550°C - 950°C	190 kJ/mol
<b>Placa 1hr</b>	550°C - 750°C	250 kJ/mol
<b>Placa 1hr</b>	750°C - 950°C	43 kJ/mol
<b>Placa 3 hrs</b>	550°C - 750°C	237 kJ/mol
<b>Placa 3 hrs</b>	750°C - 950°C	141 kJ/mol

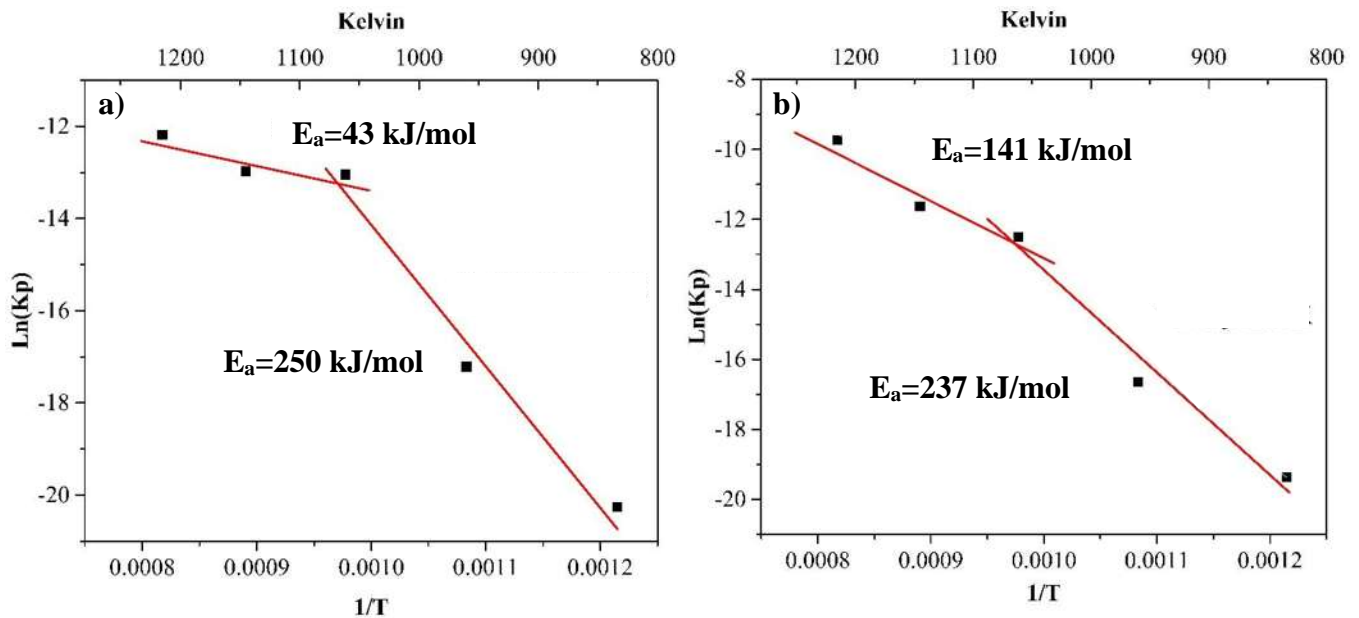
Para las muestras obtenidas de una placa convencional de Ti6Al4V, se realizó un cálculo idéntico al de los depósitos por manufactura aditiva de arco eléctrico, estos valores están reportados en la tabla 4-8.

**Tabla 4-8** Conjunto de datos para determinar la energía de activación para la aleación Ti6Al4V por placa durante 60 y 180 minutos.

<b>60 minutos</b>							
<b>/°C</b>	<b>/K</b>	<b>Tiempo</b>	<b><math>\Delta w/A</math></b>	<b><math>(\Delta w/A)^2</math></b>	<b>kp</b>	<b>ln(kp)</b>	<b>1/T</b>
<b>550</b>	823.15	59.432	0.00031	9.447E-08	1.59E-09	-20.260	0.00121
<b>650</b>	923.15	60.247	0.00142	2.016E-06	3.35E-08	-17.213	0.00108
<b>750</b>	1023.15	40.600	0.00937	8.786E-05	2.16E-06	-13.044	0.00098
<b>850</b>	1123.15	60.100	0.01181	1.394E-04	2.32E-06	-12.974	0.00089
<b>950</b>	1223.15	60.000	0.01752	3.068E-04	5.11E-06	-12.184	0.00082

180 minutos							
$^{\circ}\text{C}$	/K	Tiempo	$\Delta w/A$	$(\Delta w/A)^2$	kp	$\ln(\text{kp})$	$1/T$
550	823.15	180.040	0.00083	6.961E-07	3.87E-09	-19.371	0.00121
650	923.15	180.040	0.00326	1.060E-05	5.89E-08	-16.648	0.00108
750	1023.15	180.090	0.02593	6.721E-04	3.73E-06	-12.498	0.00098
850	1123.15	180.090	0.03989	1.591E-03	8.84E-06	-11.637	0.00089
950	1223.15	180.050	0.10318	1.065E-02	5.91E-05	-9.736	0.00082

En la literatura se ha reportado que la energía de activación para la aleación Ti6Al4V cambia a partir del punto de transformación ( $T_{\beta} \rightarrow 750^{\circ}\text{C}$ ) de la estructura cristalina que presenta el titanio, pasando de una estructura hcp a una bcc. La figura 4.11 muestra las energías de activación calculadas para las muestras de placa comercial. La figura 4.11-a) corresponde a 60 minutos de oxidación. Para temperaturas inferiores a  $T_{\beta}$  ( $550\text{-}750^{\circ}\text{C}$ ) se obtuvo una  $E_a = 250$  kJ/mol, disminuyendo la magnitud para las temperaturas superiores a  $T_{\beta}$  ( $750\text{-}950^{\circ}\text{C}$ ) con valor de  $E_a = 43$  kJ/mol. La figura 4.11-b) corresponde a 180 minutos de oxidación, en la condición de  $T^{\circ} < T_{\beta}$  se obtuvo una  $E_a = 237$  kJ/mol, mientras que para la condición  $T^{\circ} > T_{\beta}$  se encontró una  $E_a = 141$  kJ/mol. Para ambos tiempos de oxidación (1hrs y 3hrs) la  $E_a$  disminuyo cuando la temperatura supera la transformación de fase. Este resultado es similar a lo reportado por autores como Y.Weii y col. [42].



**Figura 4.11** Gráfica Arrhenius de la aleación Ti6Al4V de una placa en: a) 60 minutos, b) 180 minutos, durante la oxidación isotérmica a  $p\text{O}_2 = 1 \times 10^{-5}$  atm.

Para ambos procesos de manufactura, conocer la energía requerida para llevar a cabo la oxidación permite observar la sensibilidad que tiene el fenómeno de oxidación con la temperatura. El fenómeno físico también es favorecido con la temperatura de forma que, al incrementar la temperatura, las moléculas de oxígeno difunden con mayor facilidad por la red cristalina. En relación al modelo de Wagner, el incremento de oxígeno sobre la superficie se describe por la constante  $k_p$ , favoreciendo a la oxidación de las muestras de Ti6Al4V. Por otro lado, con la disminución de la temperatura, la energía de formación incrementa y se relación a una velocidad de oxidación lenta provocada por el proceso físico de difusión de oxígeno.

#### 4.4. Modelo propuesto

El análisis de la figura 4.12 muestra el grado de oxidación en función de las variables de temperatura y tiempo descritas por Y. Wei y col [38] en las ecuaciones 4.1 y 4.4.

$$\left(\frac{\Delta w}{A}\right) = k_p t^{1/n} \quad (\text{ec 4.1})$$

$$\theta = t \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (\text{ec 4.4})$$

El cambio de la velocidad de oxidación se ve afectado por las variables dependientes de temperatura y tiempo agrupadas en la expresión matemática 4.4. De este modo, mediante un ajuste por regresión lineal simple o bien, el método de mínimos cuadrados se obtuvo la recta de regresión para muestras de manufactura aditiva por arco eléctrico igual a  $\hat{y} = 0.45x + 2.53$ .

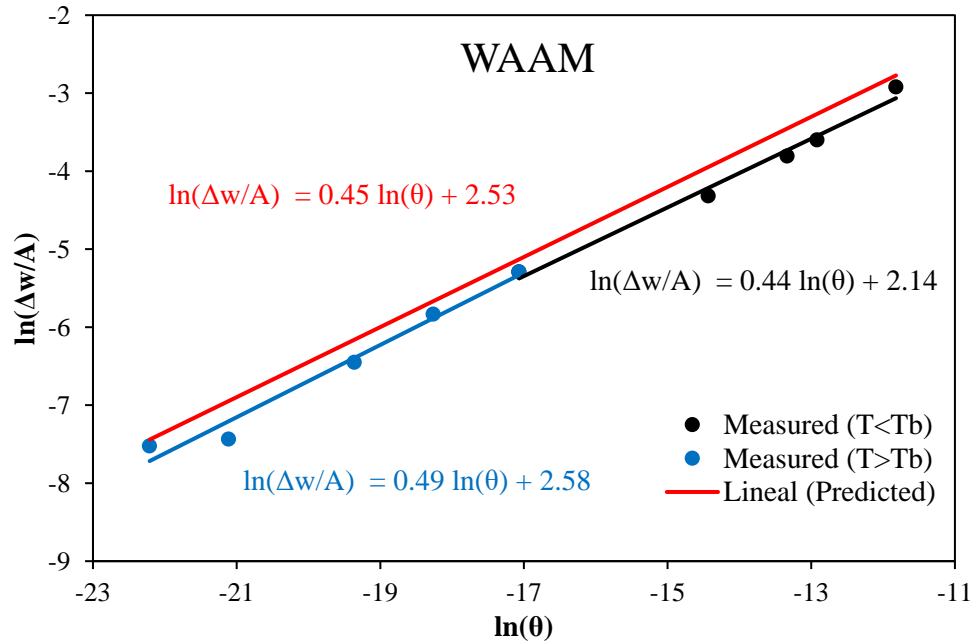
Es bien sabido que en la realidad las condiciones ideales son complejas de conseguir y en ocasiones la no idealidad permite observar cambios inherentes de la experimentación. La regresión lineal es una herramienta que permite estudiar el incremento de peso con respecto al tiempo de oxidación y la temperatura de exposición mediante las ecuaciones 4.1 y 4.4.

##### 4.4.1. Modelo para depósitos por WAAM

La figura 4.12, correspondiente a los depósitos de Ti6Al4V, se observa que la tendencia pronosticada por la regresión lineal es mayor que a la tendencia de los datos experimentales. Este resultado es análogo al reportado por Y. Wei y col. [42] argumentando que conforme cambia la constante de oxidación, el oxígeno disuelto en la atmosfera no solo será utilizado para la formación de incrustaciones de óxidos, sino también para la formación de la región *alpha-case*.

Mediante la cinética y termodinámica se pueden estudiar las condiciones favorables para la formación de óxidos ideales, dichas condiciones, son predichas por la ecuación 4.5, en el rango de 550°-950°C para muestras por manufactura aditiva.

$$\ln\left(\frac{\Delta w}{A}\right) = 0.45 \ln(\theta) + 2.53 \quad (\text{ec 4.5})$$

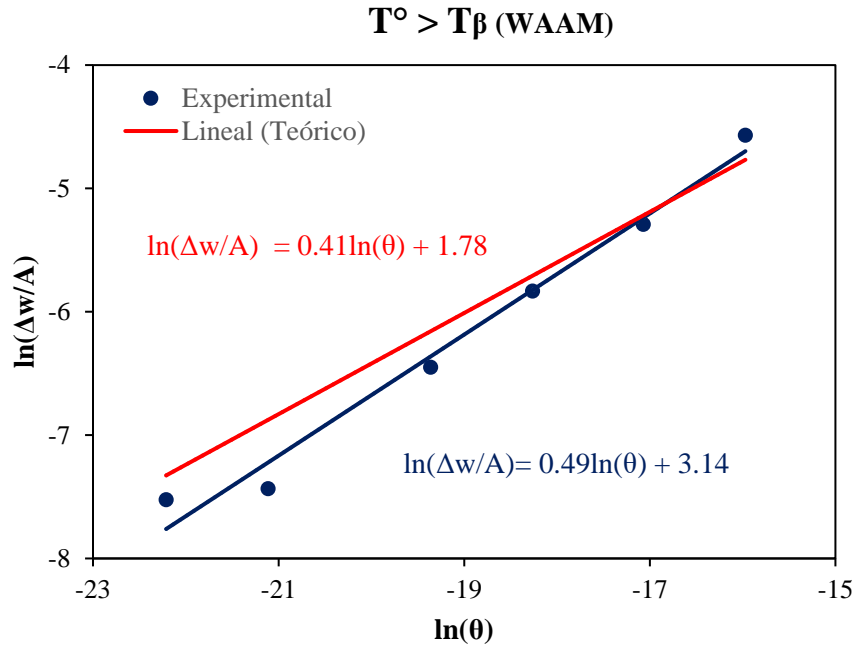


**Figura 4.12** Gráfica de comparación entre los valores teóricos y experimentales (WAAM).

Debido a la transformación de fase presente en la aleación, se han estudiado el fenómeno difusivo en las condiciones de  $T^\circ < T_\beta$ , y,  $T^\circ > T_\beta$ .

Para la figura 4.13 se realizó un análisis estadístico por regresión lineal (Tabla 4-9), para el cual el 96% de los datos se explican por la ecuación 4.6 correspondiente a la condición  $T^\circ > T_\beta$ .

$$\ln\left(\frac{\Delta w}{A}\right) = 0.41 \ln(\theta) + 1.78 \quad (\text{ec 4.6})$$



**Figura 4.13** Gráfica de los datos de regresión lineal teóricos y experimentales en el rango de 750-950°C (WAAM).

**Tabla 4-9** Datos para la regresión lineal en el rango de 750-950°C (WAAM)

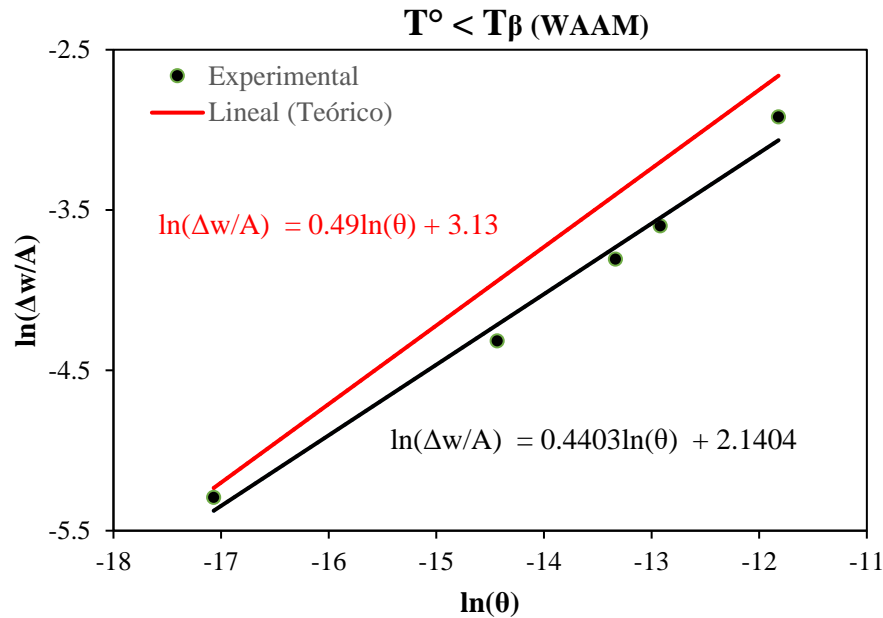
X		Y				SCR	SCT	SCE	
T°	ln(θ)	ln(Δm)	x*y	x <sup>2</sup>	y <sup>2</sup>	ŷ	(Ŷ-Y) <sup>2</sup>	(Y-Ŷ) <sup>2</sup>	(Y-Ŷ) <sup>2</sup>
1023	-17.068	-5.292	90.331	291.329	28.009	8.820	166.511	1.460	199.156
1123	-14.434	-4.317	62.312	208.345	18.636	7.735	139.685	0.054	145.247
1223	-12.919	-3.599	46.501	166.905	12.956	7.111	125.323	0.235	114.708
1023	-15.970	-4.569	72.963	255.033	20.874	8.367	155.037	0.235	167.346
1123	-13.336	-3.807	50.765	177.837	14.491	7.282	129.193	0.077	122.968
1223	-11.821	-2.920	34.512	139.726	8.525	6.658	115.396	1.356	91.737
<b>Σ=</b>	<b>-85.548</b>	<b>-24.504</b>	<b>357.386</b>	<b>1239.175</b>	<b>103.491</b>	<b>45.974</b>	<b>831.147</b>	<b>3.417</b>	<b>841.162</b>
<b>Prom=</b>	<b>-14.258</b>	<b>-4.084</b>							
				S <sub>xy</sub> =	<b>8.0</b>	S <sub>xx</sub> =	<b>19.44</b>	S <sub>yy</sub> =	<b>3.41</b>

De la misma forma, la tabla 4-10 corresponde a los valores estimados para la regresión lineal de la figura 4.14 para la condición T° < T<sub>β</sub>. Los datos se ajustaron al modelo propuesto por la ecuación 4.7 hasta en un 98%.

$$\ln\left(\frac{\Delta w}{A}\right) = 0.49\ln(\theta) + 3.13 \quad (\text{ec 4.7})$$

**Tabla 4-10** Datos para la regresión lineal en el rango de 550-750°C (WAAM).

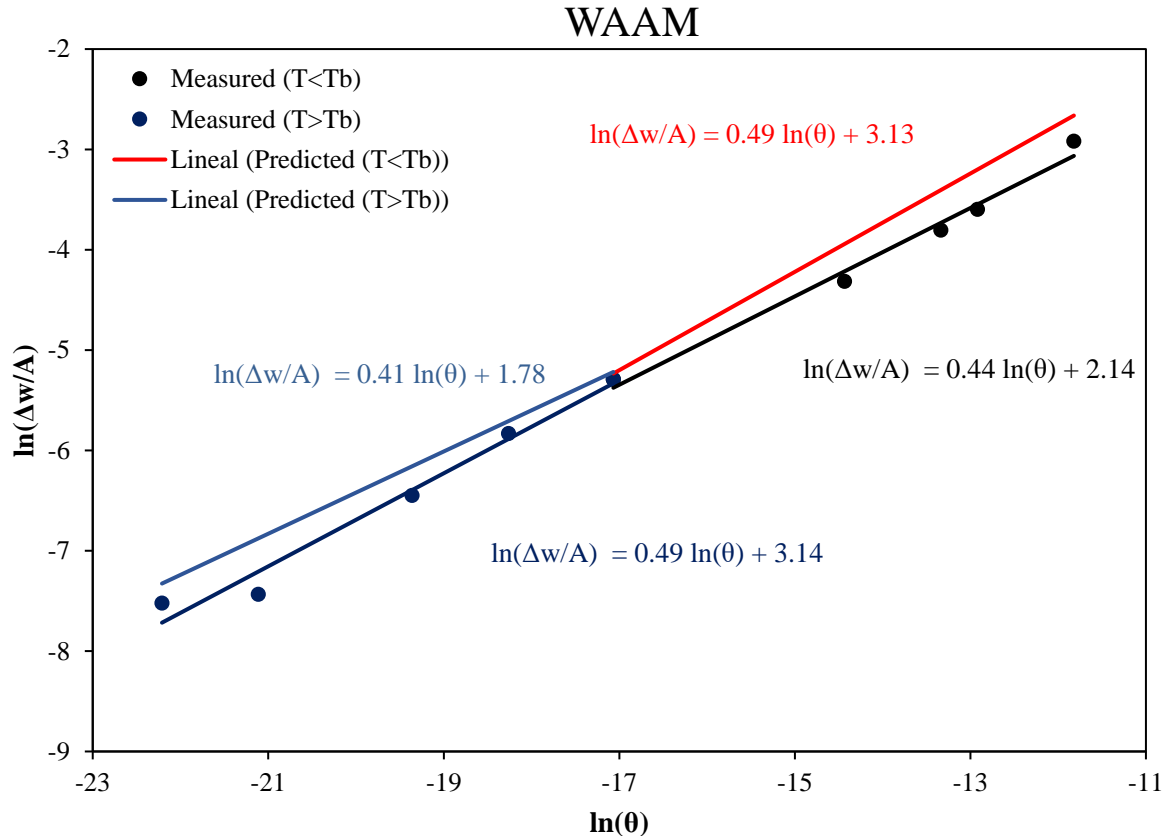
T°	X		Y		y <sup>2</sup>	ŷ	SCR (Ŷ-Ȳ) <sup>2</sup>	SCT (Y-Ȳ) <sup>2</sup>	SCE (Y-Ŷ) <sup>2</sup>
	ln(θ)	ln(Δm)	x*y	x <sup>2</sup>					
823°C	-22.211	-7.524	167.116	493.337	56.610	14.039	408.947	1.796	464.939
923°C	-19.361	-6.450	124.886	374.855	41.607	12.640	354.338	0.071	364.438
1023°C	-17.068	-5.292	90.331	291.329	28.009	11.515	313.244	0.795	282.479
823°C	-21.113	-7.435	156.980	445.741	55.285	13.499	387.433	1.566	438.265
923°C	-18.263	-5.833	106.521	333.521	34.021	12.101	334.331	0.123	321.612
1023°C	-15.970	-4.569	72.963	255.033	20.874	10.976	294.451	2.609	241.631
Σ =	<b>-113.98</b>	<b>-37.104</b>	<b>718.797</b>	<b>2193.815</b>	<b>236.406</b>	<b>74.769</b>	<b>2092.744</b>	<b>6.960</b>	<b>2113.364</b>
Prom =	-18.998	-6.184							
				S <sub>xy</sub> =	<b>13.9</b>	S <sub>xx</sub> =	<b>28.3</b>	S <sub>yy</sub> =	<b>6.9</b>



**Figura 4.14** Gráfica de los datos de regresión lineal teóricos y experimentales en el rango de 550-750°C (WAAM).

Las gráficas de la figura 4.15 permiten asociar directamente el fenómeno de oxidación con el tiempo de exposición a para  $T^\circ > T_\beta$ , y,  $T^\circ < T_\beta$ . de los depósitos de Ti6Al4V. La ecuación 4.6 predice hasta en un 96% la difusión del oxígeno cuando  $T^\circ > T_\beta$ , mientras que, cuando  $T^\circ < T_\beta$ , la predicción de la ecuación 4.7 será de un 98%.



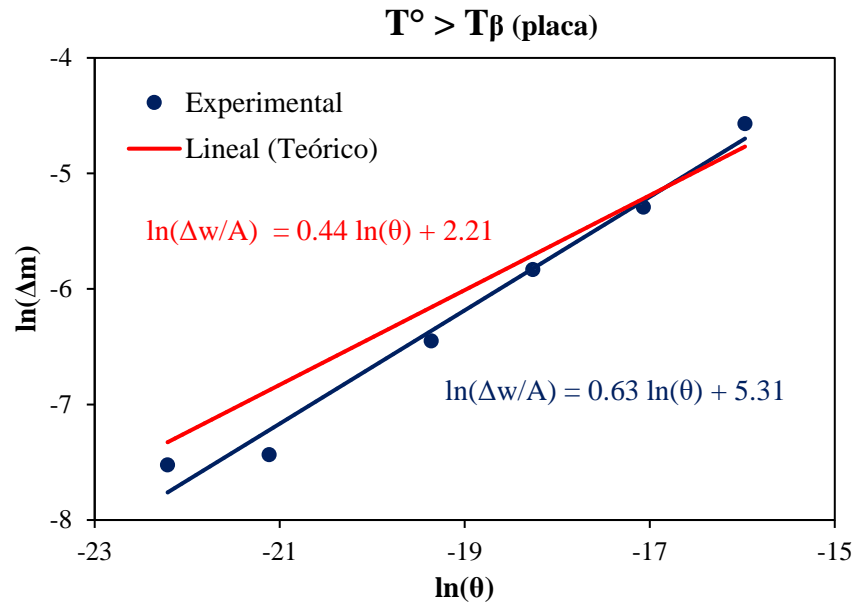


**Figura 4.15** Gráfica de los datos de regresión lineal teóricos y experimentales en el rango de 550-950°C (WAAM).

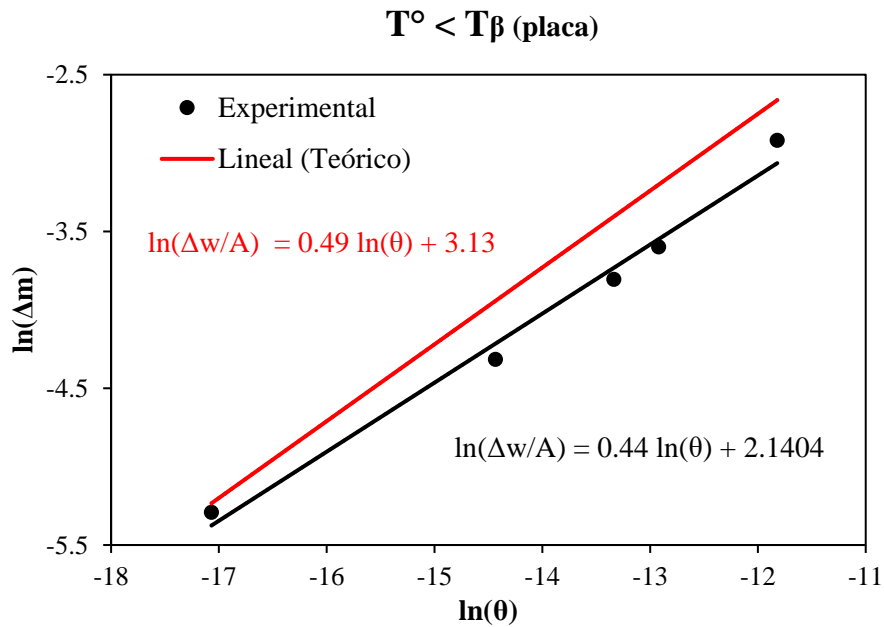
#### 4.4.2. Modelo para placa convencional

Análogo a las muestras por manufactura aditiva, las tablas 4-11 y 4-12 corresponden a los valores calculados de las muestras por placa de Ti6Al4V. De la tabla 4-11 se obtiene la ecuación 4.8 (figura 4.16) para  $T^\circ > T_\beta$ , mientras que de la tabla 4-12 se obtuvo la ecuación 4.9 (figura 4.17) para la condición de  $T^\circ < T_\beta$ . Además, se encontró que cuando  $T^\circ > T_\beta$  el coeficiente de determinación es del 61%, lo cual indica una amplia dispersión de datos a la línea de regresión, por lo tanto, la ecuación 4.9 no representa una buena predicción del fenómeno de oxidación con respecto a la velocidad de formación de óxidos en una temperatura fija. Así mismo, la ecuación 4.8 predice hasta un 97% la variación de peso producto de la oxidación cuando la  $T^\circ < T_\beta$  en un determinado tiempo de oxidación.





**Figura 4.17** Gráfica de los datos de regresión lineal teóricos y experimentales en el rango de 750-950°C (placa).



**Figura 4.16** Gráfica de los datos de regresión lineal teóricos y experimentales en el rango de 550-750°C (placa).

## 4.5. Caracterización


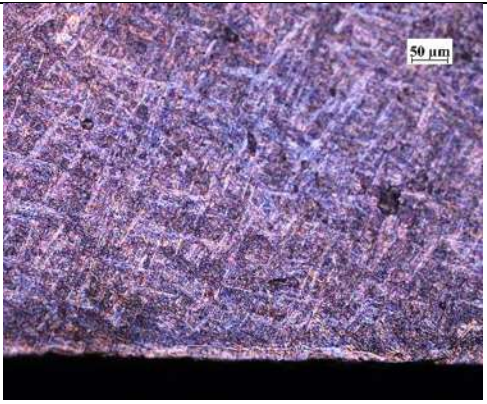
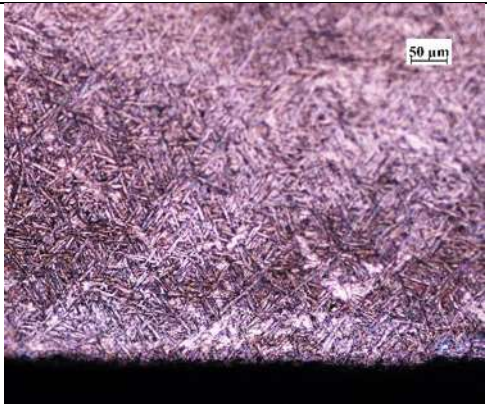


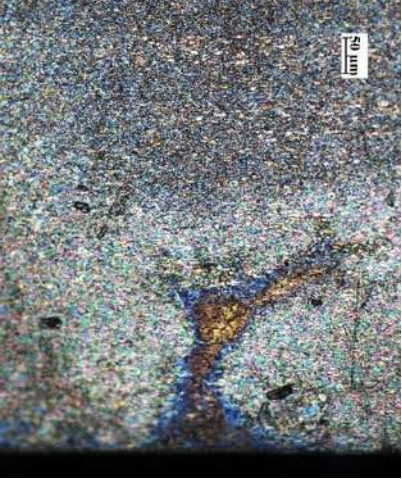
### 4.5.1. Microscopia óptica

La tabla 4-13 contiene las micrografías de la aleación tipo  $\alpha + \beta$  de Ti6Al4V para los depósitos obtenidos por manufactura aditiva de arco eléctrico y por placa en el periodo de 60 minutos de oxidación térmica.

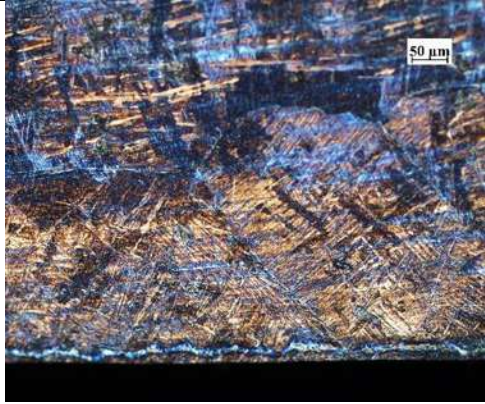

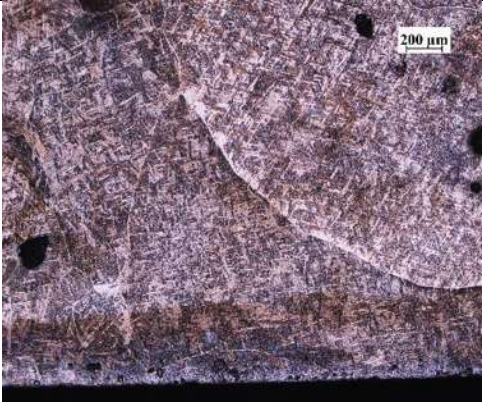
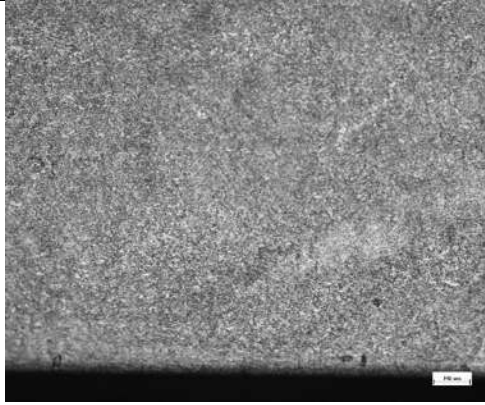
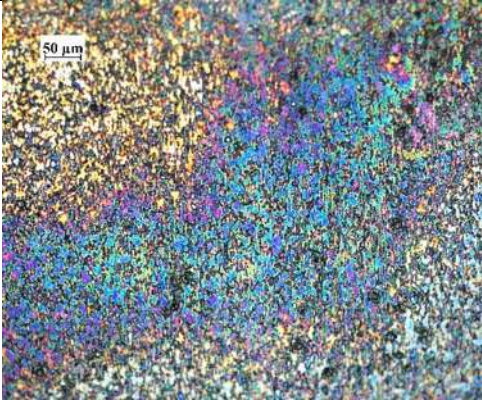
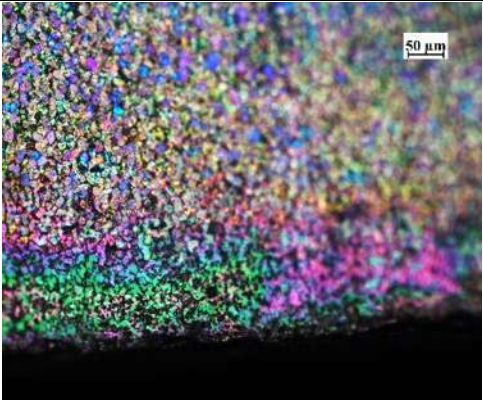
Para los depósitos por WAAM se observa una microestructura laminar; típica de los procesos de manufactura aditiva, así lo expresaron diversos autores [35,36,38], los cuales indicaron láminas gruesas para la fase  $\alpha$  (*hexagonal close packed*), mientras que las láminas delgadas le corresponden a la fase  $\beta$  (*body center cubic*). Investigaciones previas en la manufactura aditiva de arco eléctrico [7,39] describen una fase  $\alpha$  de estructura laminar inmersa en una matriz  $\beta$  denominada como estructura Widmanstätten. La fase  $\beta$  se transforma total o parcialmente en  $\alpha$  de tipo hexagonal  $\alpha'$  ( $\alpha''$ ) dependiente de la temperatura de enfriamiento durante la deposición [40]. Por otra parte, las micrografías correspondientes a la placa de Ti6Al4V, se observa una microestructura equiaxial constituida de: fase ( $\alpha$ ) en granos intergranulares y la fase ( $\beta$ ) retenida en los límites de grano.

Similar a lo anterior, la tabla 4-14 presenta las micrografías de la aleación Ti6Al4V por manufactura aditiva de arco eléctrico y de placa en tiempo de exposición térmica de 180 minutos en el rango de temperaturas de 550 – 950°C. De forma visual, bajo estas condiciones se es más notorio el volumen ocupado por la zona de difusión del oxígeno que se presenta de la superficie de la muestra hacia el material base.

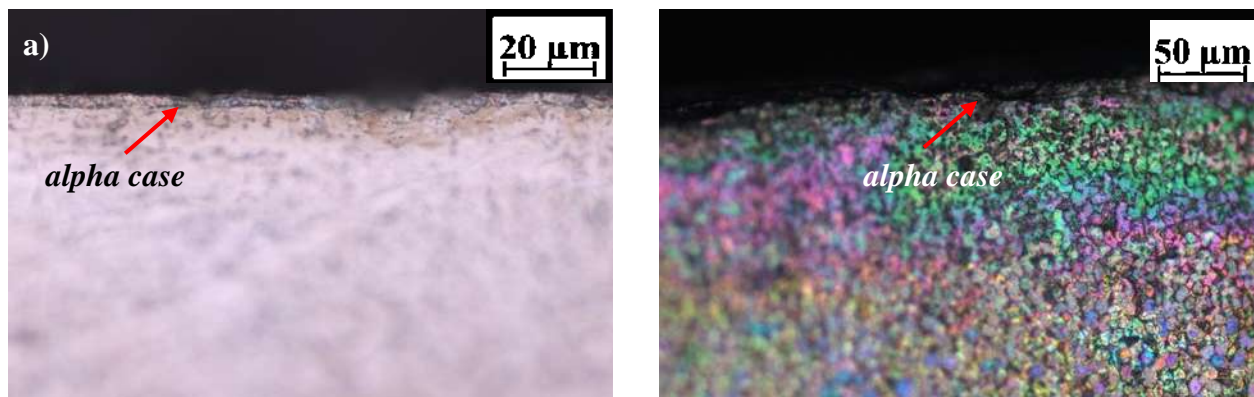
**Tabla 4-13** Micrografías de la aleación Ti6Al4V a 20x por microscopía óptica de las muestras por manufactura aditiva y de placa en intervalos de 550,750 y 950°C durante un periodo de oxidación térmica de 60 minutos.

	550°C	750°C	950°C
WAAM			
PLACA			

**Tabla 4-14** Micrografías de la aleación Ti6Al4V a 20x por microscopía óptica de las muestras por manufactura aditiva y de placa en intervalos de 550,750 y 950°C durante un periodo de oxidación térmica de 180 minutos.

	550°C	750°C	950°C
WAAM			
PLACA			

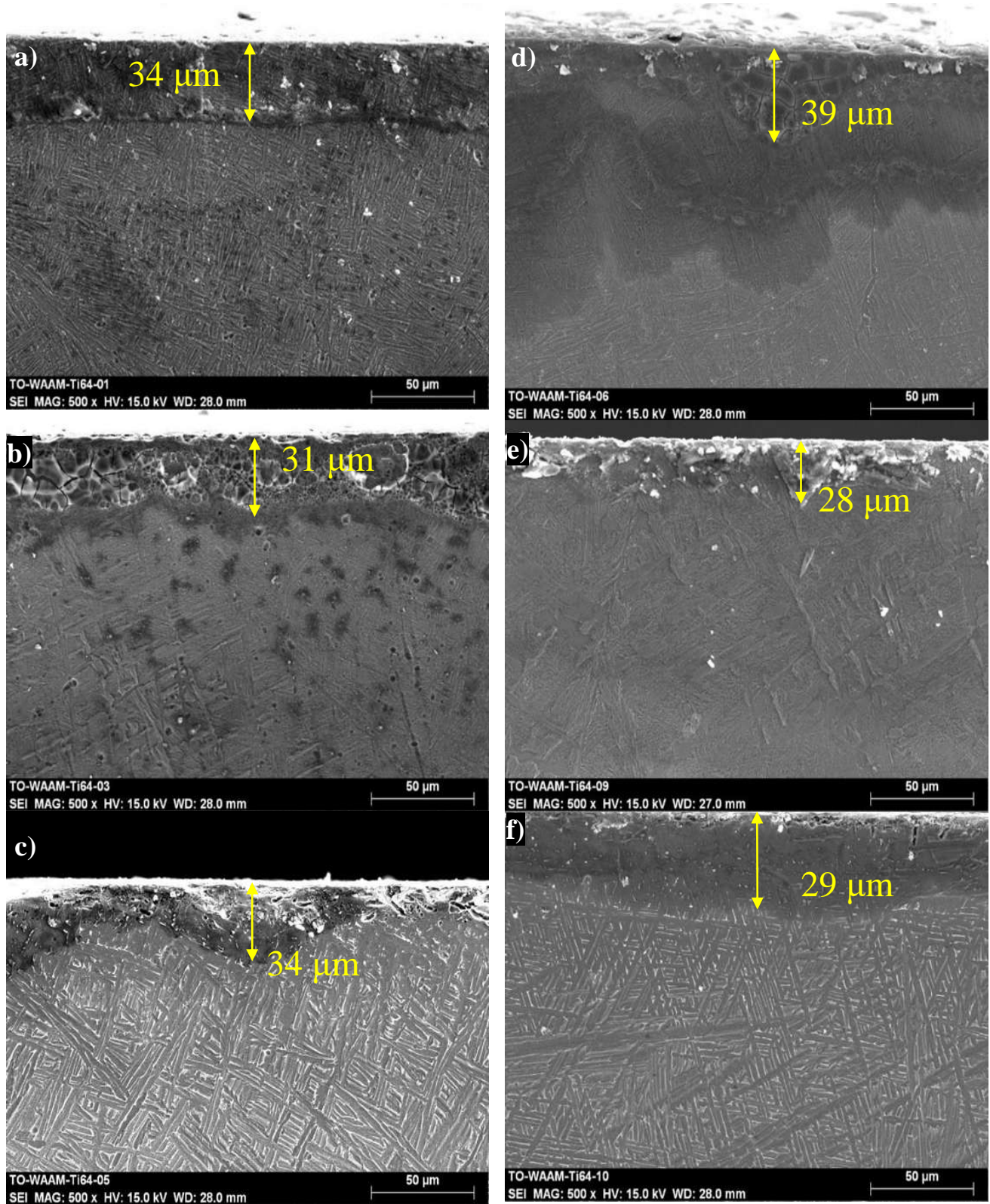
Además, para todas las micrografías mostradas en la tabla 4-14, fue posible observar la zona de difusión del oxígeno, según lo publicado por H. Guleryuz y col. [36,46]. Sin embargo, mediante esta técnica no fue posible observar la formación de la capa enriquecida de oxígeno y denominada “*alpha-case*”, con excepción de las muestras oxidadas por 3 hrs a 950°C (figura 4.18). En estas condiciones, se logró observar una región con estructura porosa y en instancia amorfa así lo indicó H. Guleryuz y col [36] debido a la formación de una capa adherida al metal base enriquecida de



**Figura 4.18** Micrografías a 50x mostrando la formación de la región *alpha case* en condiciones de 950°C durante 3hrs para a) depósitos de Ti6Al4V por WAAM y b) Placa de Ti6Al4V oxígeno.

#### 4.5.2. Microscopia Electrónica de Barrido

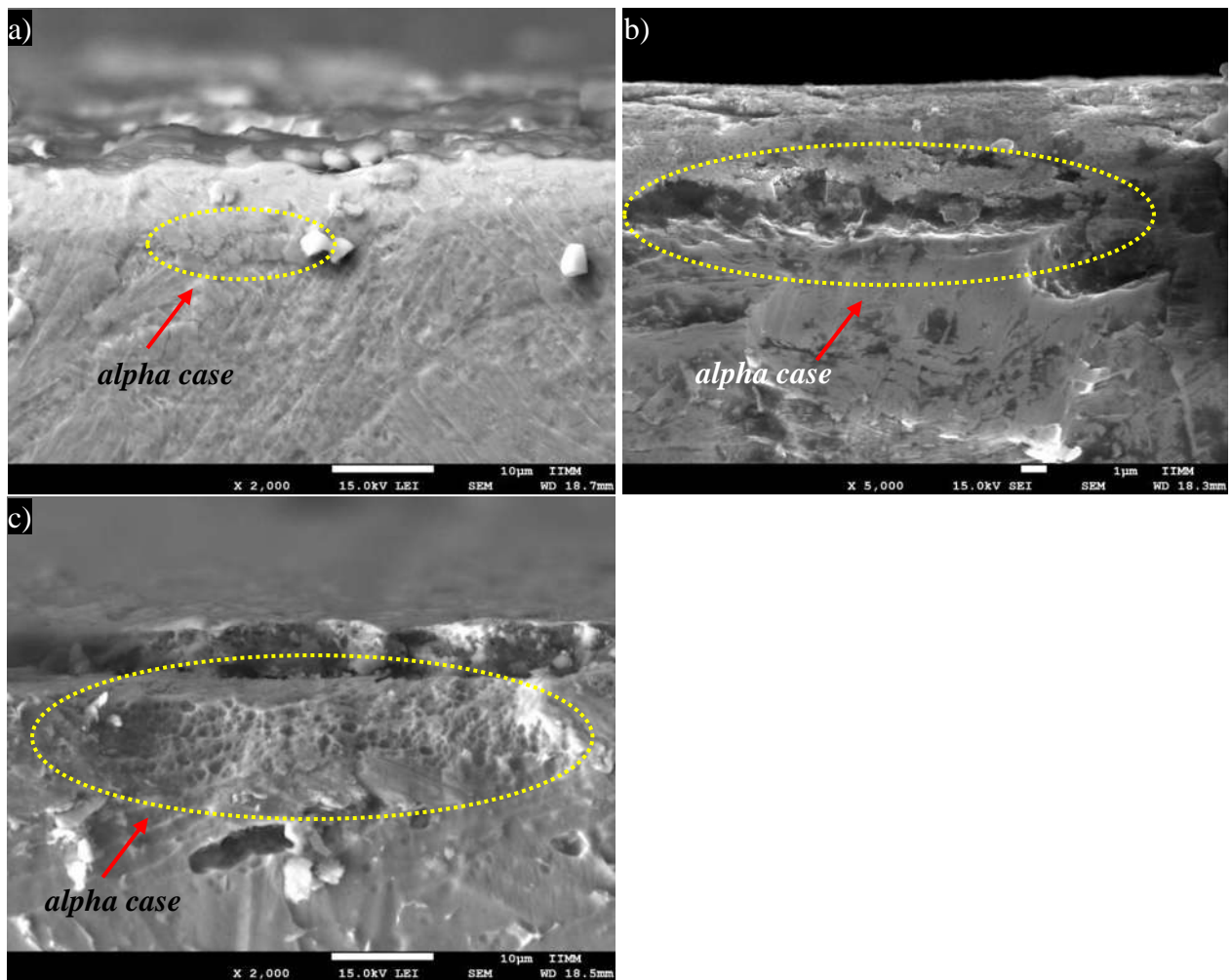
De la figura 4.19 se observa un cambio de morfología estructural en la superficie de las muestras. Esta característica, fue debida a la formación de una capa de óxido en la superficie del metal, debido al fenómeno difusivo en estado sólido de los iones de titanio con los aniones de oxígeno. Este comportamiento es descrito por autores como Hassan G. [30]. Además, se observa que con el aumento de la temperatura hasta 950°C (para ambos tiempos de oxidación), la región de difusión de oxígeno no incrementó notoriamente, esto explicaría lo discutido en el apartado anterior, del cual, se observó que la cinética de oxidación tiende a un estado semi-transitorio, es decir, conforme avanzó el tiempo, la capa superficial fue saturada por átomos de oxígeno, dificultando las interacciones entre las moléculas de oxígeno disueltas en el gas argón con el metal base.



**Figura 4.19** Micrografías a 500x por MEB para después de la oxidación térmica de la aleación Ti6Al4V de estructura Widmanstätten para; a) 550°C-1h, b)750°C-1h, c)950°C-1h, d)550°C-3h, e)750°C-3h y f)950°C-3h

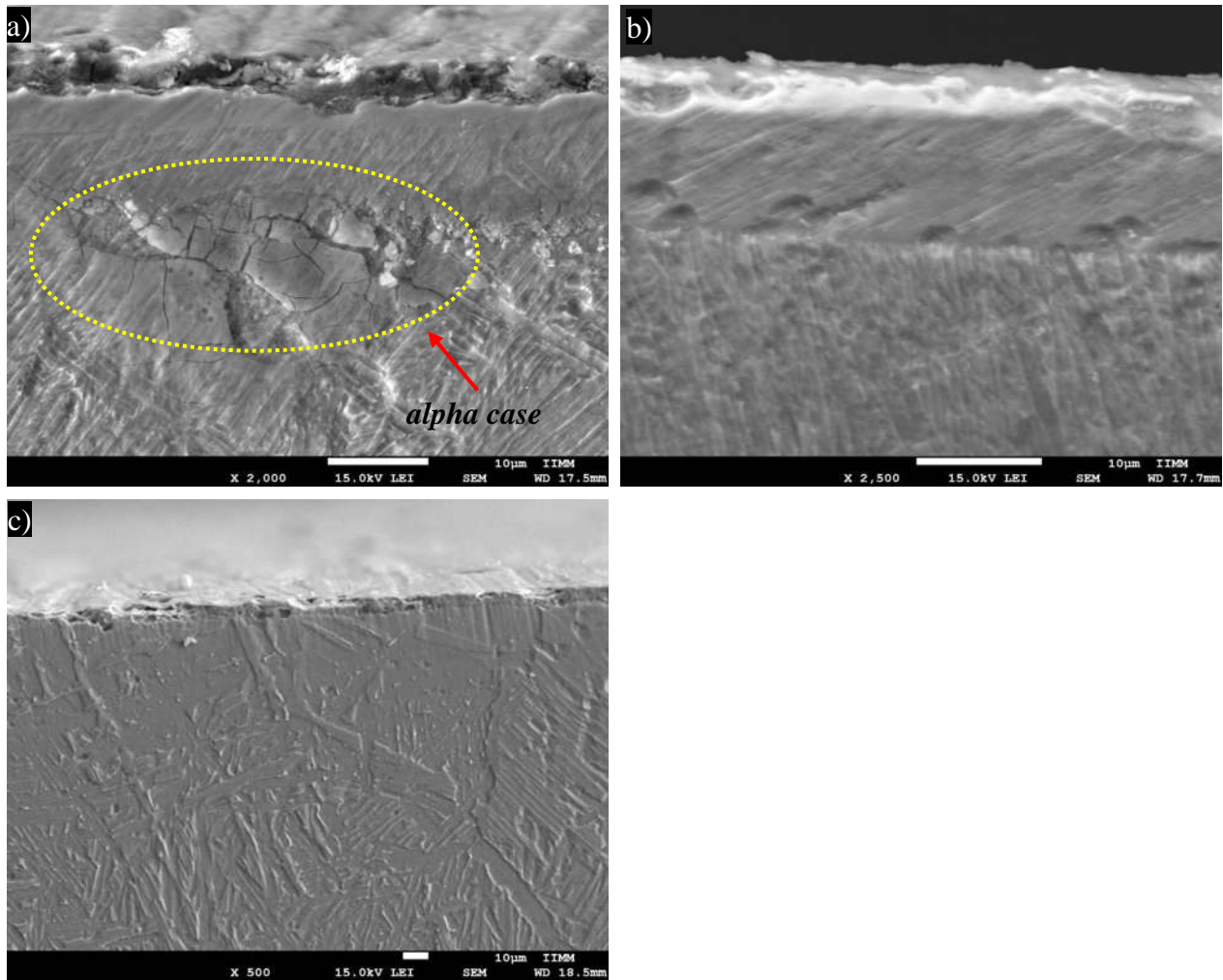


La figura 4.20 corresponde a la aleación Ti6Al4V por depósitos de manufactura aditiva de arco eléctrico en las condiciones de 60 minutos de oxidación térmica por MEB a 2000 aumentos. De la figura 4.20-a) se observa en la región delimitada por las líneas punteadas, que la región quebradiza y frágil (*alpha case*) es apenas notoria durante el proceso a 550°C, así mismo, para la figura 4.20-b) se observa que, por debajo de la zona de difusión de oxígeno hay una región amorfa formada durante el proceso a 750°C y delimitada por las líneas punteadas correspondiente a la formación de la *alpha-case*, según lo reportado por autores como H.Guleryuz y col [36]. Análogo a lo anterior, la figura 4.20-c) se observa un comportamiento similar al del inciso b durante 950°C de isoterma.



**Figura 4.20** Imágenes por MEB a 2000x de los depósitos de Ti6Al4V para 60 minutos de oxidación térmica para: a) 550°C, b) 750°C y c) 950°C

Por otra parte, los depósitos oxidados durante 180 minutos observados por MEB se muestran en la figura 4.21. Para la condición de 180 min – 550°C (figura 4.21-a) por MEB a 2000x, se observa la región *alpha case* delimitada por las líneas punteadas. Sin embargo, para la condición de 180 min – 750°C (figura 4.21-b) y 180 – 950°C (figura 4.21-c) no fue posible observar la región *alpha case* debido a una mala resolución de las imágenes, por lo que se atribuye que la preparación metalográfica de los depósitos de Ti6Al4V no es del todo adecuada para esta técnica de análisis.



**Figura 4.21** Imágenes por MEB de los depósitos de Ti6Al4V para 60 minutos de oxidación térmica para: a) 550°C, 2000x; b) 750°C, 2500x; c) 950°C, 500x

## CAPÍTULO 5 CONCLUSIONES

- 1) Del modelo parabólico de Wagner, se encontró que la constante de oxidación ( $kp$ ) es mayor para los depósitos de WAAM en un tiempo de 60 minutos, mientras que para 180 minutos la constante  $kp$  es mayor para las muestras por placa.
- 2) Debido a que la reacción de oxidación es exotérmica, el fenómeno de difusión se da inmediatamente tras la exposición de una atmósfera enriquecida de oxígeno. Por lo tanto, se ha determinado que, mediante un experimento no isotérmico de TG, la velocidad de oxidación se ve en incremento a partir de los 450°C para los depósitos de manufactura aditiva por arco eléctrico.
- 3) Para todas las muestras de la aleación Ti6Al4V, la velocidad de la reacción de oxidación es más rápida en los primeros minutos debido a que los átomos de oxígeno difunden con mayor frecuencia en la red cristalina del titanio, conforme avanza el tiempo esta red se vuelve más rígida debido al compactamiento atómico que presenta esta nueva estructura, es decir, la formación de una capa de óxido sobre la superficie del metal.
- 4) La energía de activación para los depósitos de WAAM disminuye en un 33% en contraste de la placa para el rango de 60 minutos. Mientras que para en un tiempo de exposición de 180 minutos, la energía de activación se ve reducida hasta en un 19% para los muros delgados de Ti6Al4V.
- 5) Por el ajuste de regresión lineal en ambas muestras, se encontró una relación lineal directa de las variables, de forma que al aumentar o disminuir la temperatura y tiempo (variables independientes) la ganancia de peso (variable dependiente) se relaciona directamente al cambio de temperatura y tiempo.
- 6) De la caracterización por microscopía óptica y de barrido se ha encontrado que la formación de óxido se da por toda la superficie de las muestras de Ti6Al4V para ambos mecanismos de fabricación (depósitos y placa) cuando entra en contacto con el oxígeno disuelto en el gas argón.
- 7) La región denominada alpha case, fue encontrada por microscopía electrónica de barrido para la aleación tipo  $\alpha + \beta$  de Ti6Al4V para los depósitos obtenidos por manufactura aditiva de arco eléctrico en las condiciones de: 60 min-550°C, 60 min - 750°C, 60 min – 950°C, 180 min – 550°C.

## CRONOGRAMA DE ACTIVIDADES

Las actividades esenciales programadas para el desarrollo del proyecto de investigación son descritas en la tabla 3-2.

**Tabla 3-2** Cronograma de actividades propuesto.

<b>Cronograma de Actividades</b>					
<b>Actividades</b>	<b>Semestre</b>				
	<b>1°</b>	<b>2°</b>	<b>3°</b>	<b>4°</b>	<b>5°</b>
Revisión documental					
Preparación experimental					
Recepción y preparación de materiales (placa y depósito)					
Análisis termogravimétrico con atmósfera de gas argón de los depósitos y por placa					
Interpretación de resultados					
Caracterización microestructural de muestras TGA (MEB, DRX)					
Seminarios de investigación					
Escritura de tesis					
Examen de grado					

Realizado; 
  En proceso; 
  Incompleto

**NOTA:**

Debido a problemas ajenos al proyecto, los resultados propios de la caracterización microestructural por DRX han sido prolongados, por lo que es necesario hacer del conocimiento al lector que, el apartado de caracterización está incompleto.

## CAPÍTULO 6 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Liu, S., and Shin, Y. C. “Additive manufacturing of Ti6Al4V alloy: A review,” *Materials and Design*, V. 164, p. 107552, 2019.
2. Bhaskar Dutta, F. H. F. “Additive Manufacturing of Titanium Alloys,” 1st Editio, Butterworth-Heinemann, 2016.
3. ISO/ASTM 52900. ‘Additive manufacturing - General principles - Terminology,’ 2015.
4. “Deposición de energía dirigida-Procesos de fabricación aditiva,” Adimen Lehiakorra, España, 2015.
5. Selvi, S., Vishvaksenan, A., and Rajasekar, E. “Cold metal transfer (CMT) technology - An overview,” *Defence Tecnology*, V. 14, No. 1, pp. 28–44. 2018.
6. Kumar, S., Sankara Narayanan, T. S. N., Ganesh Sundara Raman, S., et al. “Thermal oxidation of Ti6Al4V alloy: Microstructural and electrochemical characterization,” *Materials Chemistry and Physics*, V. 119, Nos. 1–2, pp. 337–46. 2010.
7. Caballero, A., Ding, J., Bandari, Y., et al. “Oxidation of Ti-6Al-4V during Wire and Arc Additive Manufacture,” *3D Printing and Additive Manufacturing*, V. 6, No. 2, pp. 91–8. 2019.
8. Khanna, A. S. “High Temperature Oxidation,” Second Edi, Elsevier Inc., 127–194 pp, 2012.
9. Artaza, T., Suárez, A., Veiga, F., et al. “Wire arc additive manufacturing Ti6Al4V aeronautical parts using plasma arc welding: Analysis of heat-treatment processes in different atmospheres,” *Journal of Materials Research and Technology*, V. 9, No. 6, pp. 15454–66, 2020.
10. Gou, J., Wang, Z., Hu, S., et al. “Effect of cold metal transfer mode on the microstructure and machinability of Ti–6Al–4V alloy fabricated by wire and arc additive manufacturing in ultra-precision machining,” *Journal of Materials Research and Technology*, V. 21, pp. 1581–94, 2022.
11. Panicker, S., Nagarajan, H. P. N., Tuominen, J., et al. “Investigation of thermal influence on weld microstructure and mechanical properties in wire and arc additive manufacturing of steels,” *Materials Science and Engineering A*, V. 853, No. August, 2022.
12. Thapliyal, S. “Challenges associated with the wire arc additive manufacturing (WAAM) of aluminum alloys,” *Materials Research Express*, V. 6, No. 11, 2019.
13. Whlers, T. “La fabricación aditiva. La evidencia de una necesidad.” Interempresas Industria Metalmecánica. Available at: <https://www.3dcadportal.com/manufactura-aditiva.html>.
14. Schmid, S. K. S. R. “Manufactura, Ingeniería y Tecnología,” Quinta edi, México, Perarson educacación, 1328 pp, 2008.
15. Groover, M. P. “Fundamentos de manufactura moderna,” 3ra edició, Ciudad de México, McGrawHill, 1015 pp, 2007.
16. TRIDI. “Historia de la Impresión 3D y Manufactura Aditiva.” Available at: <https://www.tridimx.com/blog/historia-de-la-impresion-3d/>. Accessed April 12, 2021.

17. ISO/ASTM. “Additive Manufacturing - General Principles Terminology (ASTM52900),” *Rapid Manufacturing Association*, pp. 10–2, 2013.
18. Desing, E. product. “Direct Energy Deposition (DED).” Available at: <https://engineeringproductdesign.com/knowledge-base/direct-energy-deposition/>. Accessed April 12, 2021.
19. C., L. “Guía completa: Deposición de energía directa.” 3D Natives. Available at: <https://www.3dnatives.com/es/guia-deposicion-de-energia-directa-100920192/#!> Accessed April 12, 2021.
20. Shim, D. S., Baek, G. Y., Seo, J. S., et al. “Effect of layer thickness setting on deposition characteristics in direct energy deposition (DED) process,” *Optics and Laser Technology*, V. 86, pp. 69–78, 2016.
21. Rodrigues, T. A., Duarte, V., Miranda, R. M., et al. “Current status and perspectives on wire and arc additive manufacturing (WAAM),” *Materials*, V. 12, No. 7, 2019.
22. Rodriguez Ruiz, D. “El Titanio Y Sus Aleaciones.” 2000.
23. Hans Warlimont, W. M. “Springer Handbook of Materials Data.” In: Warlimont, H., Martienssen, W., eds. Springer Handbooks. Second Edi. Switzerland, Springer, Cham, pp. 199–210, 2018.
24. G.Lütjering, J. C. W. “Titanium,” 2nd editio, Manchester, Springer, Cham, 246–259 pp, 1990.
25. Yue, L., Wang, Z., and Li, L. “Material morphological characteristics in laser ablation of alpha case from titanium alloy,” *Applied Surface Science*, V. 258, No. 20, pp. 8065–71, 2012.
26. Askeland D. R., P. “Ciencia e ingeniería de los materiales,” México., 2004.
27. Significados. “Significado de Oxidación.” Available at: <https://www.significados.com/oxidacion/>. Accessed April 14, 2021.
28. Martínez Villafaña, A., Chacón Nava, J. G., Gaona Tiburcio, C., et al. “Oxidación en Alta Temperatura,” *Técnicas Electroquímicas para el estudio de la corrosión*, pp. 1–68, 2002.
29. Quijano, D. L. S. “Estudio de los procesos de oxidación y reducción a altas temperaturas en aceros por medio de espectrometría de masas.” Para obtener el grado de Ingeniero Químico. Departamento de ingeniería química. Universidad de los Andes, Bogotá, Colombia, 2011.
30. Martínez Cázares, G. M. “Oxidación a alta temperatura de Aceros con Silicio y Cobre.” Grado M.C. Departamento de Ingeniería Mecánica y Eléctrica. Universidad Autónoma de Nuevo León, 2011.
31. Jeffes, J. H. E. “Ellingham Diagrams,” *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, pp. 2751–3, 2001.
32. Oscar Enrique Pinilla Navarro, A. A. S. G. “Caracterización microestructural de la aleación Ti6Al4V oxidada térmicamente.” Para obtener el grado de MC. Departamento de ingeniería Universidad Autonoma del Caribe, 2014.

33. Alvarado-Orozco, J. M., Morales-Estrella, R., Boldrick, M. S., et al. "First stages of oxidation of Pt-modified nickel aluminide bond coat systems at low oxygen partial pressure," *Oxidation of Metals*, V. 78, Nos. 5–6, pp. 269–84, 2012.
34. Peraldi, R., Monceau, D., and Pieraggi, B. "Correlations between growth kinetics and microstructure for scales formed by high-temperature oxidation of pure nickel. II. Growth kinetics," *Oxidation of Metals*, V. 58, Nos. 3–4, pp. 275–95, 2002.
35. Monceau, D., and Pieraggi, B. "Determination of parabolic rate constants from a local analysis of mass-gain curves," *Oxidation of Metals*, V. 50, Nos. 5–6, pp. 477–93, 1998.
36. Guleryuz, H., and Cimenoglu, H. "Oxidation of Ti-6Al-4V alloy," *Journal of Alloys and Compounds*, V. 472, Nos. 1–2, pp. 241–6, 2009.
37. Dong, E., Yu, W., Cai, Q., et al. "High-Temperature Oxidation Kinetics and Behavior of Ti-6Al-4V Alloy," *Oxidation of Metals*, V. 88, Nos. 5–6, pp. 719–32, 2017.
38. Aniołek, K., Kupka, M., Barylski, A., et al. "Mechanical and tribological properties of oxide layers obtained on titanium in the thermal oxidation process," *Applied Surface Science*, V. 357, pp. 1419–26, 2015.
39. Guleryuz, H., and Cimenoglu, H. "Surface modification of a Ti-6Al-4V alloy by thermal oxidation," *Surface and Coatings Technology*, V. 192, Nos. 2–3, pp. 164–70, 2005.
40. ISO/ASTM. "Standard Practice for Preparation of Metallographic Specimens", p. 8, 1995.
41. Lee, H. S., Yoon, J. H., and Yi, Y. M. "Oxidation behavior of titanium alloy under diffusion bonding," *Thermochimica Acta*, V. 455, Nos. 1–2, pp. 105–8, 2007.
42. Wei, Y., Cai, Q., and Lei, C. "Cinética de oxidación a alta temperatura y comportamiento de la aleación Ti-6Al-4V," 2017.
43. Casadebaigt, A., Hugues, J., Monceau, D., et al. "Influence of Microstructure and Surface Roughness on Oxidation Kinetics at 500 – 600 ° C of Ti – 6Al – 4V Alloy Fabricated by Additive Manufacturing To cite this version : HAL Id : hal-01992320," 2019.
44. Casadebaigt, A., Hugues, J., and Monceau, D. "High temperature oxidation and embrittlement at 500–600 °C of Ti-6Al-4V alloy fabricated by Laser and Electron Beam Melting," *Corrosion Science*, V. 175, p. 108875, April, 2020.
45. Liu, Y., Xu, X., Xiao, Y., et al. "High-Temperature Oxidation Behavior of Al-Modified Boronized Coating Prepared on Ti-6Al-4V by Thermal Diffusion," *Journal of Materials Engineering and Performance*, V. 29, No. 10, pp. 6503–12, 2020.
46. Guleryuz, H., and Cimenoglu, H. "Modificación de la superficie de una aleación de Ti-6Al-4V por oxidación térmica," V. 192, pp. 164–70, 2005.