



Evaluación de la resistencia a la corrosión de recubrimientos de TiB_2 depositados sobre Ti y Ti-6Al-4V obtenidos mediante la técnica de láser cladding coaxial

Dayi Gilberto Agredo Diaz

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica
Bogotá D.C, Colombia

2022

Evaluación de la resistencia a la corrosión de recubrimientos de TiB_2 depositados sobre Ti y Ti-6Al-4V obtenidos mediante la técnica de láser cladding coaxial

Dayi Gilberto Agredo Diaz

Tesis de investigación presentada como requisito parcial para optar al título de:

Magister en Materiales y Procesos

Director (a):

PhD. Irma Angarita Moncaleano

Codirector (a):

PhD. Jhon Jairo Olaya Florez

Línea de Investigación:

Ingeniería de Superficies

Grupo de Investigación:

Grupo de investigación AFIS (análisis de fallas, integridad y superficies)

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica

Bogotá D.C, Colombia

2022

(Dedicatoria)

A mi padre Gilberto, a mi madre Carmen, a mis hermanos, Viviana, Milena, Diego, Edwin y Edwar, a mi directora y codirector de tesis, al Dr. Arturo Barba de la UNAM, a mi novia Karen y en especial a mi querido hijo Arturo, quienes con su cariño, esfuerzo y paciencia han inculcado en mi la voluntad del trabajo duro y la valentía para seguir adelante.

“Hay una fuerza motriz más poderosa que el vapor, la electricidad y la energía atómica: la voluntad”

Albert Einstein

Agradecimientos

Agradecimiento especial al Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Colombia-sede Bogotá por la prestación de los laboratorios para el desarrollo de la experimentación de esta tesis, así como a laboratoristas y directores de laboratorio, en especial a Freddy Duran Coronado del laboratorio de tratamientos térmicos por su apoyo en el desarrollo experimental de corrosión, a Jhon Jairo Castañeda Bocanegra del laboratorio de metalografía por su asistencia en la sección experimental para la preparación de muestras.

Resumen

Evaluación de la resistencia a la corrosión de recubrimientos de TiB₂ depositados sobre Ti y Ti-6Al-4V obtenidos mediante la técnica de láser cladding coaxial

El titanio es un material altamente utilizado en la industria, condición ligada a sus buenas propiedades, sin duda alguna esto ofrece ventajas importantes con respecto a materiales como el acero; es así que las industrias de mayor demanda son la aeronáutica, medica, industria armamentista e incluso en el ámbito deportivo.

En esta investigación se sintetizan recubrimientos metal-cerámica (60% wt de Ti+ 40% wt de TiB₂) por la técnica de láser cladding coaxial sobre sustratos de Ti grado 2 y Ti-6Al-4V a diferentes niveles de energía (600, 900 y 1000 W) y se evalúa su comportamiento electroquímico en una solución de NaCl al 3.5% y a alta temperatura. Se caracteriza el material por microscopía electrónica de barrido, la evaluación electroquímica se hace por medio de espectroscopia de impedancia y polarización tafel, su estructura se evalúa por difracción de rayos X. La corrosión a alta temperatura es evaluada por medio de la técnica de oxidación cíclica. A nivel electroquímico los resultados muestran que los recubrimientos modifican la respuesta electroquímica del sistema, brindando protección sobre la superficie del material, lo cual está asociado a la formación de una capa protectora sobre la superficie del material (formación de compuestos de TiB, TiB₂, TiO₂; en la corrosión a alta temperatura se encuentra reducción de la degradación del material recubierto a diferencia del material sin recubrimiento, evidenciando la formación de compuestos principalmente constituidos por TiO₂.

Palabras clave: Titanio, Ti-6Al-4V, Láser cladding coaxial, Recubrimientos cerámicos por láser, Corrosión electroquímica, Oxidación cíclica.

Abstract

Evaluation of the corrosion resistance of TiB₂ coatings deposited on Ti and Ti-6Al-4V obtained using coaxial laser cladding technique

Titanium is a highly used material in the industry, a condition linked to its good properties, without a doubt this offers important advantages with respect to materials such as steel; Thus, the industries with the greatest demand are aeronautics, medicine, the arms industry and even sports. In this research, metal-ceramic coatings (60% wt Ti+ 40% wt TiB₂) are synthesized using the coaxial laser cladding technique on Ti grade 2 and Ti-6Al-4V substrates at different energy levels (600, 900 and 1000 W) and its electrochemical behavior is evaluated in a 3.5% NaCl solution and at high temperature. The material is characterized by scanning electron microscopy, the electrochemical evaluation is done by means of impedance spectroscopy and tafel polarization, its structure is evaluated by X-ray diffraction. Corrosion at high temperature is evaluated using of the cyclic oxidation technique. At an electrochemical level, the results show that the coatings modify the electrochemical response of the system, providing protection on the surface of the material, which is associated with the formation of a protective layer on the surface of the material (formation of compounds of TiB, TiB₂, TiO₂; in high-temperature corrosion, a reduction in the degradation of the coated material is found, unlike the uncoated material, evidencing the formation of compounds mainly constituted by TiO₂.

Keywords: Titanium, Ti-6Al-4V, Coaxial Laser Cladding, Laser Ceramic Coatings, Electrochemical Corrosion, Cyclic Oxidation.

Contenido

	Pág.
Resumen.....	VII
Lista de figuras	XI
Lista de tablas.....	XVI
Lista de Símbolos y abreviaturas	XVII
Introducción	1
1. Capítulo 1: Marco teórico.....	5
1.1 El titanio y sus aleaciones	5
1.1.1 Clasificación de las aleaciones de Ti.....	5
1.1.2 Aplicaciones del Ti y sus aleaciones	6
1.2 Corrosión	8
1.2.1 Corrosión del Ti.....	8
1.2.2 Recubrimientos protectores para Ti y Ti-6Al-4V	10
1.3 Técnicas de caracterización	12
1.3.1 Espectroscopia de impedancia electroquímica.....	12
1.3.2 Polarización potenciodinámica (Extrapolación Tafel)	16
1.3.3 Corrosión a alta temperatura.....	18
1.3.3.1 Formación de la capa de oxido	19
1.3.3.2 Oxidación cíclica.....	20
1.3.4 Difracción de rayos X	21
1.3.5 Microscopia electrónica de barrido	24
2. Capítulo 2: Desarrollo Experimental.....	26
2.1 Laser Cladding y obtención de los recubrimientos	26
2.2 Diseño de experimentos y unidades experimentales.....	29
2.3 Corrosión electroquímica	29
2.4 Oxidación cíclica	31
2.5 Evaluación de los productos de corrosión	32
3. Capítulo 3: Resultados y Discusión.....	33
3.1 Composición, morfología y estructura de los recubrimientos.....	33
3.2 Espectroscopia de impedancia electroquímica.....	40
3.2.1 Titanio G2 y recubrimientos.....	40
3.2.2 Ti-6Al-4V y recubrimientos	50
3.2.3 Medición del potencial de circuito abierto.....	58
3.3 Polarización Potenciodinámica (Extrapolación Tafel)	59
3.3.1 Titanio G2 sin recubrir y recubierto.....	59
3.3.2 Ti-6Al-4V y recubierto.....	60
3.4 Oxidación cíclica	63
3.4.1 Titanio G2 desnudo y recubierto	63
3.4.2 Ti-6Al-4V desnudo y recubierto	67

X Evaluación de la resistencia a la corrosión de recubrimientos de TiB_2 depositados sobre Ti y Ti-6Al-4V obtenidos mediante la técnica de láser cladding coaxial

3.5	Evaluación de los productos de corrosión.....	70
3.5.1	Corrosión electroquímica	70
3.5.2	Corrosión a alta temperatura	77
4.	Conclusiones y recomendaciones	91
4.1	Conclusiones	91
4.2	Recomendaciones	92
	Bibliografía	93

Lista de figuras

	Pág.
Figura 1.1. Microestructura de la aleación Ti-6Al-4V fundida. (a) Granos β , (b) Con grano α y límites de grano.	6
Figura 1.2. Diagrama de fases de la aleación Ti-6Al-4V.	7
Figura 1.3. Configuración típica de un proceso de láser Cladding.	11
Figura 1.4. Vector de impedancia.	14
Figura 1.5. Diagrama de Nyquist.	15
Figura 1.6. Diagrama del módulo de impedancia.	16
Figura 1.7. Diagrama del ángulo de fase.	16
Figura 1.8. Curva esquemática de polarización que muestra la extrapolación tafel.	17
Figura 1.9. Esquema global para determinar la ecuación de tafel.	18
Figura 1.10. Mecanismo de oxidación de un metal expuesto a una atmosfera de oxígeno.	20
Figura 1.11. Estructuras cristalinas del Ti. (a) Hexagonal compacta, (b) Cubica centrada en el cuerpo.	21
Figura 1.12. Esquema de la interacción de los rayos X con los átomos. Ley de Bragg.	22
Figura 1.13. Esquema de un difractómetro en geometría Bragg-Brentano.	23
Figura 1.14. Patrón de difracción para el Ti con estructura cristalina HCP.	23
Figura 1.15. Esquema general de un SEM.	24
Figura 1.16. Pera de interacción en una muestra.	25
Figura 2.1. Morfología y distribución del tamaño de partícula de los polvos de partida. (a) Polvo de Ti, (b) Polvo de TiB_2	27
Figura 2.2. Láser cladding de Nd-YAG 1 kW de potencia.	27
Figura 2.3. Recubrimiento obtenido sobre un sustrato de Ti.	28

Figura 2.4. Recubrimiento rectificado, sección transversal. Imagen por microscopía óptica. 28

Figura 2.5. Equipo y celda electroquímica. (a) Potenciostato/galvanostato GAMRY 600P-37019, (b) Aplicación del ensayo electroquímico 30

Figura 2.6. Esquema de funcionamiento del horno para corrosión a alta temperatura 31

Figura 2.7. Esquema de los ciclos para el proceso de corrosión a alta temperatura. 32

Figura 3.1. Parámetros de la sección transversal del cordón que forma el recubrimiento. Imagen tomada con permiso de reproducción de [65]. 34

Figura 3.2. Diferentes zonas que constituyen la formación del recubrimiento. Reproducido y adaptado de [65]. 34

Figura 3.3. Parámetros geométricos en función de la potencia de los cordones que constituyen los recubrimientos. (a) W_c ancho del cordón, (b) H altura de la sección transversal, (c) porcentaje de dilución. 36

Figura 3.4. Micrografías por SEM de la sección transversal de los recubrimientos de TiB_2 depositados sobre Ti G2. (a) Recubrimiento depositado a una potencia de 600 W, (b) Recubrimiento depositado a una potencia de 900 W, (c) Recubrimiento depositado a 1000 W. 37

Figura 3.5. Micrografías por SEM de la sección transversal de los recubrimientos de TiB_2 depositados sobre Ti-6Al-4V. (a) Recubrimiento depositado a una potencia de 600 W, (b) Recubrimiento depositado a una potencia de 900 W, (c) Recubrimiento depositado a 1000 W. 38

Figura 3.6. Difractogramas de los sustratos y recubrimientos. (a) Patrón de difracción para el Ti G2, (b) Patrón de difracción para el Ti-6Al-4V, (c), (d) Patrones de difracción para los recubrimientos depositados sobre Ti G2 y Ti-6Al-4V. 40

Figura 3.7. Resultados de EIS para Ti puro sin recubrimiento. (a) Diagrama de Nyquist, (b) Diagrama de bode del módulo de impedancia, (c) Diagrama de bode del ángulo de fase, (d) Circuito equivalente del sistema. 42

Figura 3.8. Resultados de EIS para Ti recubierto a una potencia de 600 W. (a) Diagrama de Nyquist, (b) Diagrama de bode del módulo de impedancia, (c) Diagrama de bode del ángulo de fase, (d) Circuito equivalente del sistema. 43

Figura 3.9. Resultados de EIS para Ti recubierto a una potencia de 900 W. (a) Diagrama de Nyquist, (b) Diagrama de bode del módulo de impedancia, (c) Diagrama de bode del ángulo de fase, (d) Circuito equivalente del sistema. 45

Figura 3.10. Resultados de EIS para Ti recubierto a una potencia de 1000 W. (a) Diagrama de Nyquist, (b) Diagrama de bode del módulo de impedancia, (c) Diagrama de bode del ángulo de fase, (d) Circuito equivalente del sistema. 47

Figura 3.11. (a) Resistencia a la polarización en función del tiempo de inmersión para Ti G2 sin recubrir y recubierto, (b) Inverso de CPE_f , (c) Parámetro a. 49

Figura 3.12. Resultados de EIS para Ti-6Al-4V sin recubrimiento. (a) Diagrama de Nyquist, (b) Diagrama de bode del módulo de impedancia, (c) Diagrama de bode del ángulo de fase, (d) Circuito equivalente del sistema.....	50
Figura 3.13. Resultados de EIS para Ti-6Al-4V con recubrimiento a 600 W. (a) Diagrama de Nyquist, (b) Diagrama de bode del módulo de impedancia, (c) Diagrama de bode del ángulo de fase, (d) Circuito equivalente del sistema.....	52
Figura 3.14. Resultados de EIS para Ti-6Al-4V con recubrimiento a 900 W. (a) Diagrama de Nyquist, (b) Diagrama de bode del módulo de impedancia, (c) Diagrama de bode del ángulo de fase, (d) Circuito equivalente del sistema.....	54
Figura 3.15. Resultados de EIS para Ti-6Al-4V con recubrimiento a 1000 W. (a) Diagrama de Nyquist, (b) Diagrama de bode del módulo de impedancia, (c) Diagrama de bode del ángulo de fase, (d) Circuito equivalente del sistema.....	56
Figura 3.16. Valores para los parámetros de los circuitos equivalentes como una función de la potencia. (a) R_p , (b) $1/CPE_f$, (c) Parámetro a.	58
Figura 3.17. Potencial de circuito abierto en función del tiempo de inmersión. (a) Ti sin y con recubrimiento, (b) Ti-6Al-4V sin y con recubrimiento.....	59
Figura 3.18. (a) Curva de extrapolación de tafel para el Ti sin recubrimiento y recubierto a 600, 900 y 1000 W. (b) Velocidad de corrosión en función de la potencia, cero representa el Ti sin recubrimiento.	60
Figura 3.19. (a) Curva de extrapolación de tafel para el Ti-6Al-4V sin recubrimiento y recubierto a 600, 900 y 1000 W. (b) Velocidad de corrosión en función de la potencia, cero representa el Ti-6Al-4V sin recubrimiento.....	61
Figura 3.20. Cambio de I_{corr} con respecto a la potencia del láser para Ti G2 y Ti-6Al-4V.	63
Figura 3.21. Curvas de variación de peso en función del número de ciclos. (a) Ti G2 desnudo, (b) Ti G2 recubierto a 600 W, (c) Ti G2 recubierto a 900 W, Ti G2 recubierto a 1000 W.....	64
Figura 3.22. Seguimiento del estado de las superficies a los diferentes ciclos para el Ti G2 desnudo y recubierto a los diferentes niveles de potencia.....	65
Figura 3.23. Imágenes por interferometría de las superficies del Ti G2 desnudo y recubierto a ciclos intermedios (a) Ti G2 desnudo, (b) Ti G2 recubierto a 600 W, (c) Ti G2 recubierto a 900 W, (d) Ti G2 recubierto a 1000 W.	66
Figura 3.24. Rugosidad en función del número de ciclos para el Ti G2 desnudo y recubierto.	67
Figura 3.25. Variación de peso vs número de ciclos. (a) Ti-6Al-4V desnudo, (b) Ti-6Al-4V recubierto a 600 W, (c) Ti-6Al-4V recubierto a 900 W, (d) Ti-6Al-4V recubierto a 1000 W.	68
Figura 3.26. Seguimiento del estado de las superficies a los diferentes ciclos para el Ti-6Al-4V desnudo y recubierto a los diferentes niveles de potencia.	68

Figura 3.27. Imágenes por interferometría de las superficies del Ti-6Al-4V desnudo y recubierto a ciclos intermedios (a) Ti-6Al-4V desnudo, (b) Ti-6Al-4V recubierto a 600 W, (c) Ti-6Al-4V recubierto a 900 W, (d) Ti-6Al-4V recubierto a 1000 W.	69
Figura 3.28. Rugosidad en función del número de ciclos para el Ti-6Al-4V desnudo y recubierto.	70
Figura 3.29. Fotomicrografías de la superficie de los materiales después de la evaluación electroquímica. (a) Sustrato de Ti G2, (b) Ti con recubrimiento a 600 W, (c) Ti con recubrimiento a 900 W, (d) Ti con recubrimiento a 1000 W.	71
Figura 3.30. Resultados de EDS. (a) Sustrato de Ti G2, (b) Ti con recubrimiento a 600 W, (c) Ti con recubrimiento a 900 W, (d) Ti con recubrimiento a 1000 W.	72
Figura 3.31. Patrones de difracción posterior a corrosión electroquímica. (a) Sustrato de Ti, (b) Ti G2 recubierto a 600 W, (c) Ti G2 recubierto a 900 W, (d) Ti G2 recubierto a 1000 W.	73
Figura 3.32. (a) Diagrama de Pourbaix para el Ti, (b) Mecanismo de formación del TiO ₂ . Diagramas adaptados de [4], [120], [121], [122].	74
Figura 3.33. Fotomicrografías de la superficie de los materiales después de la evaluación electroquímica. (a) Sustrato de Ti-6Al-4V, (b) recubrimiento a 600 W, (c) recubrimiento a 900 W, (d) recubrimiento a 1000 W.	75
Figura 3.34. Resultados de EDS. (a) Sustrato de Ti-6Al-4V, (b) recubrimiento a 600 W, (c) recubrimiento a 900 W, (d) recubrimiento a 1000 W.	76
Figura 3.35. Patrones de difracción posterior a corrosión electroquímica. (a) Sustrato de Ti-6Al-4V, (b) Ti-6Al-4V recubierto a 600 W, (c) Ti-6Al-4V recubierto a 900 W, (d) Ti-6Al-4V recubierto a 1000 W.	77
Figura 3.36. Fotomicrografía por SEM de la superficie del Ti G2 desnudo finalizado el ensayo de oxidación.	78
Figura 3.37. Aumento sobre una de las capas para el Ti G2 desnudo finalizado el ensayo de oxidación.	78
Figura 3.38. Espectro de EDS para el Ti G2 después de finalizados los ciclos de oxidación.	79
Figura 3.39. Superficie del Ti G2 sintetizado a 600 W.	79
Figura 3.40. Aumento sobre la superficie del Ti G2 sinterizado a 600 W.	80
Figura 3.41. Espectro de EDS de la superficie del Ti G2 sintetizado a 600 W.	80
Figura 3.42. Superficie del Ti G2 sintetizado a 900 W.	81
Figura 3.43. Aumento sobre la superficie del Ti G2 sintetizado a 900 W.	81
Figura 3.43. Espectro de EDS de la superficie del Ti G2 sintetizado a 900 W.	82
Figura 3.44. Superficie del Ti G2 sintetizado a 1000 W.	82

Figura 3.45. Aumento sobre la superficie del Ti G2 sintetizado a 1000 W.	83
Figura 3.46. Espectro de EDS de la superficie del Ti G2 sintetizado a 1000 W.	83
Figura 3.47. Superficie del Ti-6Al-4V desnudo.	84
Figura 3.48. Espectro de EDS del Ti-6Al-4V desnudo.	85
Figura 3.49. Superficie del Ti-6Al-4V sintetizada a 600 W.	85
Figura 3.50. Espectro de EDS para el Ti-6Al-4V sintetizado a 600 W.	86
Figura 3.51. Superficie del Ti-6Al-4V sintetizado a 900 W.	86
Figura 3.52. Espectro de EDS para el Ti-6Al-4V sintetizado a 900 W.	87
Figura 3.53. Superficie del Ti-6Al-4V sintetizado a 1000 W.	87
Figura 3.54. Espectro de EDS para el Ti-6Al-4V sintetizado a 1000 W.	88
Figura 3.55. Difractogramas del Ti G2 sin y con recubrimiento. (a) Ti G2 sin recubrimiento, (b) Ti G2 recubierto a 600 W, (c) Ti G2 recubierto a 900 W, (d) Ti G2 recubierto a 1000 W. 89	
Figura 3.56. Difractogramas del Ti-6Al-4V sin y con recubrimiento. (a) Ti-6Al-4V sin recubrimiento, (b) Ti-6Al-4V recubierto a 600 W, (c) Ti-6Al-4V recubierto a 900 W, (d) Ti- 6Al-4V recubierto a 1000 W.	90

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 1.1. Propiedades mecánicas del Ti para implantes quirúrgicos.	7
Tabla 2.1. Matriz de combinaciones para las unidades experimentales.	29
Tabla 3.1 Composición química de Ti G2. % en peso.	33
Tabla 3.2 Composición química de Ti-6Al-4V. % en peso.	33
Tabla 3.3. Parámetros geométricos de los recubrimientos depositados sobre Ti G2 y sustrato de Ti-6Al-4V.	35
Tabla 3.4. Valores de ajuste para el circuito equivalente propuesto para el Ti sin recubrimiento.	42
Tabla 3.5. Valores de ajuste para el circuito equivalente propuesto para el Ti recubierto a una potencia de 600 W.	44
Tabla 3.6. Valores de ajuste para el circuito equivalente propuesto para el Ti recubierto a una potencia de 900 W.	46
Tabla 3.7. Valores de ajuste para los circuitos equivalentes propuestos para el Ti recubierto a una potencia de 1000 W.	48
Tabla 3.8. Valores de ajuste para el circuito equivalente propuesto para el Ti-6Al-4V sin recubrimiento.	51
Tabla 3.9. Valores de ajuste para el circuito equivalente propuesto para el Ti-6Al-4V recubierto a una potencia de 600 W.	53
Tabla 3.10. Valores de ajuste para los circuitos equivalentes propuestos para el Ti-6Al-4V con recubrimiento a 900 W.	55
Tabla 3.11. Valores de ajuste para los circuitos equivalentes propuestos para el Ti-6Al-4V con recubrimiento a 1000 W.	57
Tabla 3.12. Resultados del ajuste de la curva de extrapolación de tafel para el Ti sin recubrimiento y recubierto a los diferentes niveles de potencia.	60
Tabla 3.13. Resultados del ajuste de la curva de extrapolación de tafel para el Ti-6Al-4V sin recubrimiento y recubierto a los diferentes niveles de potencia.	61

Lista de abreviaturas

Abreviatura	Término
<i>Ti</i>	Titanio
<i>Ti G2</i>	Titanio grado 2
<i>EIS</i>	de impedancia electroquímica
<i>Rs</i>	Resistencia de la solución
<i>Rct</i>	Resistencia a la transferencia de carga
<i>CPEdl</i>	Capacitancia de la doble capa
<i>CPEf</i>	Capacitancia de la película
<i>Rf</i>	Resistencia de la película
<i>SCE</i>	Electrodo saturado de calomel
<i>HA/TiN</i>	Hidroxiapatita/Nitruro de titanio
<i>ZAC</i>	Zona afectada por el calor
<i>mV</i>	Milivoltios
<i>H_z</i>	Altura de la ZAC
<i>W_z</i>	Ancho de la ZAC
<i>H_c</i>	Altura del cordón
<i>W_c</i>	Ancho del cordón
<i>H_m</i>	Altura de la zona de dilución
<i>W_m</i>	Ancho del metal base fundido
<i>H</i>	H _c +H _m
<i>ZD</i>	Zona de dilución
<i>ZM</i>	Zona martensítica
<i>S_a</i>	Rugosidad superficial
<i>O</i>	Oxígeno
<i>NaCl</i>	Cloruro de sodio
<i>TiB</i>	Boruro de titanio
<i>TiB₂</i>	Diboruro de titanio
<i>EDS</i>	Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X
<i>XRD</i>	Difracción de rayos X
<i>SEM</i>	Microscopia electrónica de barrido
<i>E_{corr}</i>	Potencial de corrosión
<i>I_{corr}</i>	Densidad de corriente
<i>Nd-YAG</i>	Granete de itrio y aluminio dopado con neodimio

Introducción

El Titanio (Ti) y sus aleaciones son materiales que poseen grandes ventajas con respecto a otros metales como los aceros, principalmente esto viene dado a propiedades como la baja densidad, alta resistencia a la corrosión electroquímica, buena estabilidad térmica y alta resistencia mecánica específica. El Ti comercialmente puro posee un punto de fusión cercano a los 1670 °C y sufre una transformación alotrópica mediante tratamiento térmico al llegar a la temperatura de transición (882 °C), pasando de una estructura hexagonal compacta (Ti- α) a una estructura cúbica centrada en el cuerpo (BCC por sus siglas en inglés) [1], [2]; La transformación mencionada anteriormente permite obtener materiales con estructuras tipo α , β o una combinación de ambas.

Autores como Boyer [3] discuten muchas de las aplicaciones del Ti en la industria aeronáutica, es así que se incorpora en componentes del tren de aterrizaje de las aeronaves Boeing 777, 787 y Airbus A380. Por otra parte, Prando et al. [4] realizan análisis de la resistencia a la corrosión del Ti en ambientes marinos, llegando a concluir que este material es fundamental en aplicaciones donde los ambientes marinos estén presentes, aquí se discute su uso en tubos de intercambiadores de calor, cascos de submarinos, evaporadores para la producción de sal y sistemas de propulsión por chorro de agua.

En condiciones normales, el Ti forma una película muy estable de TiO₂ (dióxido de titanio) y esta es la responsable de su buena resistencia a la corrosión, sin embargo, al someter el material a condiciones de inestabilidad termodinámica (fuera de su estado de menor energía o equilibrio químico con el entorno) esta capa de óxido se ve fuertemente comprometida [4], [5], [6], [7], [8], [9]. Un ejemplo de lo anterior es que los iones cloruro, pueden llegar a causar ruptura de la película protectora, causando migración a través de esta, y por efectos de nucleación causa acumulación de oxiclорuros en la interfaz entre el metal y la capa pasiva [10], disminuyendo drásticamente su resistencia a la corrosión, de esta manera, muchos investigadores concentran sus esfuerzos en mejorar las propiedades superficiales de estos materiales, entre las más comunes y que se centran en mejorar la

resistencia a la corrosión se encuentra la nitruración, la cual es un proceso que deposita nitrógeno en la superficie del material [11], [12], [13], la cementación que se encarga del aporte de carbono mediante difusión en la superficie [14], la oxidación térmica, cuya finalidad es propiciar la formación de óxidos protectores [15], [16], deposición física de vapor (PVD por sus siglas en inglés) que toma materiales en forma de blancos, los evapora por medio de pulverización catódica y los obliga a depositarse sobre la superficie de un sustrato, otro ejemplo es la deposición química de vapor (CVD por sus siglas en inglés) en la cual se depositan sustancias sólidas a partir de compuestos en estado gaseoso mediante reacción química [17], [18].

Uno de los mayores auges en la actualidad es el tratamiento superficial por rayos láser [19], [20], [21], [22], [23], [24], esta técnica permite modificar superficialmente los sustratos o realizar depósitos de otros materiales, esto es posible gracias a la alta coherencia, direccionalidad y alta densidad de energía alcanzadas por el láser. Así pues, los recubrimientos preparados por este método exhiben una microestructura densa, y alta unión metalúrgica al sustrato [25], [26], es por esto que, muchos autores han centrado sus investigaciones en mejorar las propiedades de la superficie del Ti para hacerla más resistente al desgaste, aumentar aún más la resistencia a la corrosión, y ampliar las propiedades de biocompatibilidad. Es aquí donde surge la necesidad de fabricar materiales nuevos o proteger los ya existentes para aumentar su rango de aplicaciones, Liu et al. [27] hablan de la creciente utilización de cerámicas personalizadas y compuestos cerámica-metal, con la finalidad de incorporarse en partes mecánicamente más fiables, estos investigadores trabajan en la introducción de TiB_2 en una proporción en peso del 50% mezclado con Ti en polvo para luego ser depositado por técnicas de manufactura aditiva, sin embargo, no es claro en la literatura la influencia de esta cerámica en la resistencia a la corrosión de dichos materiales. La literatura reporta que el TiB es más rígido y resistente que el Ti, lo cual sugiere que compuestos de $Ti+TiB_x$ serán más estables en diferentes rangos de temperatura, es así que los compuestos de boro/titanio dado a su bajo peso serán preferibles para aplicaciones en aspas de ventiladores de compresores, propulsores y boquillas de chorro de agua [28].

Esta investigación propone la síntesis de recubrimientos cerámicos depositados sobre sustratos de Ti y Ti-6Al-4V usando un láser cladding coaxial de Nd-YAG, se usa una combinación de polvos de TiB_2+Ti en proporciones 40 y 60% en peso respectivamente. Como variables de proceso se tiene: constante el flujo de polvos de 3 g/min, velocidad de

desplazamiento de 12 mm/s y se varia la potencia del láser a 600, 900 y 1000 W. En ese orden de ideas el objetivo general de este estudio es evaluar el comportamiento a la corrosión de recubrimientos de TiB_2 depositados sobre sustratos de Ti y Ti6Al4V; se evalúa el comportamiento electroquímico en presencia de iones cloruro mediante espectroscopia de impedancia electroquímica y polarización tafel, asimismo, se estudia la corrosión a alta temperatura por la técnica de oxidación cíclica, estudiando los mecanismos de formación de óxidos y evaluando los productos de corrosión formados.

Para lograr lo anterior se establece una metodología robusta, inicialmente se preparan los materiales por técnicas de pulido convencional, haciendo una rectificación de los recubrimientos para homogenizar su superficie en cuestión del grado de irregularidades, se realizan limpiezas ultrasónicas después de pulido y se someten los materiales a la corrosión electroquímica (EIS y Tafel). Las superficies son caracterizadas por microscopia electrónica de barrido, su composición se evalúa por espectroscopia de energía dispersiva de rayos X, así como por técnicas como la espectrometría de emisión atómica. La estructura de los sustratos y recubrimientos se evalúa por difracción de rayos X. Se hace evaluación de la corrosión a altas temperaturas por medio de la técnica de oxidación cíclica, aquí se investigan los mecanismos de formación de los óxidos y se caracterizan los productos de corrosión. Lo anterior permite una contribución importante en el entendimiento del comportamiento a la corrosión de estos recubrimientos metal-cerámico, lo que abre un abanico de posibilidades para su aplicación en áreas de la ingeniería con presencia de iones cloruro y altas temperaturas.

1. Capítulo 1: Marco teórico

1.1 El titanio y sus aleaciones

El titanio (Ti), es un material metálico de transición con número atómico 22, masa atómica de 48.87 u, y un punto de fusión del orden de los 1670 °C. Este metal sufre una transformación alotrópica a 882 °C, donde pasa de una estructura cristalina hexagonal compacta (HCP o fase α) a una estructura cubica centrada en el cuerpo (BCC o Fase β), lo cual le brinda la capacidad de transformación total por tratamiento térmico [1]. Una de las principales ventajas, es que, posee una excelente relación resistencia mecánica-peso (alta resistencia y baja densidad), lo que hace que sea muy atractivo en aplicaciones aeronáuticas y petroquímicas, la alta estabilidad de sus óxidos hace que tenga una buena resistencia a la corrosión, especialmente en la presencia de ácidos, esto brinda un atractivo para la industria química y biomédica.

1.1.1 Clasificación de las aleaciones de Ti

Habitualmente las aleaciones de Ti son clasificadas en tres grupos principales, aleaciones α , $\alpha+\beta$, y β . Las aleaciones α comúnmente utilizadas son los diversos grados de titanio puro comercial, que son en efecto aleaciones de titanio-oxígeno, aleaciones de titanio-cobre, y la composición ternaria Ti-Al-Sn [29]. A nivel normativo se pueden encontrar treinta y seis grados del titanio en función de los elementos de aleación, cada uno con propiedades mecánicas diferentes, es así que por ejemplo se puede encontrar Ti grado 1 (Ti sin alear), Ti grado 5 (Aleación Ti-6Al-4V), hasta la aleación Ti grado 36 (45% niobio) [30], [31], [32].

Las aleaciones $\alpha-\beta$ representan uno de los materiales con mayor demanda e importancia, es el caso de la aleación Ti-6Al-4V, que representa más de la mitad de las ventas de aleaciones de titanio tanto en Europa como en Estados Unidos [29]. La figura 1.1 muestra una microestructura de la aleación Ti-6Al-4V fundido.

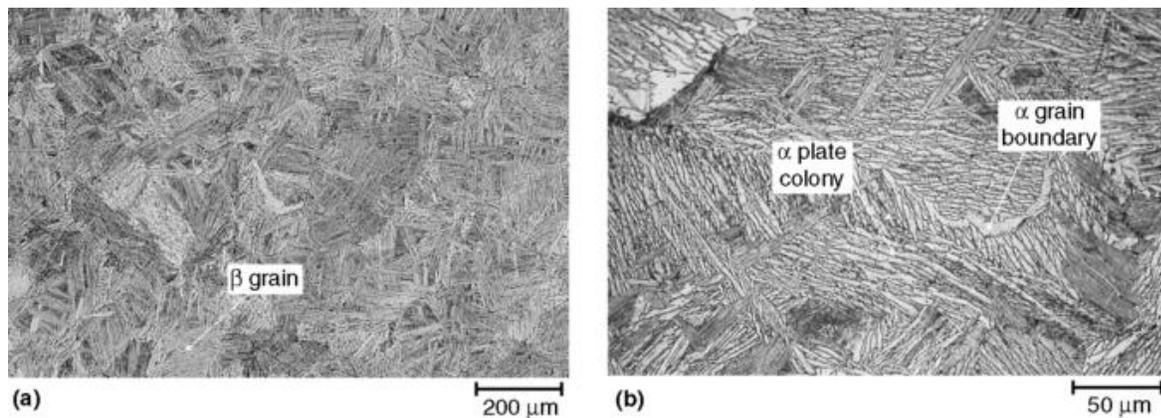


Figura 1.1. Microestructura de la aleación Ti-6Al-4V fundida. (a) Granos β , (b) Con grano α y límites de grano. Imagen reproducida de [33].

1.1.2 Aplicaciones del Ti y sus aleaciones

El titanio es un material con una resistencia mecánica tal que llega a ser muy similar al acero, con una gran ventaja que radica en su baja densidad, esto lo hace un atractivo para la industria aeronáutica, aeroespacial, balística; otra de las propiedades que lo hacen un material con grandes proyecciones es su capacidad de soportar temperaturas extremas, un ejemplo de ello es que algunas tuberías de condensadores de centrales eléctricas incorporan el uso de titanio por su alta resistencia a la corrosión, esta última propiedad y ligado a su capacidad de biocompatibilidad posibilitan y expanden sus aplicaciones a la biomédica, especialmente en articulaciones e implantes dentales.

Autores como Boyer [3] discuten una de las muchas aplicaciones del Ti en la aeronáutica, al poseer una densidad 40% menor a la del acero [2]. En este trabajo se evidencia el uso de este material en el tren de aterrizaje en aeronaves Boeing 777, 787 y Airbus A380. El autor también explica la extensión de su uso en el plug y en la boquilla de las turbinas del 777, en este caso el material está expuesto a temperaturas por encima de 600 °C, en contraparte se expone su uso a temperaturas criogénicas en las estructuras de los motores impulsores de cohete.

Otro de los grandes usos del titanio es en implantes quirúrgicos [34], existiendo 4 grados sin alear y en estado normalizado, estos 4 grados están expresados en función del contenido de impurezas (Oxígeno, nitrógeno, carbono, hidrogeno y el hierro), controlando así las propiedades mecánicas del material, la tabla 1 muestra un resumen de las propiedades mecánicas del Ti en sus 4 grados mencionados anteriormente, esto mismo en concordancia con la normativa ASTM B265-03 [30].

Tabla 1.1. Propiedades mecánicas del Ti para implantes quirúrgicos. Tabla reproducida de [1],[30].

Propiedad	Grado 1	Grado 2	Grado 3	Grado 4
Carga de rotura (MPa)	240	345	450	550
Límite elástico (0.2%) (MPa)	170	275	380	483
Elongación (%)	24	20	18	15
Estricción (%)	30	30	30	25

- Aleación Ti-6Al-4V

A lo largo de los años la aleación Ti-6Al-4V se ha convertido en el material más usado de las aleaciones de Ti [35], [36], la cual brinda un equilibrio entre propiedad mecánica, resistencia a la corrosión, y buen comportamiento a alta temperatura. En la figura 1.2 se puede observar el diagrama de fases de esta aleación, al calentarse en la región α - β se produce una microestructura constituida por granos equiaxiales de fase α en una matriz de fase β , cuando se enfría lentamente el material, la fase β se transforma en α con morfología de fase α y placas de Widmanstätten rodeada por la fase β , esta última fase no se logra transformar. A temperaturas menores a los 882 °C, la fase α del Ti posee una estructura cristalina HCP, y BCC en la fase β [37]. A su vez, esta aleación es fácilmente transformable a una estructura de martensita, más conocida como (α'), esto es posible siempre y cuando el enfriamiento desde la fase β se ejecute rápidamente para lograr capturar esta fase.

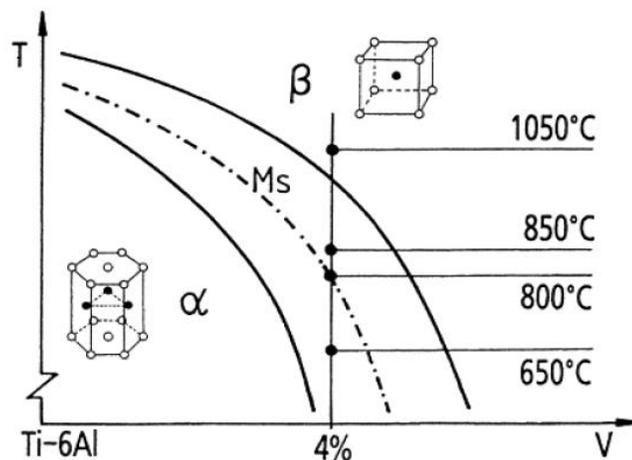


Figura 1.2. Diagrama de fases de la aleación Ti-6Al-4V. Imagen reproducida de [38].

Actualmente se han estudiado y se conocen diversas estequiometrias de los óxidos que forma el Ti, entre los cuales se tiene: Ti_3O , Ti_2O , Ti_3O_2 , TiO , Ti_2O_3 , Ti_3O_5 , y TiO_2 [16], siendo este último el óxido termodinámicamente más estable con un estado de oxidación preferencial +IV, y la energía libre de Gibbs para la formación del óxido es altamente negativa para una variedad de medios de oxidación como oxígeno, agua, y moléculas orgánicas que contienen el oxígeno [39], sin embargo pese a las buenas propiedades del

Ti y su aleación Ti-6Al-4V, estas se ven altamente limitadas en condiciones severas de desgaste y fricción [40]; es por ello la necesidad de realizar modificaciones a nivel de superficie, sin que estas afecten sus demás propiedades, especialmente la resistencia a la corrosión [1], [41],[42]. Es así que las cerámicas personalizadas han sido objeto de gran estudio, con ello se busca hacer piezas con mayor resistencia al desgaste, mejor resistencia a la corrosión y una mejor propiedad de biocompatibilidad [27].

1.2 Corrosión

La corrosión es un proceso de alteración de un metal o una aleación, y es originado por la tendencia de los materiales a buscar su forma de mayor estabilidad termodinámica o de menor energía interna. Los procesos de corrosivos producen un deterioro en la superficie del material producto del ataque electroquímico de su ambiente, lo que puede llegar a causar fallas en el elemento corroído.

De forma más específica la corrosión se da por una reacción química de óxido-reducción, al existir una diferencia de potencial entre un punto y otro se genera un flujo de electrones, de esta manera una especie química que ceda y permita la migración de electrones hacia otra superficie se tratara como un ánodo (oxidación), y aquella que los reciba se comportara como un cátodo (reducción). En este proceso electroquímico intervienen factores como el proceso de manufactura para la obtención de la pieza, el ambiente de operación y la naturaleza del material.

1.2.1 Corrosión del Ti

Estudios de corrosión para el Ti y la aleación Ti-6Al-4V han sido ampliamente discutidos en la literatura, se han implementado diferentes soluciones electroquímicas, así como la utilización de ambientes con atmosferas controladas para estudiar el comportamiento de cada uno de los sistemas fuera de su equilibrio termodinámico; Entre las más habituales se encuentra el uso de soluciones altamente acidas, soluciones que simulan fluidos corporales enfocadas a las aplicaciones biomédicas y soluciones salinas que permiten explorar el efecto de los iones cloruro en ambientes marinos, [5], [6], [7], [8], [9].

Un análisis comparativo realizado por Corpa et al. [43], entre el Ti β y la aleación Ti-6Al-4V, y centrándose en los efectos relevantes que puede tener esta última aleación dada la posibilidad de liberación de iones de aluminio por parte de los implantes y la gravedad para la salud humana al estar por largos periodos de tiempo en el cuerpo. La autora principal hace una revisión sistemática de las propiedades electroquímicas de estos dos materiales comparándolas entre sí, los estudios in vitro analizados evaluaron la resistencia a la corrosión en electrolitos Hank, Ringer, SBF y NaCl al 0.9%, entre aleaciones de titanio beta, obtenidas por fusión de arco o material en barras, y Ti-6Al-4V, para implantes dentales o biomédicos sometidos a tratamientos superficiales por calor, tratamientos de oxidación electrolítica plasmática (PEO), tratamiento alcalino y termomecánico. Como

conclusión de esta revisión se encontró que los óxidos Nb_2O_5 , Ta_2O_5 y ZrO_2 tienen mayor estabilidad y calidad de protección que el TiO_2 modificado por los óxidos de Al y V, siendo este último óxido el más estable de los óxidos producidos por estos materiales; Un módulo de elasticidad más alto de la aleación base de Ti-6Al-4V en comparación con el Ti puro favorece la protección contra la corrosión al mantener una capa de óxido más gruesa y adherida; El aumento del espesor de la capa superficial de las aleaciones de Ti contribuye a la mejora de la resistencia a la corrosión, sin embargo, es importante recordar que el Ti puro posee mejores características de resistencia a la corrosión que el titanio aleado [3].

En este mismo orden de ideas, Chen et al. [44], estudian la influencia de iones de NaF a diferentes niveles (0.04 y 0.4 ppm con pH de 7.3 y 5) en soluciones salinas de Hank sobre Ti puro de implantes dentales. En tanto la concentración de NaF en la solución aumenta, el valor de la resistencia a la corrosión decrece, se favorece la formación de una capa TiO_2 , sin embargo, esta puede romperse más fácilmente en condiciones más ácidas. Por otro lado en una revisión llevada a cabo por Kaur [45], se analizan diferentes aleaciones de Ti para aplicaciones ortopédicas, es así que la aleación de Ti puro provee una alta resistencia a la corrosión, sin embargo, esta no es muy recomendada para aplicaciones de alta exigencia mecánica, es por ello, el uso de la aleación Ti-6Al-4V, pero, esta misma no es del todo inerte, y se llega a la conclusión de que puede causar problemas de salud posteriormente, dado que puede llegar a liberar iones de Al que en su momento llegan a afectar los astrocitos.

Así mismo, en la referencia [46], se estudia el comportamiento a la corrosión del Ti6-Al-4V procesado por manufactura aditiva y el efecto de un recocido posterior, este es comparado con una aleación comercial lamina en frio, las partes producidas y tratadas, así como del material comercial es sometido a evaluación en una solución al 3.5% de NaCl. Se encuentra que el procesamiento de esta aleación a partir de polvo puede causar un deterioro más rápido y por lo tanto una disminución de hasta 16 veces la resistencia a la corrosión, esto viene dado principalmente a las fases de desequilibrio que genera el proceso, con el tratamiento térmico sugerido por el autor (800°C por 2h), se logra un comportamiento similar a la aleación comercial, lo cual es explicado por el alivio de las tensiones de la fase martensita y la formación de la fase β , la cual provee al material un mayor valor de la resistencia a la corrosión.

Un estudio similar llevado a cabo por Sharma et al. [47], establece el uso de la aleación Ti-6Al-4V para implantes médicos incorporando el uso de diferentes electrolitos para evaluar su comportamiento, esta investigación es propuesta dado el alto crecimiento de reacciones inflamatorias en los órganos producto de los procesos corrosivos y a su vez la liberación de iones en el organismo, de este modo, se estudian las propiedades corrosivas en soluciones de NaOH, NaCl, H_2SO_4 , y fluido corporal simulado (SBF por sus siglas en inglés). La investigación ha permitido determinar una buena resistencia a la corrosión de los materiales en la presencia de NaOH, SBF y NaCl, sin embargo, se determina una muy baja resistencia a la corrosión en la presencia del H_2SO_4 .

1.2.2 Recubrimientos protectores para Ti y Ti-6Al-4V

En el apartado 1.1 El titanio y sus aleaciones, se muestran las ventajas de usar Ti, sin embargo, también se analiza los grandes problemas que pueden ocasionar los ambientes agresivos a estos materiales. Por ende se han concentrado esfuerzos para mejorar las propiedades superficiales de estos materiales, entre las más comunes esta la nitruración [11], [12], [13], la cementación [14], la oxidación [15], [16], deposición física de vapor (PVD por sus siglas en inglés), deposición química de vapor (CVD por sus siglas en inglés) [17], [18]. Un estudio llevado a cabo por Kazemi et al. [48], ha establecido el uso de recubrimientos duales de HA(Hidroxiapatita)/TiN(Nitruro de titanio) por medio de PVD con el fin de contrarrestar los efectos de la liberación de iones de Al y V de la aleación de Ti6Al4V, mostrando que el recubrimiento compuesto de HA/TiN posee una corriente de corrosión más baja, con resistencia a la polarización y potenciales de corrosión más alto, lo que significa una buena opción para ser usados en implantes dentales y ortopédicos.

Por su parte Dai et al. [49], estudian el efecto del Nb y el Si en recubrimiento de TiAl depositados sobre Ti-6Al-4V para aplicaciones de alta temperatura, es así que los investigadores analizan estos materiales en una en una mezcla de sales de Na₂SO₄+NaCl sometida a una temperatura de 800°C, donde la alta adición de Si con un contenido apropiado de Nb mejoraron sustancialmente la resistencia a la corrosión en caliente de estos materiales. Así mismo diferentes autores se centran en el estudio de las propiedades corrosivas del Ti y sus aleaciones en aplicaciones de alta temperatura, ya que estos presentan una deficiente resistencia a la oxidación a altas temperaturas, lo que limita drásticamente sus aplicaciones en este tipo de ambientes [50], [51], [52], [53].

Otro de los grandes auges es el tratamiento superficial por rayos láser [19], [20], [21], [22], [23], [24], este último es de gran interés y alta aplicabilidad debido a su alta coherencia o radiación coherente ligada a su propagación espacial y temporal, direccionalidad y alta densidad de energía, donde los recubrimientos preparados por este método exhiben materiales de alta densidad, logrando una alta unión metalúrgica al sustrato [25], [26]. En este orden de ideas, muchos autores han centrado sus investigaciones en mejorar las propiedades de las superficies para hacerlas más resistentes al desgaste, aumentar la resistencia a alta temperatura y mejorar la biocompatibilidad. Es el caso de Andesina et al. [54] que estudian el comportamiento del Ti-6Al-4V recubierto mediante laser con Ti-Co-Ni y lo evalúan en una solución 0.5M de H₂SO₄, centrándose en el efecto de la variación de los parámetros de proceso y el volumen de las capas obtenidas; los resultados muestran que los revestimientos generados presentan una influencia significativa en el potencial de corrosión llevándolo a valores más nobles y reduciendo considerablemente la velocidad de corrosión en comparación al material sin recubrimiento.

La deposición de recubrimientos especialmente de tipo cerámico mediante láser y en específico el Láser Cladding, permite modificar superficialmente el Ti y sus aleaciones, otorgando características de alta resistencia al desgaste, y buena resistencia a la corrosión [40], sin embargo, esta última propiedad se ve significativamente afectada cuando el

material es sometido a un ambiente de alta temperatura, como se mencionó anteriormente, esto se centra en aplicaciones aeronáuticas, dando como resultado un rango de aplicación más limitado [51]. En un esfuerzo para aumentar el rango de aplicaciones se tiene la deposición de TiN, consiguiéndose aumentos considerables de la resistencia al desgaste [55], [56], [57].

La técnica de láser Cladding incorpora la utilización de polvos preinstalados o sincrónicos que serán alimentados como una capa hacia el sustrato, fundiéndose y solidificándose rápidamente para generar un enlace metalúrgico entre el recubrimiento y el sustrato [58] [59], [40], el esquema del proceso es mostrado en la figura 1.3 [60].

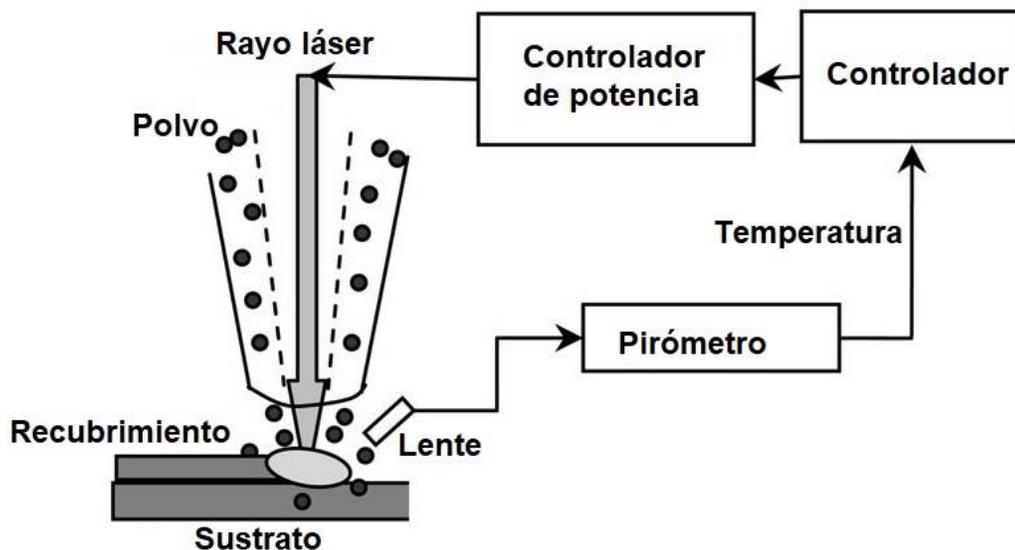


Figura 1.3. Configuración típica de un proceso de láser Cladding. Imagen reproducida de [60].

En este proceso, la calidad de los recubrimientos estará en función de diferentes factores, en primera instancia se tiene la potencia del láser (P en W), el diámetro del rayo láser (D en mm), y la velocidad de escaneo o velocidad de movimiento de la muestra (V en mm/s), de tal manera que se introducirá un concepto importante que es la energía específica (E_s en J/mm^2); esta relación de variables se muestra en la ecuación 1 [61].

$$E_s = \frac{P}{DV} \quad \text{ecu (1)}$$

Muchos investigadores concentran sus esfuerzos para obtener la mejor relación de variables de proceso, para así obtener una buena combinación propiedades [62], [26]. En un primer estudio Tian et al. [63], depositan diferentes mezclas de boro y titanio sobre la superficie del Ti-6Al-4V, los resultados muestran una mejora de la dureza superficial, un

aumento de la resistencia al desgaste y una mejora de la resistencia a la oxidación con respecto a las muestras sin recubrimiento, un incremento en el contenido volumétrico de boro propicia una mejora de la dureza superficial [64]. Por su parte Angarita [65], hace un estudio de la formación de recubrimientos de Ti y TiB₂, mediante la técnica de láser Cladding coaxial usando un láser tipo Nd YAG de 1 kW de tipo continuo, analizando los efectos que tienen sobre el recubrimiento los porcentajes de aleación, los elementos de aleación del sustrato y los cambios dados en la zona afectada por calor (ZAC), esto en función de potencia del láser, velocidad de barrido, y el flujo de polvos, a su vez se realiza un estudio de la mejor combinación de variables para obtener recubrimientos con buenas propiedades mecánicas, y buena resistencia al desgaste [65]. Se ha logrado determinar que al aumentar el contenido de TiB₂ se logra un aumento del potencial de corrosión, lo que se traduce en un incremento de la resistencia a la corrosión [66], sin embargo, aquí es importante fijarse en las condiciones de sinterización, donde a mayor temperatura y mayor tiempo se logran mejores propiedades anticorrosivas; en este caso el TiB₂ ha causado gran interés dado que es el compuesto más estable de boro, posee un alto punto de fusión (alrededor de los 3230 °C) y es químicamente inerte, esto hace que sea un atractivo en aplicaciones de desgaste severas, buena resistencia a alta temperatura [67], [68], se encuentra también que el TiB₂ combinado con TiC y Al pueden llegar disminuir la corrosión por picadura [69].

Wang [70], estudia una aleación de Ti con 0.8% en volumen de TiB₂, evaluándose así en dos electrolitos (NaNO₃ y NaCl), en este caso, los resultados evidencian un mejor comportamiento superficial para el material inmerso en la solución de NaNO₃, en el caso de la solución de NaCl el proceso corrosivo es más agresivo, encontrándose la formación de picaduras y corrosión localizada severa, formándose posteriormente micro protuberancias, estas micro protuberancias juegan un papel vital en el comportamiento electroquímico de los sistemas.

1.3 Técnicas de caracterización

Esta sección presenta las principales técnicas de caracterización y/o métodos y practicas usadas en esta investigación, recorriendo los conceptos teóricos de las técnicas electroquímicas para la evaluación de la corrosión en materiales tanto no destructivas como destructivas, así mismo, se exploran los conceptos teóricos de las técnicas de caracterización para evaluar morfología, composición elemental, estructura y corrosión a alta temperatura.

1.3.1 Espectroscopia de impedancia electroquímica

La espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS por sus siglas en inglés) es una técnica que permite estudiar el comportamiento a la corrosión de materiales inmersos en un electrolito. Se basa en la aplicación de una señal de potencial con magnitudes del orden de mV al electrodo de trabajo, se realiza un barrido de frecuencia para obtener valores de

corriente característicos del comportamiento electroquímico del material en las condiciones establecidas. Los resultados de impedancia obtenidos se pueden representar en términos de un componente real e imaginario (diagrama de Nyquist), un módulo de impedancia y un ángulo de fase (diagrama de Bode). Estos diagramas se pueden asociar con circuitos eléctricos que representan los procesos electroquímicos que ocurren en el sistema [71], [72], [73], [74], [75].

De esta manera la señal de excitación estará en función del tiempo y se encuentra expresada por las variables de potencial, amplitud de la señal y frecuencia angular. La ecuación 2 muestra la señal de potencial de excitación como una función del tiempo.

$$E_t = E_0 \sin(\omega t) = E_0 e^{j\omega t} \text{ ecu (2)}$$

En la ecuación 3 se muestra la respuesta en corriente de un sistema ante la aplicación de la señal de excitación.

$$I_t = I_0 \sin(\omega t + \theta) = I_0 e^{j\omega t - j\theta} \text{ ecu (3)}$$

Al aplicarse el cociente entre la señal de entrada y la señal de respuesta se obtiene la impedancia, la cual está definida como la medida de oposición que presenta un circuito a una corriente cuando se aplica una tensión, la representación matemática de lo dicho anteriormente se da en la ecuación 4.

$$Z = \frac{E_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \theta)} = \frac{E_0 e^{j\omega t}}{I_0 e^{j\omega t - j\theta}}$$

ecu (4)

De la ecuación anterior es fácilmente identificable que la impedancia está representada por un componente real y uno imaginario y denotado por la ecuación 5.

$$Z = \frac{E' + jE''}{I' + jI''} = Z' + Z''$$

ecu (5)

La figura 1.4 permite evidenciar la impedancia como un vector, el eje de las ordenadas representa el componente imaginario y el eje de abscisas representa el componente real. De esta manera, el ángulo de fase y el módulo de impedancia son fácilmente calculables, la ecuación 6 permite calcular el módulo de impedancia y la ecuación 7 brinda la información para cuantificar el ángulo de fase [76].

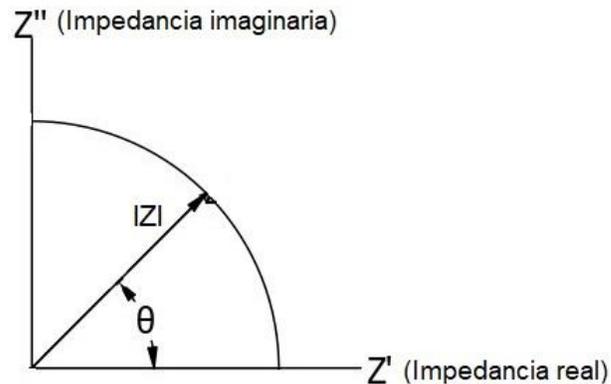


Figura 1.4. Vector de impedancia.

$$|Z| = \sqrt{Z' + Z''}$$

ecu (6)

$$\theta = \tan^{-1} \left(\frac{Z''}{Z'} \right)$$

ecu (7)

Los resultados de ensayo de impedancia electroquímica son representados de dos formas, mediante un diagrama de Nyquist y un diagrama de Bode (módulo de impedancia y ángulo de fase). En el primero se representa la impedancia imaginaria y la impedancia real, de allí que la forma del arco y su diámetro brindan información valiosa de lo que está sucediendo con el sistema; Del diagrama de Nyquist es posible obtener información referente de la resistencia de la solución (R_s), la cual se obtiene al localizar el valor en la intersección del punto a la mayor frecuencia con eje real, se puede calcular la resistencia de polarización R_p , al ubicar la intersección a baja frecuencia con el eje real y la resistencia de transferencia de carga (R_{ct}), la cual es equivalente al diámetro del semicírculo, en la figura 1.5 se muestra un ejemplo de este espectro.

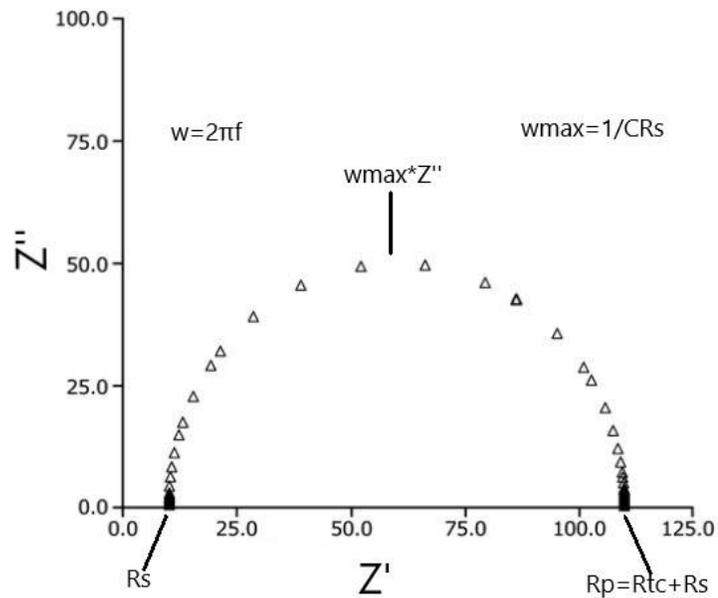


Figura 1.5. Diagrama de Nyquist. Diagrama adaptado de [76].

En el diagrama de Bode se incorpora el logaritmo del módulo de la impedancia ($\log |Z|$) y el desfase (φ) en función del logaritmo de la frecuencia ($\log \omega$), este comportamiento está determinado en función de la frecuencia. En la figura 1.6 se grafica en el eje de la ordenada el logaritmo del valor absoluto de la impedancia, de aquí se puede obtener la resistencia de disolución R_s y la resistencia de poro R_p , por otro lado, en la figura 1.7 se grafica en el eje de la ordenada del ángulo de fase, de aquí se puede determinar las frecuencias de formación de capacitores y puntos de relajación, lo cuales representan el momento en que el recubrimiento sufre daño. “Cuando el ángulo es 90° , es porque el elemento analizado es un capacitor perfecto, ya que este elemento presenta un desfase entre la señal de excitación y la señal de corriente en forma sinusoidal. Por lo tanto, en cuanto menor sea el ángulo, habrá una mayor penetración del electrolito, es decir que la capacidad del capacitor se está reduciendo” [77].

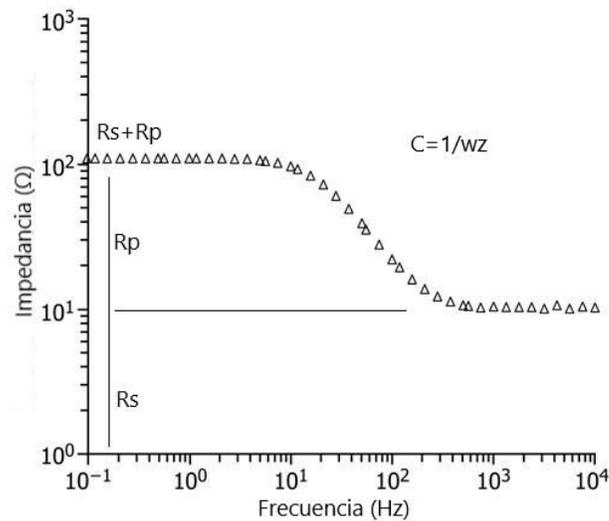


Figura 1.6. Diagrama del módulo de impedancia. Diagrama adaptado de [76].

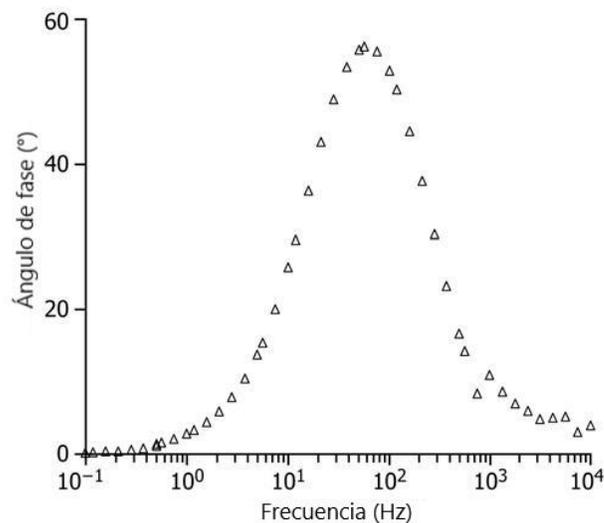


Figura 1.7. Diagrama del ángulo de fase. Diagrama adaptado de [76].

1.3.2 Polarización potenciodinámica (Extrapolación Tafel)

La polarización es un proceso electroquímico el cual es inducido por la desviación del potencial de equilibrio electroquímico (E_{corr}), y es debida a la corriente eléctrica que pasa por la celda electroquímica [71]. Dado lo anterior se produce una reacción de oxidación, la

cual es inducida por el mecanismo de difusión, donde la tasa de reacción depende de la tasa del flujo de electrones hacia o desde una región interfacial del metal en corrosión.

De modo que la densidad de corriente total va a ser igual a la densidad de corriente de la reacción catódica más la densidad de corriente de la región anódica, esto se representa en la ecuación 8.

$$i = i_c + i_a \text{ ecu 8.}$$

Donde, i_c es la densidad de corriente de la región catódica e i_a es la densidad de corriente de la región anódica, así pues, la cinética electroquímica de un metal en corrosión se puede caracterizar determinando la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) y el potencial de corrosión (E_{corr}).

La figura 1.8 muestra un diagrama de polarización parcial y los parámetros cinéticos relacionados, los diagramas de Evans y Stern se superponen para comprender mejor el comportamiento electroquímico de un metal polarizado en un electrolito de hidrogeno.

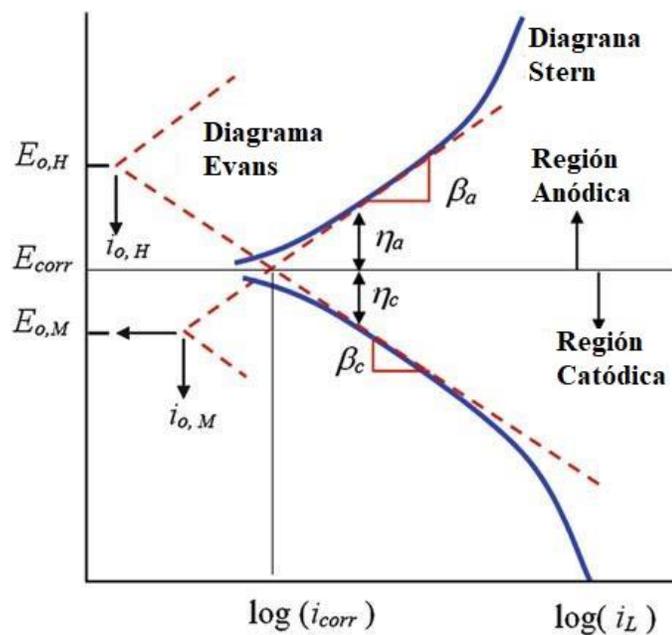


Figura 1.8. Curva esquemática de polarización que muestra la extrapolación Tafel. Diagrama adaptado de [71].

La técnica de extrapolación Tafel toma en consideración las partes lineales de las curvas anódica y catódica con la finalidad de determinar la resistencia a la polarización (R_p). En este método se determinan las conocidas pendientes de Tafel β_a y β_c , así como E_{corr} e i_{corr} , a partir de una curva simple como la mostrada en la figura 1.8. En esta figura, se presenta el diagrama de Stern (polarización no lineal) y el diagrama Evans (Polarización lineal), por debajo de E_{corr} se considera la región catódica y por encima de E_{corr} se considera una región anódica.

De forma experimental, el método de Tafel permite determinar el flujo neto de corriente que varía linealmente con la magnitud de la desviación del potencial de equilibrio, esto es esquematizado en la figura 1.9.

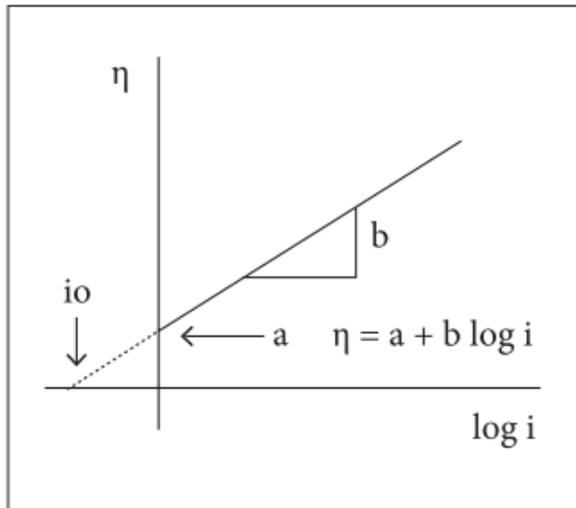


Figura 1.9. Esquema global para determinar la ecuación de Tafel. Imagen reproducida con permiso de los autores [78].

De donde η =sobrepotencial, a y b = constantes de Tafel, e i = densidad de corriente neta anódica o catódica; a nivel global η =Eaplicado-Eequilibrio (Diferencia entre el potencial aplicado y el potencial de equilibrio).

1.3.3 Corrosión a alta temperatura

Un proceso corrosivo a alta temperatura está dado cuando un material es calentado en una atmósfera oxidante (por ejemplo, aire, oxígeno, CO₂, SO₂). A nivel global, un proceso de oxidación está dado cuando un metal entra en contacto con el oxígeno, dando lugar a la reacción, y formando su respectivo óxido. “Una reacción de oxidación comienza con la propagación de moléculas de oxígeno de la atmósfera, la nucleación de óxidos, la formación y el crecimiento de escala también pueden tener lugar durante el proceso de crecimiento y la ruta que elija la especie transportadora para el crecimiento de la escala determinará la naturaleza del óxido formado” [77].

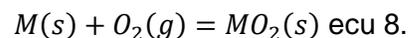
A diferencia de un proceso electroquímico, en la corrosión a alta temperatura no existe la presencia de un electrolito, por lo que es relevante a temperaturas altas (>100°C), al no existir contacto con un electrolito, sino dada por la atmósfera circundante, se generan productos de corrosión (óxidos metálicos), y estos óxidos se generan a nivel superficial en el material. En este orden de ideas, al aumentar la temperatura, la velocidad de ataque de las muestras aumenta; la resistencia del material estará dada por la estabilidad

termodinámica de las especies, las características estructurales, y morfología de la capa de óxido formada.

Mahecha [77], recopila las características principales para la formación de un óxido protector:

- “Alta estabilidad termodinámica (energías libres de formación de Gibbs altamente negativas) de manera que integre perfectamente otro posible producto de reacción.
- Baja presión de vapor de manera que el óxido se forme como un sólido y no evapore dentro de la atmosfera.
- Relación de Pilling-Bedworth mayor que 1, de modo que el óxido cubra completamente la superficie metálica.
- Bajo coeficiente de difusión de las especies reactantes de manera que la costra tenga una velocidad de crecimiento lento.
- Alta temperatura de fusión.
- Buena adherencia al metal base; el cual usualmente involucra un coeficiente de expansión térmica cercano al del metal, y suficiente plasticidad en alta temperatura” [77].

Una reacción de oxidación para un metal, esta descrita por la ecuación 8, donde el metal en estado sólido reacciona con el oxígeno en estado gaseoso para formar un óxido de naturaleza metálica en estado sólido, este óxido es formado como una capa sobre la superficie del metal, para lograr esta formación, se debe cumplir que el potencial de oxígeno en el ambiente sea mayor que la presión parcial de oxígeno en equilibrio con el óxido. Esta presión de oxígeno de equilibrio, es conocida como presión de disociación del óxido en equilibrio con el metal y se determina a partir de la energía libre estándar de formación del óxido.



1.3.3.1 Formación de la capa de óxido

El proceso de formación de una capa protectora de óxido de naturaleza metálica sigue el siguiente esquema de proceso, este mismo es mostrado en la figura 1.10:

1. El oxígeno presente en la atmosfera es adsorbido sobre la superficie del material (Proceso de absorción).
2. Las moléculas de oxígeno se disocian formando núcleos de óxido.
3. Nucleación del óxido y crecimiento de la capa; generación de una capa muy delgada sobre el metal.

4. Difusión de oxígeno que favorece la oxidación interna. La capa actúa como barrera entre el material base y el ambiente oxidante.
5. Aumento en el espesor de la capa de óxido, se generan esfuerzos, los cuales pueden generar discontinuidades en dicha capa (poros y microgrietas), se modifica así el mecanismo de oxidación, lo que puede conllevar a ocurrencia de fallas en el material.

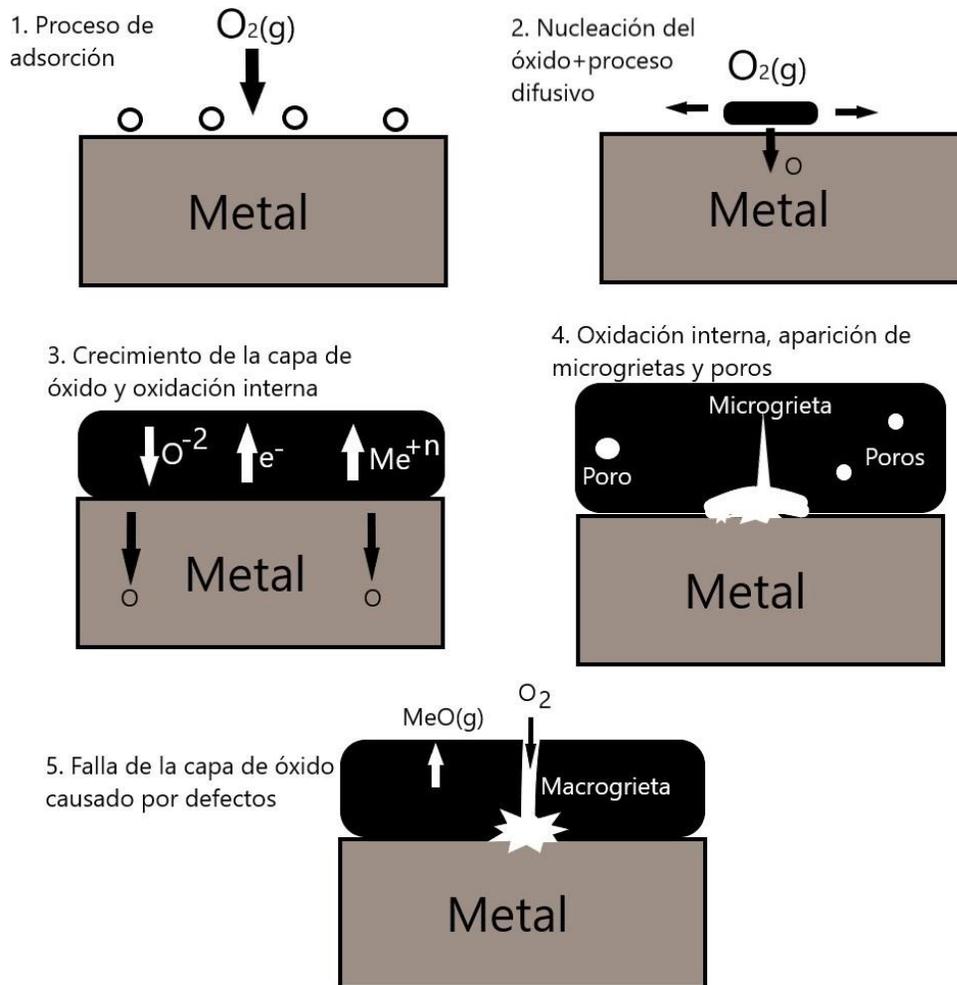


Figura 1.10. Mecanismo de oxidación de un metal expuesto a una atmosfera de oxígeno.

1.3.3.2 Oxidación cíclica

Un estudio de corrosión a alta temperatura mediante oxidación cíclica contempla la exposición de una muestra por un periodo de tiempo fijo a una elevada temperatura, posterior a esto se realiza un proceso de enfriamiento a una velocidad controlada, este proceso se repite cíclicamente y de allí se deriva el nombre de la técnica, en cada ciclo o

grupo de ciclos se realiza una medición del peso correspondiente de las probetas, esta es la variable medición en el ensayo, permitiendo revelar información de la estabilidad térmica de la capa de óxido formada, así como estabilidad frente al efecto de la tensión térmica generada durante los ciclos térmicos correspondientes.

Del proceso de oxidación es posible conocer la morfología y velocidad de formación de la capa, lo cual da cuenta del posible mecanismo de formación del óxido, con la posibilidad de determinar las especies que se difunden más fácilmente en el proceso. Parámetros importantes que se pueden medir con el ensayo son: tiempo de vida de la capa, adherencia de la capa, resistencia al agrietamiento y al desprendimiento.

1.3.4 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (XRD por sus siglas en inglés), permite determinar la estructura cristalina de un material, así como el conocimiento de las posiciones que ocupan los átomos en el espacio. El ordenamiento, las periodicidades y las simetrías de una estructura determinan las propiedades fisicoquímicas de un material. En la figura 1.11 se puede observar las estructuras típicas del Ti, por un lado, se tiene la estructura hexagonal compacta (HCP) formada a temperatura ambiente y por otro lado la estructura cubica centrada en el cuerpo (BCC por sus siglas en inglés) que es formada a una temperatura aproximada de 885 °C.

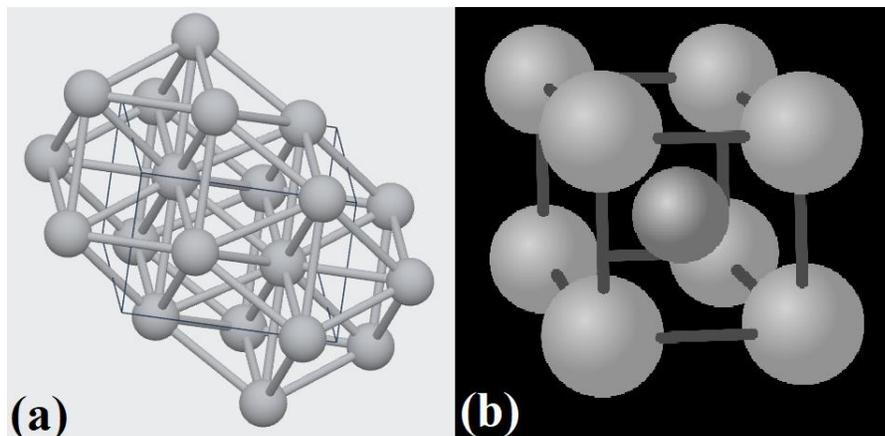


Figura 1.11. Estructuras cristalinas del Ti. (a) Hexagonal compacta, (b) Cubica centrada en el cuerpo.

La difracción de rayos X por una red periódica está sustentada a nivel teórico por la ley de Bragg, de esta manera, cuando los rayos X son dispersados por una red cristalina, se obtienen picos de intensidad dispersada, que corresponden a las siguientes condiciones:

- $\theta_{\text{incidencia}} = \theta_{\text{dispersión}}$
- La diferencia de longitud de trayectorias es igual a un número entero de longitudes de onda.

La condición de máxima intensidad contenida en esta ley, permite calcular detalles sobre la estructura cristalina, o si se conoce la estructura cristalina, determinar la longitud de onda de los rayos X incidente sobre el cristal [79]. Lo anteriormente descrito es representado matemáticamente por la ecuación 9:

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \text{ ecu 9.}$$

Donde, λ es la longitud de onda, d es el espaciado de la red o distancia interplanar, y θ es el ángulo. En la figura 1.12 se puede observar un esquema de la interacción de los rayos X.

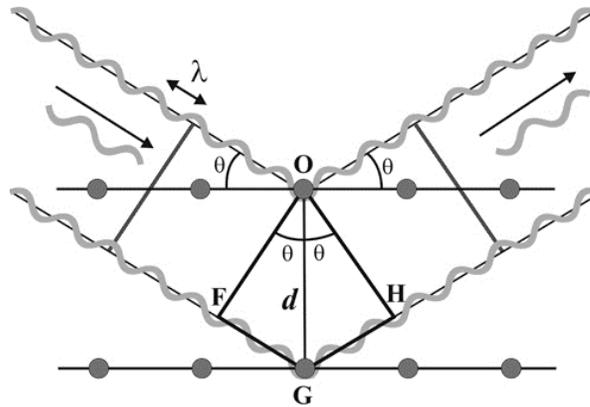


Figura 1.12. Esquema de la interacción de los rayos X con los átomos. Ley de Bragg.
Gráfico adaptado de [79].

Las caracterizaciones estructurales realizadas por medio de difracción de rayos X se llevan a cabo en difractómetros en configuración (θ - 2θ geometría Bragg-Brentano), estos son utilizados para muestras en polvo, lamina o materiales en multicapa, utilizando las transiciones al nivel 1s o llamadas $K\alpha$ y $K\beta$ de algún elemento (en la mayoría de los casos una radiación incidente de Cu), al ser muy estrechas las emisiones de energía se pueden resolver máximos de difracción (picos) muy cercanos con longitudes de onda cercanas a 1.5 Å. En esta configuración el ángulo de incidencia y detección es igual, siendo estos dos variados simultáneamente por un goniómetro. Un esquema de la configuración típica se puede observar en la figura 1.13.

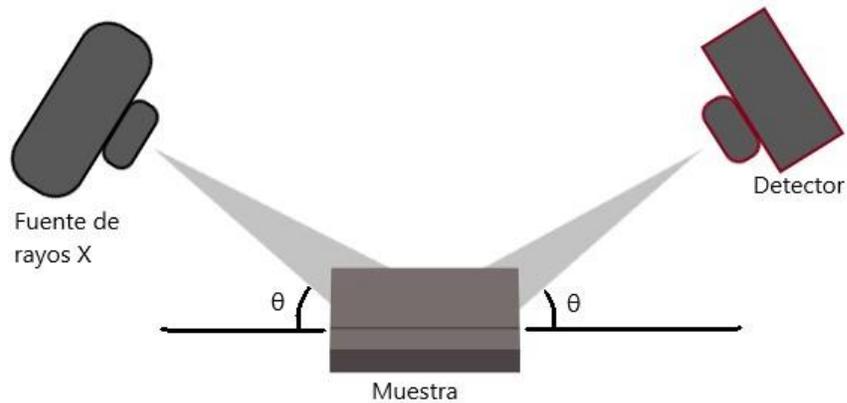


Figura 1.13. Esquema de un difractómetro en geometría Bragg-Brentano.

Este ensayo típico da lugar a un difractograma o patrón de difracción, el eje de las ordenadas se presenta el ángulo 2θ y en el eje de las abscisas la intensidad. Un material policristalino genera el mismo patrón que un material en polvo, esto indica que se debe esperar la detección de todos los picos de difracción con las intensidades relativas iguales que las del polvo. La figura 1.14 muestra un patrón de difracción típico para el titanio con estructura cristalina hexagonal.

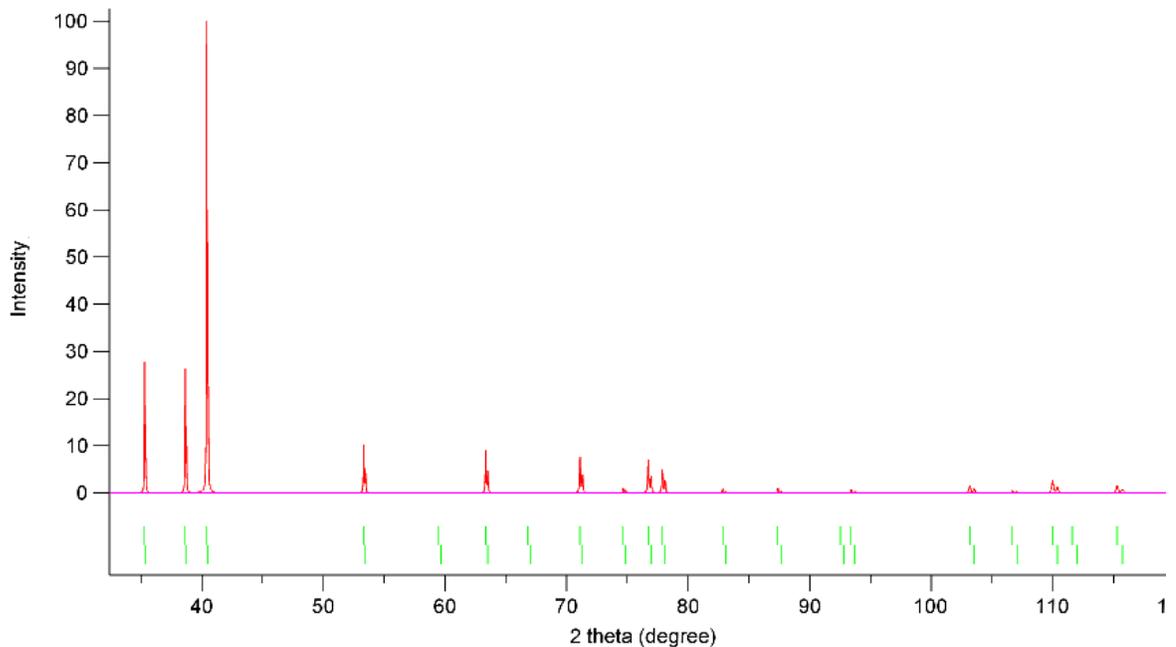


Figura 1.14. Patrón de difracción para el Ti con estructura cristalina HCP. Patrón generado en el software VESTA.

1.3.5 Microscopía electrónica de barrido

En un microscopio electrónico de barrido (SEM “scanning electron microscope”), un filamento incandescente (generalmente de W o LaB₆) genera un haz de electrones, los cuales son desprendidos y acelerados por una rejilla polarizada positivamente, en su viaje los electrones se encuentran con un campo eléctrico que evita que las fuerzas electrostáticas los separen, esto permite focalizar y condensar el haz, luego el haz es deflectado hacia un punto de las muestra por medio de bobinas electromagnéticas permitiendo hacer un barrido de la muestra. En la figura 1.15 se muestra un esquema general del equipo para microscopía electrónica de barrido.

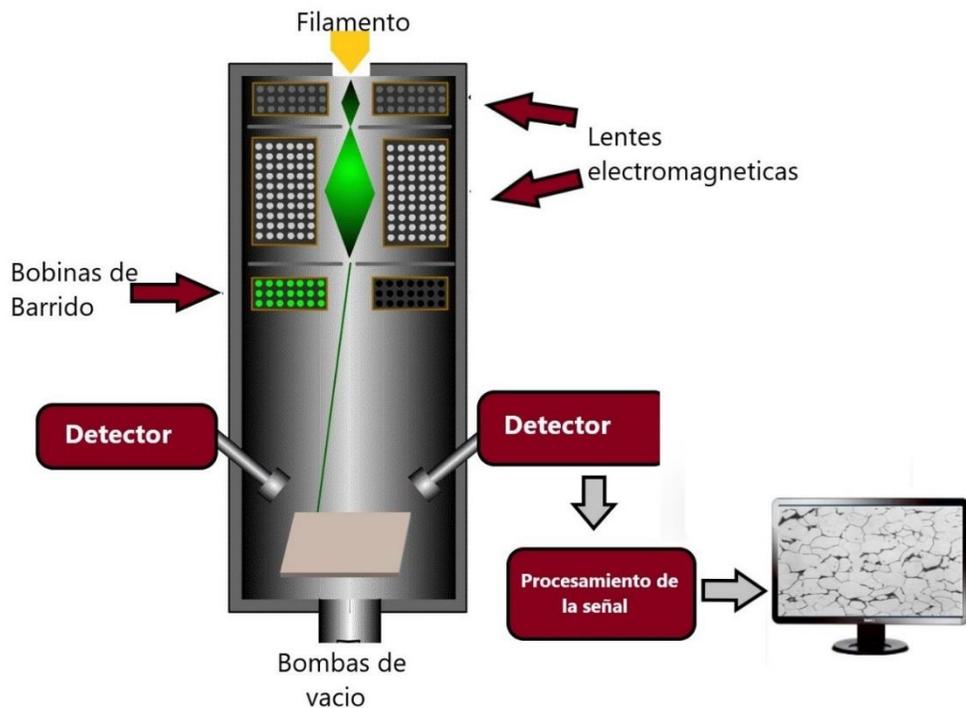


Figura 1.15. Esquema general de un SEM. Tomado y readaptado de [80].

El haz de electrones al interactuar con la muestra produce electrones secundarios, retrodispersados, Auger, rayos X y catodoluminiscencia. Los electrones secundarios permiten obtener información a nivel morfológico y topográfico, mientras que los electrones retrodispersados brindan información de la diferencia composicional de la muestra por medio de las diferencias de densidad atómicas, los rayos X permiten obtener información de la composición a nivel semicuantitvo presente en el material. La figura 1.16 esquematiza la pera de interacción que tienen los electrones incidentes sobre las muestras y sus productos.

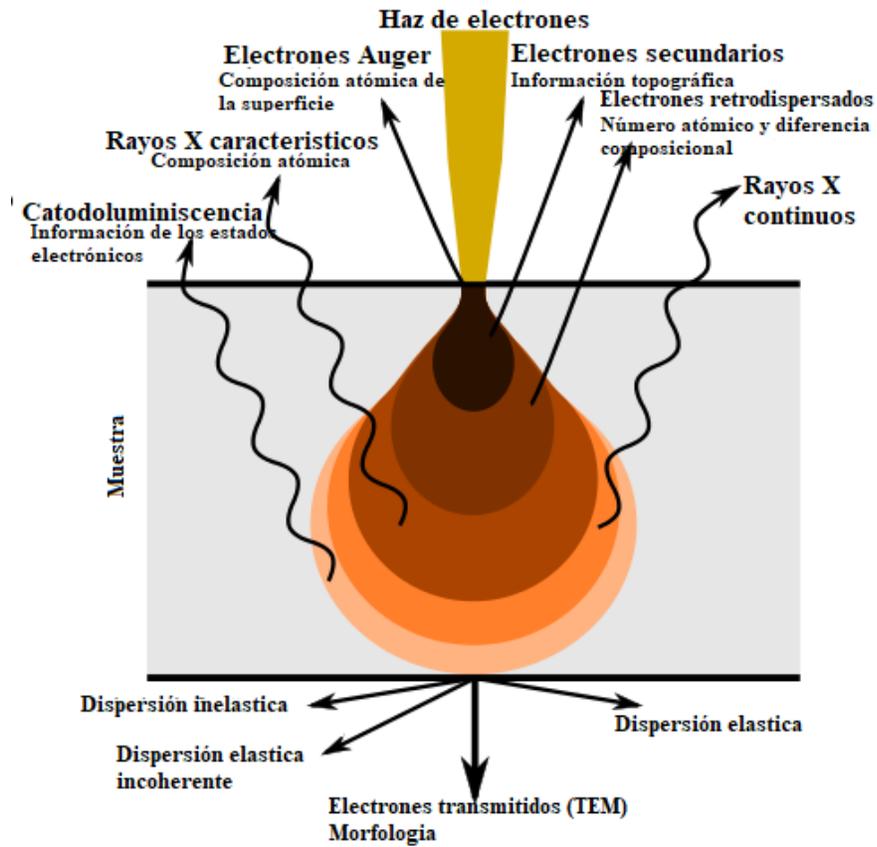


Figura 1.16. Pera de interacción en una muestra. Tomado y readaptado de [81].

2. Capítulo 2: Desarrollo Experimental

2.1 Láser cladding y obtención de los recubrimientos

Los sustratos de partida son placas de Ti puro (Ti grado 2) y Ti-6Al-4V (Ti grado 5), con dimensiones de 50x50x3 mm, sobre las cuales se deposita el recubrimiento sobre un área de 25 cm². El recubrimiento se compone de una mezcla de Ti y TiB₂ de morfología irregular y tamaño de partícula de entre 6 y 15 μm (análisis estadístico realizado en la herramienta computacional ImageJ [82]) en proporciones en peso de 60 y 40% respectivamente, en la figura 2.1, se muestran los polvos de partida. El equipo utilizado para deposición de la mezcla de polvos es un láser cladding coaxial de Nd-YAG con capacidad de potencia 1 kW. La figura 2.2 muestra el equipo empleado realizando la fabricación de uno de los recubrimientos.

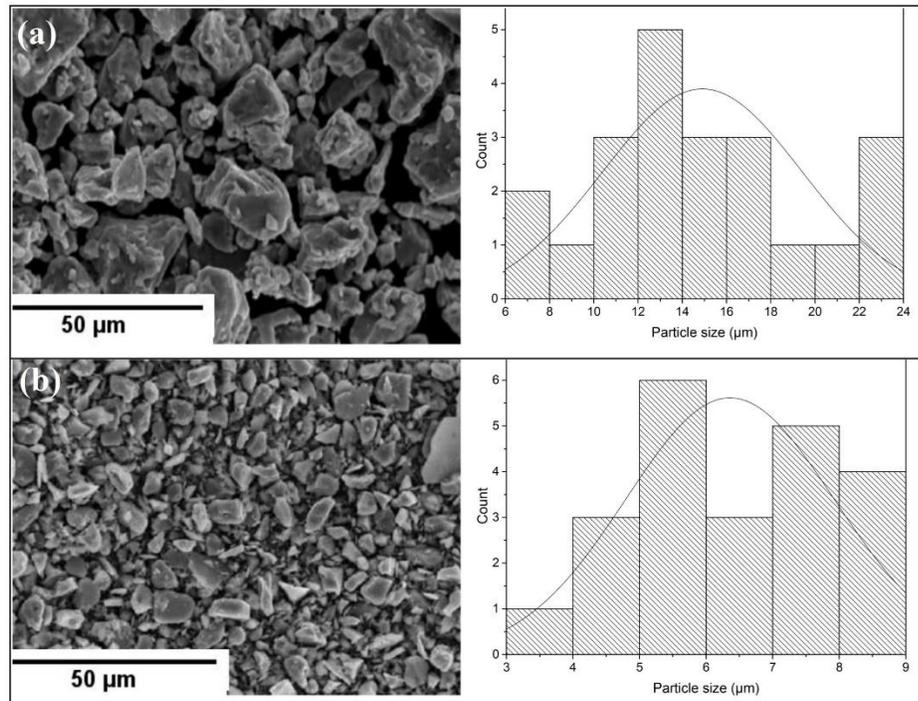


Figura 2.1. Morfología y distribución del tamaño de partícula de los polvos de partida. (a) Polvo de Ti, (b) Polvo de TiB₂.

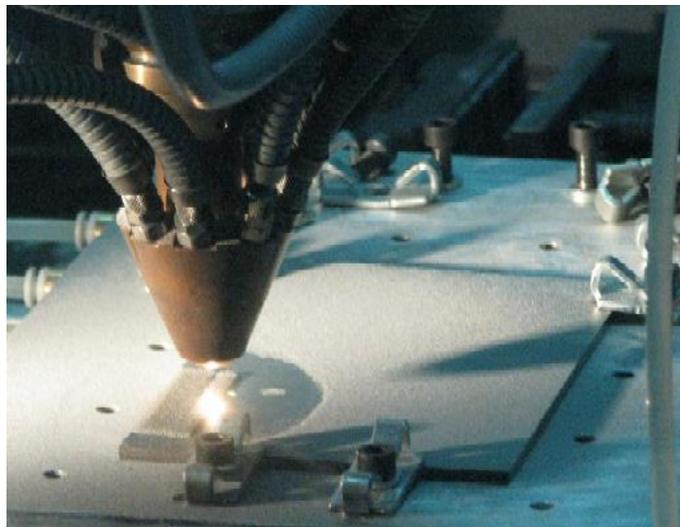


Figura 2.2. Láser cladding de Nd-YAG 1 kW de potencia. Tomado de [65].

Los parámetros de síntesis son: Potencia de 600, 900 y 1000 W, velocidad de desplazamiento de 12 mm/s y flujo de polvo de 3 g/min, estas variables de proceso son basadas en la investigación realizada por Angarita [65], considerándose como una combinación óptima para la obtención de un recubrimiento compacto, con espesor del

orden de los 800 μm y de alta adherencia metalúrgica hacia el sustrato. La figura 2.3 muestra uno de los recubrimientos obtenidos.

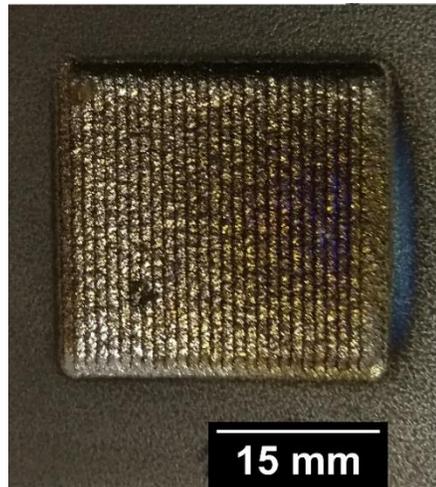


Figura 2.3. Recubrimiento obtenido sobre un sustrato de Ti, imagen superficial.

Una vez obtenidos los recubrimientos se hace un proceso de rectificado para dejarlos de un espesor constante, se obtiene una altura del metal base fundido H_m o zona de dilución de $163.36 \pm 23 \mu\text{m}$ y una altura del cordón H_c de $176.3 \pm 43 \mu\text{m}$. En la figura 2.4 se muestra uno de los recubrimientos con el proceso de rectificado.

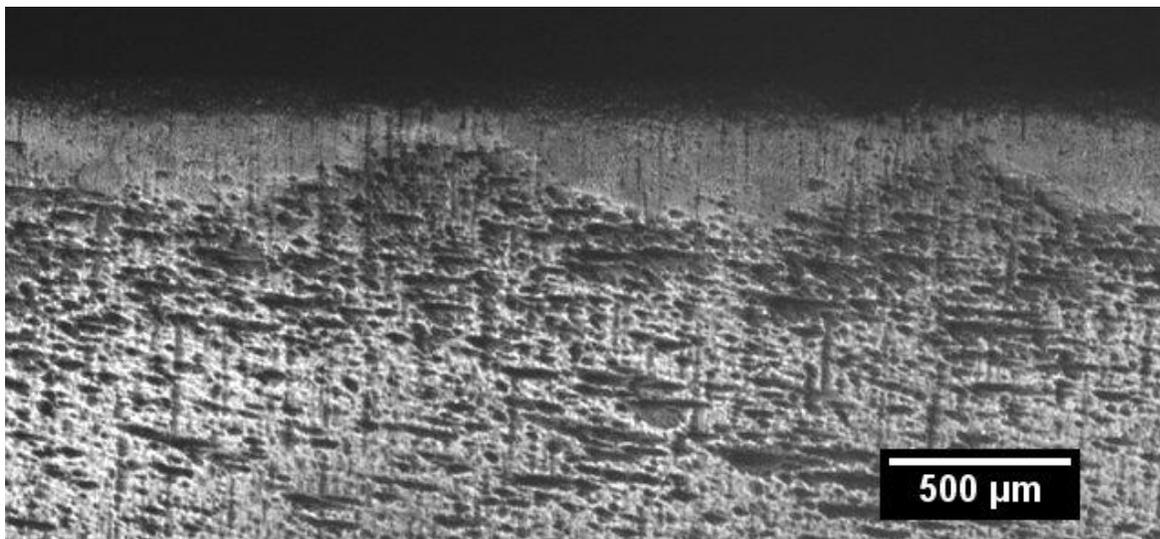


Figura 2.4. Recubrimiento rectificado, sección transversal. Imagen por microscopía óptica.

2.2 Diseño de experimentos y unidades experimentales

Con la finalidad de encontrar una adecuada relación entre las variables que modifican la respuesta de un sistema (en el caso específico: sustratos de Ti y Ti-6Al-4V), y sus unidades experimentales (en el caso específico: recubrimientos de TiB₂ sobre los sustratos mencionados anteriormente), se establece la matriz de combinaciones mostrada en la tabla 2.1.

Como variable inicial se tiene el tipo de sustrato (Ti y Ti-6Al-4V), como segunda variable se tiene la potencia del láser (1000, 900 y 600 W), y como constantes se establece la velocidad de desplazamiento del láser (12 mm/s) y el flujo de polvo de TiB₂ hacia el sustrato (3 g/min).

Tabla 2.1. Matriz de combinaciones para las unidades experimentales.

TiB ₂ al 40% sobre sustrato de Ti y Ti-6Al-4V		
Velocidad de desplazamiento		
Potencia del láser (W)	(mm/s)	Flujo de polvos (g/min)
1000	12	3
900	12	3
600	12	3

De lo expuesto anteriormente se obtienen 3 unidades experimentales de los recubrimientos de TiB₂ sobre Ti, de los cuales se poseen 4 réplicas del recubrimiento, para un total de 12 muestras de TiB₂ sobre este sustrato. De igual manera se tienen 3 unidades experimentales de los recubrimientos de TiB₂ sobre Ti-6Al-4V, contando con 4 réplicas de cada unidad experimental, para un total de 12 muestras.

Se pretende estudiar el comportamiento a la corrosión en seco sometiendo al material a oxidación cíclica con diferentes ciclos de trabajo sometiéndolo a una temperatura de 600 °C en seco, de las muestras se dispondrá de 1 replica por cada unidad experimental y sus respectivos sustratos. Las réplicas restantes se utilizarán para evaluar el comportamiento electroquímico, dispuestas de la siguiente manera, 1 para EIS, 1 para tafel, esta evaluación electroquímica será realizada en un electrolito de NaCl al 3.5% en peso bajo el estándar ASTM B117, con tiempos de evaluación de 1 h, 24 h, 48 h, 72 h, 1 semana (168 h).

2.3 Corrosión electroquímica

Se realiza cortes al material para dejarlo de dimensiones 15x15 mm, posteriormente se hace un pulido abrasivo con disco diamantado número 180 y finalmente un lijado con papel de SiC con secuencia de lijas 320, 600, 1000 y 1500 seguido de una limpieza ultrasónica en alcohol isopropílico y acetona por 5 min, estas condiciones se establecen siguiendo las consideraciones de la norma ASTM E-3 [83] y los estudios realizados por Diao et al. [84].

La evaluación electroquímica es realizada por espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) y Extrapolación Tafel en una celda de tres electrodos, usando un electrodo saturado de calomel (SCE) como electrodo de referencia, un contraelectrodo de platino y la muestra como electrodo de trabajo en un potenciostato/galvanostato GAMRY 600P-37019, se utiliza un área de exposición de 0.196 cm² en un electrolito de NaCl al 3.5%, el pH de la solución es medido en un pHmetro HANNA PH210 el cual arroja un valor de 5.54±0.01. Para EIS se hace un barrido de frecuencia entre 0.01 y 100000 Hz, adquiriendo 10 puntos/década y aplicando una señal sinusoidal de amplitud de 10 mV (rms), con periodos de evaluación de 1, 48, 72 y 168 horas. Por otra parte, los resultados de EIS fueron ajustados a circuitos eléctricos equivalentes, los parámetros usados se asocian con: R_s es la resistencia de la solución, R_{ct} representa la resistencia a transferencia de carga, CPE_{dl} es la capacitancia de la doble capa, al existir la aparición de productos de corrosión es indispensable incorporar un elemento de fase constante simulado por CPE_f que es la capacitancia del producto de corrosión formado, R_f es la resistencia de esa película. Los elementos de fase constante se utilizan ya que muestran sensibilidad a las condiciones superficiales, como por ejemplo la rugosidad [85].

En el ensayo de Tafel se establece un rango de potencial entre -300 mV a 400 mV con una velocidad de escaneo de 1 mV/s [86], [87]. La figura 2.5 muestra el equipo y la celda utilizada para la evaluación electroquímica.

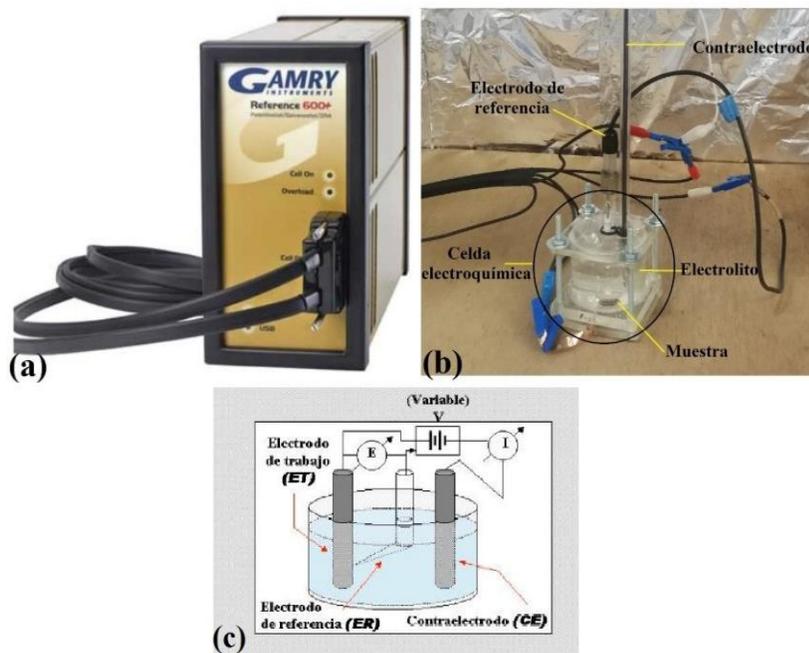


Figura 2.5. Equipo y celda electroquímica. (a) Potenciostato/galvanostato GAMRY 600P-37019, (b) Aplicación del ensayo electroquímico, (c) Esquema de conexiones y circuito del potenciostato [88].

2.4 Oxidación cíclica

El ensayo de oxidación cíclica se realiza en un horno para corrosión en seco con variación de temperatura, el enfriamiento se realiza mediante un sistema de convección forzada, este equipo es suministrado por la compañía Abarephor Ltda., y es de fabricación exclusiva para corrosión isotérmica y oxidación cíclica, un esquema del mismo es mostrado en la figura 2.6. Se inicia un calentamiento desde temperatura ambiente hasta una temperatura de 600 °C con un tiempo de sostenimiento de 1 hora, posteriormente se realiza el enfriamiento hasta temperatura ambiente (promedio de 27 °C), con un tiempo de estabilización de 30 min (0.5 horas), se repite este proceso en la siguiente secuencia de ciclos: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 10, 20, 40, 60, 80 y 100. La figura 2.7 muestra un esquema de la ejecución de los ciclos.

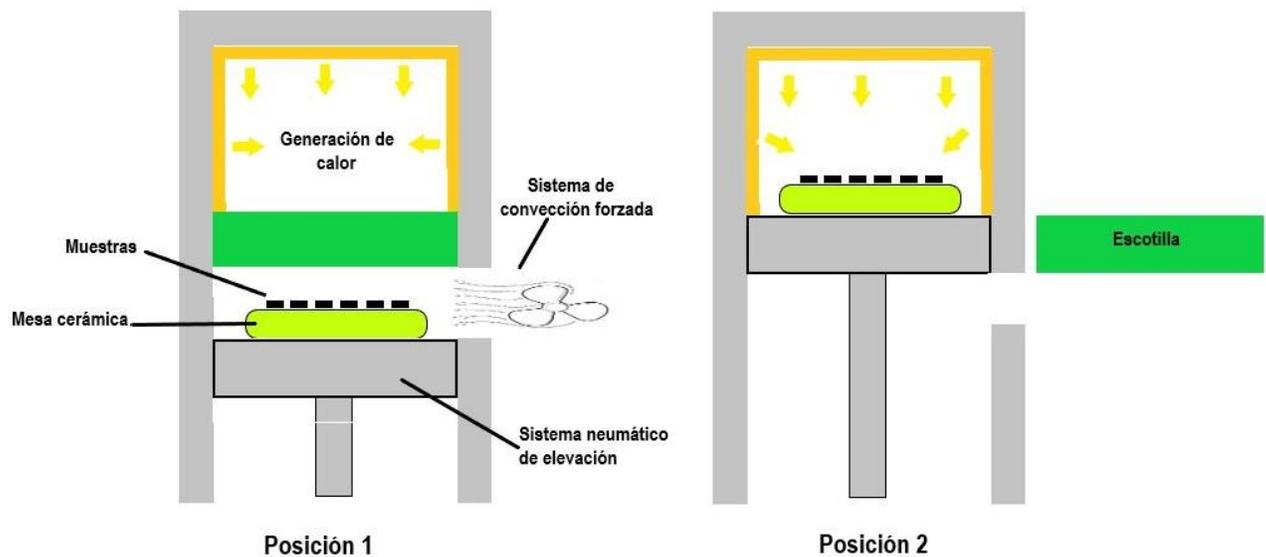


Figura 2.6. Esquema de funcionamiento del horno para corrosión a alta temperatura.

En la posición 1 se colocan las muestras sobre la mesa cerámica, la escotilla principal se encuentra cerrada, y el sistema de convección forzada inactivo, una vez se dan inicio a los ciclos de trabajo la escotilla se abre y permite la elevación de la mesa cerámica por medio del sistema neumático, se inicia la generación de calor, posición 2. Una vez termine la rampa de tratamiento la mesa cerámica baja nuevamente, cierra la escotilla para no perder el calor y se activa el sistema de convección forzada que obliga al material a disminuir la temperatura hasta el nivel en que se encuentre el ambiente.

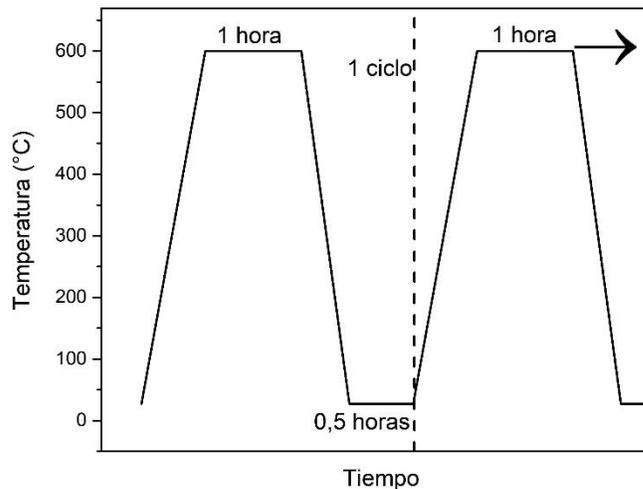


Figura 2.7. Esquema de los ciclos para el proceso de corrosión a alta temperatura.

2.5 Evaluación de los productos de corrosión

Los productos de corrosión generados por el ensayo electroquímico son evaluados mediante microscopía electrónica de barrido en un microscopio Phenom XL, usando el detector de electrones retrodispersados (BSD por sus siglas en inglés), se aplica la técnica de EDS para obtener información adicional de los elementos presentes sobre la superficie del material, esta caracterización se hace a una distancia de trabajo de 53.7 μm a una potencia de 15 kV, a su vez se analizan estos productos por medio de difracción de rayos X en un difractómetro PANalytical X'PERT PRO MPD en configuración Bragg Brentano, con un rango de evaluación de 30 a 90° con un tiempo por paso de 30 s, a una temperatura de 25 °C, para un tiempo total de escaneo de 7 min.

Los productos de corrosión generados en oxidación cíclica se evalúan analizando la superficie del material por interferometría de luz blanca en un equipo Bruker counter GTK aplicando un filtro gaussiano con un cut off de 0.8 mm, esta visualización se realiza a 0 ciclos, 10 ciclos, 40 ciclos y 100 ciclos, se realiza mediciones de rugosidad superficial Sa [89], en cada grupo de ciclos se realiza el pesaje del material en una balanza analítica de 4 dígitos marca sartorius QUINTIX 224-15, al finalizar el esquema de ensayos se visualizan las superficies mediante SEM y se caracterizan los óxidos por difracción de rayos X.

3. Capítulo 3: Resultados y Discusión

3.1 Composición, morfología y estructura de los recubrimientos

El titanio provisto para esta investigación es Ti grado 2 (G2) cuya composición se muestra en la Tabla 3.1 y Ti grado 5 o Ti-6Al-4V mostrado en la Tabla 3.2, estos materiales son los utilizados como sustratos para la deposición de los recubrimientos (60% en peso de Ti+ 40% en peso de TiB₂) y están identificados conformes a la normativa ASTM [30], [32]. El procedimiento de obtención de los polvos, mezcla y síntesis de los recubrimientos es generado y estudiado en la tesis de Angarita [65].

Tabla 3.1 Composición química de Ti G2. % en peso.

Ti	Fe	C	N	H	O	Otros
99.38	0.08	0.02	0.01	0.03	0.08	0.04

Tabla 3.2 Composición química de Ti-6Al-4V. % en peso.

Ti	Al	V	C	Otros
89.22	6.4	4.1	0.01	0.16

De la metodología empleada por Angarita [65], se hacen mediciones de la geometría del cordón generado que constituye la formación del recubrimiento, así pues, la figura 3.1 muestra los parámetros de la sección transversal de dicho cordón. Donde Hz es el alto de la zona afectada por el calor (ZAC), Wz es el ancho de la ZAC, Hc es la altura del cordón, Wc es el ancho del cordón, Hm es la altura del metal base fundido o zona de dilución, Wm es el ancho del metal base fundido y H que es Hc+Hm o altura de la sección transversal, así mismo, se identifican 4 zonas importantes caracterizadas por zona de recubrimiento (R), una zona de dilución (ZD), una zona martensítica (ZM), y la ZAC, estas características son mostradas en la figura 3.2 y la tabla 3.3 resume los valores de los parámetros medidos en cada uno de los recubrimientos.

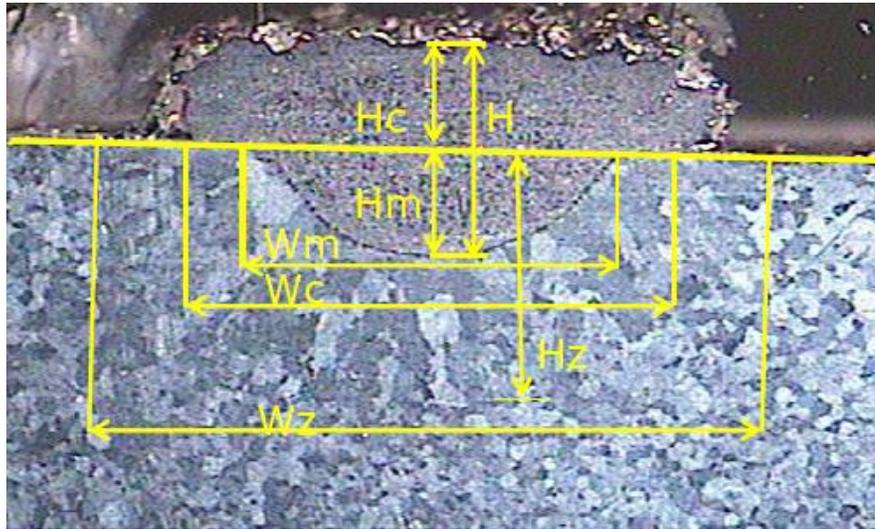


Figura 3.1. Parámetros de la sección transversal del cordón que forma el recubrimiento. Imagen tomada con permiso de reproducción de [65].

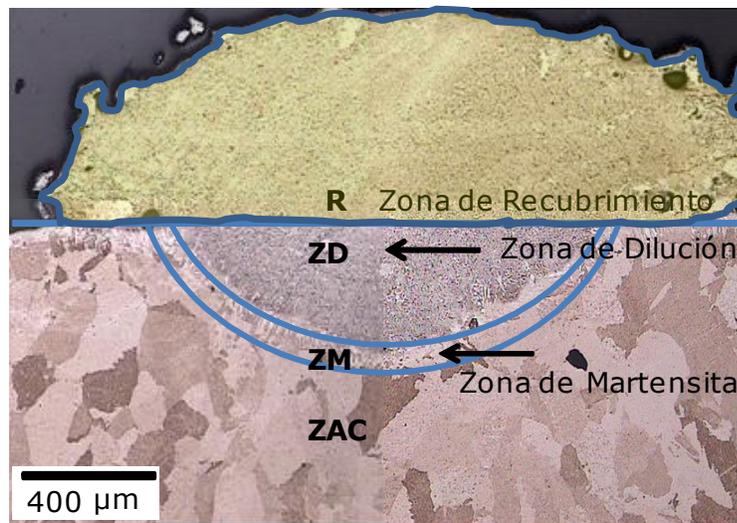


Figura 3.2. Diferentes zonas que constituyen la formación del recubrimiento. Reproducido y adaptado de [65].

Tabla 3.3. Parámetros geométricos de los recubrimientos depositados sobre Ti G2 y sustrato de Ti-6Al-4V.

	Potencia (W)	Wc (um)	Hc (um)	Hm (um)	H (um)	% de dilución
Sustrato de Ti G2	600	1729	72	271	343	73
	900	2503	99	353	452	76,5
	1000	2620	91	404	495	80,5
Sustrato de Ti-6Al-4V	600	2060	140	179	319	35,63
	900	2510	406	580	986	41,75
	1000	2834	253	720	973	52,77

De los resultados obtenidos para los parámetros geométricos de los cordones mostrados en la tabla 3.3 y gráficos en la figura 3.3 se puede evidenciar un aumento del ancho del cordón en función de la potencia para los diferentes depositos en ambos sustratos, hay una alta variabilidad para las potencias de 600 y 1000 W, sin embargo, para 900 W se encuentra un punto de coincidencia obteniendo valores alrededor de los 2500 μm . Por su parte, la altura de la sección transversal muestra igualmente comportamiento ascendente para los depositos sobre Ti G2 y para los recubrimientos sobre Ti-6Al-4V mostrando un mayor valor de esta altura a medida que se suministra más potencia en el proceso. Caso similar ocurre para el porcentaje de dilución, donde se exhiben aumentos existiendo el mayor valor de dilución para el Ti G2 recubierto a una potencia de 1000 W, lo cual va de conformidad a la teoría dado que al aumentar la potencia del láser se suministra una mayor cantidad de energía (energía térmica), lo que propicia el crecimiento favoreciendo este fenómeno de dilución [65], [90]. Los porcentajes de dilución son menores para los revestimientos en los sustratos de Ti-6Al-4V dado que la contribución de Al y V provocan una mayor difusión hacia el baño fundido, lo cual se asocia a que la conductividad térmica de este material es más reducida y conlleva a una menor tasa de transferencia de calor (Conductividad térmica del Ti G2=21.9 W/m²*K y Ti-6Al-4V=6.91 W/m²*K [30]).

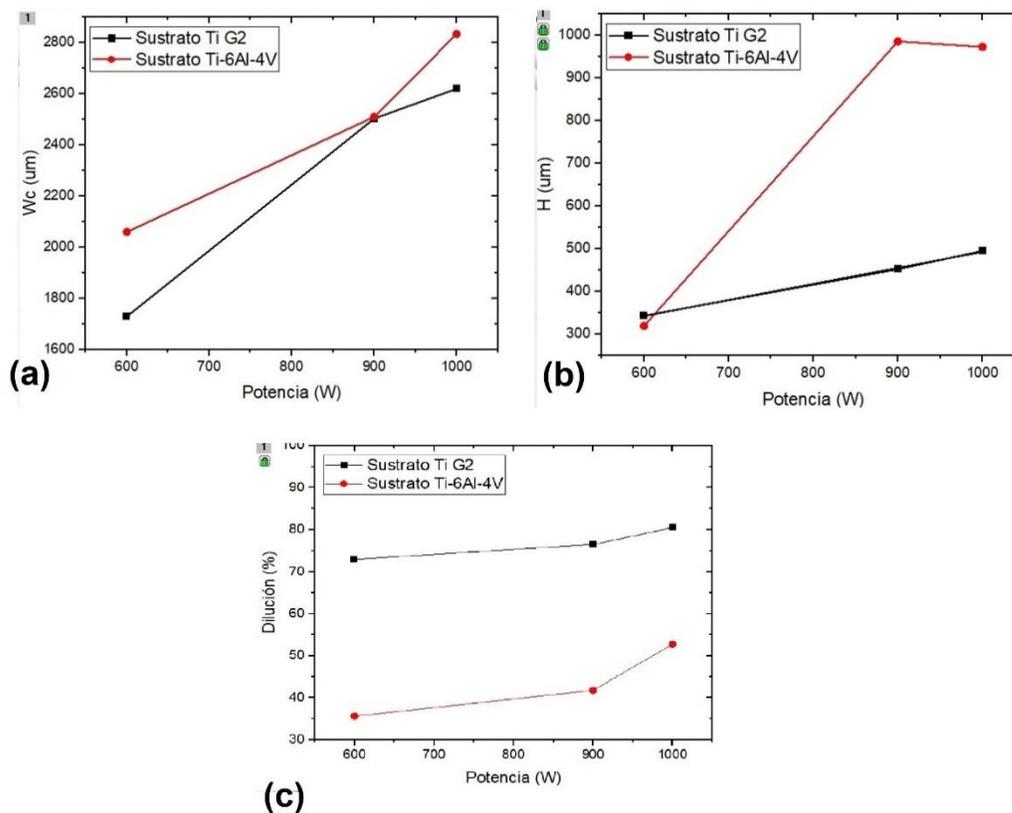


Figura 3.3. Parámetros geométricos en función de la potencia de los cordones que constituyen los recubrimientos. (a) Wc ancho del cordón, (b) H altura de la sección transversal, (c) porcentaje de dilución.

Las figuras 3.4 y 3.5 muestran los recubrimientos depositados sobre sustrato de Ti G2 y Ti-6Al-4V respectivamente a los diferentes niveles de potencia (600 W, 900 W y 1000 W). En la figura 3.4a se evidencia la sección transversal del recubrimiento de TiB₂ sobre sustrato de Ti G2 a una potencia de 600 W, obteniéndose una adecuada unión metalúrgica del recubrimiento hacia el sustrato, con un nivel de porosidad muy reducido, con una distribución homogénea de las partículas cerámicas en la matriz de Ti, existiendo agujas de TiB y partículas poligonales de TiB₂ (identificadas en la figura 3.4a2, 3.4a3). En las figuras 3.4b y 3.4c se pueden ver los resultados para 900 y 1000 W respectivamente. Ambos materiales exhiben buena unión metalúrgica del recubrimiento hacia el sustrato, de igual manera que en el anterior recubrimiento no se observa un nivel de porosidad considerable, pero sí que las partículas poligonales de TiB₂ son transformadas en mayor medida a TiB para los 1000 W en referencia a los 900 W. Lo anterior se traduce en que a mayor nivel de energía la morfología poligonal del TiB₂ se descompone y se transforma a una estructura TiB en forma de agujas, lo cual viene ligado a la alta temperatura alcanzada en el proceso de fabricación [65].

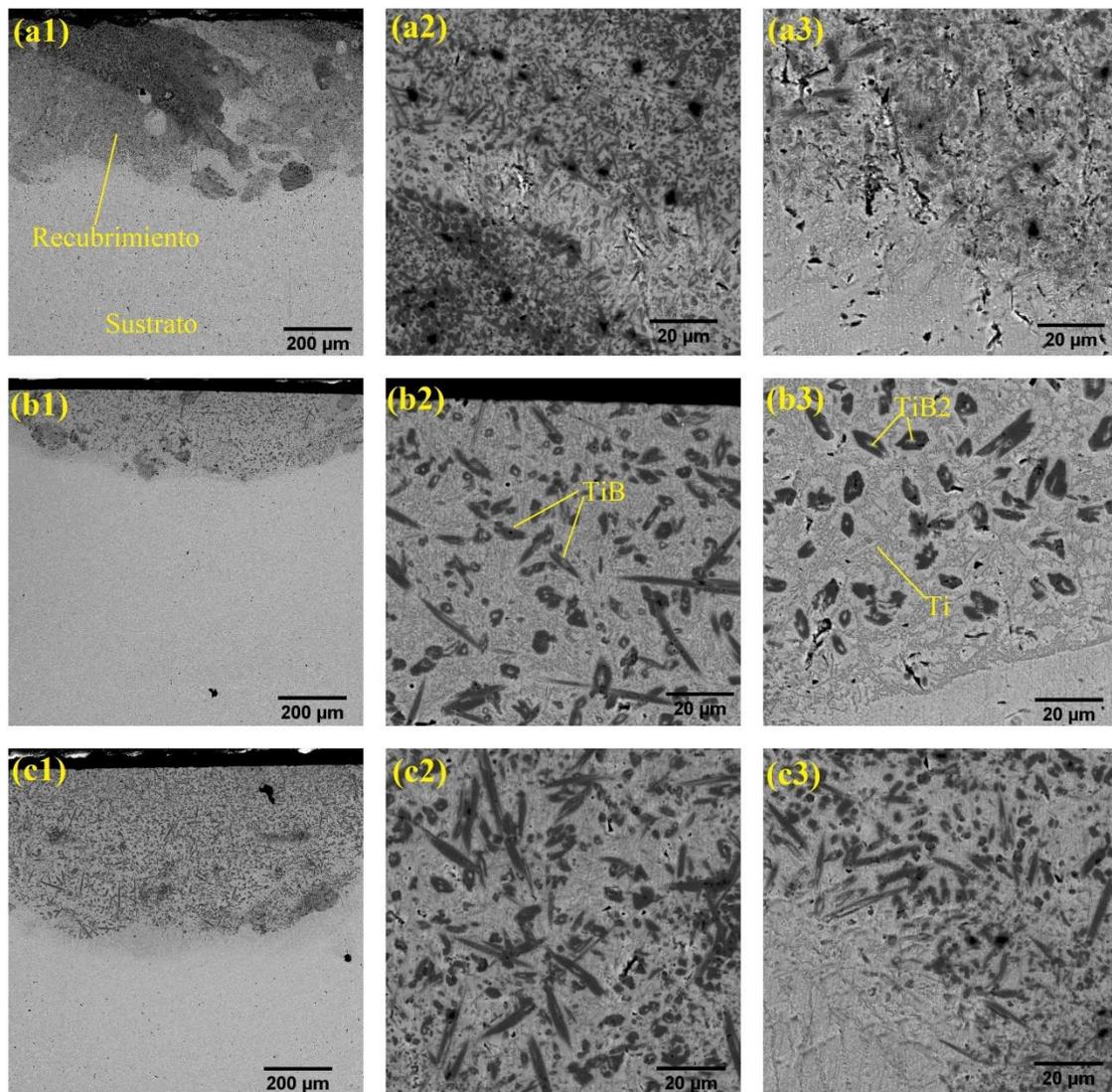


Figura 3.4. Micrografías por SEM de la sección transversal de los recubrimientos de TiB_2 depositados sobre Ti G2. (a) Recubrimiento depositado a una potencia de 600 W, (b) Recubrimiento depositado a una potencia de 900 W, (c) Recubrimiento depositado a 1000 W.

En la figura 3.5 se puede observar los recubrimientos depositados sobre Ti-6Al-4V a las potencias de 600, 900 y 1000 W. Todos los recubrimientos conservan buena unión metalúrgica, las partículas cerámicas están distribuidas por todo el recubrimiento con un nivel alto de homogeneidad, sin embargo, a medida que se intensifica la potencia se propicia un crecimiento de las partículas cerámicas, igualmente hay una transformación de las del TiB_2 poligonal en TiB con morfología de aguja, esto mismo en discutido en [91]. Para la aleación de Ti-6Al-4V se tiene una menor conductividad térmica con referencia al Ti G2, esto hace que se conserve más tiempo la temperatura del baño, permitiendo un

mayor crecimiento de la aguja de TiB. Para bajas potencias existen núcleos de TiB₂ sin transformar.

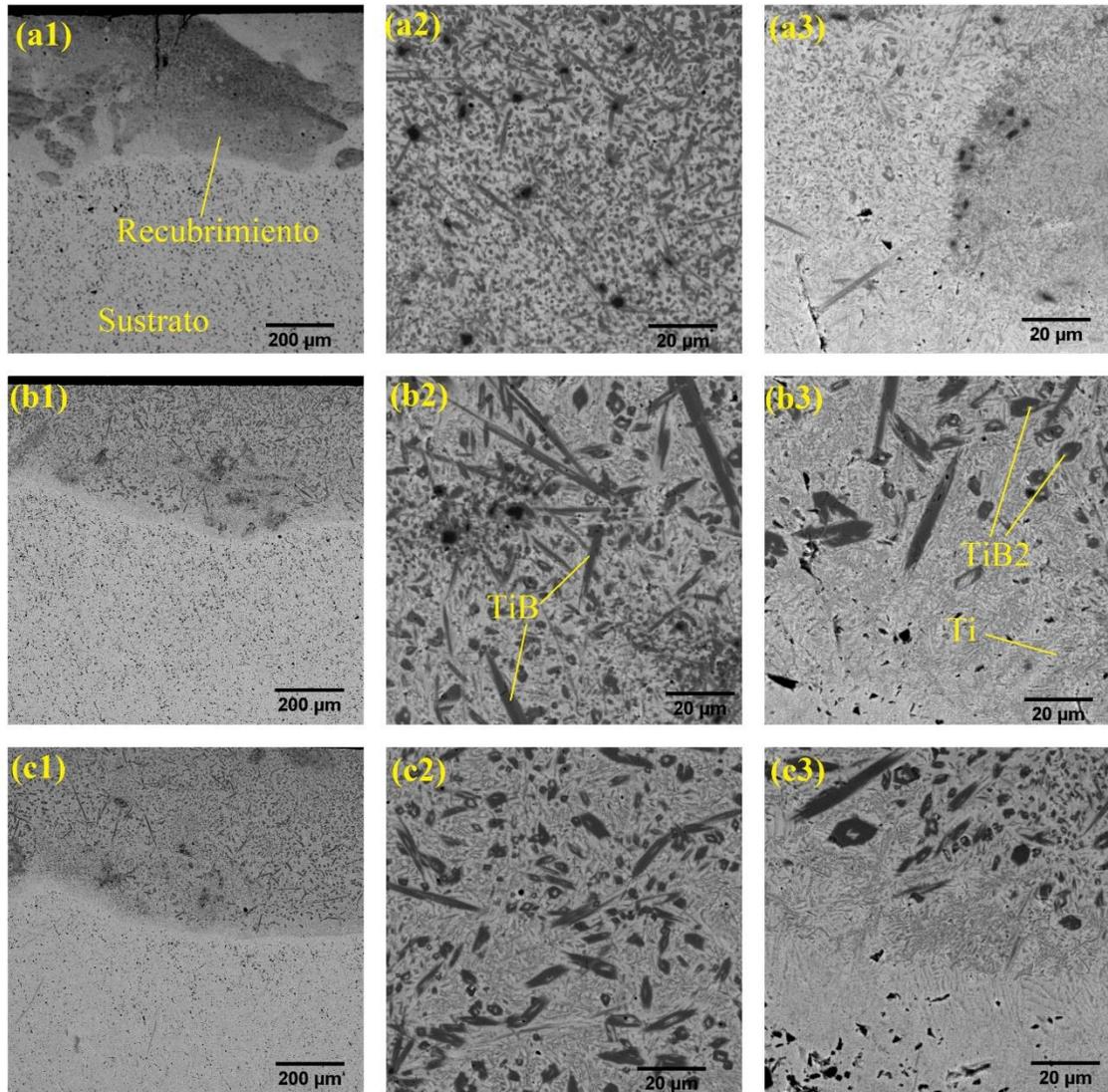


Figura 3.5. Micrografías por SEM de la sección transversal de los recubrimientos de TiB₂ depositados sobre Ti-6Al-4V. (a) Recubrimiento depositado a una potencia de 600 W, (b) Recubrimiento depositado a una potencia de 900 W, (c) Recubrimiento depositado a 1000 W.

La evaluación estructural de los sustratos y recubrimientos es mostrada en la figura 3.6 mediante los resultados del ensayo de XRD, se establecen porcentajes de fase semicuantitativamente, así como los sistemas cristalinos. El sustrato de Ti G2 (Figura 3.6a), presenta un sistema cristalino hexagonal (fase α) con grupo espacial número 194

($p63/mmc$) con $a=b=2.9505 \text{ \AA}$, $c=4.6826 \text{ \AA}$ y $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$, esta muestra es indexada con el patrón de referencia ICDD 00-044-1294, presentando así un máximo de difracción de mayor intensidad ubicado en $2\Theta=40.17^\circ$. Por otro lado, el Ti-6Al-4V (figura 3.6b) presenta las dos estructuras cristalinas, una coincidente con el Ti- α y otra constituida por Ti- β , la cual tiene un sistema cristalino cúbico con grupo espacial número 229 ($Im3m$) con parámetros de red $a=b=c=3.3065 \text{ \AA}$ y $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$; esto en concordancia con el patrón de referencia ICDD 00-044-1288 y presenta un pico de mayor intensidad centrado en $2\Theta=38.43^\circ$

Por su parte, los recubrimientos a diferentes potencias no exhiben cambios a nivel estructural (figura 3.6c y 3.6d), de esta manera se tiene una combinación de fases, una primera fase de Ti, que posee la misma configuración del sustrato, la cual es proveniente del polvo, con una fase de TiB_2 y una fase de TiB. El TiB_2 , se indexa según el patrón de referencia ICSD 01-075-1045, y posee una estructura cristalina hexagonal con grupo espacial número 191 ($p6/mmm$) y con parámetros de red $a=b=3.03 \text{ \AA}$, $c=3.23 \text{ \AA}$, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$ y un volumen de celda de 25.68 pm^3 , en este difractograma se exhibe la formación de máximo de difracción de mayor intensidad correspondiente a la formación de una fase de TiB, cuyo sistema cristalino es ortorrómbico, posee un grupo espacial número 62 ($Pnma$), y un volumen de celda de 85.40 pm^3 , esto en concordancia con el patrón de referencia ICSD 01-073-2148. La formación de la fase de TiB se atribuye a fenómenos de difusión durante la obtención del recubrimiento y es asociado a la alta temperatura del proceso, es así que la fase TiB_2 se encuentra rodeada por una fase de TiB, estas condiciones se encuentran reportadas en las investigaciones de Wang et al. [92] y Aladesanmi et al. [93]. Por su parte en la investigación realizada en la referencia [27], se encuentra que “la formación de TiB_2 puro sólo es posible para la composición estequiométrica de la mezcla inicial (Ti + 2B). Además, las energías libres de Gibbs de la formación de TiB y TiB_2 (-160 kJ/mol y -275 kJ/mol , respectivamente) son negativas, pero el valor de TiB_2 es menor que el de TiB, lo que indica que TiB_2 es de prioridad para ser generado en la reacción de Ti-B. Por tanto, la reacción de formación de TiB_2 es termodinámicamente más fácil que la de TiB. Una cosa importante que debe tenerse en cuenta es que, aunque el TiB_2 es más fácil de generar que el TiB desde el punto de vista termodinámico, el coeficiente de difusión de boro en TiB_2 a la matriz de titanio y la tasa de crecimiento de TiB es muy alto, lo que provoca el producto real es TiB, en lugar de TiB_2 ” y en consecuencia TiB es la primera fase en nuclearse [94], [95].

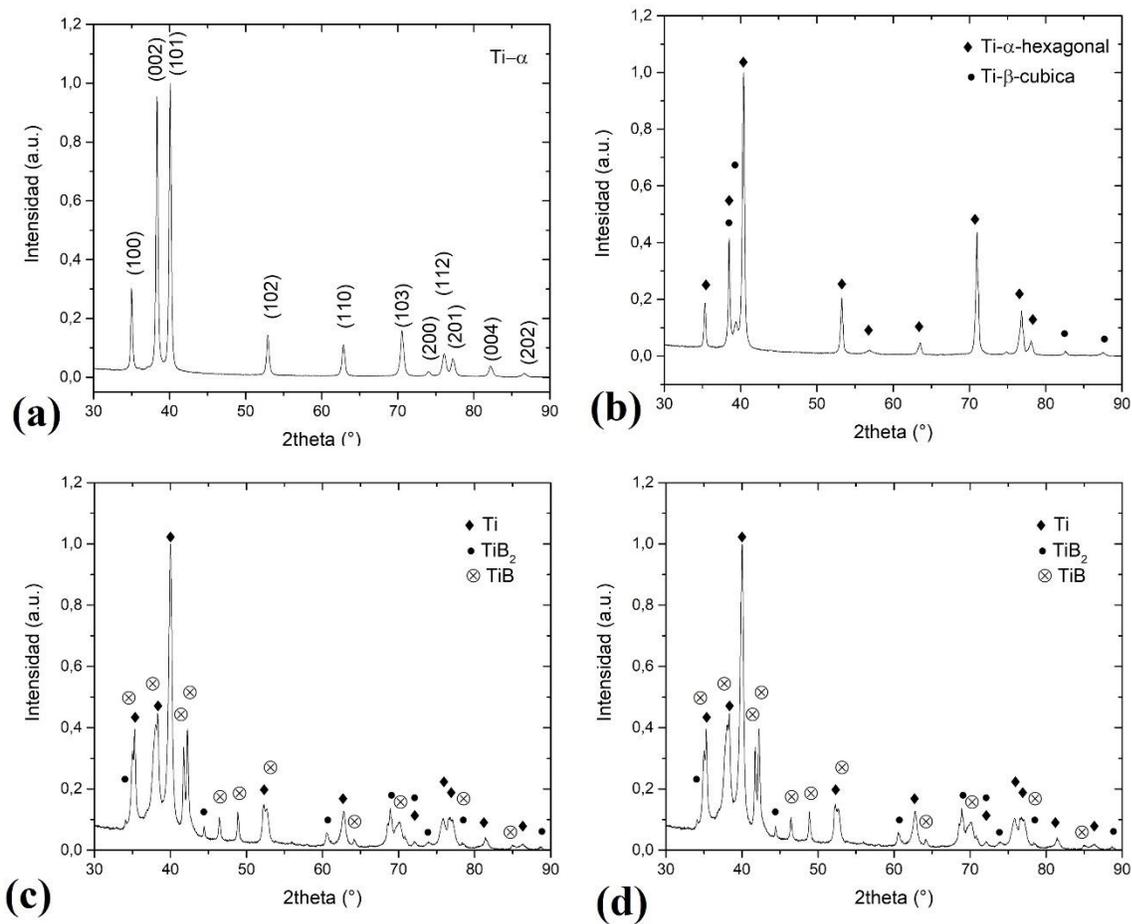


Figura 3.6. Difractogramas de los sustratos y recubrimientos. (a) Patrón de difracción para el Ti G2, (b) Patrón de difracción para el Ti-6Al-4V, (c), (d) Patrones de difracción para los recubrimientos depositados sobre Ti G2 y Ti-6Al-4V.

3.2 Espectroscopia de impedancia electroquímica

Los estudios de espectroscopia de impedancia electroquímica se llevan a cabo para el material desnudo y para los recubrimientos sintetizados a las diferentes potencias, estos resultados son representados mediante diagramas de Nyquist y Bode, así mismo se realiza la modelación de los sistemas por circuitos equivalentes y se hace un seguimiento del potencial de circuito abierto (OCP) con el fin de determinar la reacción que controla el proceso a medida que el tiempo de inmersión evoluciona.

3.2.1 Titanio G2 y recubrimientos

La figura 3.7 muestra los resultados del ensayo de EIS para el Ti G2 sin recubrimiento. En el diagrama de Nyquist (figura 3.7a) se evidencia la formación de un semiarco resistivo-

capacitivo, para 1 hora de inmersión se muestra la menor resistencia a la corrosión, lo cual se relaciona con el diámetro del arco, a medida que transcurre el tiempo de inmersión el diámetro del arco crece, relacionándose con un aumento en la resistencia a la polarización, la cual está relacionada directamente proporcional al aumento de la resistencia a la corrosión [96]. El módulo de impedancia y el ángulo de fase (figura 3.7b y 3.7c) exhiben comportamientos análogos similares, donde se obtiene el mayor valor del módulo pasadas las 168 horas de inmersión, a la primera hora de inmersión en el electrolito se observa la aparición de una constante de tiempo localizada a medias frecuencias iniciando con un comportamiento resistivo (ángulo cercano a los 0°) y finalizando con un comportamiento más capacitivo por encima de los 20° , a medida que transcurre el tiempo de inmersión el comportamiento capacitivo aumenta logrando valores de ángulo de fase por encima de los 70° , estos resultados están en concordancia a lo encontrado en la referencia [96], y se evidencia la transformación del sistema con la aparición de constantes de tiempo, una localizada a medias frecuencias y otra situada a bajas frecuencia, la aparición de esta segunda constante de tiempo indica la rápida aparición de la capa pasiva. El modelo ajustado por circuitos equivalentes es mostrado en la figura 3.7d y sus resultados consagrados en la tabla 3.4. Cui et al. [97], discuten que la película pasiva formada en la superficie de la mayoría de aleaciones de Ti está compuesta de una capa interna densa y una capa externa la cual es relativamente porosa, este modelo está compuesto por una resistencia de la solución R_s , una resistencia de la película R_f , una resistencia a la transferencia de carga R_{ct} , un elemento de fase constante CPE, CPE_{dl} se utiliza para representar el comportamiento de la capa pasiva interna y CPE_f de la capa porosa, n y a como parámetros de CPE_{dl} y CPE_f respectivamente [98], [99].

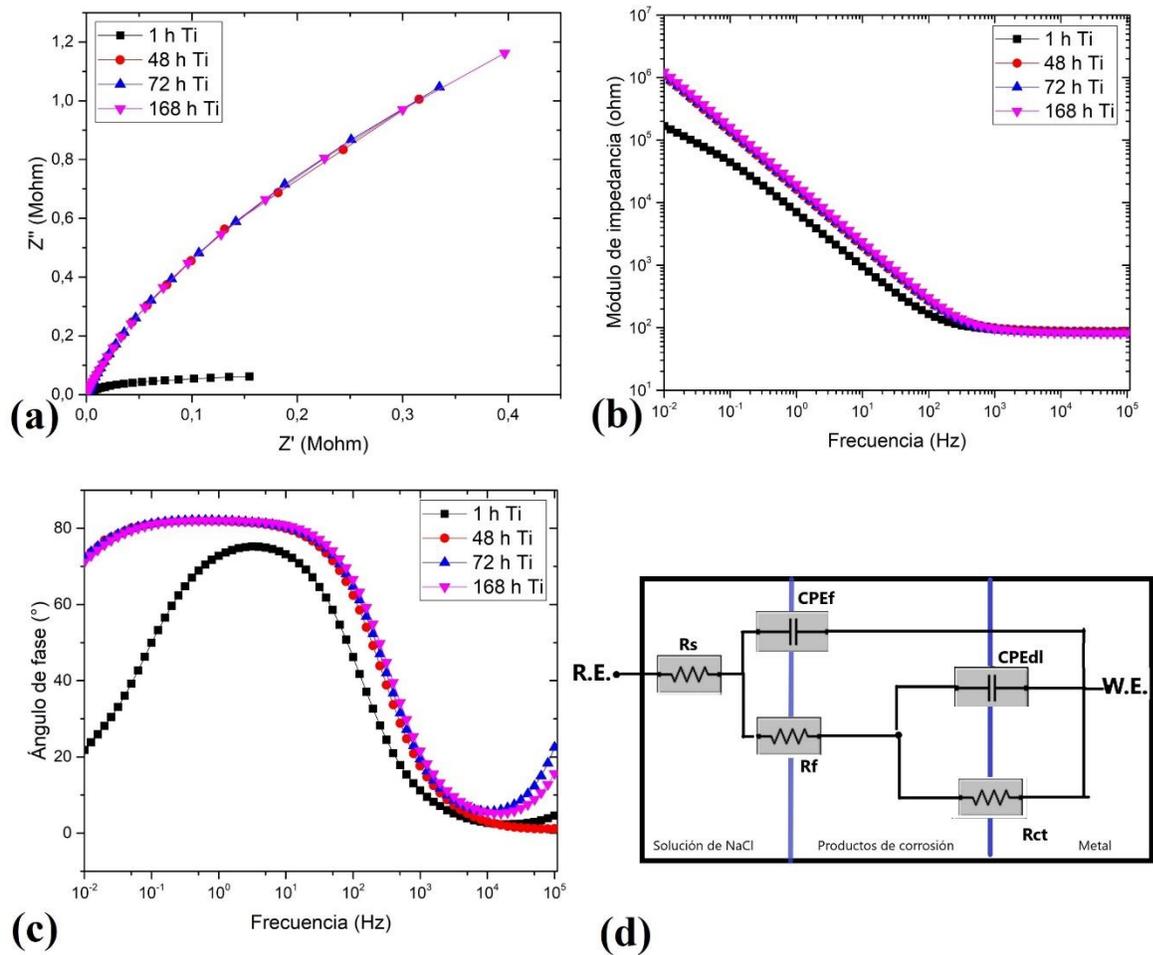


Figura 3.7. Resultados de EIS para Ti puro sin recubrimiento. (a) Diagrama de Nyquist, (b) Diagrama de bode del módulo de impedancia, (c) Diagrama de bode del ángulo de fase, (d) Circuito equivalente del sistema.

Tabla 3.4. Valores de ajuste para el circuito equivalente propuesto para el Ti sin recubrimiento.

Ti G2 sin recubrimiento								
	1 h		48 h		72 h		168 h	
	Valor	Error (±)						
R_s (ohm)	84,54	4,23	88,98	4,45	81,62	4,081	82,28	4,11
R_{ct} (ohm)	1,36E+05	6820,00	1,93E+04	9,65E+02	1,46E+07	728500	1,29E+05	6,46E+03
R_f (ohm)	6,56E+01	3,28	5,89E+06	2,94E+05	6,03E+06	301300	5,99E+06	2,99E+05
$CPE_{dl}(S*s^n)$	3,60E-06	0,00	1,89E-04	9,43E-06	6,38E-05	3E-06	1,35E-04	6,76E-06
n	1,00E+00	0,05	5,36E-03	2,68E-04	9,99E-01	0,05	1,00E+00	5,00E-02
$CPE_f(S*s^a)$	2,56E-05	0,00	1,14E-05	5,72E-07	1,09E-05	5E-07	9,53E-06	4,77E-07
a	8,38E-01	0,04	9,15E-01	4,58E-02	9,16E-01	0,0458	9,16E-01	4,58E-02
Valor de ajuste	5,73E-03		1,82E-04		6,35E-03		3,28E-03	

Los resultados del Ti G2 recubierto a una potencia de 600 W son mostrados en las gráficas de la figura 3.8 y los valores para los parámetros ajustados en la tabla 3.5. A nivel general se obtiene un comportamiento dado por la formación de un semiarco resistivo-capacitivo, con un aumento en el diámetro del arco a medida que el tiempo de inmersión evoluciona, esto hace que la resistencia a la polarización aumente logrando mejores valores de resistencia a la corrosión, asimismo, el diagrama de bode ilustra mejores valores de módulo de impedancia a medida que transcurre el tiempo de inmersión, aquí se observa la aparición de dos constantes de tiempo localizada a medias frecuencias y bajas frecuencias, conforme el tiempo de inmersión evoluciona este comportamiento es más marcado, se obtiene un comportamiento inicial resistivo (ángulo de fase cercano a 0°), pero a diferencia del material sin recubrir la finalización de la curva en bajas frecuencias es alrededor de los 58°, se exhibe un aumento por encima de los 70° posterior a las 48 horas de inmersión. El modelo ajustado por circuitos eléctricos equivalentes es mostrado en la figura 3.8d, y sigue las mismas consideraciones que le Ti sin recubrir.

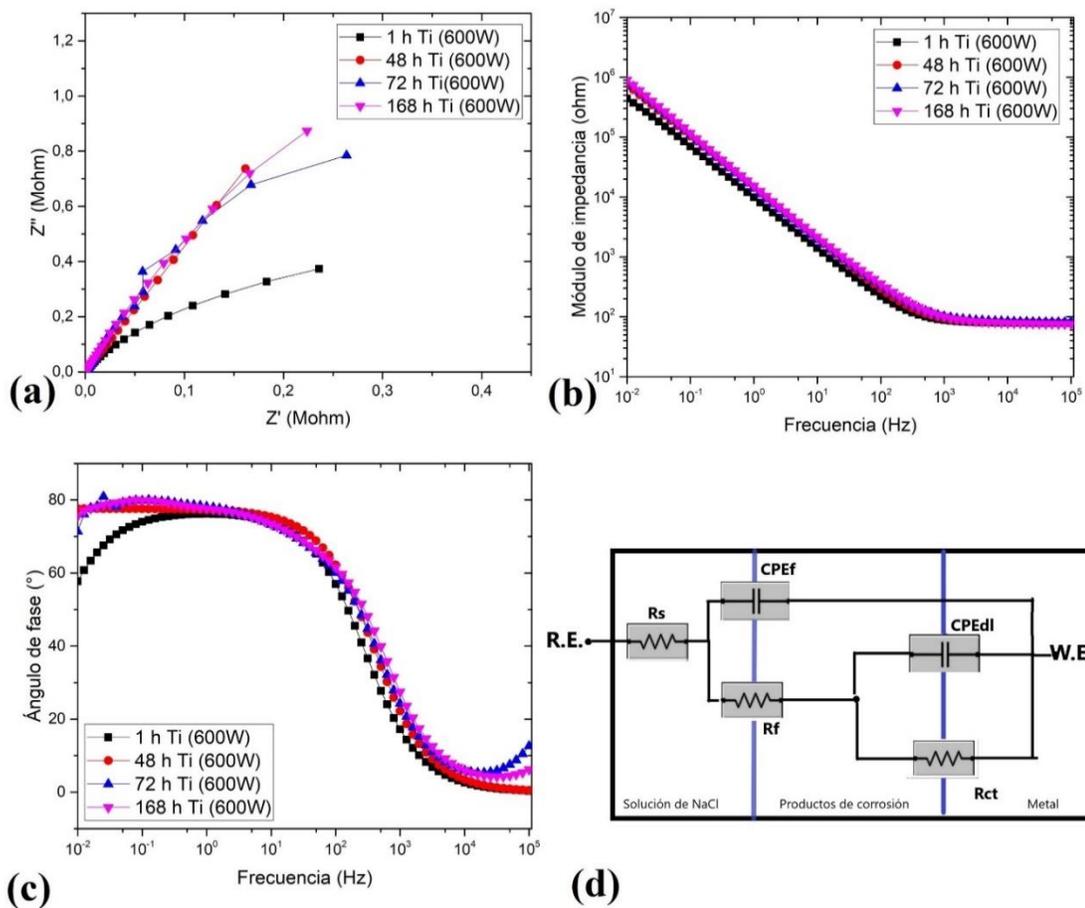


Figura 3.8. Resultados de EIS para Ti recubierto a una potencia de 600 W. (a) Diagrama de Nyquist, (b) Diagrama de bode del módulo de impedancia, (c) Diagrama de bode del ángulo de fase, (d) Circuito equivalente del sistema.

Tabla 3.5. Valores de ajuste para el circuito equivalente propuesto para el Ti recubierto a una potencia de 600 W.

Ti G2 recubierto a 600 W								
	1 h		48 h		72 h		168 h	
	Valor	Error (±)						
Rs(ohm)	77,85	3,8925	79,97	3,9985	79,97	3,9985	77,7	3,885
Rct(ohm)	2,40E+03	120,05	2,43E+05	12150	2,43E+05	12150	4,45E+04	2222,5
Rf(ohm)	1,30E+06	65050	1,19E+10	6E+08	1,19E+10	6E+08	4,03E+07	2E+06
CPEdl(S*s^n)	1,31E-05	7E-07	1,01E-04	5E-06	1,01E-04	5E-06	5,38E-10	3E-11
n	3,37E-03	0,0002	9,98E-01	0,04988	9,98E-01	0,04988	1,97E-06	1E-07
CPEf(S*s^a)	2,10E-05	1E-06	1,44E-05	7,2E-07	1,44E-05	7,2E-07	1,29E-05	6E-07
a	8,56E-01	0,0428	8,63E-01	0,04313	8,63E-01	0,04313	8,56E-01	0,0428
Valor de ajuste	1,53E-03		3,60E-03		3,60E-03		3,37E-03	

Para el Ti G2 recubierto a 900 W (figura 3.9 y tabla 3.6) la formación de un arco resistivo-capacitivo prevalece al igual que en el material sin recubrimiento y recubierto a una potencia de 600 W, con aumento del diámetro del arco a medida que el tiempo de exposición transcurre. El módulo de impedancia pasa de valores de 9E5 ohm a valores por encima de los 10E6 ohm, existe la aparición de dos constantes de tiempo, lo cual prevalece durante todo el tiempo de inmersión, se muestra un aumento del ángulo de fase a medida que el tiempo de inmersión, estas condiciones van ligadas al aumento de la resistencia a la corrosión, lo cual está ligado a la rápida aparición de la capa pasiva brindando una barrera ante la acción del electrolito, trabajos similares discuten este comportamiento [97].

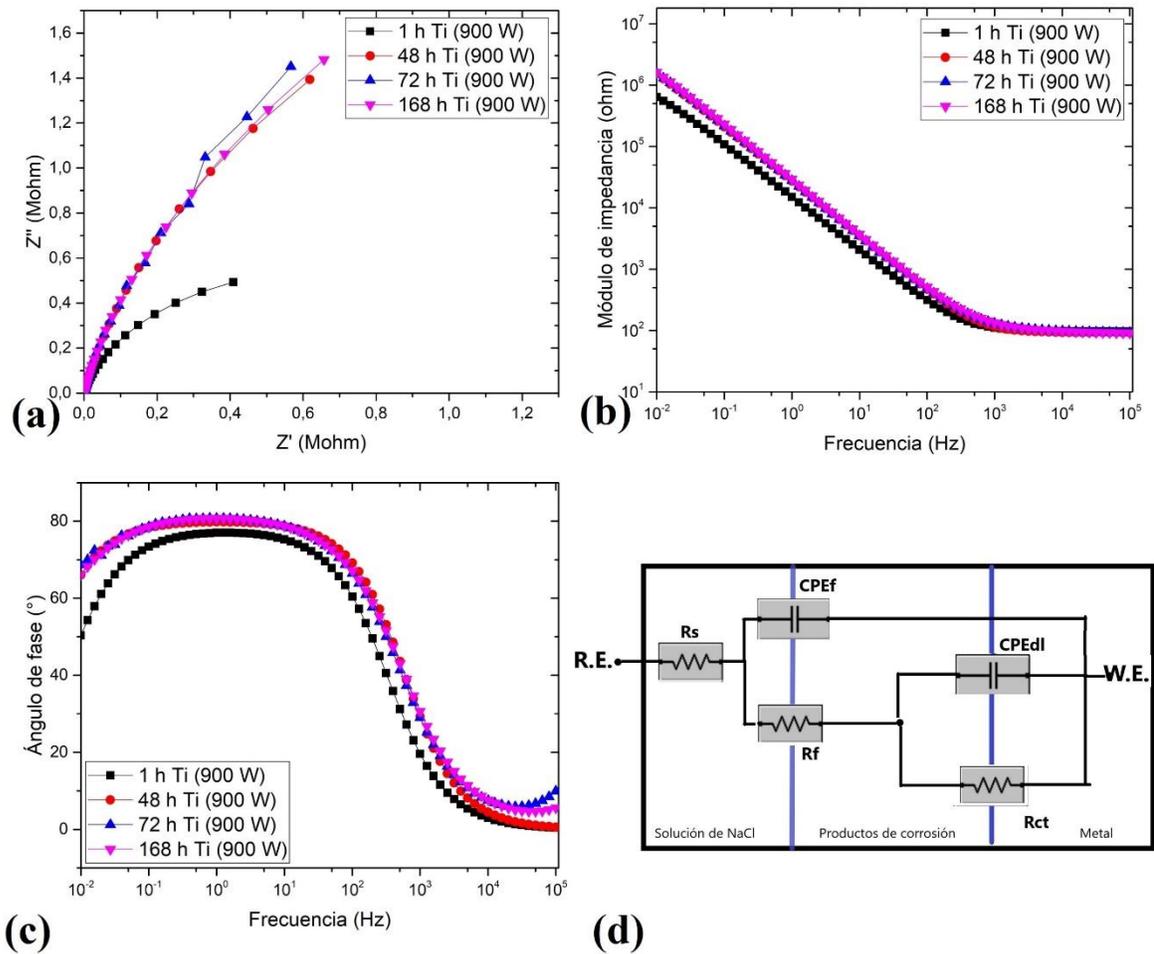


Figura 3.9. Resultados de EIS para Ti recubierto a una potencia de 900 W. (a) Diagrama de Nyquist, (b) Diagrama de bode del módulo de impedancia, (c) Diagrama de bode del ángulo de fase, (d) Circuito equivalente del sistema.

Tabla 3.6. Valores de ajuste para el circuito equivalente propuesto para el Ti recubierto a una potencia de 900 W.

Ti G2 recubierto a 900 W								
	1 h		48 h		72 h		168 h	
	Valor	Error (±)						
Rs(ohm)	96,31	4,8155	91,42	4,571	98,01	4,9005	96,22	4,811
Rct(ohm)	1,39E+03	69,65	2,08E+04	1038	4,63E+04	2312,5	6,33E+04	3167
Rf(ohm)	1,35E+06	67500	6,13E+06	306650	5,41E+06	270600	6,73E+06	3E+05
CPEdl(S*s^n)	1,01E-07	5E-09	1,65E-04	8,2E-06	5,63E-07	2,8E-08	3,57E-07	2E-08
n	7,02E-01	0,03509	1,39E-01	0,00695	9,81E-01	0,04907	9,85E-01	0,049
CPEf(S*s^a)	1,35E-05	6,8E-07	7,17E-06	3,6E-07	6,96E-06	3,5E-07	6,63E-06	3E-07
a	8,66E-01	0,04331	8,91E-01	0,04457	8,93E-01	0,04463	8,88E-01	0,044
Valor de ajuste	2,23E-03		3,12E-03		3,21E-03		2,22E-03	

La figura 3.10, junto con la tabla 3.7 consignan los resultados para una potencia de síntesis de 1000 W, el comportamiento resistivo-capacitivo prevalece, con aumentos en el diámetro del arco a medida que aumenta el tiempo de exposición, el módulo de impedancia crece a valores cercanos a 10E6 ohm, se evidencia igualmente la aparición de dos constantes de tiempo localizadas medias y bajas frecuencias, con una terminación del ángulo de fase por encima de los 70°, esto está ligado al aumento de la resistencia a la corrosión conforme la capa pasiva está en formación, brindando así una mejor protección al material.

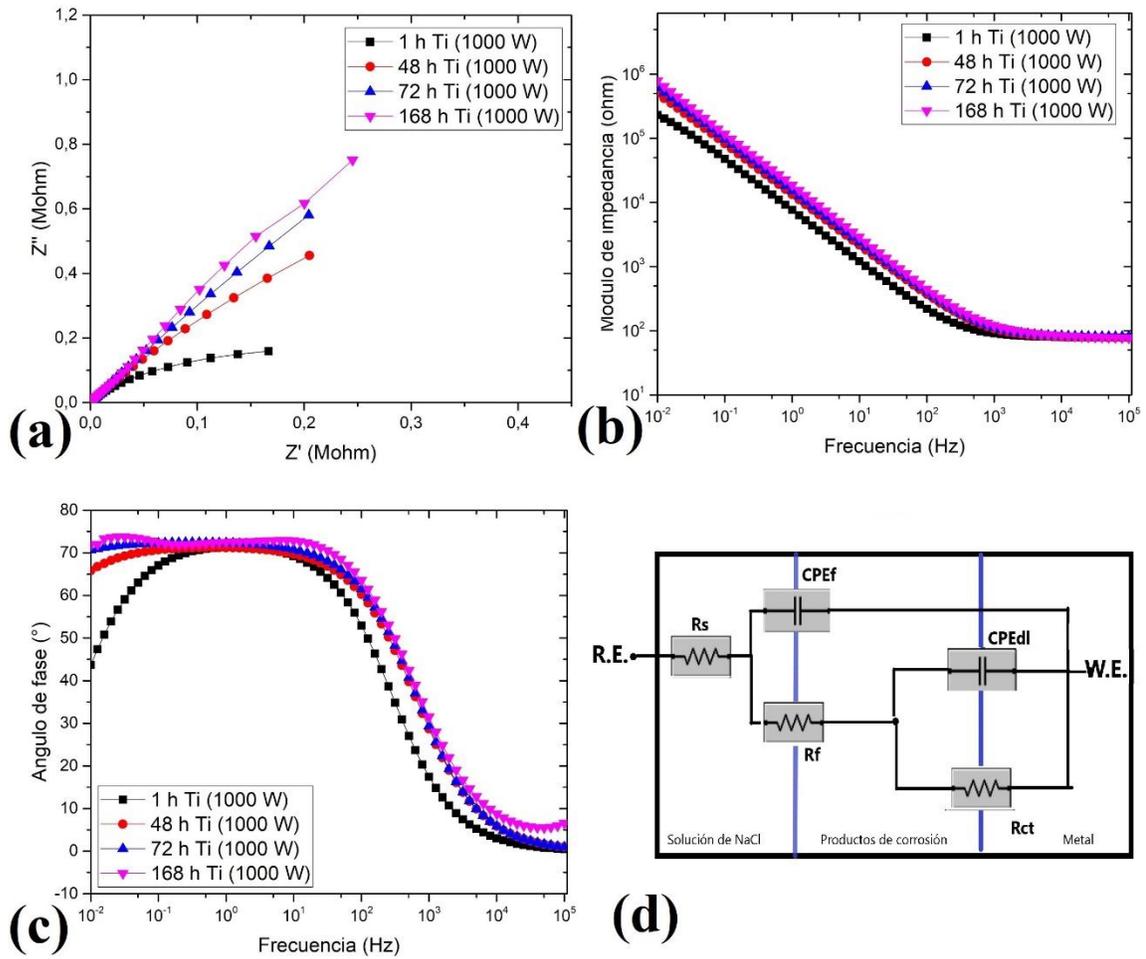


Figura 3.10. Resultados de EIS para Ti recubierto a una potencia de 1000 W. (a) Diagrama de Nyquist, (b) Diagrama de bode del módulo de impedancia, (c) Diagrama de bode del ángulo de fase, (d) Circuito equivalente del sistema.

Tabla 3.7. Valores de ajuste para los circuitos equivalentes propuestos para el Ti recubierto a una potencia de 1000 W.

Ti G2 recubierto a 1000 W								
	1 h		48 h		72 h		168 h	
	Valor	Error (±)						
Rs(ohm)	80	4	77,21	3,8605	80,41	4,0205	80,17	4,009
Rct(ohm)	6,26E+04	3128,5	5,10E+06	255100	1,66E+07	830000	2,13E+06	1E+05
Rf(ohm)	3,47E+05	17340	4,75E+05	23750	1,47E+05	7340	7,71E+07	4E+06
CPEdl(S*s^n)	2,41E-06	1,2E-07	4,81E-06	2E-07	1,93E-12	9,6E-14	9,94E-08	5E-09
n	1	0,05	9,38E-01	0,0469	4,11E-03	0,00021	1,31E-01	0,007
CPEf(S*s^a)	2,77E-05	1,4E-06	1,60E-05	8E-07	1,50E-05	7,5E-07	1,22E-05	6E-07
a	8,32E-01	0,0416	8,12E-01	0,0406	8,07E-01	0,04036	8,13E-01	0,041
Valor de ajuste	4,88E-03		2,06E-03		1,82E-03		1,24E-03	

La resistencia a la transferencia de carga está definida como la resistencia que enfrenta un electrón cuando sale de una molécula en una solución electrolítica y entra en una molécula perteneciente a un ánodo [100]. En este orden de ideas, la figura 3.11a muestra la Rct sumada a la resistencia de la película (Rf) en función del tiempo de inmersión en el electrolito para los diferentes niveles de energía con los cuales se fabricaron los recubrimientos o lo que es traducido como la resistencia a la polarización (Rp). Los materiales recubiertos exhiben un comportamiento de aumento de esta resistencia conforme aumenta el tiempo de inmersión y a medida que se desarrollan los productos de corrosión del sistema electroquímico. Liu et al. [101] discuten las principales razones de la buena resistencia a la corrosión de este tipo de recubrimientos, la película de óxido pasivado previene de forma eficaz la penetración de los iones corrosivos, lo que hace que se mejore la resistencia a la corrosión, a su vez, los átomos del Ti y B son los responsables de la formación de esa densa película sobre la superficie del material, esto hace que se reduzca la velocidad de corrosión.

Al relacionarlo como una función de la potencia del láser se encuentra que el refinamiento de grano generado por la alta energía en el proceso también juega un papel importante dado que la rápida solidificación y la formación de las fases de TiB, TiB₂ y los óxidos formados sobre la superficie hacen que se mejore la resistencia a la corrosión [102], [40], así pues estos recubrimientos actúan de manera beneficiosa sobre la resistencia a la corrosión del Ti G2 [103], evidenciando grandes aumentos para la potencia de 600 W, donde las partículas cerámicas han tomado menores tamaños, se muestra un ligero descenso para las 168 horas en este material, lo cual va ligado al posible rompimiento de la capa pasiva; al aumentar la potencia (1000 W), el materia exhibe valores de Rp en crecimiento a medida que transcurre el tiempo de inmersión, mostrando el mayor valor de

resistencia a la polarización una vez se finaliza el ensayo. Lo anterior refleja una protección mejorada de los recubrimientos con referencia al material desnudo [97], [103].

Un capacitor simple no refleja adecuadamente la capacidad de acumular una carga eléctrica en las superficies analizadas debido a la rugosidad no uniforme de la capa pasiva y la presencia de defectos estructurales, es por esto que se utilizó un elemento de fase constante para representar la capacitancia, así pues, la capacitancia de la película pasiva (CPE) esta relaciona con el espesor, compacidad y uniformidad, donde el parámetro CPE es inversamente proporcional al espesor de la capa del óxido y el valor del exponente n al acercarse más a 1 denota mayor compacidad y uniformidad [103]. De esta manera se encuentra que el recubrimiento procesado a 900 W muestra la capa pasiva de mayor espesor, sin embargo, la mayor uniformidad y compacidad se logra para el Ti G2 sin recubrir seguido del procesado a 900 W de potencia [103].

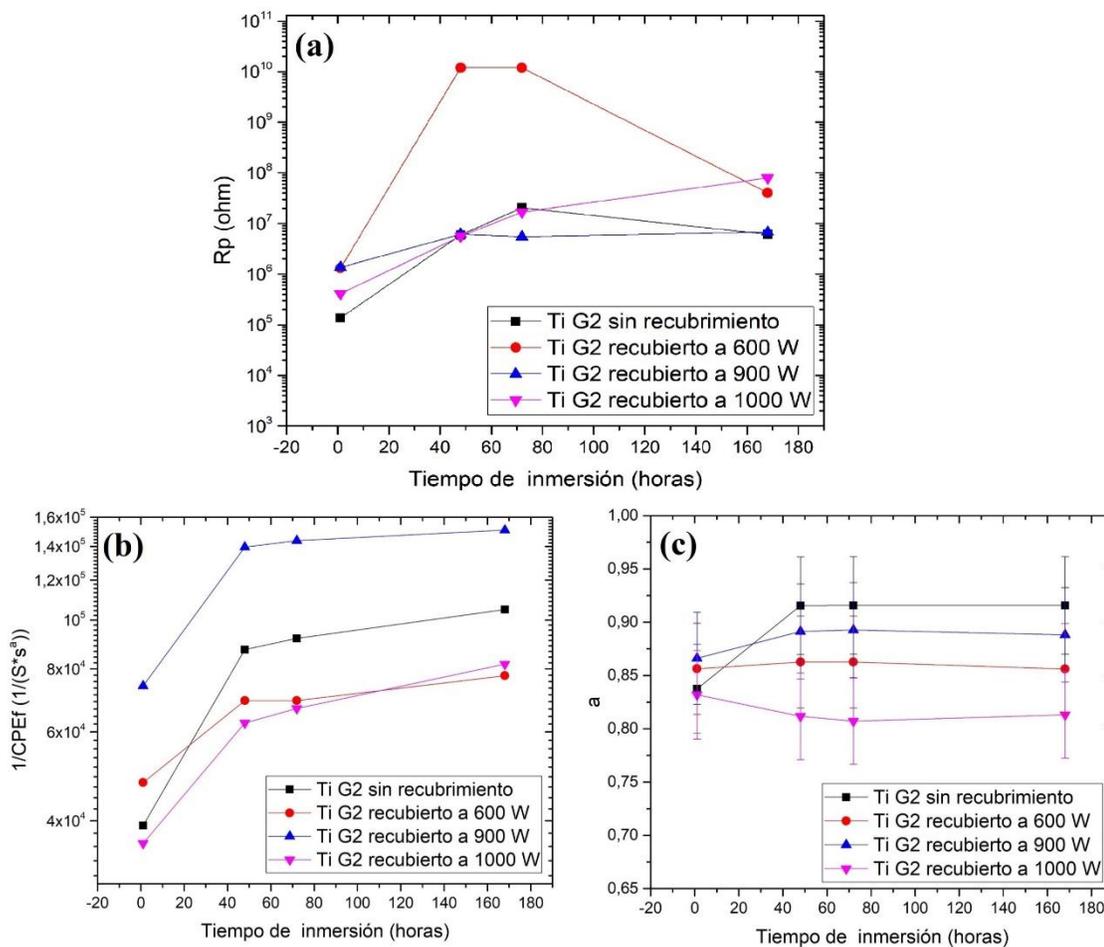


Figura 3.11. (a) Resistencia a la polarización en función del tiempo de inmersión para Ti G2 sin recubrir y recubierto, (b) Inverso de CPEf, (c) Parámetro α .

3.2.2 Ti-6Al-4V y recubrimientos

El estudio de EIS para el Ti-6Al-4V sin recubrir es presentado en la figura 3.12. A nivel general se muestra la formación de un arco resistivo-capacitivo (figura 3.12a) con la formación de 2 constantes de tiempo localizadas a medias y bajas frecuencias (figura 3.12c). A medida que el tiempo de inmersión aumenta se exhibe una mejora de la resistencia a la polarización (aumento del diámetro del arco) que se traduce en una mejora de la resistencia a la corrosión, y es visto en el crecimiento del módulo de impedancia (figura 3.12b), así mismo un con el incremento del ángulo de fase, estas condiciones están relacionadas con el aumento de la resistencia a la corrosión a medida que aumenta el tiempo de exposición [104], esto es proveniente de la protección que brinda la capa pasiva formada. El circuito equivalente que ajusta los datos es mostrado en la figura 3.12d y los datos en la tabla 3.8. La modelación del sistema usando el CPE está en función de las irregularidades que su pueden presentar en la formación de la capa pasiva, de esta manera un elemento de fase constante permite tener en cuenta la compacidad, uniformidad y el espesor de la capa pasiva formada sobre la superficie del material expuesto a corrosión.

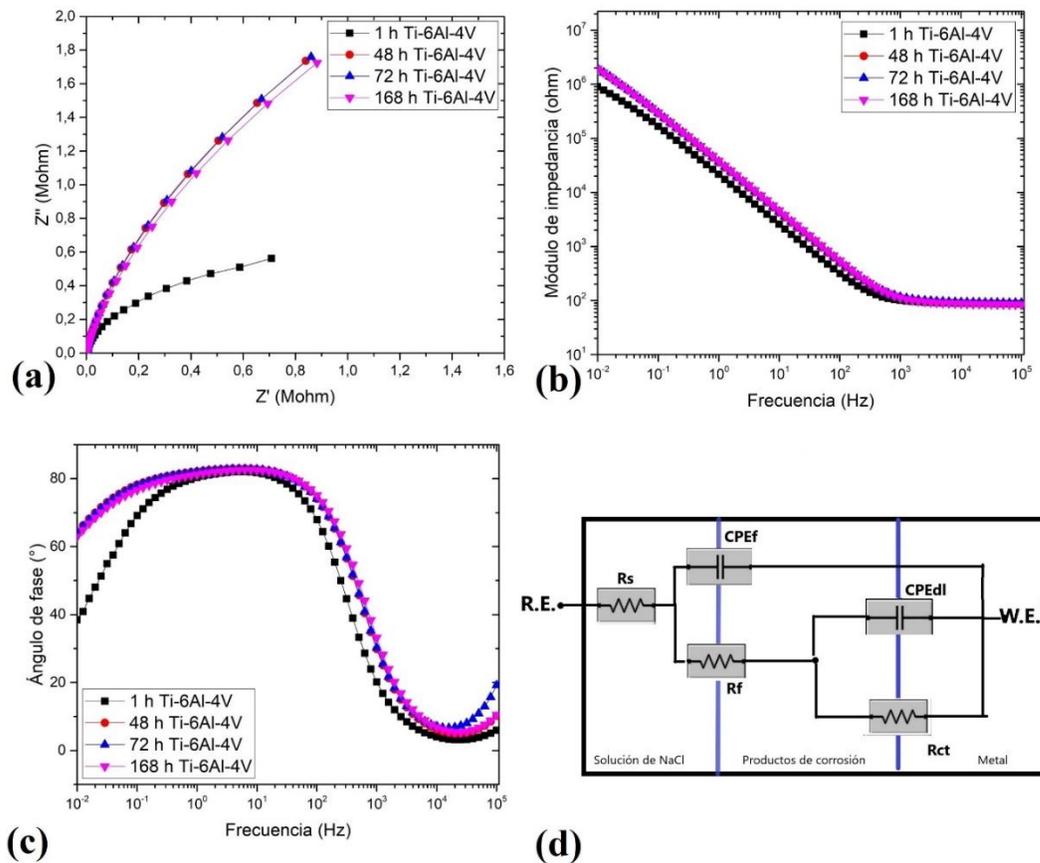


Figura 3.12. Resultados de EIS para Ti-6Al-4V sin recubrimiento. (a) Diagrama de Nyquist, (b) Diagrama de bode del módulo de impedancia, (c) Diagrama de bode del ángulo de fase, (d) Circuito equivalente del sistema.

Tabla 3.8. Valores de ajuste para el circuito equivalente propuesto para el Ti-6Al-4V sin recubrimiento.

Ti-6Al-4V sin recubrimiento								
	1 h		48 h		72 h		168 h	
	Valor	Error (±)						
Rs(ohm)	88,61	4,4305	89,32	4,466	90,7	4,535	85,84	4,292
Rct(ohm)	1,26E+06	62800	1,48E+06	73900	5,13E+06	256450	9,84E+06	491800
Rf(ohm)	4,46E+03	222,75	4,51E+06	225500	8,86E+03	443,05	6,17E+05	30830
CPEdl(S*s^n)	1,05E-06	5,2E-08	1,04E-05	5E-07	6,83E-12	3,4E-13	8,21E-07	4,103E-08
n	5,10E-01	0,0255	1	0,05	1,85E-03	9,2E-05	5,56E-01	0,02782
CPEf(S*s^a)	7,85E-06	3,9E-07	5,30E-06	3E-07	5,22E-06	2,6E-07	4,63E-06	2,3145E-07
a	9,39E-01	0,04696	9,25E-01	0,0462	9,18E-01	0,04592	9,30E-01	0,046495
Valor de ajuste	1,57E-03		2,05E-03		5,58E-03		1,54E-03	

Al recubrir el Ti-6Al-4V a una potencia de 600 W (Figura 3.13), se evidencia la formación del semiarco resistivo capacitivo, existe muy poca diferencia en los diámetros del arco exhibiéndose ligeras disminuciones (figura 3.11a). El diagrama de bode (figura 3.13b y 3.13c) indican un inicio de comportamiento resistivo con finalización capacitiva con finalización del ángulo de fase alrededor de los 70°. El sistema muestra la aparición de 2 constantes de tiempo situadas a medias y bajas frecuencias. El circuito equivalente que simula el comportamiento del sistema se puede ver en la figura 3.13d y sus valores de ajuste en la tabla 3.9.

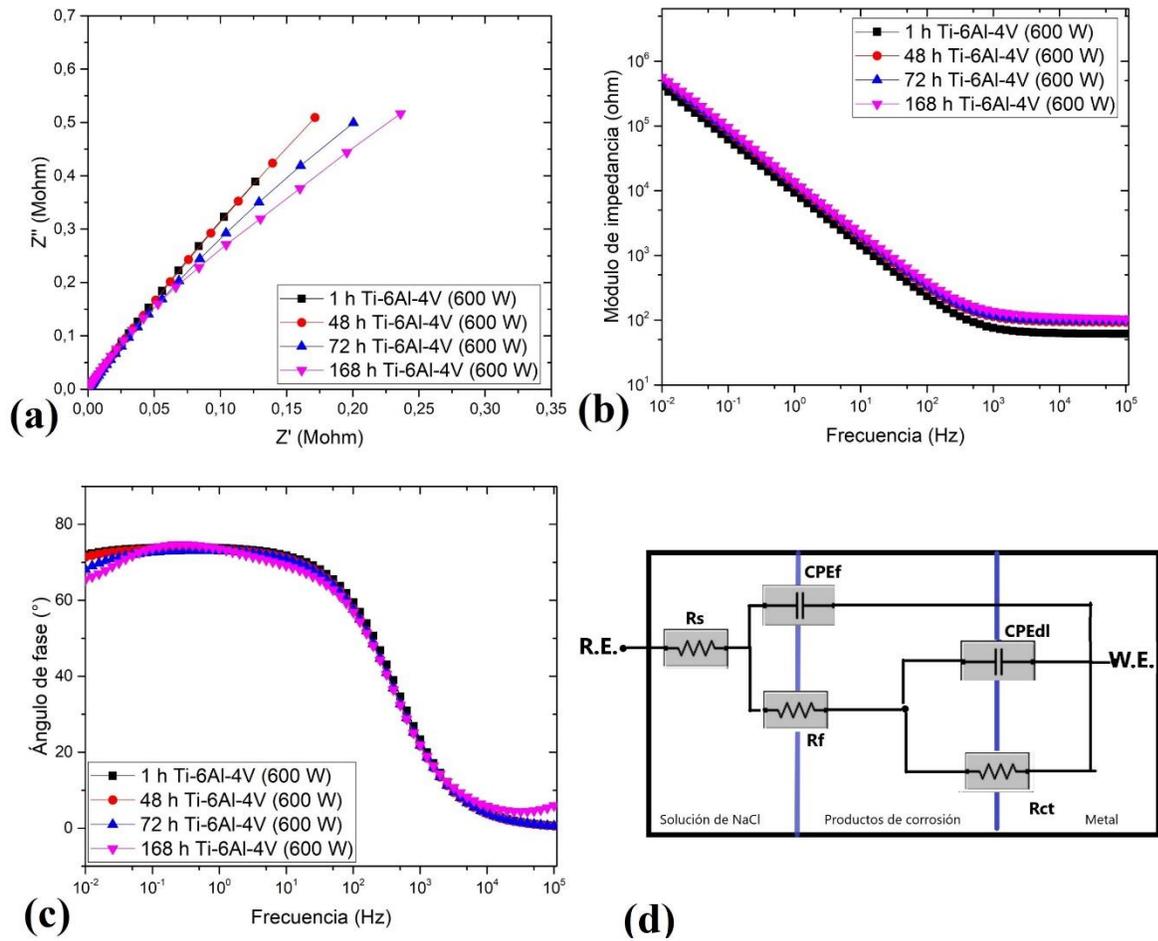


Figura 3.13. Resultados de EIS para Ti-6Al-4V con recubrimiento a 600 W. (a) Diagrama de Nyquist, (b) Diagrama de bode del módulo de impedancia, (c) Diagrama de bode del ángulo de fase, (d) Circuito equivalente del sistema.

Tabla 3.9. Valores de ajuste para el circuito equivalente propuesto para el Ti-6Al-4V recubierto a una potencia de 600 W.

Ti-6Al-4V recubierto a 600 W								
	1 h		48 h		72 h		168 h	
	Valor	Error (\pm)						
Rs(ohm)	61,37	3,0685	92,68	4,634	96,72	4,836	109,2	5,46
Rct(ohm)	1,34E+06	66850	3,62E+05	18090	5,49E+06	274500	4,54E+06	226850
Rf(ohm)	1,04E+07	521500	1,23E+07	617000	1,44E+04	721,5	1,71E+04	854,5
CPEdl(S*s ⁿ)	2,16E-06	1,1E-07	9,73E-02	0,00487	4,76E-11	2,4E-12	5,44E-13	2,7E-14
n	1,39E-01	0,00696	8,75E-01	0,04373	1,69E-02	0,00084	2,01E-01	0,01005
CPEf(S*s ^a)	2,36E-05	1,2E-06	1,78E-05	8,9E-07	1,72E-05	8,6E-07	1,57E-05	7,8E-07
a	8,24E-01	0,04121	8,20E-01	0,04099	8,17E-01	0,04085	8,13E-01	0,04065
Valor de ajuste	6,80E-04		1,89E-03		1,29E-03		1,51E-03	

A los 900 W el sistema electroquímico (ver figura 3.14 y tabla 3.10) muestra pocas diferencias, existiendo una baja variabilidad, inicialmente el sistema es controlado por la aparición de dos constante de tiempo situadas a medias y bajas frecuencias, no se muestran cambios significativos en el diámetro del arco, así como poca variabilidad del módulo de impedancia y el ángulo de fase, sin embargo, se denota un corrimiento de las constantes de tiempo a medida que evoluciona el tiempo de inmersión.

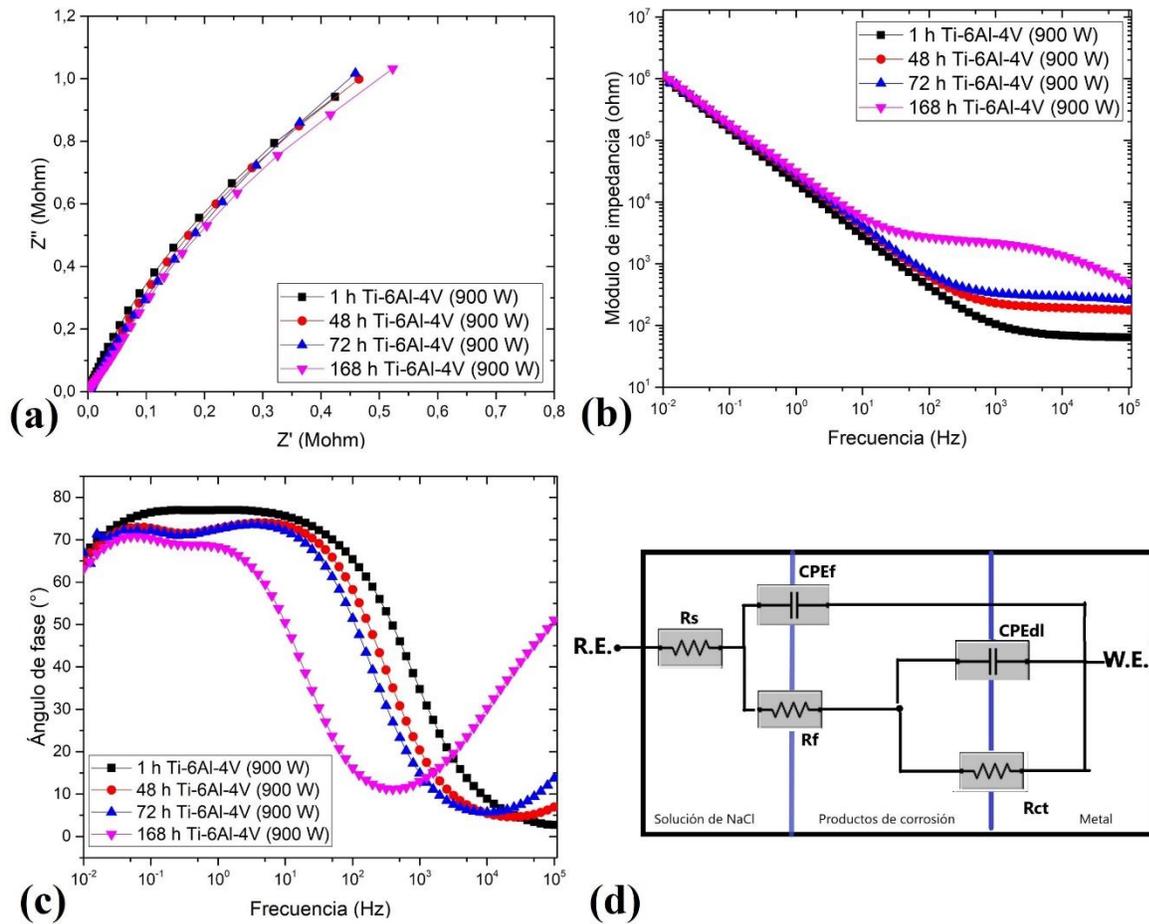


Figura 3.14. Resultados de EIS para Ti-6Al-4V con recubrimiento a 900 W. (a) Diagrama de Nyquist, (b) Diagrama de bode del módulo de impedancia, (c) Diagrama de bode del ángulo de fase, (d) Circuito equivalente del sistema.

Tabla 3.10. Valores de ajuste para los circuitos equivalentes propuestos para el Ti-6Al-4V con recubrimiento a 900 W.

Ti-6Al-4V sin recubrimiento								
	1 h		48 h		72 h		168 h	
	Valor	Error (±)						
Rs(ohm)	67,43	3,3715	187	9,35	282,3	14,115	100	5
Rct(ohm)	6,48E+06	323850	1,91E+03	95,25	7,44E+06	371850	8,00E+06	399850
Rf(ohm)	1,57E+03	78,4	6,86E+06	343050	7,07E+03	353,3	2,29E+03	114,7
CPEdl(S*s^n)	1,38E-17	7E-19	1,11E-03	5,5E-05	1,01E-14	5,03E-16	7,47E-06	3,7E-07
n	1,83E-02	0,0009	4,50E-03	0,00022	9,28E-03	0,000464	8,07E-01	0,04037
CPEf(S*s^a)	1,02E-05	5E-07	8,48E-06	4,2E-07	8,27E-06	4,14E-07	1,91E-07	9,5E-09
a	8,52E-01	0,0426	8,27E-01	0,04135	8,22E-01	0,041115	7,04E-01	0,03519
Valor de ajuste	1,80E-03		1,68E-03		4,81E-03		1,04E-03	

En el recubrimiento sintetizado a 1000 W ocurre un fenómeno similar al anterior, se evidencia la formación de un semiarco resistivo-capacitivo, esto se transforma pasadas las 48 horas y su comportamiento está generalizado por la aparición de dos semiarcos (figura 3.15a), existe una disminución de la dimensión en el diámetro del arco, lo que supone una baja de la resistencia a la corrosión, sin embargo el sistema exhibe de dos constantes de tiempo localizadas a medias y bajas frecuencias (figura 3.15c). El módulo de impedancia (figura 3.15b) muestra disminución después de las 48 horas, al igual que el ángulo de fase, que se ubica cercano a los 50°. El circuito eléctrico equivalente es mostrado en la figura 3.15d y sus datos consignados en la tabla 3.11.

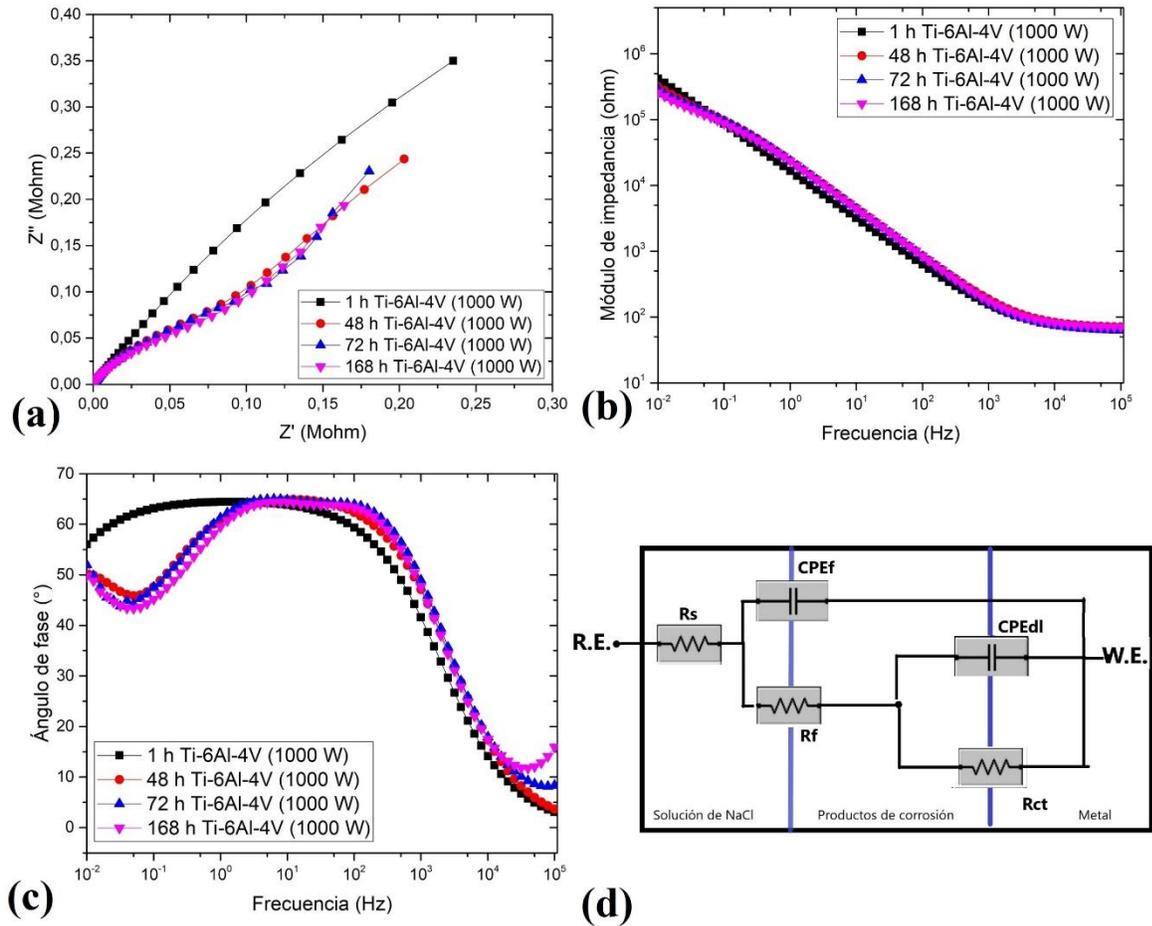


Figura 3.15. Resultados de EIS para Ti-6Al-4V con recubrimiento a 1000 W. (a) Diagrama de Nyquist, (b) Diagrama de bode del módulo de impedancia, (c) Diagrama de bode del ángulo de fase, (d) Circuito equivalente del sistema.

Tabla 3.11. Valores de ajuste para los circuitos equivalentes propuestos para el Ti-6Al-4V con recubrimiento a 1000 W.

Ti-6Al-4V sin recubrimiento								
	1 h		48 h		72 h		168 h	
	Valor	Error (\pm)						
Rs(ohm)	44,31	2,2155	65,38	3,269	59,99	2,9995	63,02	3,151
Rct(ohm)	2,74E+07	1370500	1,08E+06	53850	1,95E+06	97550	4,69E+06	234450
Rf(ohm)	35,79	1,7895	2,30E+05	11485	1,98E+05	9890	1,62E+05	8110
CPEdl(S*s^n)	9,32E-06	4,7E-07	2,83E-05	1E-06	3,00E-05	1,5E-06	2,86E-05	1,4E-06
n	7,76E-01	0,03878	9,02E-01	0,0451	8,29E-01	0,04145	7,53E-01	0,03764
CPEf(S*s^a)	7,02E-06	3,5E-07	1,04E-05	5E-07	1,02E-05	5,1E-07	1,04E-05	5,2E-07
a	5,88E-01	0,02938	7,38E-01	0,0369	7,49E-01	0,03746	7,41E-01	0,03705
Valor de ajuste	8,86E-04		2,15E-03		6,26E-04		2,45E-03	

Las gráficas de Rct y Rf sumados o lo que es igual a Rp, 1/CPEf, y el parámetro a, se representan como una función de la potencia y son mostradas en la figura 3.16. Los materiales recubiertos y sin recubrimiento muestran poca variabilidad de la resistencia a la polarización en función del tiempo de inmersión, sin embargo, el material desnudo tiene una tendencia de aumento al finalizar el experimento electroquímico presentando mayores valores de Rp que los materiales sin recubrimiento, se exhibe un mayor espesor para el material recubierto a una potencia de 900 W, así como una mayor uniformidad y compactidad de la película pasiva para el material sin recubrimiento seguido del procesado a una potencia de 600 y 900 W. En contraparte la mejor uniformidad de la capa es lograda para el sustrato expuesto, al parecer existe un rompimiento de esa capa en la potencia de 900 W, lo que es visto por la caída en los valores de la curva a 48 y 72 horas de evaluación, luego de ello una recuperación, llegando a valores muy cercanos a la inicial [105]. En la referencia [106], se discute que “el titanio y sus aleaciones son metales fácilmente pasivables durante la corrosión electroquímica proceso incluso en la solución que contiene cloruro. Una vez que ocurre la pasivación, la película pasiva formada actúa como una barrera para reducir la corrosión.”

La formación de los productos de corrosión se empieza a evidenciar más rápidamente para las potencias de 900 y 1000 W, por ello la introducción de Rf, CPEf y a, y esto es evidenciado después de las 48 horas de evaluación, lo anterior supone condiciones favorables para los recubrimientos sintetizados y adicionando las partículas cerámicas de TiB₂, sin embargo, los valores son poco variables y se necesita un mayor tiempo de exposición para discutir más ampliamente los resultados [107], [108], [109], [110].

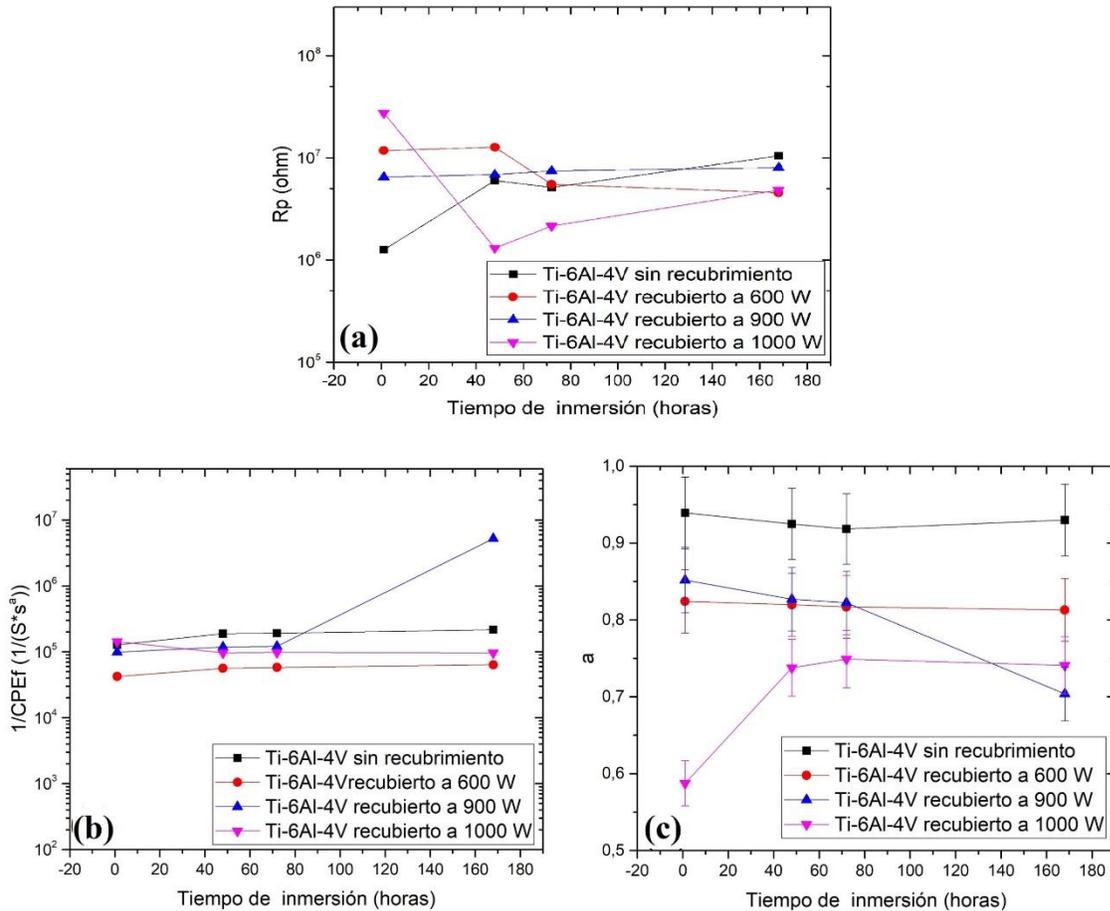


Figura 3.16. Valores para los parámetros de los circuitos equivalentes como una función de la potencia. (a) R_p, (b) 1/CPEf, (c) Parámetro a.

3.2.3 Medición del potencial de circuito abierto

Se hace un seguimiento del potencial de circuito abierto (PCA) en función del tiempo de inmersión en la solución de NaCl (figura 3.17a para Ti G2 y figura 3.17b para Ti-6Al-4V). El Ti G2 sin recubrimiento exhibe un comportamiento controlado por una reacción catódica en todo el tiempo de inmersión, sin embargo, este se desarrolla hacia valores más nobles (valores menos negativos del potencial), por su parte los materiales recubierto muestran un comportamiento combinado, inicialmente el proceso corrosivo es controlado por una reacción catódica luego migra hacia potenciales más nobles y finalmente hasta potenciales más anódicos, esto se traduce en la formación de una capa de productos de corrosión sobre la superficie del material [70], al finalizar el ensayo el material recubierto a 1000 W presenta el potencial anódico más alto, y el recubierto a 900 W el potencial menos anódico.

El Ti-6Al-4V recubierto a una potencia de 900 W evoluciona hacia potenciales más anódicos, lo que se traduce en una mayor velocidad de formación de los productos de corrosión, seguido del procesado a 1000 W y finalmente del procesado a 600 W, sin embargo, en este último su proceso corrosivo es controlado por una reacción netamente catódica [111].

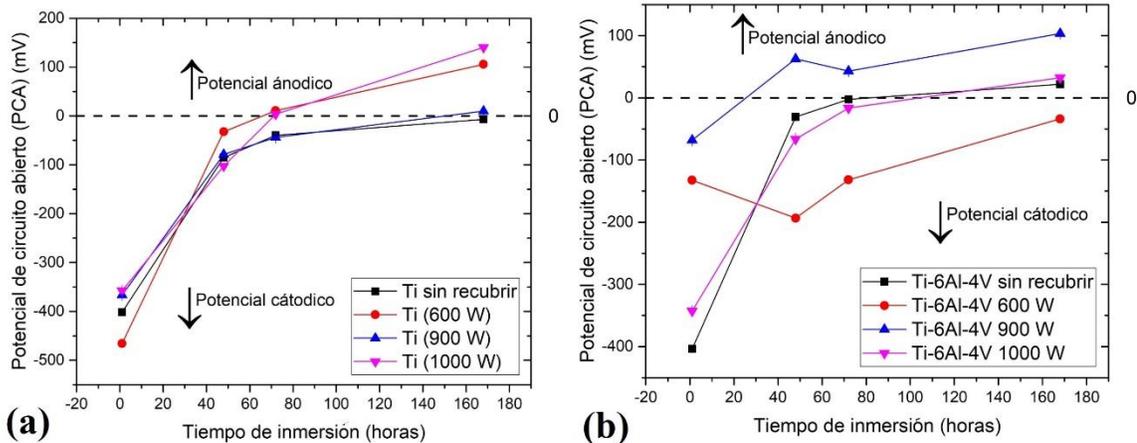


Figura 3.17. Potencial de circuito abierto en función del tiempo de inmersión. (a) Ti sin y con recubrimiento, (b) Ti-6Al-4V sin y con recubrimiento.

3.3 Polarización Potenciodinámica (Extrapolación Tafel)

Las curvas de extrapolación tafel permiten hallar los parámetros electroquímicos, pendientes anódica y catódica (α y β), la densidad de corriente (I_{corr}), el potencial de corrosión (E_{corr}), y mediante la implementación de la ecuación Stern-Geary [87], [112], [110] permiten hallar la velocidad de corrosión; una disminución de la densidad de corriente y un aumento del potencial de corrosión se traducen en una mejor resistencia a la corrosión.

3.3.1 Titanio G2 sin recubrir y recubierto

El titanio posee tasas de corrosión muy bajas en la mayoría de soluciones acuosas, así pues la figura 3.18a muestra las curvas de polarización, estas se han obtenido potenciostáticamente, se evidencia un potencial de corrosión de -318 mV con una densidad de corriente de $3.54E-7$ A/cm² para el material sin recubrimiento (tabla 3.12), al recubrirlo a las diferentes potencias se evidencia un corrimiento de las curvas a la izquierda disminuyendo las densidad de corriente (I_{corr}) y aumentando el potencial de corrosión (E_{corr}), esto se traduce en una disminución de las velocidades de corrosión (figura 3.16b) y por ende un aumento de la resistencia a la corrosión de los materiales recubiertos en referencia al material sin recubrimiento [113], [104], se tienen reducciones de la velocidad

de corrosión del 107, 104 y 107% de los recubrimientos con referencia al material sin recubrir.

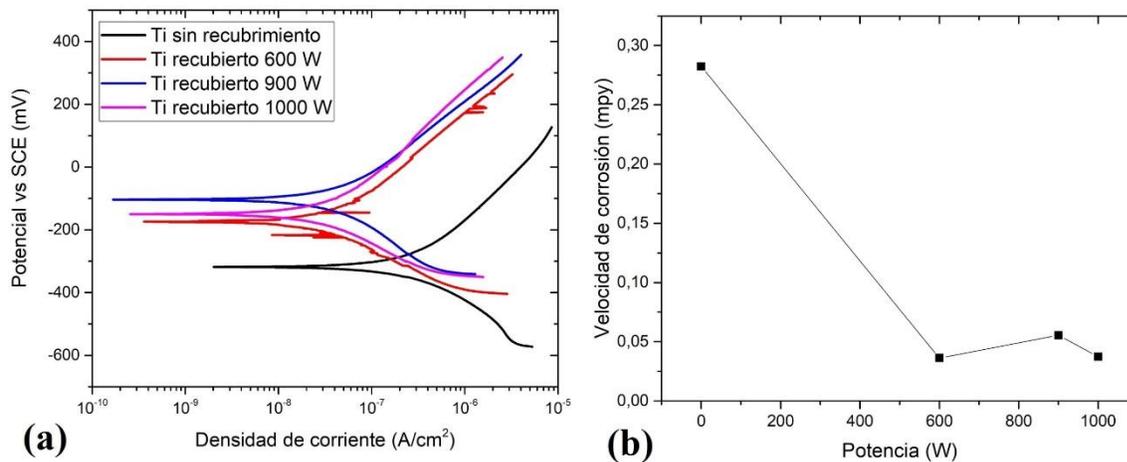


Figura 3.18. (a) Curva de extrapolación de tafel para el Ti sin recubrimiento y recubierto a 600, 900 y 1000 W. (b) Velocidad de corrosión en función de la potencia, cero representa el Ti sin recubrimiento.

Tabla 3.12. Resultados del ajuste de la curva de extrapolación de tafel para el Ti sin recubrimiento y recubierto a los diferentes niveles de potencia.

Material	Beta A (V/década)	Beta C (V/década)	I _{corr} (A/cm ²)	E _{corr} (mV)	Velocidad de corrosión (mpy)	chi cuadrado
Ti sin recubrimiento	3,17E-01	2,00E-01	3,54E-07	-318	2,82E-01	1,45E-08
Ti recubierto a 600 W	2,57E-01	2,03E-01	4,55E-08	-176	3,62E-02	2,38E-07
Ti recubierto a 900 W	2,95E-01	3,10E-01	6,96E-08	-104	5,55E-02	4,57E-10
Ti recubierto a 1000 W	3,06E-01	2,22E-01	4,68E-08	-150	3,73E-02	1,49E-09

3.3.2 Ti-6Al-4V y recubierto

El Ti-6Al-4V sin recubrimiento evidencia un potencial de corrosión (E_{corr})=-115 mV y una densidad de corriente de 2.81E-8 A/cm² (ver tabla 3.13), se exhibe un corrimiento hacia potenciales más negativos para los recubrimientos (figura 3.19), alcanzando la menor densidad de corriente para 1000 W de potencia con un valor de 3.23E-8 A/cm², existen ligeros cambios del potencial de corrosión para los recubrimientos, sin embargo, el potencial más negativo es alcanzado a los 900 W, así pues la menor velocidad de corrosión

es lograda para el material desnudo, seguido del material procesado a una potencia de 1000 W.

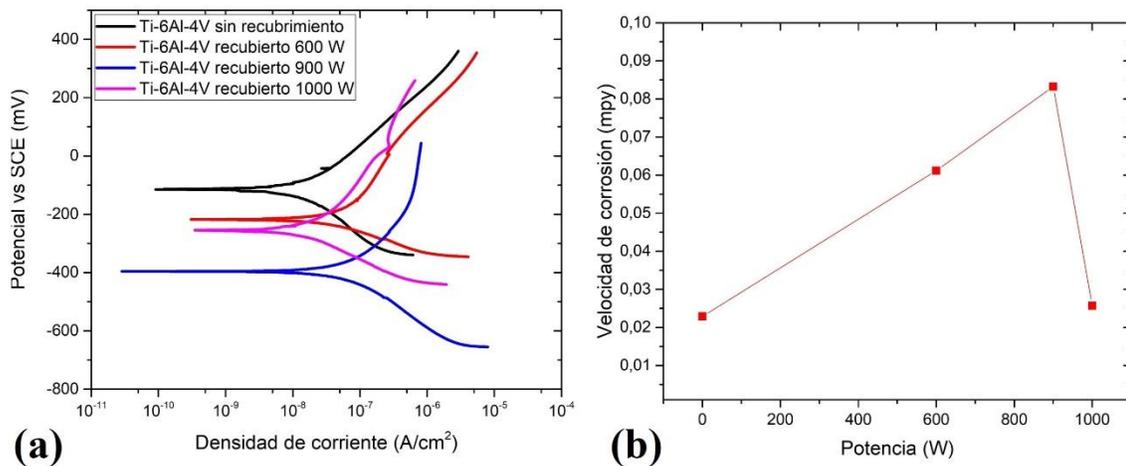


Figura 3.19. (a) Curva de extrapolación de tafel para el Ti-6Al-4V sin recubrimiento y recubierto a 600, 900 y 1000 W. (b) Velocidad de corrosión en función de la potencia, cero representa el Ti-6Al-4V sin recubrimiento.

Tabla 3.13. Resultados del ajuste de la curva de extrapolación de tafel para el Ti-6Al-4V sin recubrimiento y recubierto a los diferentes niveles de potencia.

Material	Beta A (V/década)	Beta C (V/década)	I _{corr} (A/cm ²)	E _{corr} (mV)	Velocidad de corrosión (mpy)	chi cuadrado
Ti-6Al-4V sin recubrimiento	2,73E-01	3,04E-01	2,81E-08	-115	2,29E-02	4,49E-09
Ti-6Al-4V recubierto a 600 W	4,10E-01	1,30E-01	7,67E-08	-218	6,12E-02	2,66E-09
Ti-6Al-4V recubierto a 900 W	293,2E-3	202,6E-3	10,20E-8	-396	8,32E-2	2,061E-9
Ti-6Al-4V recubierto a 1000 W	3,45E-01	1,85E-01	3,23E-08	-256	2,57E-02	1,06E-08

Sin duda alguna, la presencia de iones Cl⁻ en el sistema electroquímico incrementa los valores de velocidad de corrosión, para el material sin recubrimiento se exhibe una menor resistencia a la corrosión con referencia al material recubierto (este es el caso del Ti G2). Prando et al. [4], discuten sobre la influencia de diferentes electrolitos en la resistencia a la corrosión del titanio, mostrando condiciones variadas donde los iones de cloro, pueden llegar a propiciar rompimientos de la capa pasiva de óxido (generalmente TiO₂) llegando a

aumentar las velocidades de corrosión del material. Por su parte en [114], se analiza la influencia del NaCl en concentración al 3.5% en peso sobre el titanio comercialmente puro, los autores muestran valores de velocidades de corrosión del orden de los 10⁻⁴ mpy, en este material ocurre un proceso de pasivación sobre la superficie de forma natural, generando una capa homogénea, estable y de alta adherencia [115], sin embargo, los iones cloruro inducen una inestabilidad de la capa pasiva propiciando corrosión generalizada, esto hace que al material le sea más difícil la repasivación (regeneración de la capa de protección), al romperse esta capa las velocidades de corrosión pueden llegar a exhibir un crecimiento (este es el caso del Ti-6Al-4V para potencia de 600 y 900 W). Estos resultados se relacionan con lo encontrado en EIS donde se ve una clara formación de productos de corrosión más rápidamente para la potencia de 1000 W, esto sugiere una mejor protección del material lo que hace que su velocidad de corrosión este en descenso.

Diao et al. [84] utilizan TiB₂ como refuerzo cerámico para el Ti puro, se encuentran valores de resistencia a la corrosión mejores para el material con TiB₂ con respecto al material sin TiB₂, este cerámico propicia la formación de fases TiB₂ y TiB (el TiB₂ es el compuesto de boro más estable químicamente [67]), que ligado con el TiO₂ que se forma naturalmente como una capa pasiva y por la acción de alta energía del láser que propicia un refinamiento del tamaño de grano, generan una mejor respuesta electroquímica del sistema ante la acción del electrolito [66], [116].

En todas las potencias del láser se evidencia un cambio significativo del potencial de corrosión, en el caso del sustrato de Ti G2 se muestra la migración hacia potenciales más nobles, pero en el Ti-6Al-4V se evidencia su reducción, en este material no se presenta gran variabilidad de la densidad de corriente, esto es discutido en [117].

La figura 3.20 relaciona los valores de I_{corr} en función de la potencia del láser, 0 W representa el material sin recubrimiento, 600, 900, y 1000 W son los diferentes niveles de energía a los cuales se recubrieron los materiales. Para el Ti G2, conforme aumenta la energía del láser se obtienen valores de densidad de corriente menores, alcanzando su menor valor para el material sintetizado a 600 W, sin embargo, para el Ti-6Al-4V, no se muestra disminución de la densidad de corriente, se muestra valores muy cercanos al del material desnudo, con valores muy cercanos para la potencia (1000 W), pero no mayor. Estos resultados están en concordancia con lo visto en EIS y con los cambios de la velocidad de corrosión.

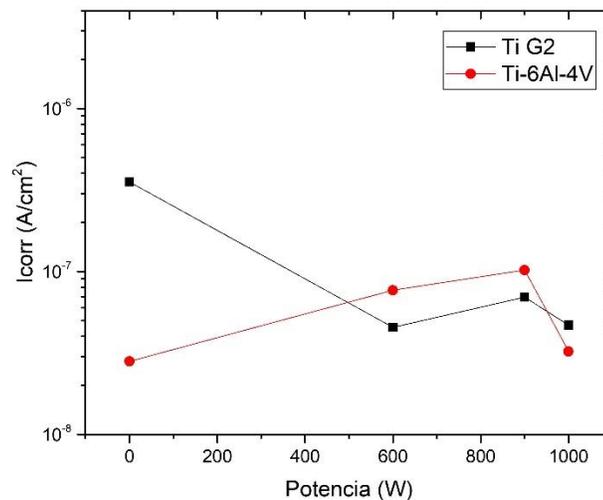


Figura 3.20. Cambio de I_{corr} con respecto a la potencia del láser para Ti G2 y Ti-6Al-4V.

3.4 Oxidación cíclica

Esta sección discute los resultados para el ensayo de corrosión a alta temperatura aplicada al Ti G2 recubierto y sin recubrir, así como para el Ti-6Al-4V recubierto y sin recubrir.

3.4.1 Titanio G2 desnudo y recubierto

Los resultados del cambio de masa en función del número de ciclos son mostrados en la figura 3.21, allí se pueden identificar los diferentes comportamientos del material desnudo, así como del material recubierto a los diferentes niveles de energía a los cuales fueron sintetizados los recubrimientos. “Mediante la medida de la velocidad de corrosión se puede conocer el daño ocasionado por la corrosión. Este proceso consiste en determinar la ganancia o la pérdida de masa que sufre el material debido a la oxidación y al medio en que se encuentra. El estudio del mecanismo cinético se basa en cuantificar la cantidad de metal consumido o la cantidad de óxido formado en función del tiempo. Esta velocidad de corrosión se determina a partir de funciones matemáticas en donde se relaciones variables físicas como lo son el tiempo y la ganancia de peso” [77].

El comportamiento de las curvas de variación de peso permite encontrar que el proceso está regido por una ley parabólica, en donde “el crecimiento de óxido ocurre con una velocidad de oxidación decreciente continua. La velocidad de la reacción es, inversamente proporcional al espesor o el peso del óxido formado. El proceso de crecimiento del óxido generalmente se rige por la difusión de iones a través del espesor del óxido formado inicialmente” [77].

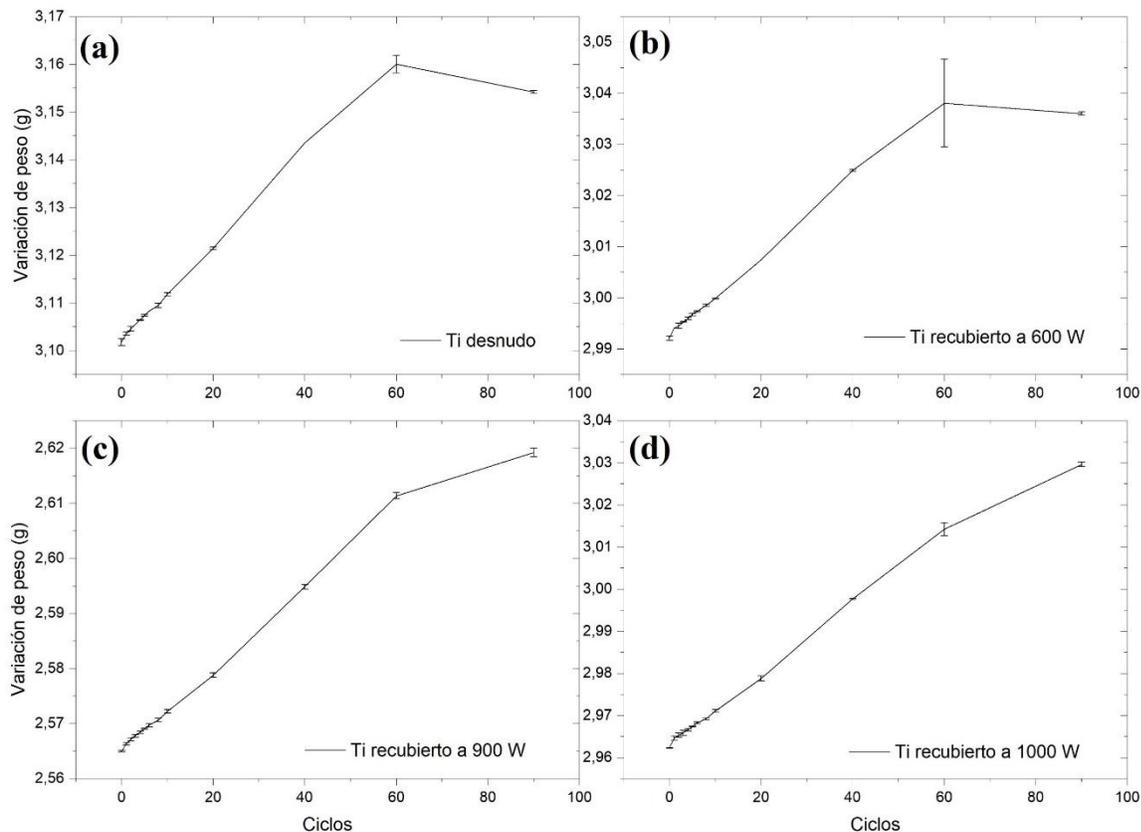


Figura 3.21. Curvas de variación de peso en función del número de ciclos. (a) Ti G2 desnudo, (b) Ti G2 recubierto a 600 W, (c) Ti G2 recubierto a 900 W, Ti G2 recubierto a 1000 W.

Los diferentes niveles de daño de las superficies pueden evidenciarse en la figura 3.22 en donde a través de fotografías se hace un seguimiento desde el inicio hasta la finalización de los ciclos, de igual manera se correlaciona con la toma de imágenes por interferometría (figura 3.23) a diferentes niveles de ciclos, estimándose el parámetro de rugosidad S_a (rugosidad superficial) (figura 3.24), parámetro importante para estimar los cambios a nivel de irregularidades superficiales en cuanto a acumulación de material producto de los óxidos formados.

Para el Ti desnudo se empieza a evidenciar acumulación de óxido sobre la superficie del material una vez alcanzados los 5 ciclos, a los 8 ciclos de sometimiento existe un cambio en la tonalidad de la superficie pasando del color gris característico del Ti a color amarillo pálido, a los 40 ciclos el material evidencia rupturas y aparición de grietas sobre la superficie de la capa de óxido, a los 60 ciclos se evidencia una ruptura de la capa formada, posteriormente una recuperación por la acumulación de óxido y a los 80 ciclos nuevamente se evidencian fracturas y descamación de las capas formadas.

Para los titanios recubiertos existen ligeros cambios en la tonalidad de las superficies, sin embargo, por los lados del material donde las superficies no están protegidas se evidencia la formación de productos de corrosión, estos productos migran hacia la superficie del recubrimiento, pero en menor cantidad que el material sin recubrimiento.

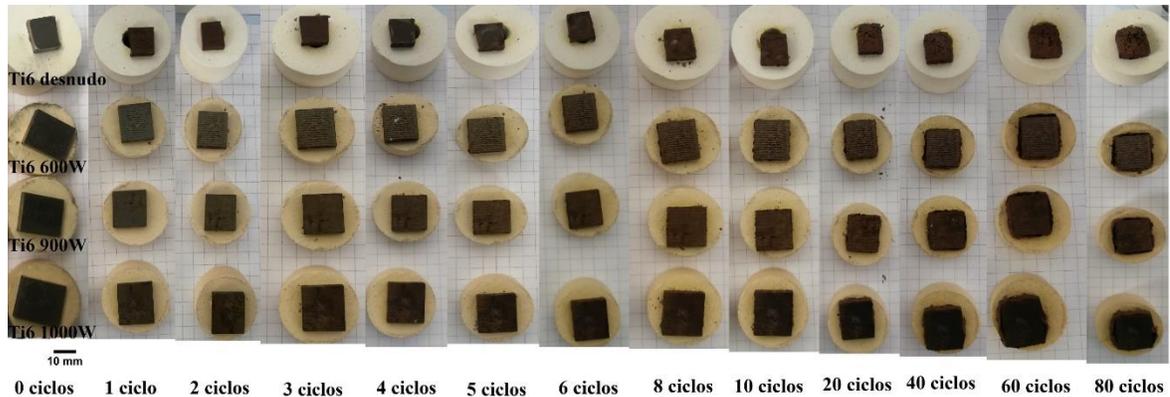


Figura 3.22. Seguimiento del estado de las superficies a los diferentes ciclos para el Ti G2 desnudo y recubierto a los diferentes niveles de potencia.

La evaluación por interferometría (figura 3.23), se realiza en etapas intermedias de los diferentes niveles de ciclos, al existir acumulación de óxidos sobre la superficie, la rugosidad (figura 3.24) muestra un crecimiento en todas sus etapas lo que ratifica acumulación de productos de corrosión sobre la superficie de cada uno de los materiales. Existen diferentes niveles de daño de las superficies, por ejemplo, en el material sin recubrir se observa descamación de la capa formada, regeneración en ciclos siguientes, y nuevamente ruptura; En los recubrimientos se observan defectos tipo picadura donde hay gran acumulación de óxidos, a nivel global mediante la inspección de estas superficies se puede evidenciar el efecto protector de los recubrimientos a diferencia del material sin revestir. Casos similares son estudiados en las referencias [118], [77].

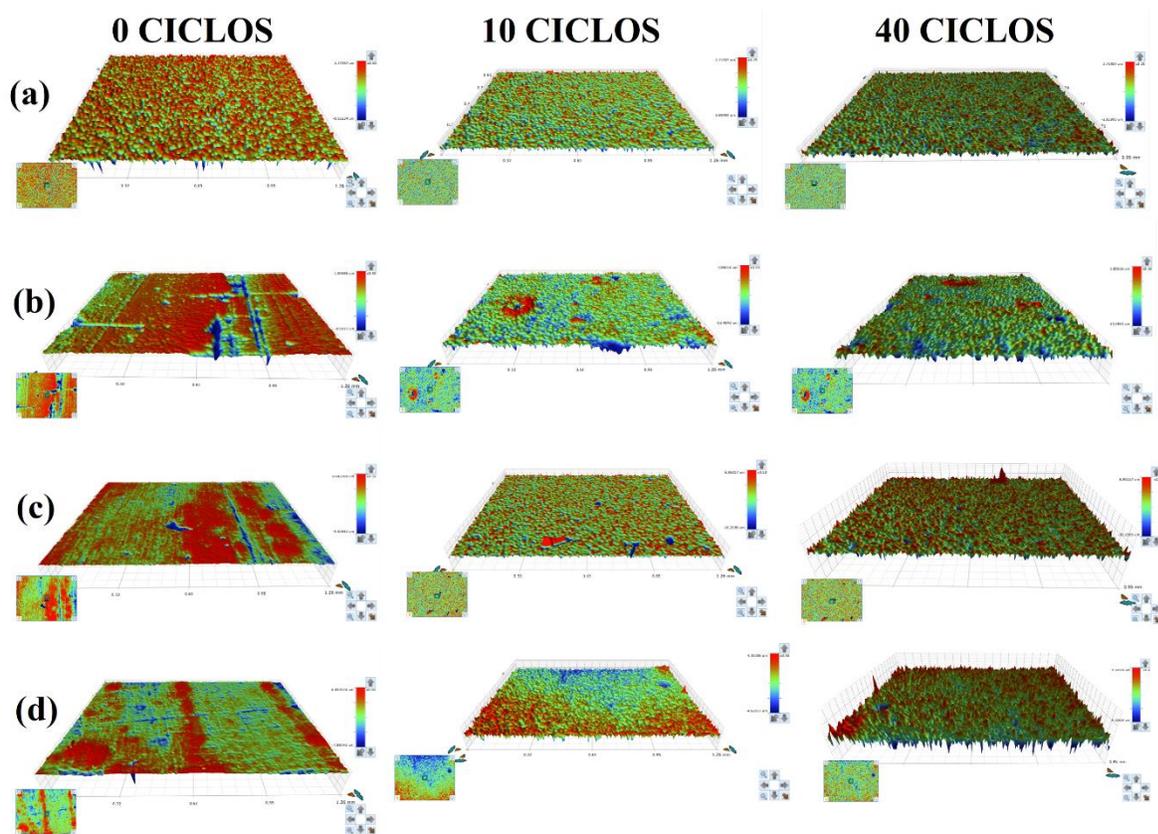


Figura 3.23. Imágenes por interferometría de las superficies del Ti G2 desnudo y recubierto a ciclos intermedios (a) Ti G2 desnudo, (b) Ti G2 recubierto a 600 W, (c) Ti G2 recubierto a 900 W, (d) Ti G2 recubierto a 1000 W.

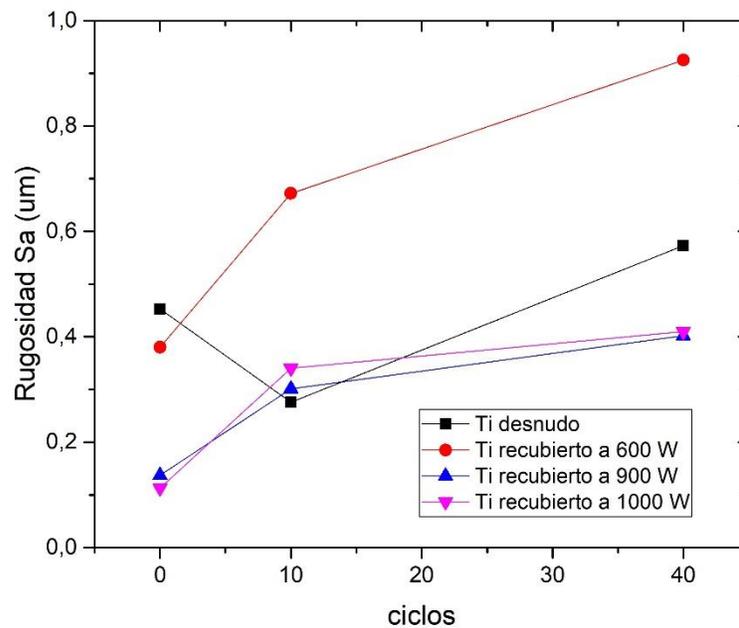


Figura 3.24. Rugosidad en función del número de ciclos para el Ti G2 desnudo y recubierto.

3.4.2 Ti-6Al-4V desnudo y recubierto

La figura 3.25 muestra los diferentes comportamientos de las curvas de variación de masa en función del número de ciclos para el Ti-6Al-4V desnudo y recubierto, todos los materiales evidencian un comportamiento mixto, de tal manera que para los primeros ciclos de exposición el material muestra un aumento de la masa con un comportamiento de tipo lineal, luego una disminución hasta máximo los 20 ciclos en los casos del material desnudo y recubierto a 600 W, en el caso de los 900 y 1000 W, este comportamiento se da hasta los 10 ciclos, aquí se observa descamación, agrietamiento y ruptura de las capas de óxido formadas (figura 3.26). La ganancia de masa es evidenciada nuevamente posterior a los 10 ciclos mencionados anteriormente, y el comportamiento evidenciado por estos sistemas es de tipo parabólico, en la referencia [53] se estudian materiales de composición análoga y sometidos a la misma temperatura, aquí se demuestra que la cinética de oxidación de estas aleaciones siguen un comportamiento principalmente parabólico. El grado de ataque en el material desnudo es más severo que en los materiales recubiertos, se observa protección de los revestimientos hacia el sustrato, sin embargo, dado que el material en las paredes no está protegido por el recubrimiento hay migración de átomos de estas áreas hacia la superficie de los recubrimientos, condición que se evidencia en las fotografías de la figura 3.22.

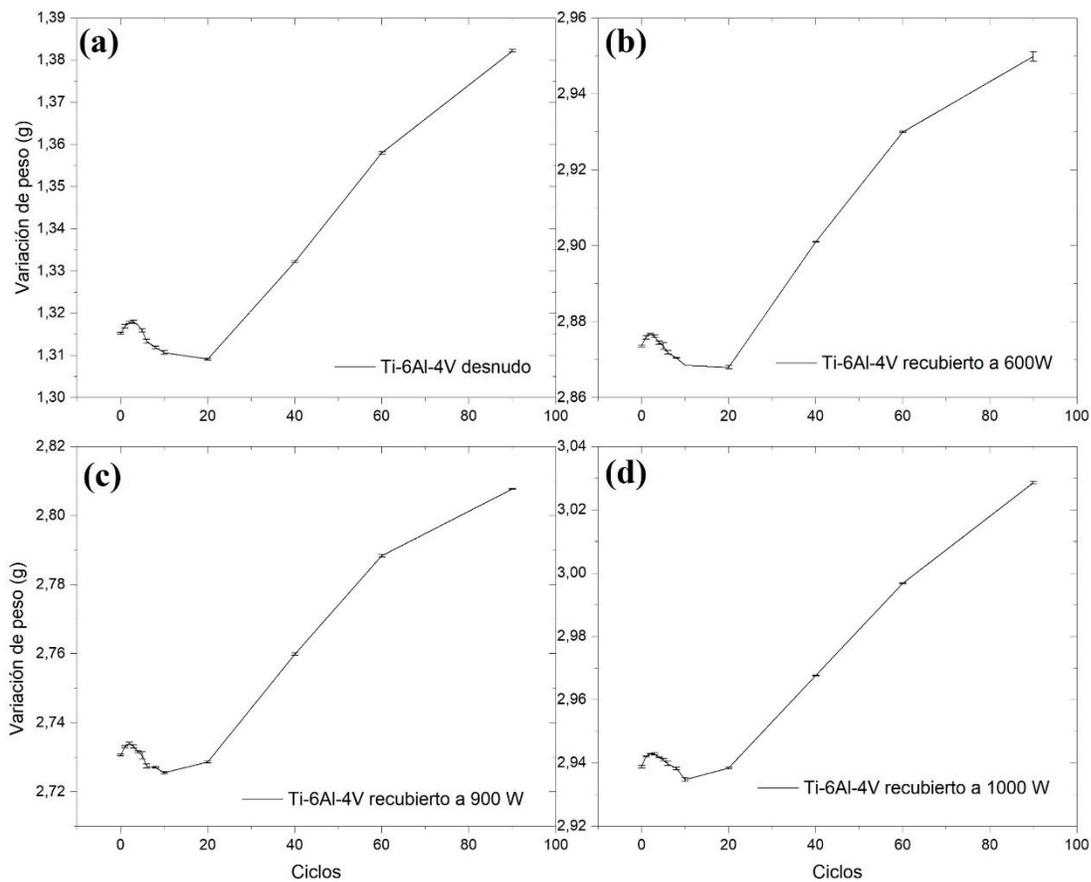


Figura 3.25. Variación de peso vs número de ciclos. (a) Ti-6Al-4V desnudo, (b) Ti-6Al-4V recubierto a 600 W, (c) Ti-6Al-4V recubierto a 900 W, (d) Ti-6Al-4V recubierto a 1000 W.

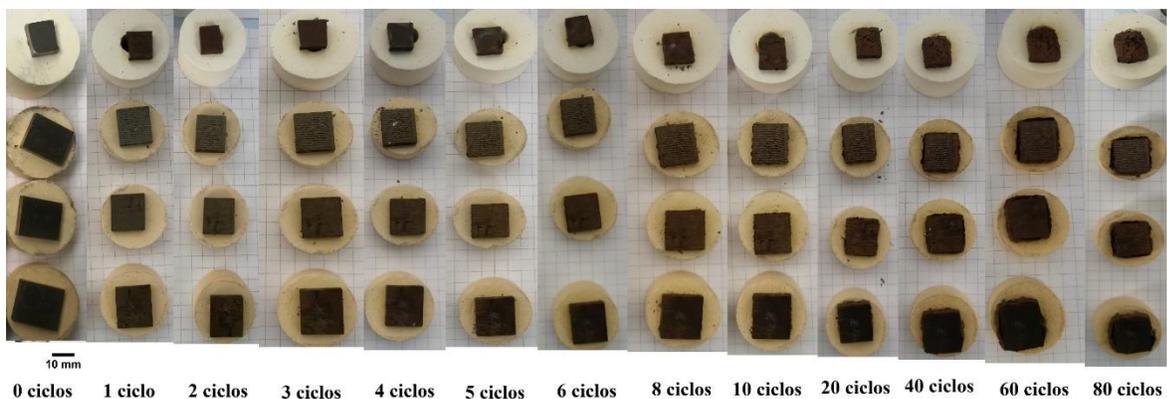


Figura 3.26. Seguimiento del estado de las superficies a los diferentes ciclos para el Ti-6Al-4V desnudo y recubierto a los diferentes niveles de potencia.

La figura 3.27 muestra las superficies analizadas por interferometría a los ciclos intermedios escogidos. El material que presenta mayor ataque y degradación por acción

de la temperatura y el intercambio de oxígeno con el ambiente está dado para el material desnudo, los recubrimientos exhiben una buena respuesta, esto es visualizado en los cambios de rugosidad (figura 3.28). En el material sin revestir se puede evidenciar la formación de capas que posteriormente se agrietan y fracturan, lo que produce descamación, ya para los materiales revestidos se logra un menor ataque de la superficie, sin embargo, hay un alto grado de acumulación del óxido formado sobre la superficie, este también es producto de la migración de las paredes laterales que se encuentran sin protección.

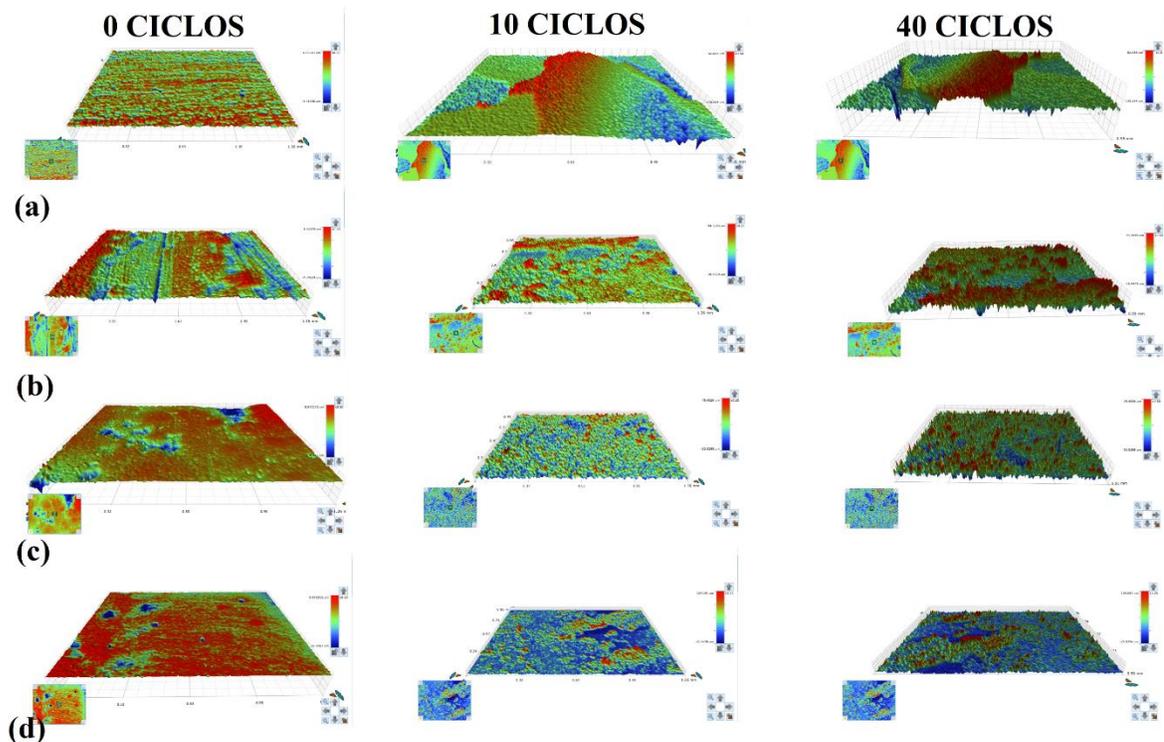


Figura 3.27. Imágenes por interferometría de las superficies del Ti-6Al-4V desnudo y recubierto a ciclos intermedios (a) Ti-6Al-4V desnudo, (b) Ti-6Al-4V recubierto a 600 W, (c) Ti-6Al-4V recubierto a 900 W, (d) Ti-6Al-4V recubierto a 1000 W.

La rugosidad de los materiales es vista en la figura 3.28, esta presenta un crecimiento a medida que se acumulan los productos de corrosión sobre la superficie, la presentarse tanta acumulación de material sobre la superficie no es conveniente usar la técnica de interferometría y ese es el motivo de llegar hasta los 40 ciclos de trabajo. Cada uno de los materiales exhibe un comportamiento creciente y de más alta magnitud para el material desnudo, cabe recordar que el material a nivel superficial presenta gran daño, existe acumulación de capas sucesivas sobre la superficie. Es determinante que los revestimientos ofrecen protección sobre las superficies de los materiales recubiertos y es notado ya que existe un nivel menor de rugosidad en los materiales recubierto, así mismo existe mediante inspección visual una degradación menor en los materiales que se han protegido en comparación con los no protegidos.

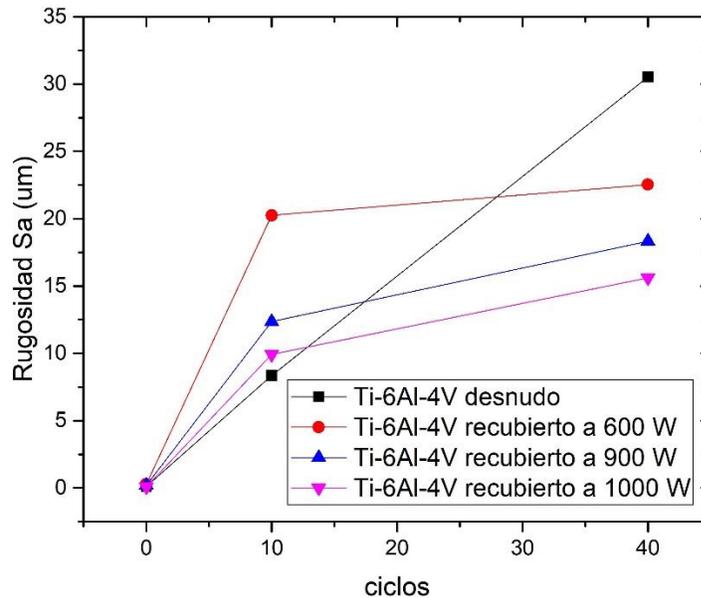


Figura 3.28. Rugosidad en función del número de ciclos para el Ti-6Al-4V desnudo y recubierto.

3.5 Evaluación de los productos de corrosión

Las superficies expuestas a la corrosión electroquímica y oxidación cíclica son estudiadas por microscopía electrónica de barrido, se evalúa la composición semicuantitativa por EDS y posteriormente su estructura por difracción de rayos X.

3.5.1 Corrosión electroquímica

La evaluación superficial de las probetas después del proceso electroquímico es mostrada en la figura 3.29, se utiliza el detector de electrones retrodispersados para diferenciar cambios en la composición del material a nivel de densidad atómica, de esta manera los resultados de EDS son presentados en la figura 3.30.

El Ti G2 sin recubrimiento (figura 3.29a) muestra grandes cambios a nivel superficial, hay un alto nivel de deformación, esto es producto del pulido del material, sin embargo, la acción del electrolito resulta ser más agresiva para este espécimen, presentando pequeños cráteres esparcidos [119], el EDS muestra picos característicos de Ti, el cual es propio de la composición del material, O (oxígeno) producto del proceso corrosivo, Na (Sodio) proveniente del electrolito y Si que proviene del pulido abrasivo (ver figura 3.30a). En los recubrimientos (figuras 3.29b, 3.29c y 3.29d) no se logra evidenciar cuál de todas muestras mayor agresión por parte del electrolito, pero es de menor grado con referencia al material sin recubrir. Las figuras 3.30b, 3.30c y 3.30d recopila los resultados de EDS para los recubrimientos, cada uno de los materiales recubiertos evidencia la aparición de

picos característicos de Ti, O y B, el B en este material proviene de la composición del recubrimiento, es importante mencionar que el O se presenta en alta proporción, lo cual conlleva a la formación de compuestos de Ti y B en la superficie del material.

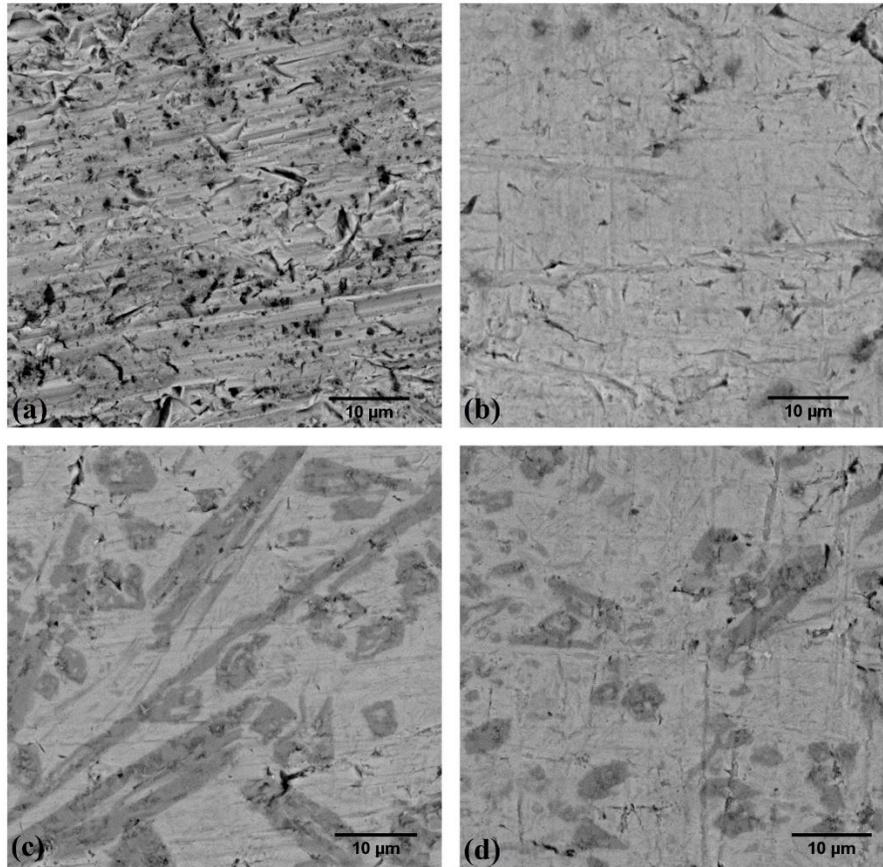


Figura 3.29. Fotomicrografías de la superficie de los materiales después de la evaluación electroquímica. (a) Sustrato de Ti G2, (b) Ti con recubrimiento a 600 W, (c) Ti con recubrimiento a 900 W, (d) Ti con recubrimiento a 1000 W.

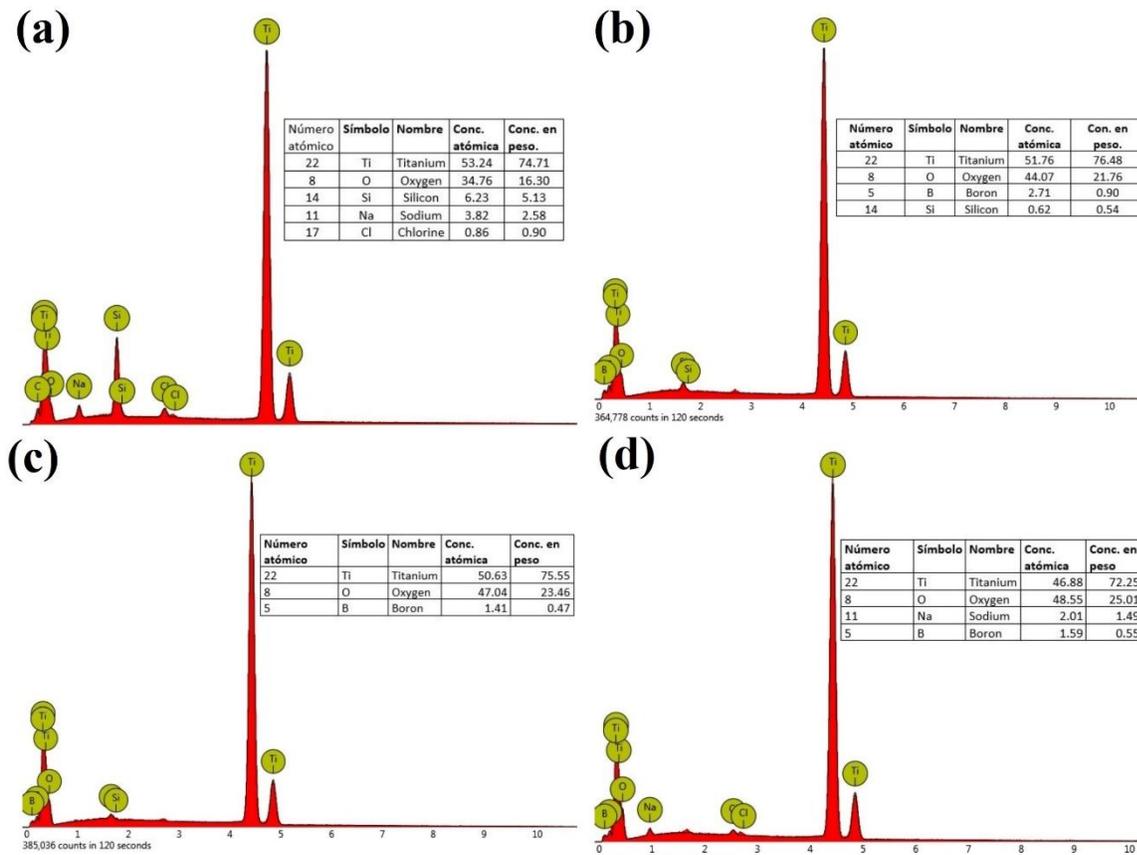


Figura 3.30. Resultados de EDS. (a) Sustrato de Ti G2, (b) Ti con recubrimiento a 600 W, (c) Ti con recubrimiento a 900 W, (d) Ti con recubrimiento a 1000 W.

Los resultados de difracción de rayos X (XRD por sus siglas en inglés) son mostrados en la figura 3.31, en el sustrato después del proceso electroquímico se evidencian picos característicos de Ti- α , en una proporción semicuantitativa del 85% y TiO₂ (óxido de titanio) en proporción 15%. El TiO₂ es indexado con el patrón de referencia ICSD 01-073-1764 con parámetros de red $a=b=3.7760 \text{ \AA}$ y $c=9.4886 \text{ \AA}$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ para un volumen de celda de 135 pm^3 , este óxido presenta una estructura cristalina tetragonal con grupo espacial número 141 (I41/amd), la aparición de este óxido sobre la superficie del material esta dado como una capa pasiva sobre la superficie, delgada y de alta compacidad, formada inicialmente de forma natural en la interacción con el ambiente, sin embargo, la acción de cambios agresivos en el medio pueden llevar a un crecimiento de la misma [120]. El diagrama de Pourbaix (figura 3.32a) permite predecir el comportamiento en cuestión de la formación de productos sobre la superficie del Ti, aquí se grafica el potencial de equilibrio en función del pH (en esta investigación se manejó un pH de 5.54), lo que conlleva a la formación de Ti+TiO₂, esto en concordancia con lo encontrado en difracción. El mecanismo de formación de esta capa pasiva se puede evidenciar en la figura 3.32b, de esta manera, el proceso de formación de la capa de óxido está controlado por reacciones catódicas después de la absorción del hidrogeno [4], [120], en [121] se discute que la composición y

el espesor de la capa formada depende del potencial de oxidación, de esta forma el óxido de predominancia es el TiO_2 .

Posterior al proceso de corrosión electroquímica los recubrimientos exhiben la formación de 3 fases principales, una fase de Ti, el TiO_2 , discutido anteriormente, y una fase de TiB. El TiB posee una estructura cristalina ortorrómbica (patrón de referencia ICSD 01-073-2148) con un grupo espacial número 62 (Pnma). La formación de la fase de TiB se atribuye a fenómenos de difusión durante la obtención del recubrimiento y es asociado a la alta temperatura del proceso, es así que la fase TiB_2 se encuentra rodeada por una fase de TiB, estas condiciones se encuentran en concordancia con los estudios realizados por Wang et al. [92] y Aladesanmi et al. [93], es así que al propiciarse la formación de TiB, este sea uno de los productos reales de corrosión.

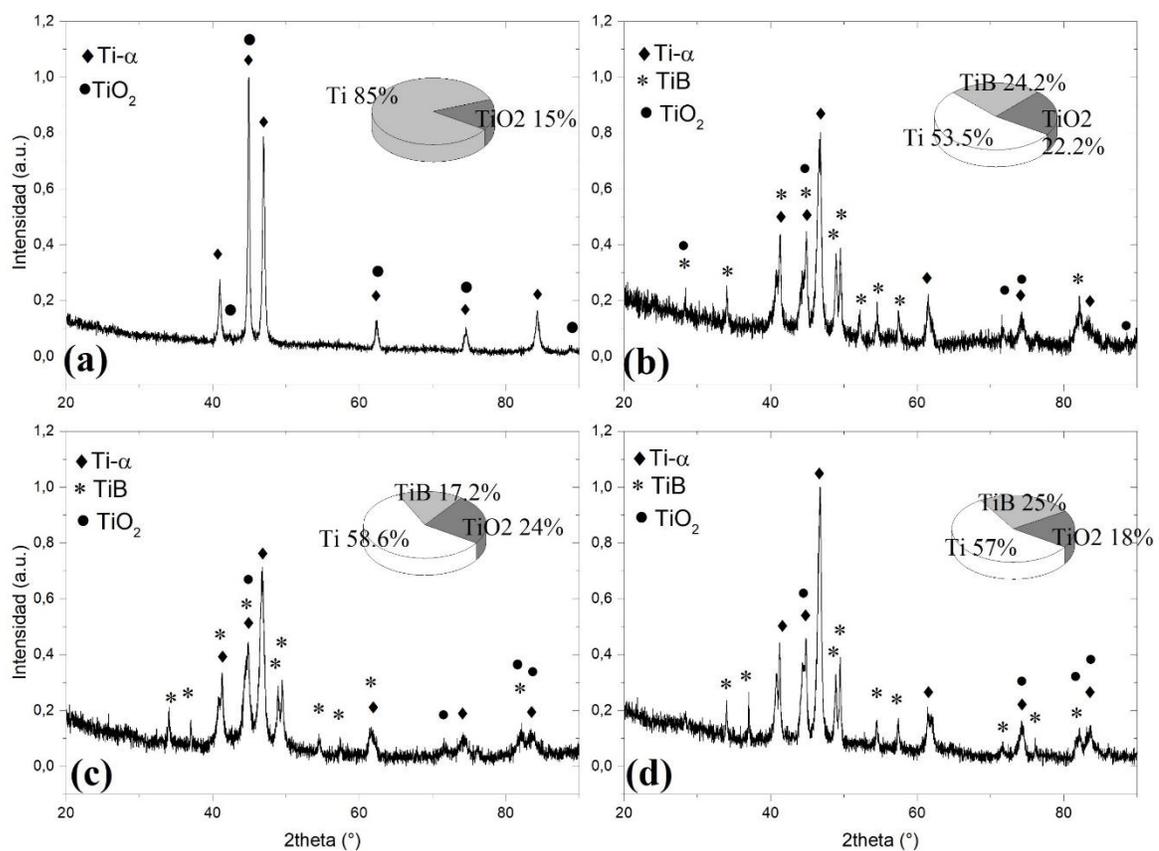


Figura 3.31. Patrones de difracción posterior a corrosión electroquímica. (a) Sustrato de Ti, (b) Ti G2 recubierto a 600 W, (c) Ti G2 recubierto a 900 W, (d) Ti G2 recubierto a 1000 W.

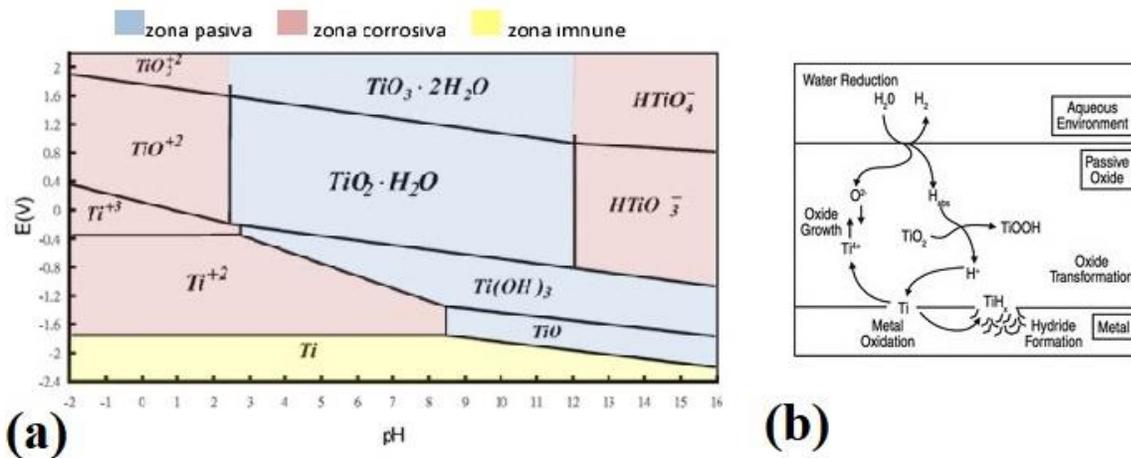


Figura 3.32. (a) Diagrama de Pourbaix para el Ti, (b) Mecanismo de formación del TiO_2 . Diagramas adaptados de [4], [120], [121], [122].

El Ti-6Al-4V muestra cambios notables a nivel superficial (figura 3.33), se evidencia una alta incidencia del electrolito en el recubrimiento sintetizado a una potencia de 900 W, y una menor influencia de la solución para el recubrimiento fabricado a 1000 W. Para el sustrato, en EDS (figura 3.34) se encuentra la aparición de picos característicos de Ti, Al, y V, propios de la composición del sustrato, sin embargo, también existen picos de menor intensidad de O, Na, Cl y Si. El sodio y el cloro son provenientes del electrolito y Si del material abrasivo usado en el pulido, los cuales están presentes en muy bajas proporciones.

Para los recubrimientos se evidencia la aparición de Ti en mayor concentración, seguido de Oxígeno producto del proceso corrosivo, y Boro proveniente del recubrimiento, nuevamente la aparición de oxígeno es una clara señal de la formación de compuestos de Ti-O, así como compuestos de Ti-B.

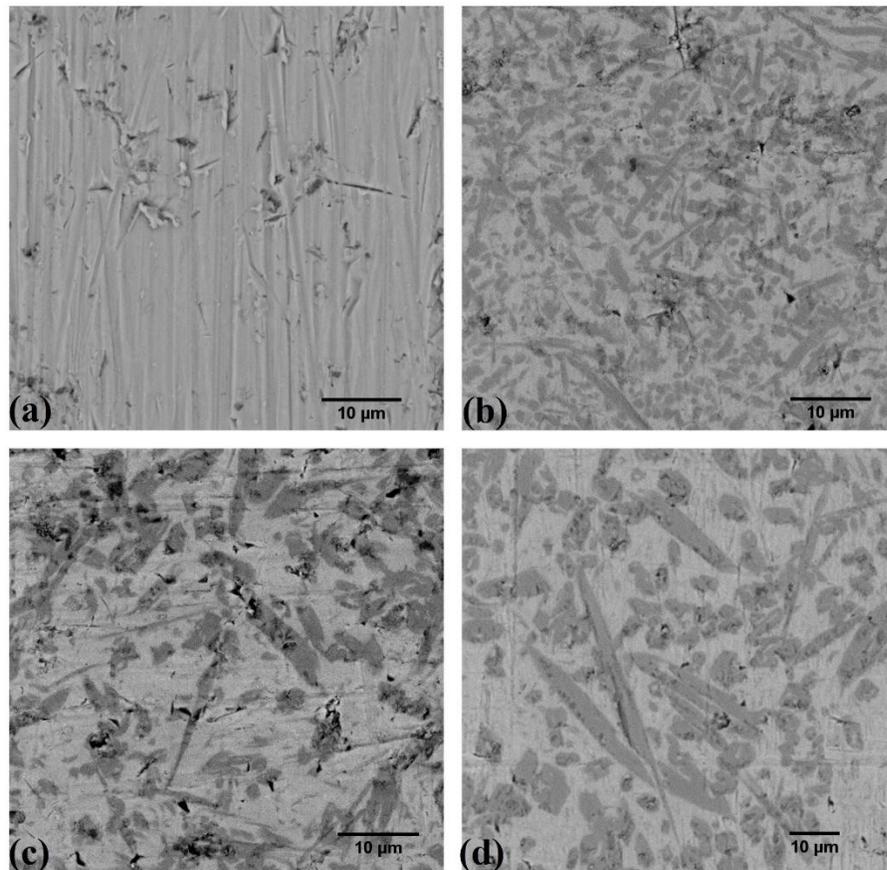


Figura 3.33. Fotomicrografías de la superficie de los materiales después de la evaluación electroquímica. (a) Sustrato de Ti-6Al-4V, (b) recubrimiento a 600 W, (c) recubrimiento a 900 W, (d) recubrimiento a 1000 W.

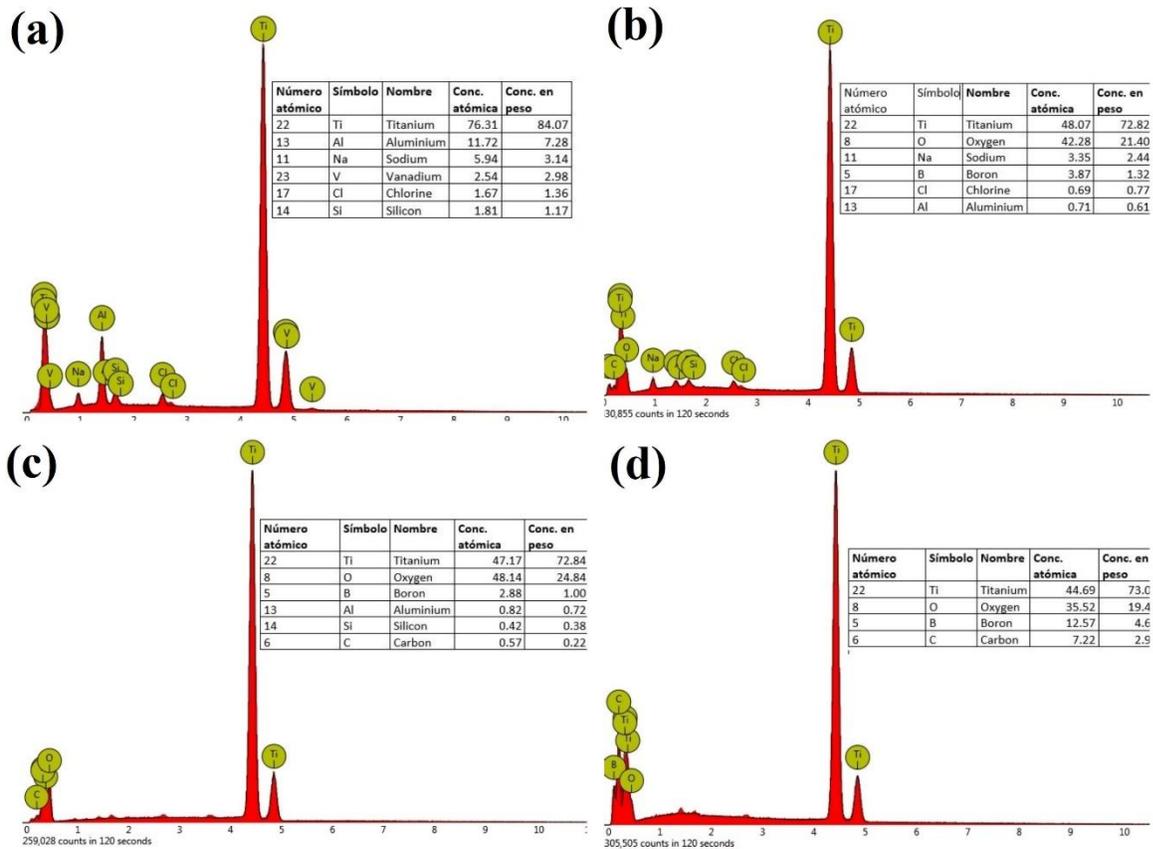


Figura 3.34. Resultados de EDS. (a) Sustrato de Ti-6Al-4V, (b) recubrimiento a 600 W, (c) recubrimiento a 900 W, (d) recubrimiento a 1000 W.

Los resultados de difracción para el Ti-6Al-4V sin recubrir y recubierto a los diferentes niveles de energía son mostrados en la figura 3.35, el material sin recubrimiento contempla la formación de una capa pasiva TiO₂. según diversos estudios, el óxido de vanadio formado sobre la superficie de la aleación, tiende a disolverse por la presencia de iones Cl⁻, por lo que una disolución preferencial se esperaría de la fase β, que corresponde a la fase rica en vanadio, sin embargo, esta disolución ocurre una vez formada la película pasiva de la aleación Ti-6Al-4V, mientras que la disolución de la fase α ocurrirá antes y después de la formación de la película pasiva, es por ello que no se observa la aparición de fases o compuestos formados con Al-O y V-O. Dado que los recubrimientos tienen características energéticas y condiciones iguales a los sintetizados sobre sustrato de Ti, se puede observar la aparición predominante de fases de Ti, TiB y TiO₂ [123], [124], [114].

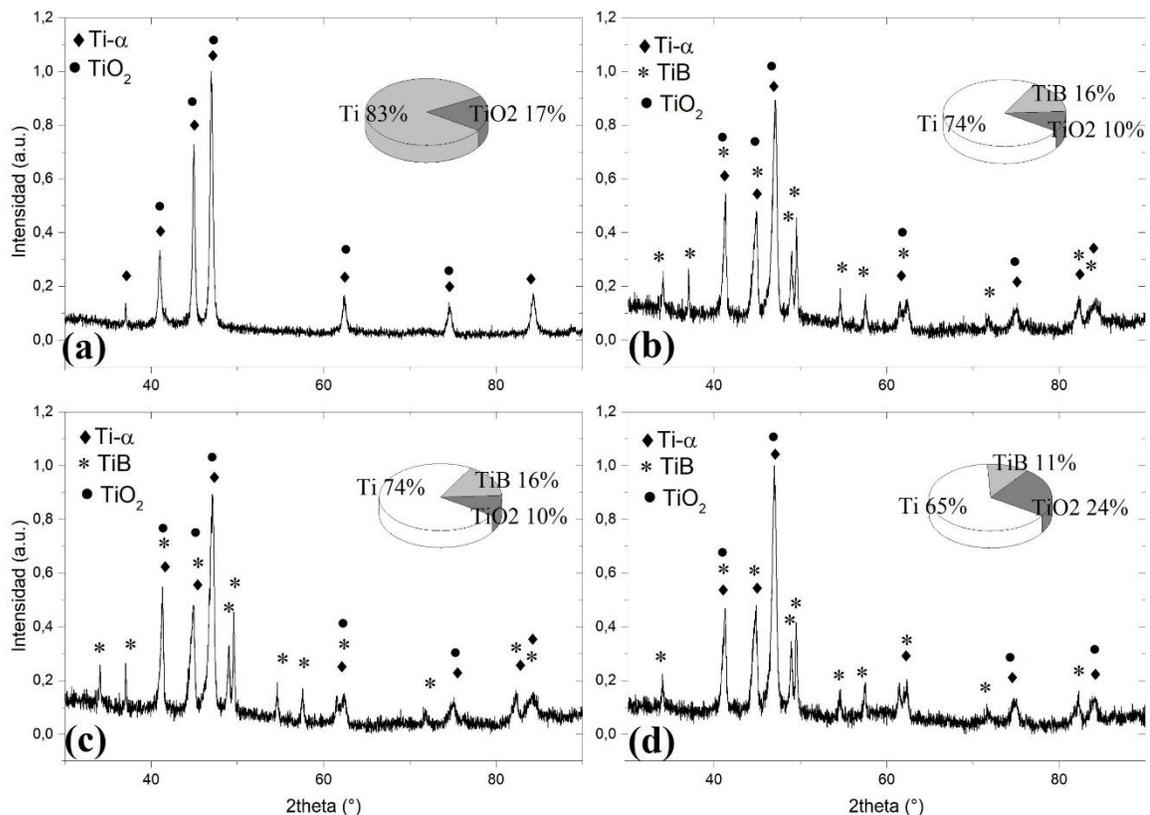


Figura 3.35. Patrones de difracción posterior a corrosión electroquímica. (a) Sustrato de Ti-6Al-4V, (b) Ti-6Al-4V recubierto a 600 W, (c) Ti-6Al-4V recubierto a 900 W, (d) Ti-6Al-4V recubierto a 1000 W.

3.5.2 Corrosión a alta temperatura

Finalizado los ensayos de oxidación cíclica, las superficies son evaluadas por microscopía electrónica de barrido, EDS y difracción de rayos X, con el fin de estudiar los cambios morfológicos, la composición semicuantitativa y la estructura de los productos de corrosión formados.

Las figuras 3.36 y 3.37 muestran el Ti G2 desnudo una vez se ha finalizado el ensayo de oxidación, se puede evidenciar la formación de capas de óxido, las cuales presentan rupturas (grietas), así como descamación. La formación de estas capas se da por la acumulación de gránulos de morfología irregular (estructuras tipo grano de maíz o tipo coliflor) [44]. Un análisis semicuantitativo por EDS (figura 3.38) ha encontrado contenidos de Ti, O y pequeñas trazas de Si.

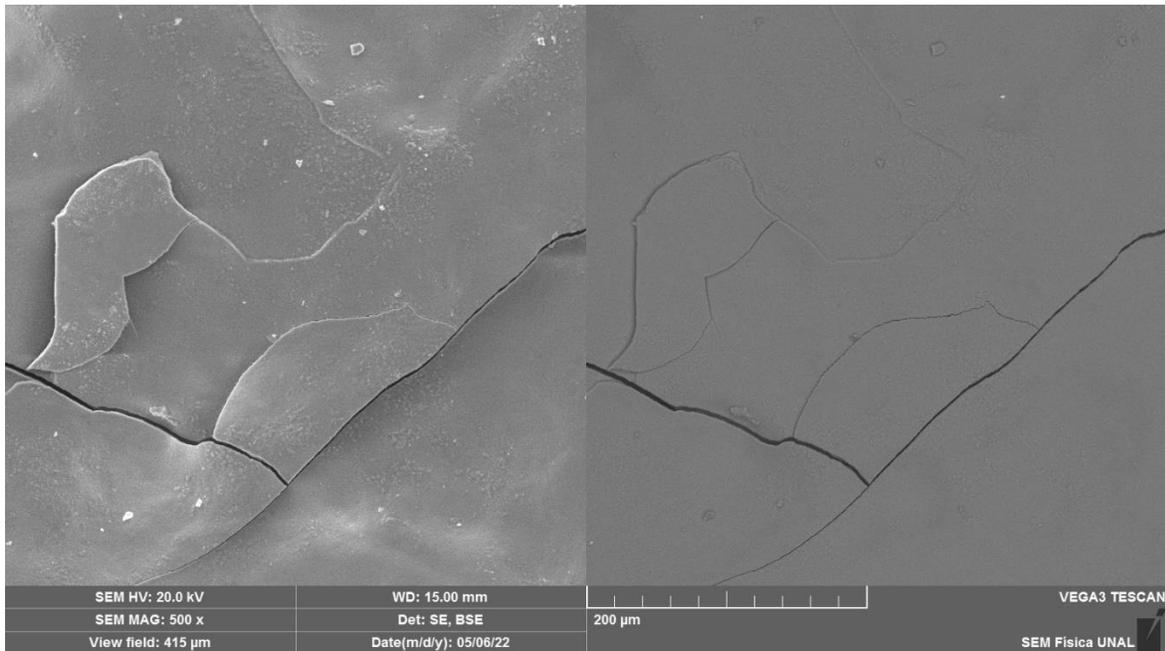


Figura 3.36. Fotomicrografía por SEM de la superficie del Ti G2 desnudo finalizado el ensayo de oxidación.

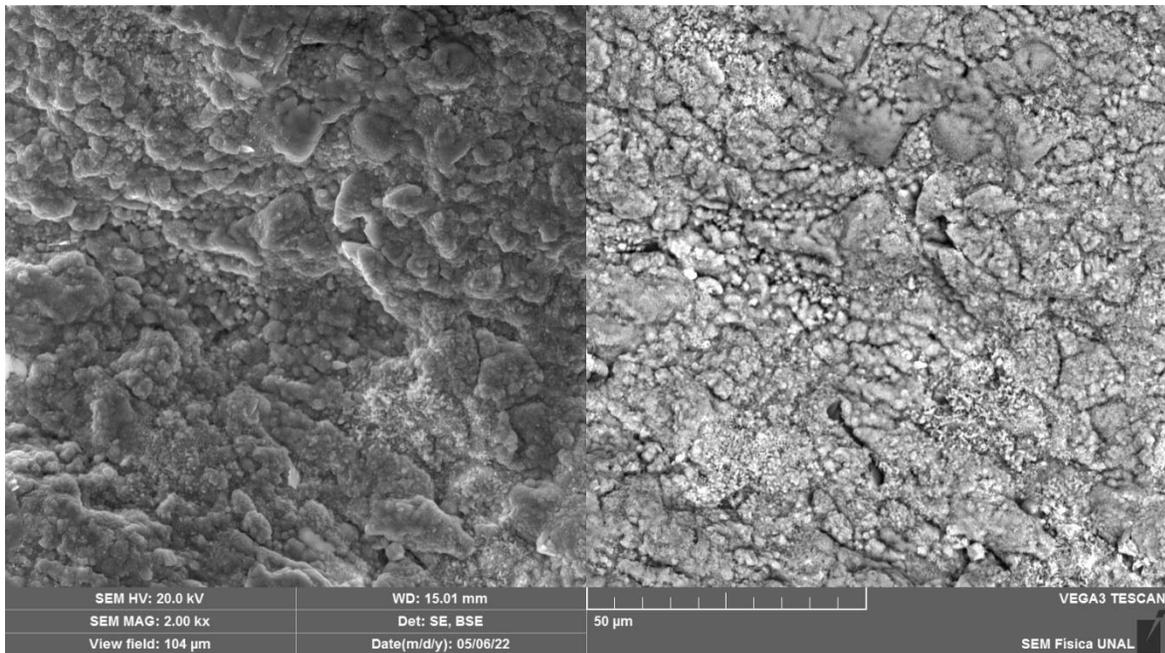


Figura 3.37. Aumento sobre una de las capas para el Ti G2 desnudo finalizado el ensayo de oxidación.

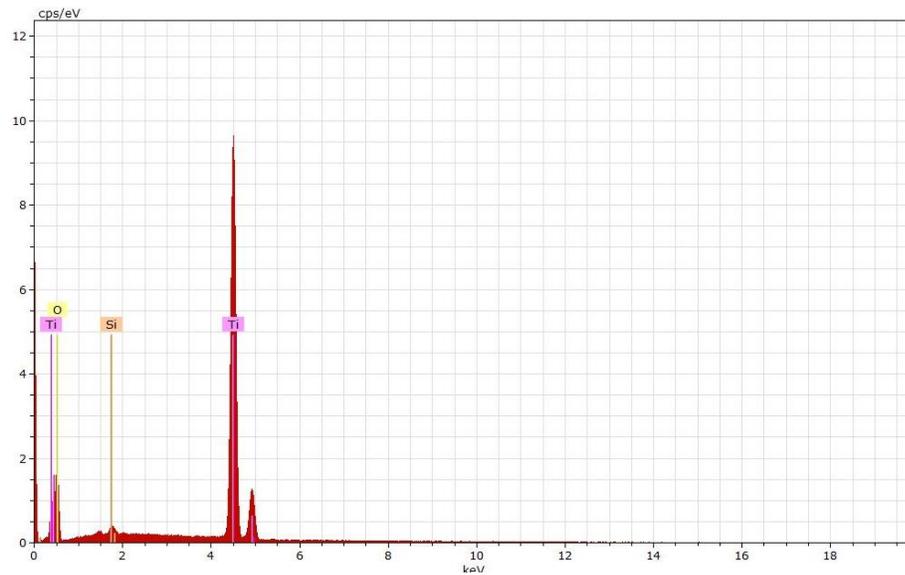


Figura 3.38. Espectro de EDS para el Ti G2 después de finalizados los ciclos de oxidación.

La superficie del Ti G2 recubierto a una potencia de 600 W es mostrado en la figura 3.39, un aumento se puede evidenciar en la figura 3.40. La formación de gránulos irregulares distribuidos homogéneamente por toda la superficie es característica, por la acumulación sucesiva de estos granos se permite la formación de la capa de protección sobre la superficie del material.

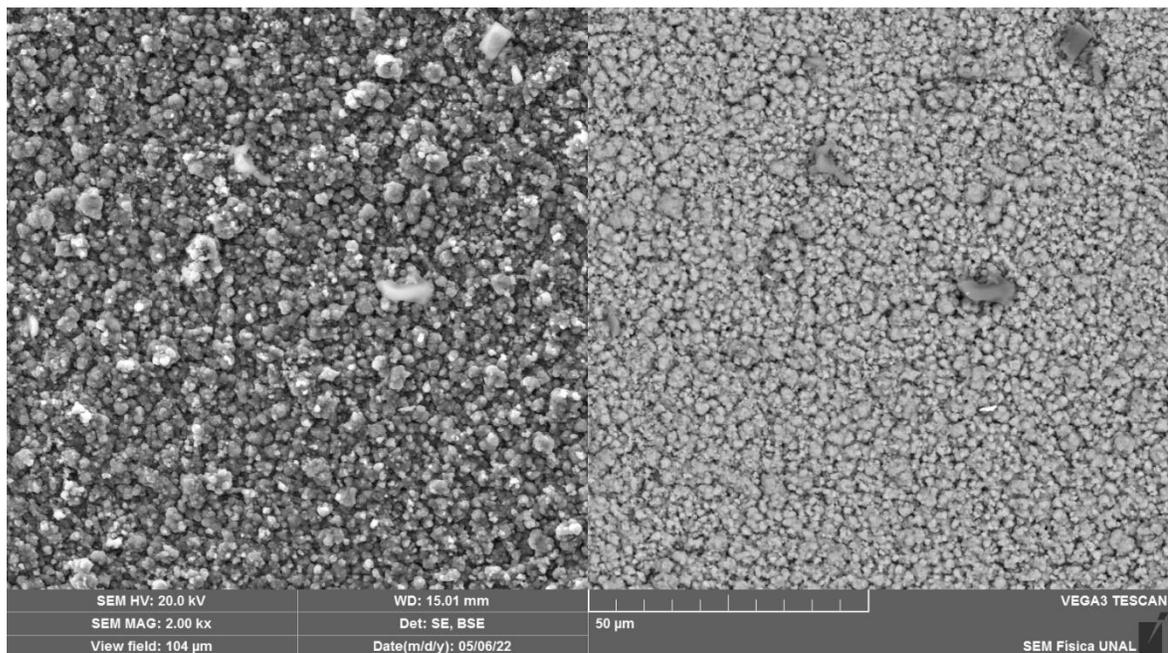


Figura 3.39. Superficie del Ti G2 sintetizado a 600 W.

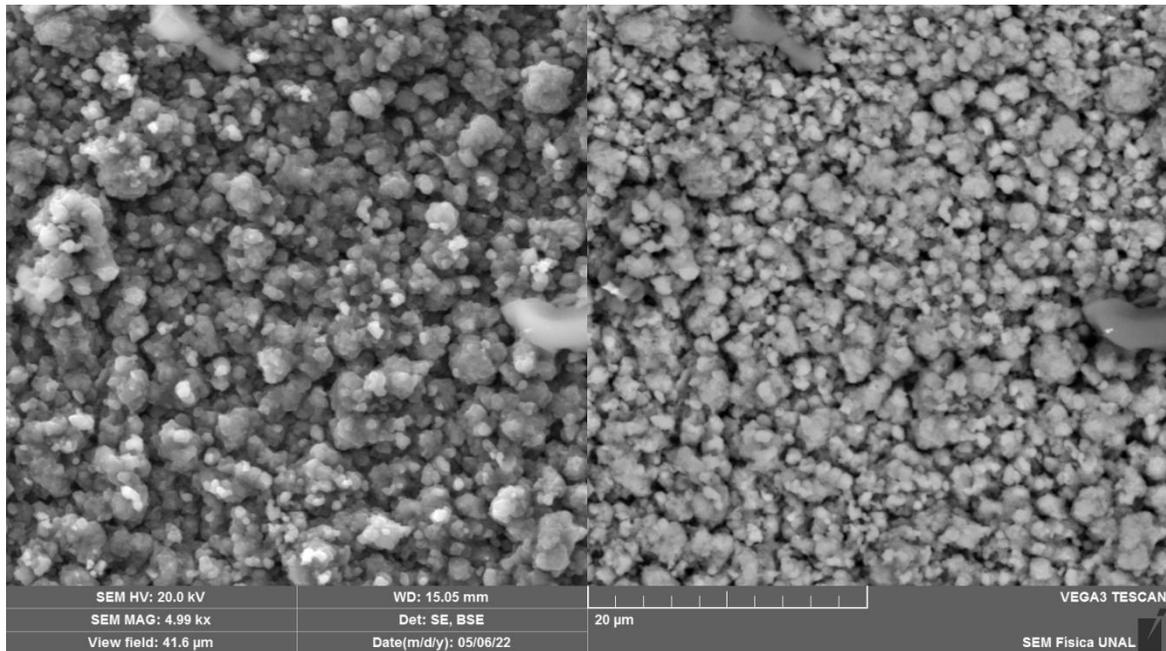


Figura 3.40. Aumento sobre la superficie del Ti G2 sinterizado a 600 W.

El espectro de EDS de la superficie del Ti G2 sintetizado a 600 W, es mostrado en la figura 3.41, allí se puede evidenciar picos característicos de Ti de alta intensidad, así como oxígeno, Al y Si. Cabe mencionar que el Al y el Si, son los picos de menor intensidad.

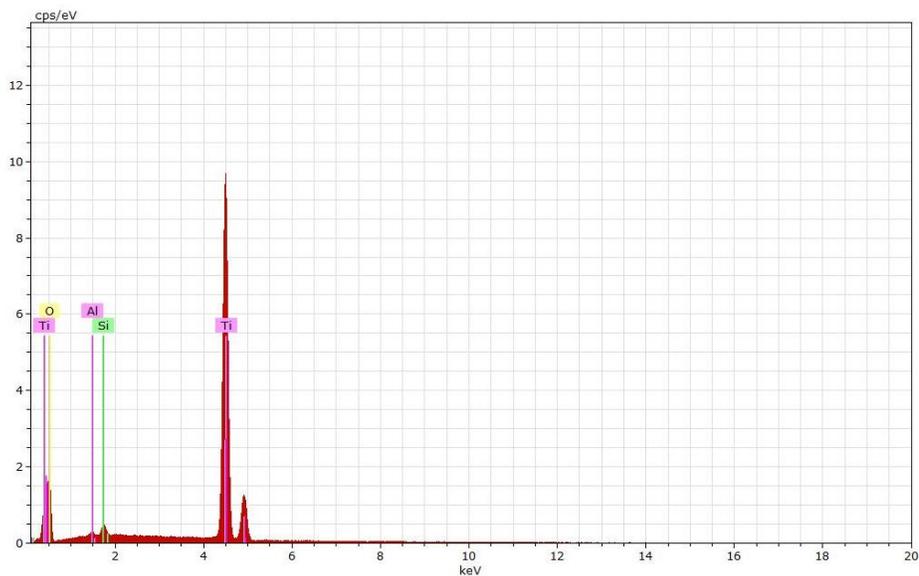


Figura 3.41. Espectro de EDS de la superficie del Ti G2 sintetizado a 600 W.

La figura 3.42 muestra la superficie del Ti G2 recubierto a una potencia de 900 W, de igual manera un aumento de la misma se puede evidenciar en la figura 3.43 y la composición

semicuantitativa en la figura 3.44. A nivel general la formación de estructuras granulares es predominante, existe un alto nivel de porosidad y la aparición de picos de Ti, y O son característicos en el espectro de EDS.

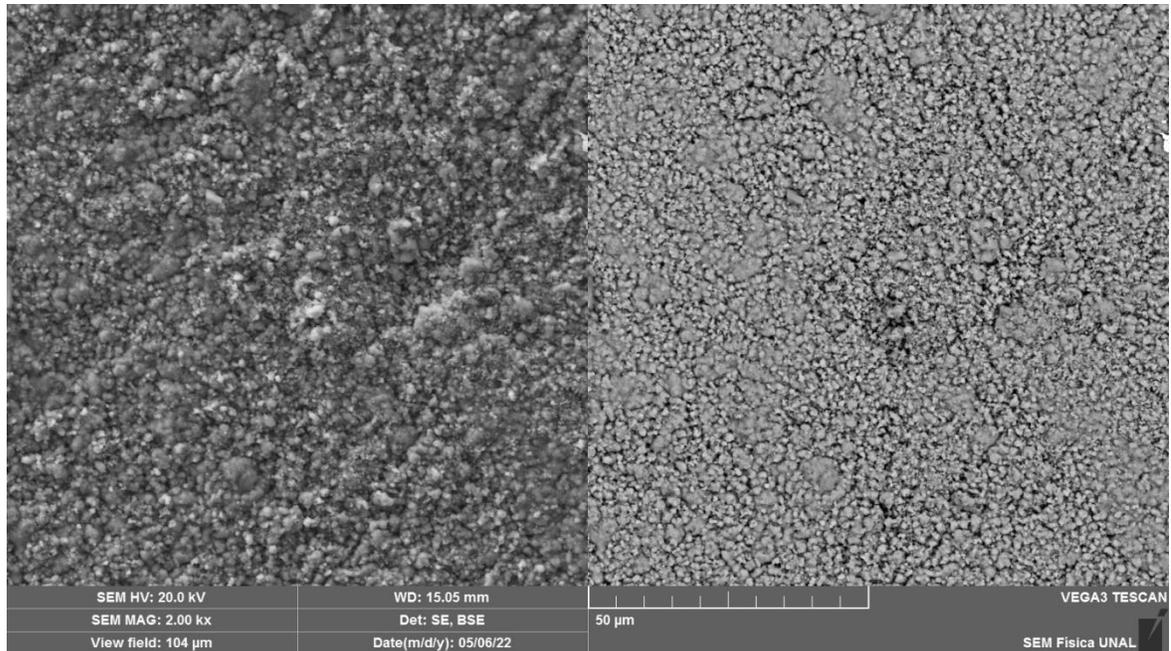


Figura 3.42. Superficie del Ti G2 sintetizado a 900 W.

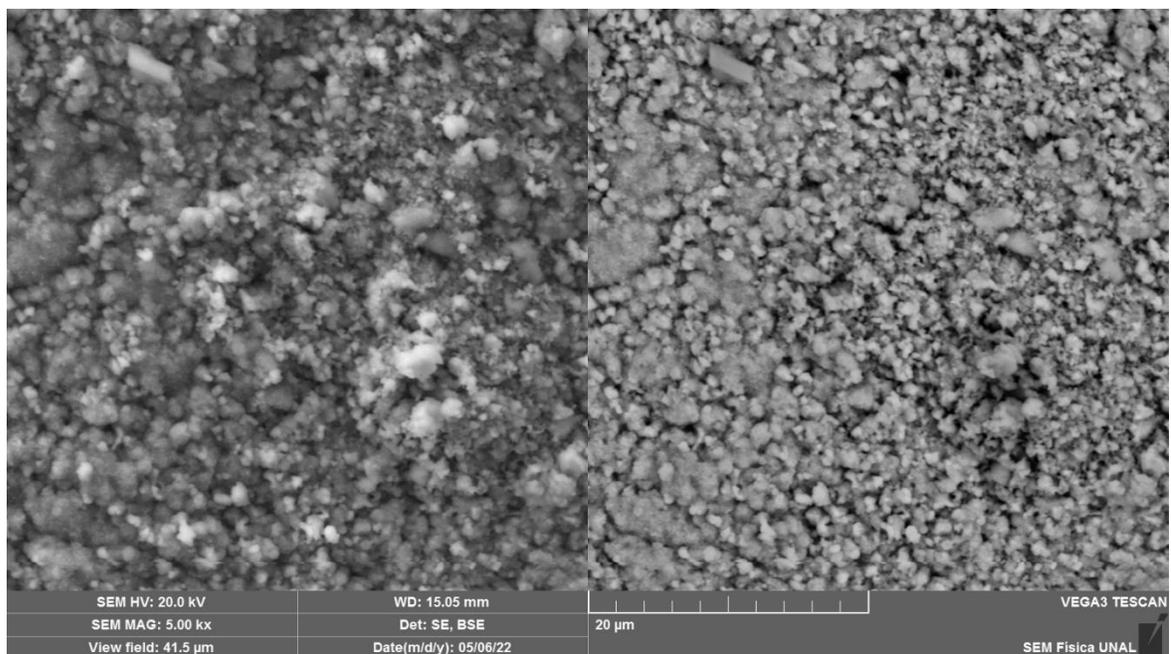


Figura 3.43. Aumento sobre la superficie del Ti G2 sintetizado a 900 W.

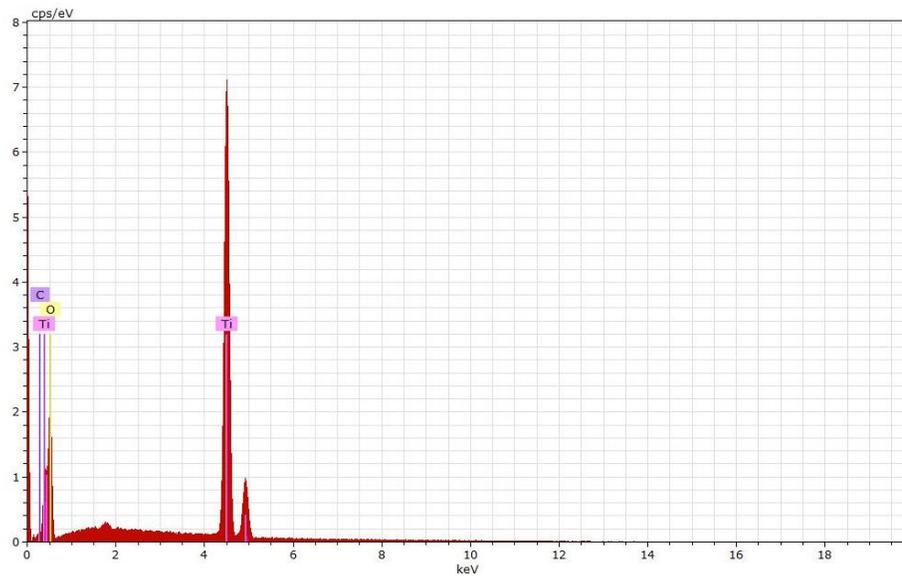


Figura 3.43. Espectro de EDS de la superficie del Ti G2 sintetizado a 900 W.

La superficie del Ti G2 sintetizado a 1000 W es mostrada en la figura 3.44, un aumento de la misma es visto en la figura 3.45 y el espectro de EDS en la figura 3.46. Igual que para los casos anteriores la formación de una estructura tipo granular o tipo coliflor predomina en los óxidos formados, se evidencia la aparición de picos característicos y correspondientes a Ti y O. La diferencia de tonalidad en las imágenes de electrones secundarios es debida a acumulación de carga sobre la muestra.

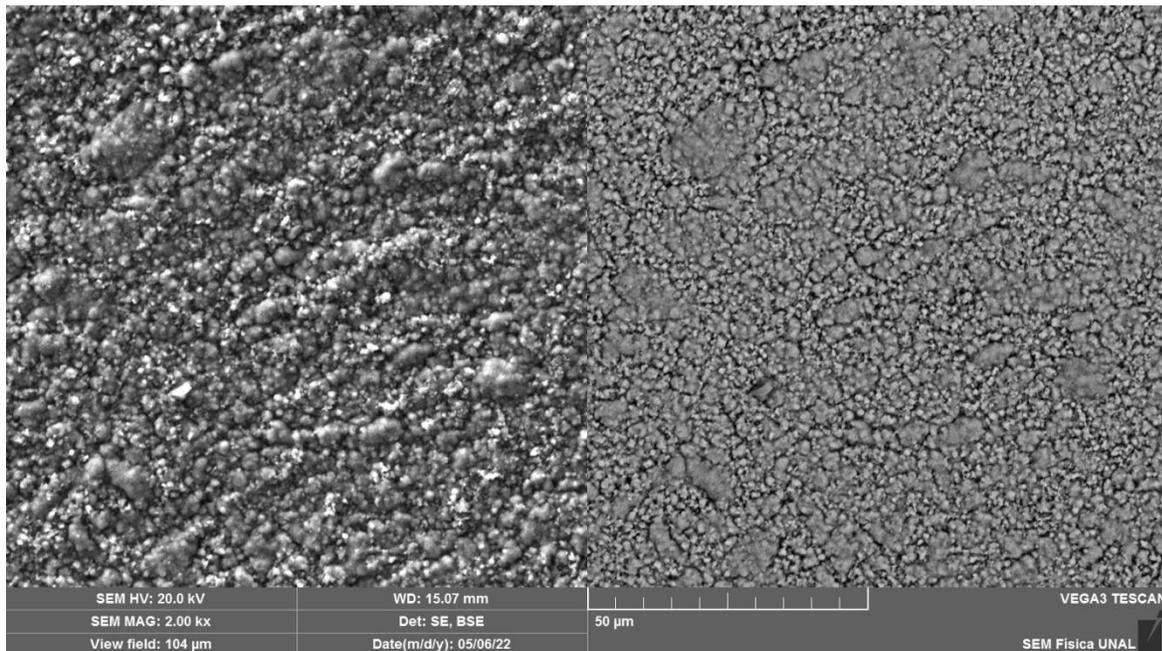


Figura 3.44. Superficie del Ti G2 sintetizado a 1000 W.

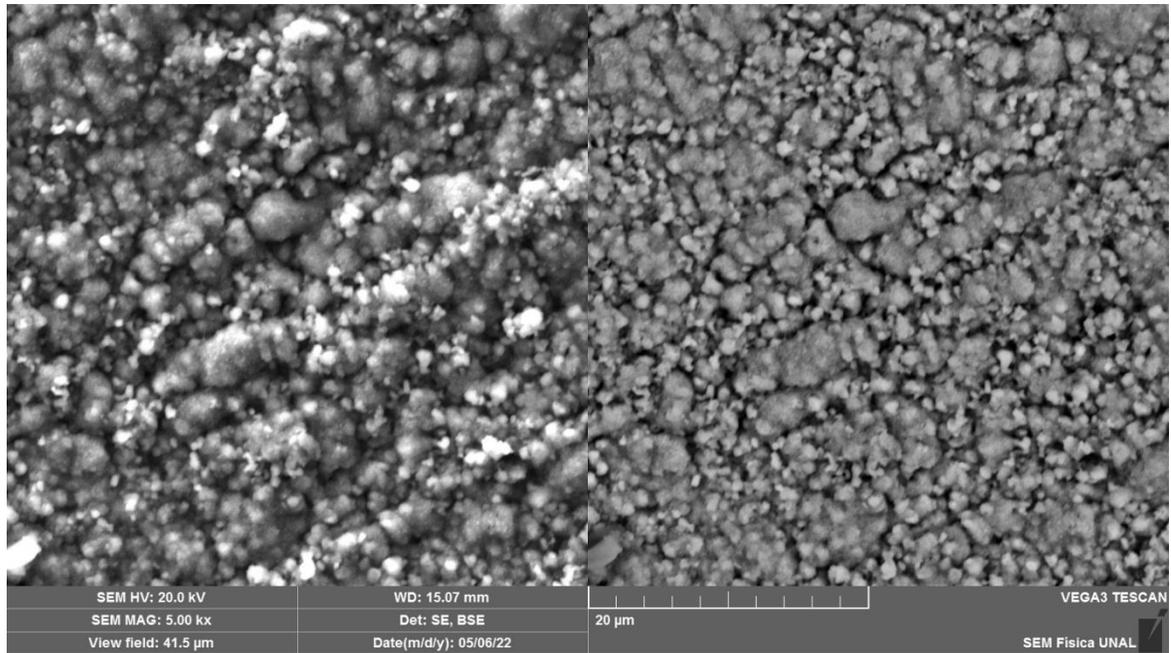


Figura 3.45. Aumento sobre la superficie del Ti G2 sintetizado a 1000 W.

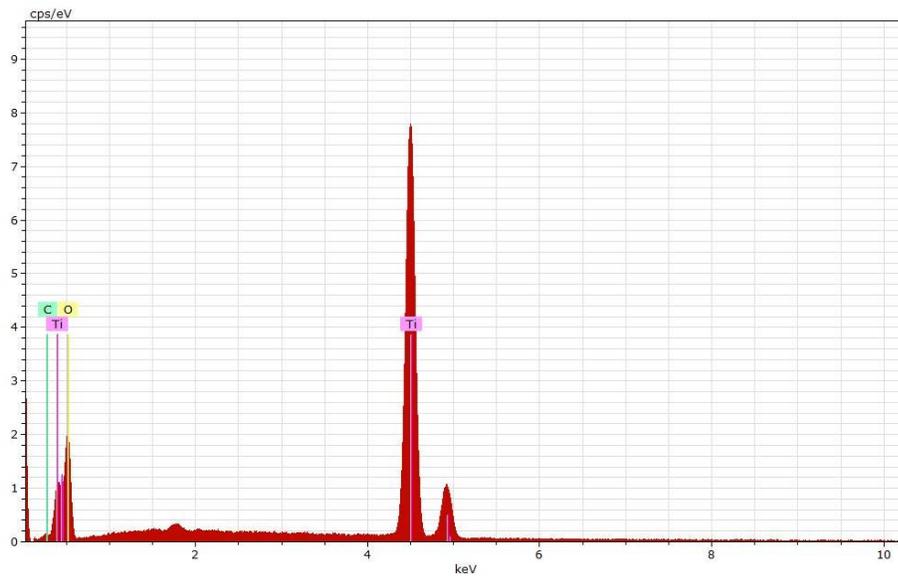


Figura 3.46. Espectro de EDS de la superficie del Ti G2 sintetizado a 1000 W.

Los recubrimientos sintetizados sobre Ti G2 a las diferentes potencias muestran mejoras significativas con respecto al material desnudo, no se evidencia una degradación

considerable de la superficie de estos recubrimientos, y compuestos de Ti-O se están formando, a su vez, la densidad de las capas formadas es alta y los niveles de porosidad bajos.

La superficie del Ti-6Al-4V desnudo sometido a oxidación puede ser vista en la figura 3.47, un alto nivel de degradación de la superficie es evidenciado. Se puede observar la formación de capas sucesivas, sin embargo, el proceso corrosivo no se detiene, ya que las capas son muy poco adherentes. Picos característicos de Ti, O y Al pueden ser vistos en la figura 3.48.

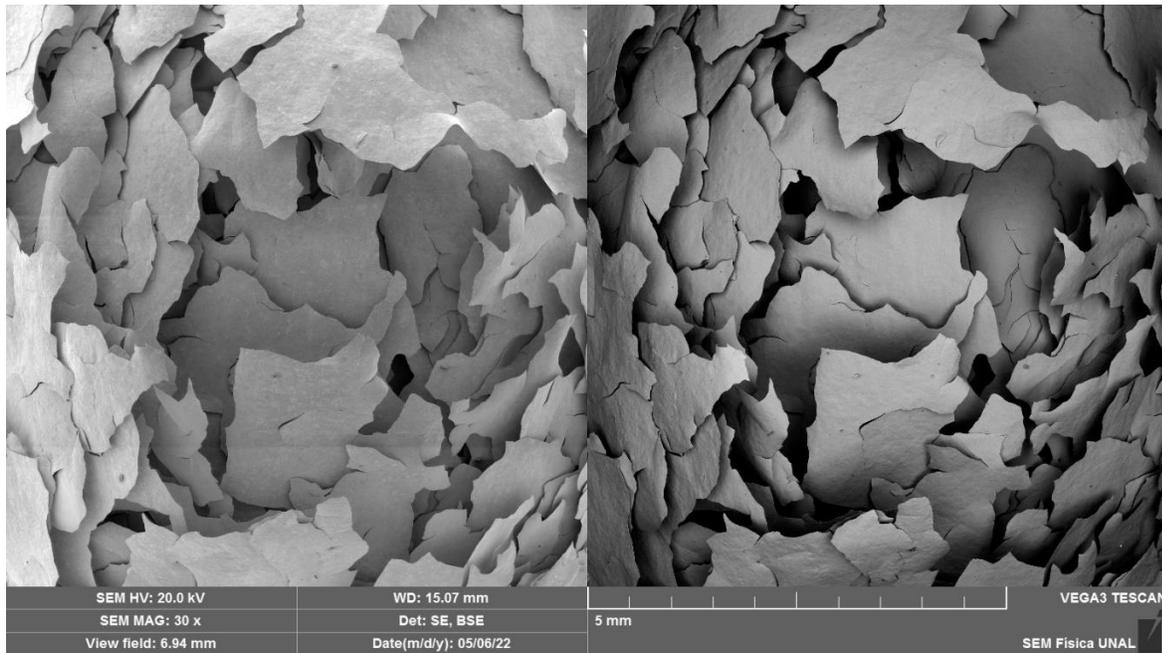


Figura 3.47. Superficie del Ti-6Al-4V desnudo.

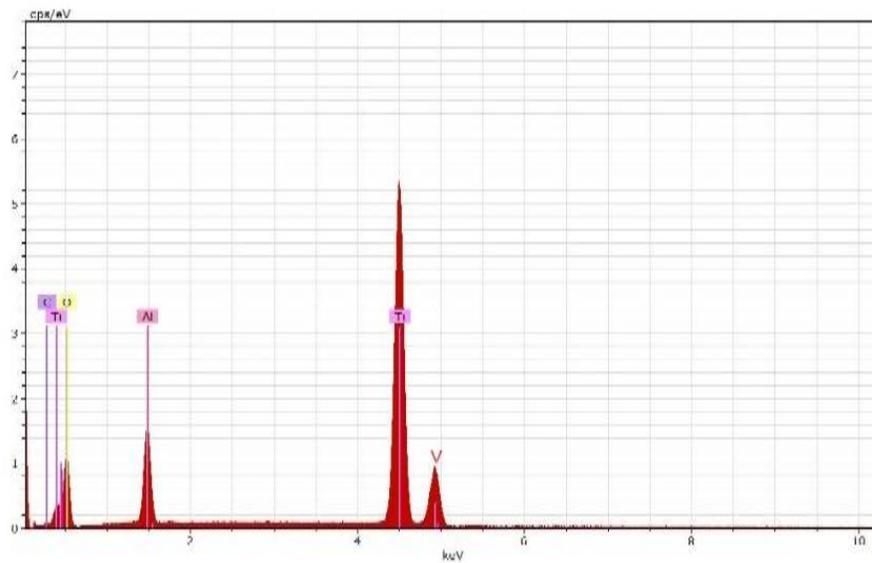


Figura 3.48. Espectro de EDS del Ti-6Al-4V desnudo.

Desde la figura 3.49 a la figura 3.54 se muestran las diferentes superficies del Ti-6Al-4V sometidos oxidación cíclica para las potencias de 600, 900 y 1000 W. La formación de estructuras muy finas que componen los óxidos es característico de estos materiales, a nivel de composición (semicuantitativa) se puede encontrar elementos como el Ti, O y Al presentes en la muestra.

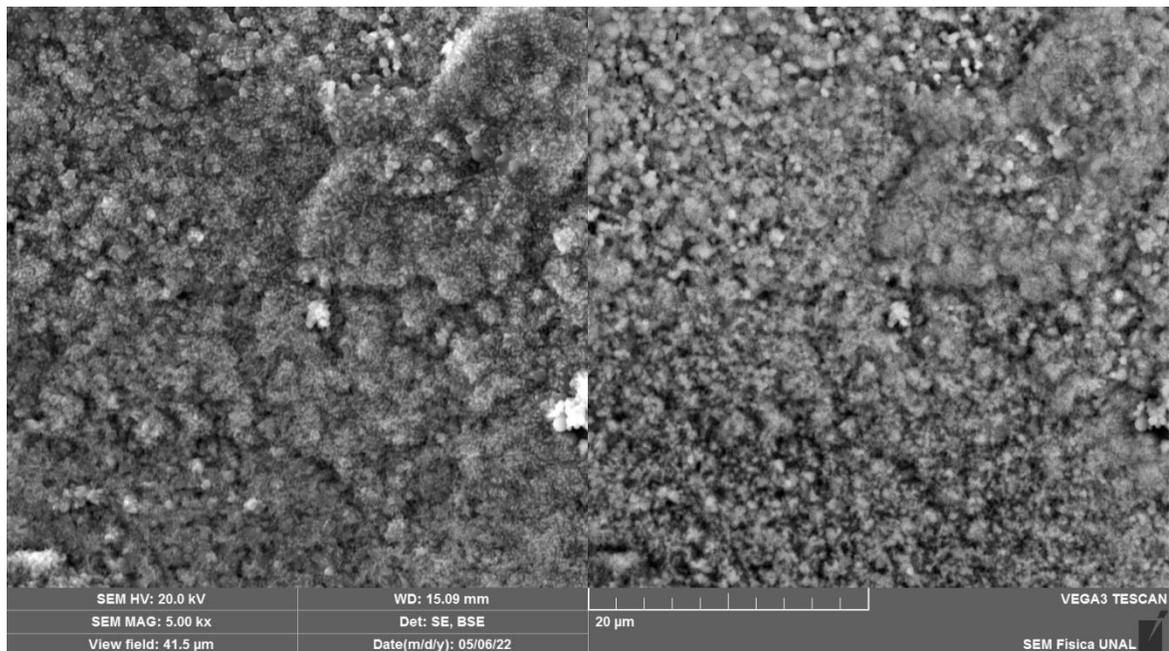


Figura 3.49. Superficie del Ti-6Al-4V sintetizada a 600 W.

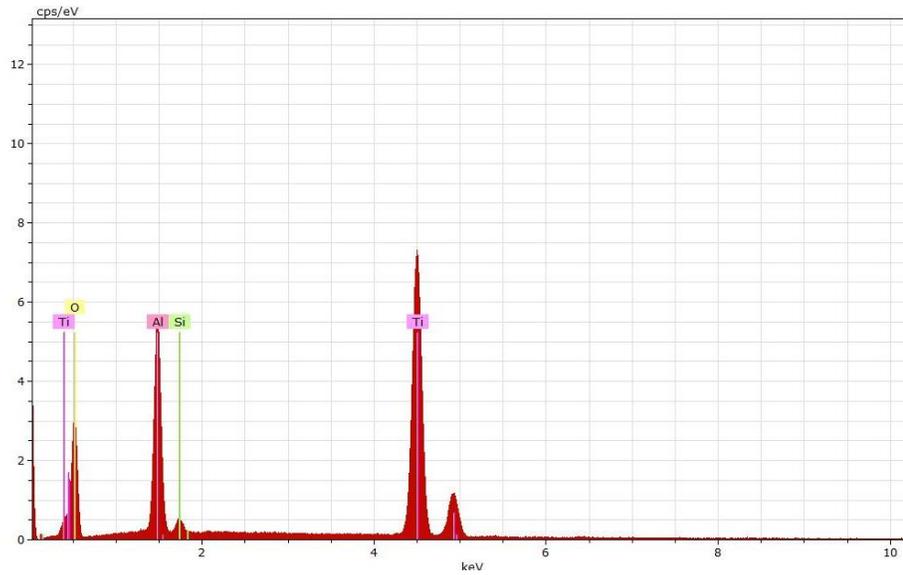


Figura 3.50. Espectro de EDS para el Ti-6Al-4V sintetizado a 600 W.

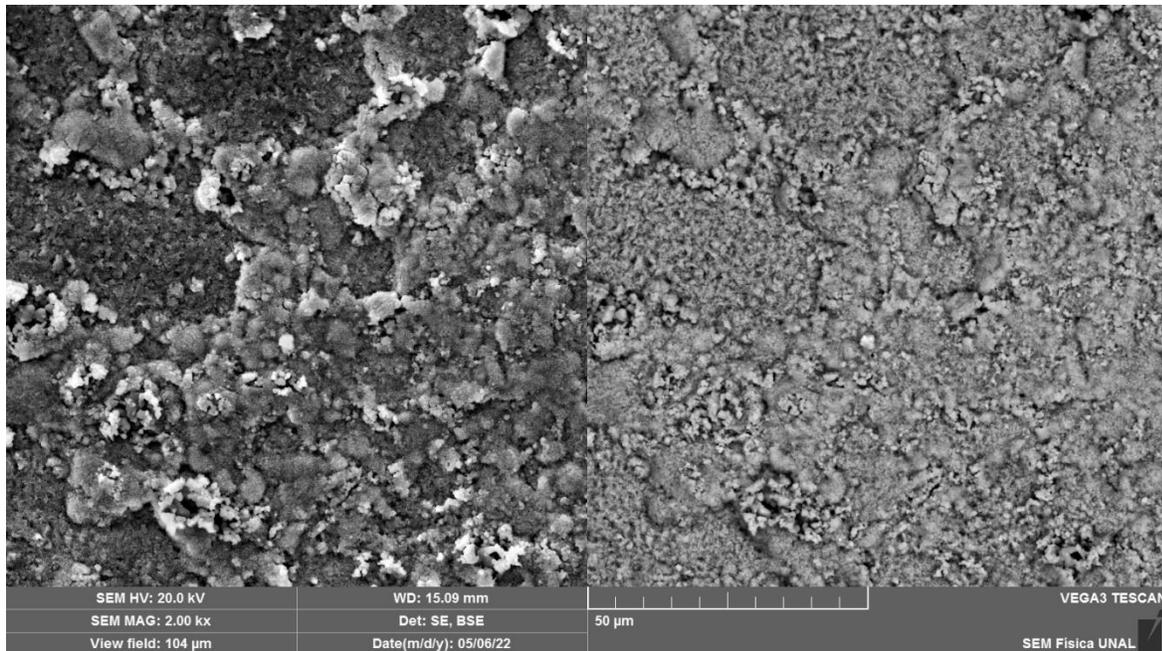


Figura 3.51. Superficie del Ti-6Al-4V sintetizado a 900 W.

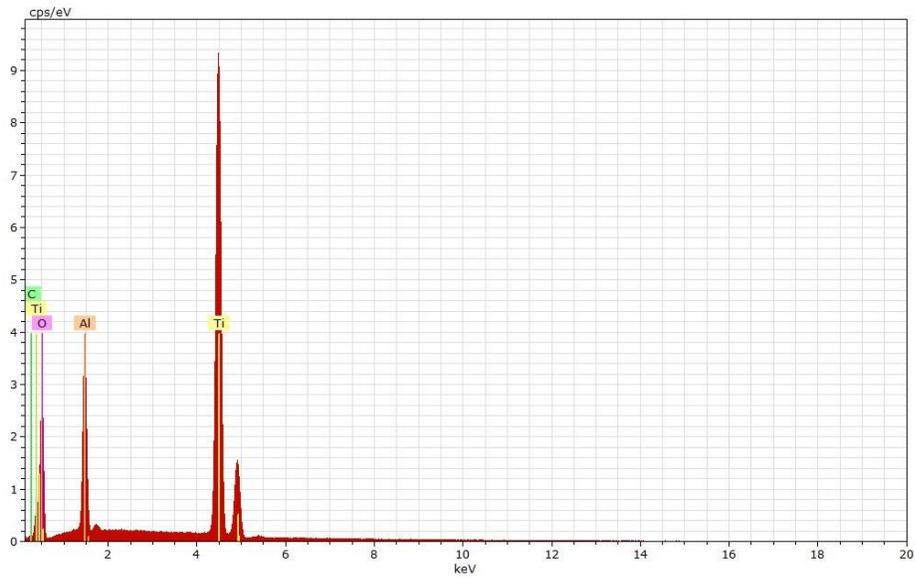


Figura 3.52. Espectro de EDS para el Ti-6Al-4V sintetizado a 900 W.

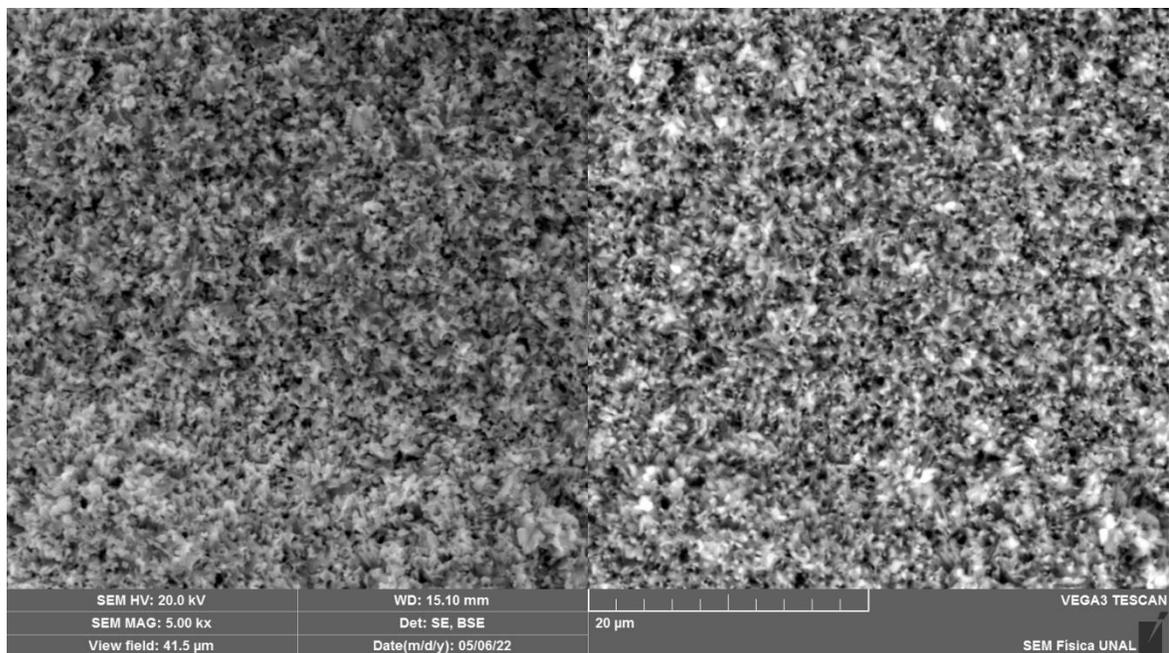


Figura 3.53. Superficie del Ti-6Al-4V sintetizado a 1000 W.

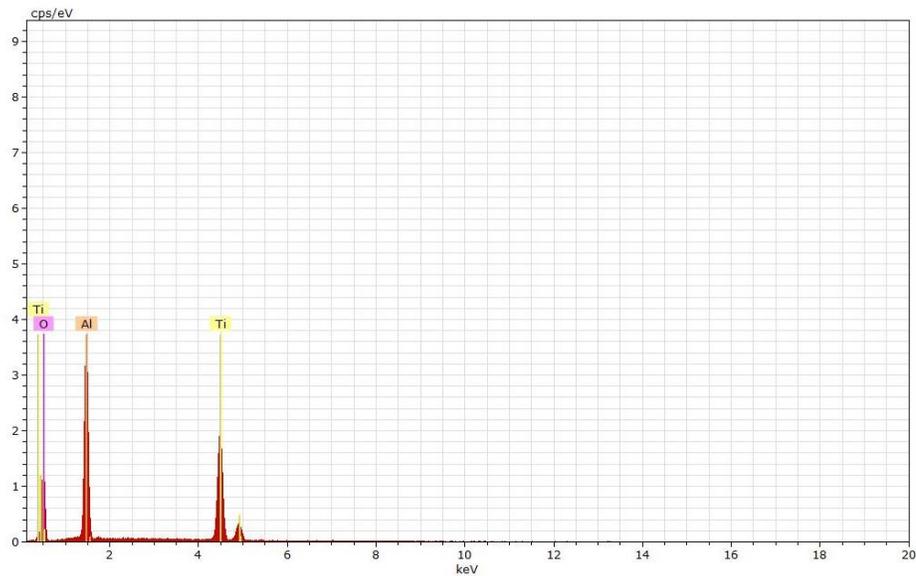


Figura 3.54. Espectro de EDS para el Ti-6Al-4V sintetizado a 1000 W.

El Ti G2 sin recubrimiento y posterior al proceso de oxidación cíclica (figura 3.55a) forma TiO₂ en su superficie, compuesto que posee una estructura cristalina tetragonal con grupo espacial número 136 (P42/mnm), lo anterior en concordancia con el patrón de referencia ICSD 01-073-1765, la formación de este compuesto en la superficie del material desnudo se encuentra en la forma estable de rutilo con parámetros de red $a=b=4.5890 \text{ \AA}$, $c=2.9540 \text{ \AA}$, con $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, para un volumen de celda de $62.21 \times 10^6 \text{ pm}^3$. El compuesto de rutilo es encontrado en los materiales recubiertos (Ti G2 procesado a los diferentes niveles de potencia, 600, 900 y 1000 W), los patrones de difracción son mostrados en las figuras 3.55b, 3.55c y 3.55d para 600, 900 y 1000 W respectivamente. No se observa la presencia de compuestos de B, lo cual se atribuye a que el óxido de titanio (TiO₂) proviene tanto de la superficie recubierta como de las paredes del material sin recubrimiento.

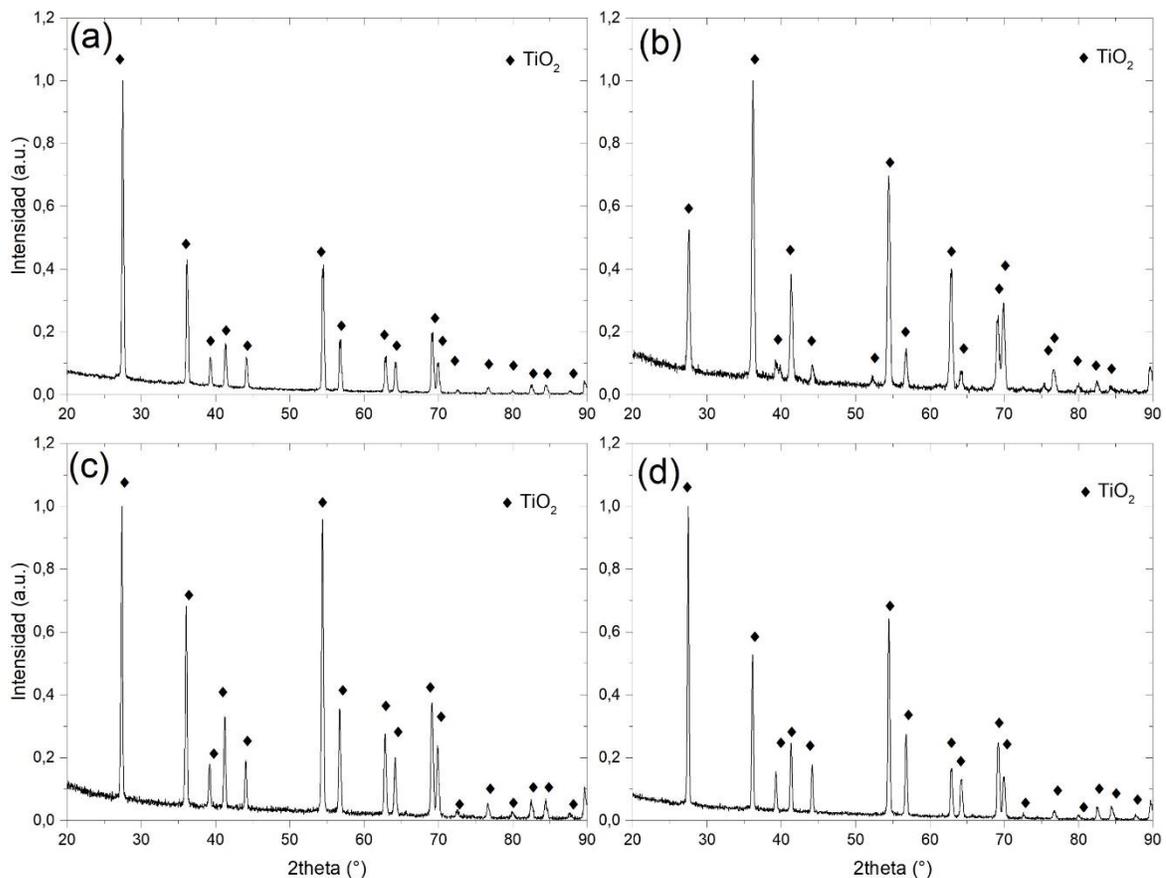


Figura 3.55. Difractogramas del Ti G2 sin y con recubrimiento. (a) Ti G2 sin recubrimiento, (b) Ti G2 recubierto a 600 W, (c) Ti G2 recubierto a 900 W, (d) Ti G2 recubierto a 1000 W.

Para el Ti-6Al-4V sin recubrimiento (figura 3.56a) se evidencia la formación de TiO₂ en proporción semicuantitativa del 60% en su estructura rutilica y VO₂ en proporción 40% con estructura cristalina monoclinica, perteneciente al grupo espacial número 14 (P21/c) según el patrón de referencia ICSD 01-076-0456. Para el Ti-6Al-4V recubierto a una potencia de 600 W se evidencia la formación de fases de TiO₂ y VO₂ en proporciones semicuantitativas de 91 y 9% respectivamente (figura 3.56b) y 54 y 46% de TiO₂ y VO₂ respectivamente para el material recubierto a 900 W. En el caso del Ti-6Al-4V recubierto a 1000 W (figura 3.56d), se evidencia la formación de las mismas fases, pero en proporciones semicuantitativas del 50% cada una.

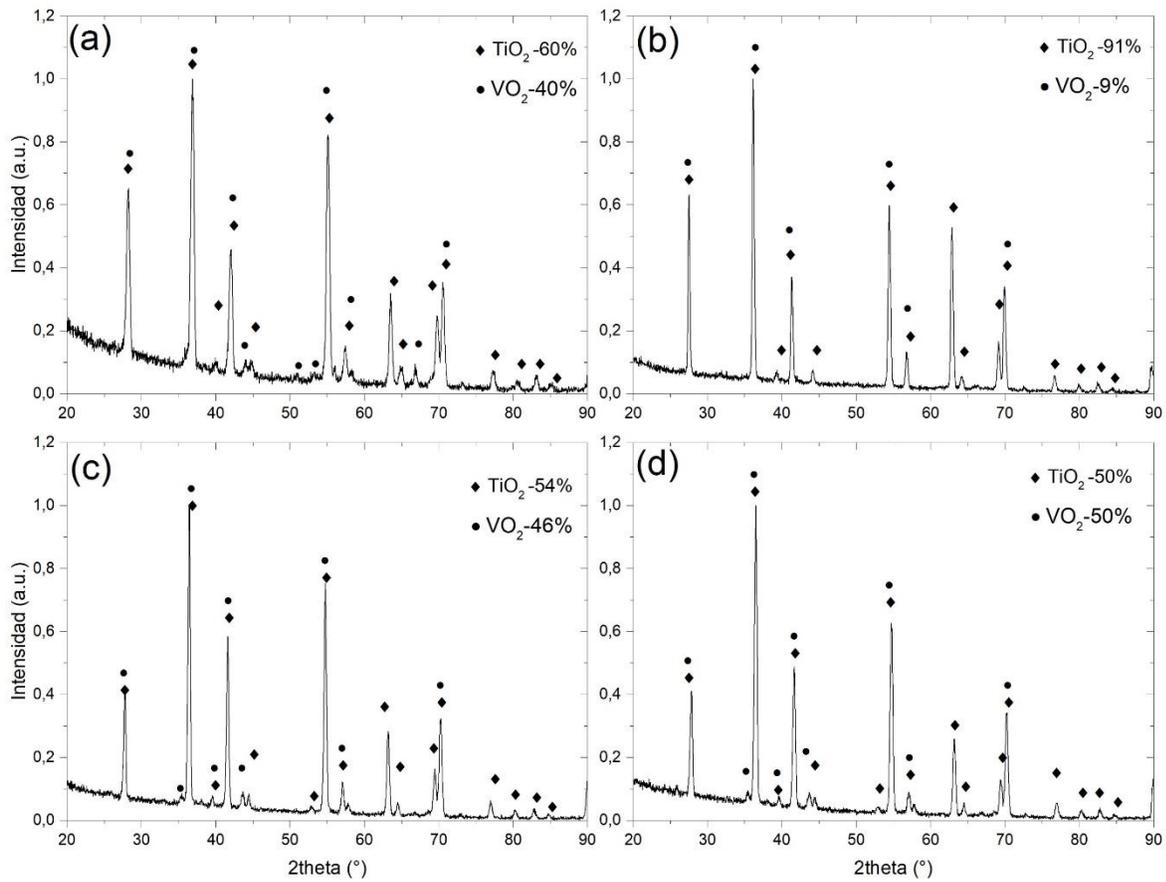


Figura 3.56. Difractogramas del Ti-6Al-4V sin y con recubrimiento. (a) Ti-6Al-4V sin recubrimiento, (b) Ti-6Al-4V recubierto a 600 W, (c) Ti-6Al-4V recubierto a 900 W, (d) Ti-6Al-4V recubierto a 1000 W.

4. Conclusiones y recomendaciones

4.1 Conclusiones

Los materiales recubiertos exhiben la formación de fases de Ti, TiB y TiB₂. El TiB presenta morfología de tipo aguja, mientras que el TiB₂, presenta una morfología de tipo poligonal.

Finalizados los ensayos de corrosión electroquímica el Ti G2 recubierto a las diferentes potencias exhibe una mejora de la resistencia a la polarización, donde para 1000 W se encuentra el valor más alto a las 168 h de evaluación, seguido del procesado a 600 y finalmente del sintetizado a 900 W. En el caso del Ti-6Al-4V este material no presenta mejora considerable en los resultados de EIS, por lo que al finalizar el ensayo el material de mayor resistencia a la polarización es el que se encuentra sin recubrimiento, seguido del procesado a 900, 600 y 1000 W.

Para el Ti desnudo se presentan valores de R_p entre 10⁵ y 10⁷ ohms, mientras que para el Ti recubierto a los diferentes niveles de potencia se encuentran valores de R_p entre 10⁵ y 10¹⁰ ohms. Caso similar ocurre con el Ti-6Al-4V donde para el material desnudo se presentan valores de R_p entre 10⁶ y 10⁷ ohms y para el material recubierto valores entre 10⁶ y 10⁸ ohms.

El Ti G2 recubierto a una potencia de 1000 W presenta el potencial anódico más positivo del grupo de recubrimientos, seguido del procesado a 900 y 600 W respectivamente. En el caso del Ti-6Al-4V el comportamiento de mayor anodicidad está dado para los materiales sinterizados a una potencia de 900, 600 y 1000 W respectivamente.

Para el Ti desnudo se tiene un valor de I_{corr} de 3.54x10⁻⁷ A/cm², y para el recubierto a 900 W un valor de 6.96x10⁻⁸ A/cm², en el caso del Ti-6Al-4V desnudo se obtiene un valor de

2.81×10^{-8} A/cm², mientras que para el material revestido a 900 W se obtiene un valor de I_{corr} de 10.20×10^{-8} A/cm².

En los ensayos de oxidación cíclica el Ti G2 presenta comportamientos parabólicos, exhibiendo protección de los recubrimientos con referencia al material sin recubrir, mostrando la aparición del compuesto rutilo (TiO₂), en el caso del Ti-6Al-4V el comportamiento a la corrosión a alta temperatura es de tipo mixto, con descensos en la ganancia de masa y posteriores aumentos al aumentar los ciclos de sometimiento, presentando acumulación sucesiva de las capas sobre la superficie del material, esto se presenta para el material sin recubrimiento, caso contrario ocurre en los materiales recubiertos donde no hay desprendimiento de material sino acumulación de una pequeña capa de productos de corrosión. Los compuestos formados a nivel superficial en este grupo de materiales son TiO₂ de estructura tetragonal y VO₂ de estructura monoclinica.

Este trabajo pretende proporcionar una base para la aplicación de la técnica de láser cladding que incorporan recubrimientos metal-cerámica en la reparación y recuperación de piezas de aeronaves que utilizan aleaciones de Ti y que a su vez son sometidas a cambios drásticos de temperatura. A vez se proyecta su incorporación en elementos como tubos de intercambiadores de calor, cascos de submarinos, evaporadores para la producción de sal y sistemas de propulsión por chorro de agua

4.2 Recomendaciones

En un futuro se pretende ahondar en técnicas de caracterización más avanzadas como el XPS y la espectroscopia de electrones Auger, para determinar con fiabilidad la composición de los productos de corrosión y caracterizar las estructuras amorfas que se pueden encontrar en este tipo de materiales.

Es necesario llevar a un nivel mayor de tiempo de exposición en la corrosión electroquímica los especímenes ensayados, de igual manera un mayor nivel de ciclaje en las pruebas de corrosión a alta temperatura, así como la exposición en diferentes medios y atmosferas corrosivas, todo con el fin de un mayor entendimiento del comportamiento de estos materiales en diferentes medios.

Bibliografía

- [1] F. Gil and J. Planell, “Aplicaciones biomédicas del titanio v sus aleaciones,” *Biomecánica*, no. JANUARY 1993, pp. 34–42, 1993.
- [2] Y. Chong, G. Deng, J. Yi, A. Shibata, and N. Tsuji, “On the strain hardening abilities of $\alpha+\beta$ titanium alloys: The roles of strain partitioning and interface length density,” *J. Alloys Compd.*, vol. 811, p. 152040, 2019, doi:10.1016/j.jallcom.2019.152040.
- [3] R. R. Boyer, “Attributes, characteristics, and applications of titanium and its alloys,” *Jom*, vol. 62, no. 5. pp. 21–24, 2010.
- [4] D. Prando *et al.*, “Corrosion of titanium: Part 1: Aggressive environments and main forms of degradation,” *J. Appl. Biomater. Funct. Mater.*, vol. 15, no. 4, pp. e291–e302, 2017, doi:10.5301/jabfm.5000387.
- [5] K. K. Xu, A. D. Lan, J. W. Qiao, H. J. Yang, P. D. Han, and P. K. Liaw, “Corrosion behaviors and mechanisms of in-situ Ti-based MGMCs in chloride-containing and chloride-free solutions,” *Intermetallics*, vol. 105, no. June 2018, pp. 179–186, 2019, doi:10.1016/j.intermet.2018.10.010.
- [6] A. Neville and B. A. B. McDougall, “Erosion—and cavitation—corrosion of titanium and its alloys,” *Wear*, vol. 250, no. 1–12, pp. 726–735, 2001, doi:10.1016/S0043-1648(01)00709-8.
- [7] N. D. Tomashov, R. M. Altovsky, and G. P. Chernova, “Passivity and Corrosion Resistance of Titanium and Its Alloys,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 108, no. 2, p. 113, 1961, doi:10.1149/1.2428023.
- [8] J. Fojt, Z. Kacenska, E. Jablonska, V. Hybasek, and E. Pruchova, “Influence of the surface etching on the corrosion behaviour of a three-dimensional printed Ti–6Al–4V alloy,” *Mater. Corros.*, no. May, pp. 1–6, 2020, doi:10.1002/maco.202011658.

- [9] B. Pazhanivel, P. Sathiya, and G. Sozhan, "Ultra-fine bimodal ($\alpha + \beta$) microstructure induced mechanical strength and corrosion resistance of Ti-6Al-4V alloy produced via laser powder bed fusion process," *Opt. Laser Technol.*, vol. 125, no. October 2019, p. 106017, 2020, doi:10.1016/j.optlastec.2019.106017.
- [10] G. T. Burstein, C. Liu, and R. M. Souto, "The effect of temperature on the nucleation of corrosion pits on titanium in Ringer's physiological solution," *Biomaterials*, vol. 26, no. 3, pp. 245–256, 2005, doi:10.1016/j.biomaterials.2004.02.023.
- [11] C. L. Chu and S. K. Wu, "Ion nitriding of titanium aluminides with 25-53 at.% Al I: Nitriding parameters and microstructure characterization," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 78, no. 1–3, pp. 211–218, 1996, doi:10.1016/0257-8972(94)02411-1.
- [12] F. M. El-Hossary, N. Z. Negm, S. M. Khalil, and M. Raaif, "Surface modification of titanium by radio frequency plasma nitriding," *Thin Solid Films*, vol. 497, no. 1–2, pp. 196–202, 2006, doi:10.1016/j.tsf.2005.09.193.
- [13] Y. C. Lin, H. M. Chen, and Y. C. Chen, "The effect of different methods to add nitrogen to titanium alloys on the properties of titanium nitride clad layers," *Mater. Des.*, vol. 54, pp. 222–229, 2014, doi:10.1016/j.matdes.2013.08.069.
- [14] N. Tsuji, S. Tanaka, and T. Takasugi, "Evaluation of surface-modified Ti-6Al-4V alloy by combination of plasma-carburizing and deep-rolling," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 488, no. 1–2, pp. 139–145, 2008, doi:10.1016/j.msea.2007.11.079.
- [15] Y. HUANG, Y. WANG, C. NING, K. NAN, and Y. HAN, "Preparation and properties of a cerium-containing hydroxyapatite coating on commercially pure titanium by micro-arc oxidation," *Rare Met.*, vol. 27, no. 3, pp. 257–260, 2008, doi:10.1016/S1001-0521(08)60125-4.
- [16] H. J. Song, S. H. Park, S. H. Jeong, and Y. J. Park, "Surface characteristics and bioactivity of oxide films formed by anodic spark oxidation on titanium in different electrolytes," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 209, no. 2, pp. 864–

- 870, 2009, doi:10.1016/j.jmatprotec.2008.02.055.
- [17] M. Y. P. Costa, M. L. R. Venditti, M. O. H. Cioffi, H. J. C. Voorwald, V. A. Guimarães, and R. Ruas, "Fatigue behavior of PVD coated Ti-6Al-4V alloy," *Int. J. Fatigue*, vol. 33, no. 6, pp. 759–765, 2011, doi:10.1016/j.ijfatigue.2010.11.007.
- [18] Y. Zhu, W. Wang, X. Jia, T. Akasaka, S. Liao, and F. Watari, "Deposition of TiC film on titanium for abrasion resistant implant material by ion-enhanced triode plasma CVD," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 262, pp. 156–158, 2012, doi:10.1016/j.apsusc.2012.03.152.
- [19] A. Khorram, A. Davoodi Jamaloei, A. Jafari, and M. Moradi, "Nd:YAG laser surface hardening of AISI 431 stainless steel; mechanical and metallurgical investigation," *Opt. Laser Technol.*, vol. 119, no. April, p. 105617, 2019, doi:10.1016/j.optlastec.2019.105617.
- [20] R. Ahmadi-Pidani, R. Shoja-Razavi, R. Mozafarinia, and H. Jamali, "Improving the hot corrosion resistance of plasma sprayed ceria-yttria stabilized zirconia thermal barrier coatings by laser surface treatment," *Mater. Des.*, vol. 57, pp. 336–341, 2014, doi:10.1016/j.matdes.2013.12.075.
- [21] M. xi Li, Y. zhu He, and G. xiong Sun, "Laser cladding Co-based alloy/SiCp composite coatings on IF steel," *Mater. Des.*, vol. 25, no. 4, pp. 355–358, 2004, doi:10.1016/j.matdes.2003.08.006.
- [22] P. W. Leech, "Laser surface melting of a complex high alloy steel," *Mater. Des.*, vol. 54, pp. 539–543, 2014, doi:10.1016/j.matdes.2013.08.060.
- [23] K. Zhang *et al.*, "Effects of boron addition on microstructures and mechanical properties of Ti-6Al-4V manufactured by direct laser deposition," *Mater. Des.*, vol. 184, p. 108191, 2019, doi:10.1016/j.matdes.2019.108191.
- [24] Y. S. Tian, C. Z. Chen, S. T. Li, and Q. H. Huo, "Research progress on laser surface modification of titanium alloys," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 242, no. 1–2, pp. 177–184, 2005, doi:10.1016/j.apsusc.2004.08.011.
- [25] J. J. Candel, V. Amigó, J. A. Ramos, and D. Busquets, "Sliding wear resistance of TiCp reinforced titanium composite coating produced by laser

- cladding,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 204, no. 20, pp. 3161–3166, 2010, doi:10.1016/j.surfcoat.2010.02.070.
- [26] M. Zheng, D. Fan, X. K. Li, W. F. Li, Q. Bin Liu, and J. Bin Zhang, “Microstructure and osteoblast response of gradient bioceramic coating on titanium alloy fabricated by laser cladding,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, no. 2, pp. 426–428, 2008, doi:10.1016/j.apsusc.2008.06.078.
- [27] L. Liu, T. Minasyan, R. Ivanov, S. Aydinyan, and I. Hussainova, “Selective laser melting of TiB₂-Ti composite with high content of ceramic phase,” *Ceram. Int.*, vol. 46, no. 13, pp. 21128–21135, 2020, doi:10.1016/j.ceramint.2020.05.189.
- [28] I. Shishkovsky, N. Kakovkina, and V. Sherbakov, “Graded layered titanium composite structures with TiB₂ inclusions fabricated by selective laser melting,” *Compos. Struct.*, vol. 169, pp. 90–96, 2017, doi:10.1016/j.compstruct.2016.11.013.
- [29] A. International, *Metallography and Microstructures*. 2018.
- [30] ASTM, “Standard Specification for Titanium and Titanium Alloy Strip, Sheet, and Plate,” *Annu. B. ASTM Stand.*, vol. B265-03, pp. 1–9, 2004.
- [31] S. Accep-, V. Examination, T. Alloys, and T. C. Method, “Standard Specification for Titanium and Titanium Alloy Castings 1,” vol. 93, no. Reapproved, pp. 1–5, 2004.
- [32] ASTM, “Standard Specification for Titanium and Titanium Alloy Forgings,” vol. 93, no. Reapproved, pp. 1–5, 2004.
- [33] Vander Voort and W. Baldwin, “Metallography and Microstructures Handbook,” *ASM Int.*, vol. 9, p. 2733, 2004, doi:10.1361/asmhba0003771.
- [34] P. Chui, R. Jing, F. Zhang, J. Li, and T. Feng, “Mechanical properties and corrosion behavior of β -type Ti-Zr-Nb-Mo alloys for biomedical application,” *J. Alloys Compd.*, vol. 842, p. 155693, 2020, doi:10.1016/j.jallcom.2020.155693.
- [35] C. Chang *et al.*, “Microstructure and mechanical deformation behavior of selective laser melted Ti6Al4V ELI alloy porous structures,” *Mater. Lett.*, vol.

- 277, p. 128366, 2020, doi:10.1016/j.matlet.2020.128366.
- [36] D. Il Seo and J. B. Lee, "Effects of competitive anion adsorption (Br⁻ or Cl⁻) and semiconducting properties of the passive films on the corrosion behavior of the additively manufactured Ti-6Al-4V alloys," *Corros. Sci.*, vol. 173, no. June, p. 108789, 2020, doi:10.1016/j.corsci.2020.108789.
- [37] D. Rodriguez Ruis, "1 El Titanio Y Sus Aleaciones," *Tesis Dr.*, 2000.
- [38] E. Hancock, W. Smith, R. Wilson, and A. Bors, "An Automated Visual Inspection System for the Classification of the Phases of Ti-6Al-4V Titanium Alloy," *Lect. Notes Comput. Sci. (including Subser. Lect. Notes Artif. Intell. Lect. Notes Bioinformatics)*, vol. 8048 LNCS, no. PART 2, 2013, doi:10.1007/978-3-642-40246-3.
- [39] M. Textor, C. Sittig, V. Frauchiger, S. Tosatti, and D. M. Brunette, "Properties and Biological Significance of Natural Oxide Films on Titanium and Its Alloys," pp. 171–230, 2001, doi:10.1007/978-3-642-56486-4_7.
- [40] F. Weng, C. Chen, and H. Yu, "Research status of laser cladding on titanium and its alloys: A review," *Mater. Des.*, vol. 58, pp. 412–425, 2014, doi:10.1016/j.matdes.2014.01.077.
- [41] A. R. Rafieerad, M. R. Ashra, R. Mahmoodian, and A. R. Bushroa, "Surface characterization and corrosion behavior of calcium phosphate-base composite layer on titanium and its alloys via plasma electrolytic oxidation: A review paper," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 57, pp. 397–413, 2015, doi:10.1016/j.msec.2015.07.058.
- [42] Q. Li *et al.*, "Mechanical and corrosion properties of Ti-Ni-Cu-Zr metallic glass matrix composites," *J. Alloys Compd.*, vol. 727, pp. 1344–1350, 2017, doi:10.1016/j.jallcom.2017.08.120.
- [43] J. Dias Corpa Tardelli, C. Bolfarini, and A. Cândido dos Reis, "Comparative analysis of corrosion resistance between beta titanium and Ti-6Al-4V alloys: A systematic review," *J. Trace Elem. Med. Biol.*, vol. 62, no. June, p. 126618, 2020, doi:10.1016/j.jtemb.2020.126618.
- [44] W. Q. Chen, S. M. Zhang, and J. Qiu, "Surface analysis and corrosion

- behavior of pure titanium under fluoride exposure,” *J. Prosthet. Dent.*, vol. 124, no. 2, pp. 239.e1-239.e8, 2020, doi:10.1016/j.prosdent.2020.02.022.
- [45] M. Kaur and K. Singh, “Review on titanium and titanium based alloys as biomaterials for orthopaedic applications,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 102, no. April, pp. 844–862, 2019, doi:10.1016/j.msec.2019.04.064.
- [46] A. Hemmasian Etefagh, C. Zeng, S. Guo, and J. Raush, “Corrosion behavior of additively manufactured Ti-6Al-4V parts and the effect of post annealing,” *Addit. Manuf.*, vol. 28, no. March, pp. 252–258, 2019, doi:10.1016/j.addma.2019.05.011.
- [47] A. Sharma, M. C. Oh, J. T. Kim, A. K. Srivastava, and B. Ahn, “Investigation of electrochemical corrosion behavior of additive manufactured Ti-6Al-4V alloy for medical implants in different electrolytes,” *J. Alloys Compd.*, vol. 830, p. 154620, 2020, doi:10.1016/j.jallcom.2020.154620.
- [48] M. Kazemi, S. Ahangarani, M. Esmailian, and A. Shanaghi, “Investigation on the corrosion behavior and biocompatibility of Ti-6Al-4V implant coated with HA/TiN dual layer for medical applications,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 397, no. June, p. 126044, 2020, doi:10.1016/j.surfcoat.2020.126044.
- [49] J. Dai, H. Zhang, C. Sun, S. Li, C. Chen, and Y. Yang, “The effect of Nb and Si on the hot corrosion behaviors of TiAl coatings on a Ti-6Al-4V alloy,” *Corros. Sci.*, vol. 168, no. February, p. 108578, 2020, doi:10.1016/j.corsci.2020.108578.
- [50] J. Dai, J. Zhu, C. Chen, and F. Weng, “High temperature oxidation behavior and research status of modifications on improving high temperature oxidation resistance of titanium alloys and titanium aluminides: A review,” *J. Alloys Compd.*, vol. 685, pp. 784–798, 2016, doi:10.1016/j.jallcom.2016.06.212.
- [51] C. Guo, J. Zhou, J. Chen, J. Zhao, Y. Yu, and H. Zhou, “Improvement of the oxidation and wear resistance of pure Ti by laser cladding at elevated temperature,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 205, no. 7, pp. 2142–2151, 2010, doi:10.1016/j.surfcoat.2010.08.125.
- [52] M. Zhang, L. Xin, X. Ding, S. Zhu, and F. Wang, “Effects Ti/TiAlN composite

- multilayer coatings on corrosion resistance of titanium alloy in solid NaCl-H₂O at 600 °C,” *J. Alloys Compd.*, vol. 734, pp. 307–317, 2018, doi:10.1016/j.jallcom.2017.11.035.
- [53] A. Ebach-Stahl, C. Eilers, N. Laska, and R. Braun, “Cyclic oxidation behaviour of the titanium alloys Ti-6242 and Ti-17 with Ti-Al-Cr-Y coatings at 600 and 700°C in air,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 223, pp. 24–31, 2013, doi:10.1016/j.surfcoat.2013.02.021.
- [54] O. S. Adesina, B. A. Obadele, G. A. Farotade, D. A. Isadare, A. A. Adediran, and P. P. Ikubanni, “Influence of phase composition and microstructure on corrosion behavior of laser based Ti–Co–Ni ternary coatings on Ti–6Al–4V alloy,” *J. Alloys Compd.*, vol. 827, p. 154245, 2020, doi:10.1016/j.jallcom.2020.154245.
- [55] Y. C. Lin, Y. C. Lin, and Y. C. Chen, “Evolution of the microstructure and tribological performance of Ti-6Al-4V cladding with TiN powder,” *Mater. Des.*, vol. 36, pp. 584–589, 2012, doi:10.1016/j.matdes.2011.12.007.
- [56] C. R. F. Azevedo, “Failure analysis of a commercially pure titanium plate for osteosynthesis,” *Eng. Fail. Anal.*, vol. 10, no. 2, pp. 153–164, 2003, doi:10.1016/S1350-6307(02)00067-5.
- [57] M. B. Suárez-Fernández, A. B. Soldado, A. Sanz-Medel, J. A. Vega, A. Novelli, and M. T. Fernández-Sánchez, “Aluminum-induced degeneration of astrocytes occurs via apoptosis and results in neuronal death,” *Brain Res.*, vol. 835, no. 2, pp. 125–136, 1999, doi:10.1016/S0006-8993(99)01536-X.
- [58] R. M. Mahamood, E. T. Akinlabi, M. Shukla, and S. Pityana, “Scanning velocity influence on microstructure, microhardness and wear resistance performance of laser deposited Ti6Al4V/TiC composite,” *Mater. Des.*, vol. 50, pp. 656–666, 2013, doi:10.1016/j.matdes.2013.03.049.
- [59] E. Toyserkani, A. Khajepour, and S. Corbin, *Laser Cladding*, vol. 53, no. 9, 2019.
- [60] L. Song and J. Mazumder, “Feedback control of melt pool temperature during laser cladding process,” *IEEE Trans. Control Syst. Technol.*, vol. 19, no. 6,

- pp. 1349–1356, 2011, doi:10.1109/TCST.2010.2093901.
- [61] J. De Damborenea, “Surface modification of metals by high power lasers,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 100–101, no. 1–3, pp. 377–382, 1998, doi:10.1016/S0257-8972(97)00652-X.
- [62] B. Cárcel, A. Serrano, J. Zambrano, V. Amigó, and A. C. Cárcel, “Laser cladding of TiAl intermetallic alloy on Ti6Al4V. Process optimization and properties,” *Phys. Procedia*, vol. 56, no. C, pp. 284–293, 2014, doi:10.1016/j.phpro.2014.08.173.
- [63] Y. S. Tian, Q. Y. Zhang, and D. Y. Wang, “Study on the microstructures and properties of the boride layers laser fabricated on Ti-6Al-4V alloy,” *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 209, no. 6, pp. 2887–2891, 2009, doi:10.1016/j.jmatprotec.2008.06.043.
- [64] P. Chandrasekar, V. Balusamy, K. S. R. Chandran, and H. Kumar, “Laser surface hardening of titanium-titanium boride (Ti-TiB) metal matrix composite,” *Scr. Mater.*, vol. 56, no. 7, pp. 641–644, 2007, doi:10.1016/j.scriptamat.2006.11.035.
- [65] I. I. Angarita-Mocaleano, “ANALISIS DE RECUBRIMIENTOS DE Ti REFORZADOS CON TiB₂ MEDIANTE TECNICAS DE RECUBRIMIENTO LASER,” Univeritat Politecnica de Valencia, 2012.
- [66] I. Sulima, R. Kowalik, and P. Hyjek, “The corrosion and mechanical properties of spark plasma sintered composites reinforced with titanium diboride,” *J. Alloys Compd.*, vol. 688, pp. 1195–1205, 2016, doi:10.1016/j.jallcom.2016.07.132.
- [67] N. Hamdad, N. Benosman, and B. Bouhafs, “First principles calculation of electronic structure, bonding and chemical stability of TiB₂, NbB₂ and their ternary alloy Ti_{0.5}Nb_{0.5}B₂,” *Phys. B Condens. Matter*, vol. 405, no. 2, pp. 540–546, 2010, doi:10.1016/j.physb.2009.09.061.
- [68] B. Du, S. R. Paital, and N. B. Dahotre, “Phase constituents and microstructure of laser synthesized TiB₂-TiC reinforced composite coating on steel,” *Scr. Mater.*, vol. 59, no. 10, pp. 1147–1150, 2008,

- doi:10.1016/j.scriptamat.2008.07.035.
- [69] J. Nie *et al.*, "Microstructure and corrosion behavior of Al-TiB₂/TiC composites processed by hot rolling," *Results Phys.*, vol. 14, no. March, p. 102471, 2019, doi:10.1016/j.rinp.2019.102471.
- [70] Y. Wang, Z. Xu, and A. Zhang, "Electrochemical dissolution behavior of Ti-45Al-2Mn-2Nb+0.8 vol% TiB₂ XD alloy in NaCl and NaNO₃ solutions," *Corros. Sci.*, vol. 157, no. March, pp. 357–369, 2019, doi:10.1016/j.corsci.2019.06.010.
- [71] N. Perez, *Electrochemistry and corrosion science*, 2nd ed. Mayaguez, Puerto Rico, 2014.
- [72] ASTM, *Electrochemical corrosion testing*. San Francisco: American Society for Testing and Materials, 1979.
- [73] F. Di Turo, R. Parra, J. Piquero-Cilla, G. Favero, and A. Doménech-Carbó, "Crossing VIMP and EIS for studying heterogeneous sets of copper/bronze coins," *J. Solid State Electrochem.*, vol. 23, no. 3, pp. 771–781, 2019, doi:10.1007/s10008-018-04182-5.
- [74] U. P. Morales, Á. M. Camargo, and J. J. O. Flórez, "Impedancia electroquímica-interpretación de diagramas típicos con circuitos equivalentes," *DYNA*, vol. 77, no. 164, pp. 69–75, 2010.
- [75] A. Huber *et al.*, "La espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) aplicada al estudio del mecanismo de la corrosión en caliente por sales fundidas," *Dyna*, vol. 71, no. 144, pp. 39–47, 2004.
- [76] ASTM International, "Standard Practice for Verification of Algorithm and Equipment for Electrochemical DocMaster : Uncontrolled copy when printed (103427) DocMaster : Uncontrolled copy when printed (103427)," vol. 89, no. Reapproved, pp. 1–11, 2015, doi:10.1520/G0106-89R15.2.
- [77] A. F. Mahecha Gómez, "Evaluación de la resistencia a la corrosión a altas temperaturas y desgaste adhesivo de recubrimientos nanoestructurados de la aleación Zirconia (ZrO₂) -Sílice (SiO₂) depositados con la técnica Sputtering reactivo," 2017.

- [78] A. Barba Pingarrón, A. Covelo Villar, M. A. Hernández Gallegos, R. Valdez Navarro, and R. González Parra, *Texto iberoamericano de ingeniería de superficies*, 1st ed. Ciudad de México: Universidad Nacional Autónoma de México, 2018.
- [79] L. R. B. Elton and D. F. Jackson, "X-Ray Diffraction and the Bragg Law," *Am. J. Phys.*, vol. 34, no. 11, pp. 1036–1038, 1966, doi:10.1119/1.1972439.
- [80] J. L. E. Esteban, "Unidad de microscopia electrónica." .
- [81] "Scanning electron microscopy (SEM) :: Condensed Matter Physics :: Rudi Winter's web space." .
- [82] C. A. Schneider, W. S. Rasband, and K. W. Eliceiri, "NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis," *Nat. Methods*, vol. 9, no. 7, pp. 671–675, 2012, doi:10.1038/nmeth.2089.
- [83] ASTM, "E3 Preparation of Metallographic Specimens," *Annu. B. ASTM Stand.*, vol. 11, no. Reapproved 2017, pp. 1–17, 2017, doi:10.1520/E0003-11R17.1.
- [84] Y. Diao and K. Zhang, "Microstructure and corrosion resistance of TC2 Ti alloy by laser cladding with Ti/TiC/TiB₂ powders," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 352, pp. 163–168, 2015, doi:10.1016/j.apsusc.2015.04.030.
- [85] J. Li *et al.*, "Characterization and corrosion behavior of electroless Ni-Mo-P/Ni-P composite coating in CO₂/H₂S/Cl⁻ brine: Effects of Mo addition and heat treatment," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 403, no. August, p. 126416, 2020, doi:10.1016/j.surfcoat.2020.126416.
- [86] B. Y. Chang and S. M. Park, "Electrochemical impedance spectroscopy," *Annu. Rev. Anal. Chem.*, vol. 3, no. 1, pp. 207–229, 2010, doi:10.1146/annurev.anchem.012809.102211.
- [87] W. Aperador Chaparro, E. Vera López, and A. Vargas Uscategui, "Electrochemical corrosion resistance study of electroplated nickel/copper coatings obtained by pulsed current," *Ing. y Desarro.*, no. 27, pp. 48–61, 2010.
- [88] R. M. S. P. N. R. Fuertes, "Diseño e implementación de un equipo portátil para ensayos electroquímicos de corrosión en campo," Pontificia Universidad

- Católica del Perú, 2003.
- [89] S. Singh, H. Singh, S. Chaudhary, and R. Kumar, "Effect of substrate surface roughness on properties of cold-sprayed copper coatings on SS316L steel," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 389, no. July 2019, p. 125619, 2020, doi:10.1016/j.surfcoat.2020.125619.
- [90] B. Carcel and J. M. Guilemany, "Microestructura y Disolución en el Proceso Laser Cladding de Stellite 6 Método experimental," no. December, pp. 7–10, 2010.
- [91] J. J. C. Bou, "ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL DE RECUBRIMIENTOS COMPUESTOS DE CARBURO DE TITANIO Y MATRIZ DE TITANIO DEPOSITADOS POR LÁSER," UPV, 2012.
- [92] F. Wang, J. Mei, and X. Wu, "Direct laser fabrication of Ti6Al4V/TiB," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 195, no. 1–3, pp. 321–326, 2008, doi:10.1016/j.jmatprotec.2007.05.024.
- [93] V. I. Aladesanmi, O. S. Fatoba, and E. T. Akinlabi, "Laser clad Ti + TiB2 on steel rail microstructural effect," *Procedia Manuf.*, vol. 33, pp. 709–716, 2019, doi:10.1016/j.promfg.2019.04.089.
- [94] A. S. Patil, V. D. Hiwarkar, P. K. Verma, and R. K. Khatirkar, "Effect of TiB2 addition on the microstructure and wear resistance of Ti-6Al-4V alloy fabricated through direct metal laser sintering (DMLS)," *J. Alloys Compd.*, vol. 777, pp. 165–173, 2019, doi:10.1016/j.jallcom.2018.10.308.
- [95] Y. Lin, J. Yao, Y. Lei, H. Fu, and L. Wang, "Microstructure and properties of TiB2-TiB reinforced titanium matrix composite coating by laser cladding," *Opt. Lasers Eng.*, vol. 86, pp. 216–227, 2016, doi:10.1016/j.optlaseng.2016.06.013.
- [96] R. SHARMA, A. K. SINGH, A. ARORA, S. PATI, and P. S. DE, "Effect of friction stir processing on corrosion of Al-TiB2 based composite in 3.5 wt.% sodium chloride solution," *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 29, no. 7, pp. 1383–1392, 2019, doi:10.1016/s1003-6326(19)65045-4.
- [97] Y.-W. Cui *et al.*, "Metastable pitting corrosion behavior of laser powder bed

- fusion produced Ti-6Al-4V in Hank's solution," *Corros. Sci.*, vol. 203, p. 110333, Jul. 2022, doi:10.1016/J.CORSCI.2022.110333.
- [98] X. N. Liao, F. H. Cao, A. N. Chen, W. J. Liu, J. Q. Zhang, and C. N. Cao, "In-situ investigation of atmospheric corrosion behavior of bronze under thin electrolyte layers using electrochemical technique," *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)*, vol. 22, no. 5, pp. 1239–1249, 2012, doi:10.1016/S1003-6326(11)61311-3.
- [99] S. L. De Assis, S. Wolyneć, and I. Costa, "Corrosion characterization of titanium alloys by electrochemical techniques," *Electrochim. Acta*, vol. 51, no. 8–9, pp. 1815–1819, Jan. 2006, doi:10.1016/J.ELECTACTA.2005.02.121.
- [100] "What is a Charge Transfer Resistance (RCT)? - Definition from Corrosionpedia." .
- [101] S. Liu and M. Pang, "Effect of TiB₂ Content on Properties of Nickel-Coated Graphite Self-Lubricating Coating Prepared by Laser Cladding," *Coatings 2021, Vol. 11, Page 1501*, vol. 11, no. 12, p. 1501, Dec. 2021, doi:10.3390/COATINGS11121501.
- [102] Y. Diao and K. Zhang, "Microstructure and corrosion resistance of TC2 Ti alloy by laser cladding with Ti/TiC/TiB₂ powders," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 352, pp. 163–168, Oct. 2015, doi:10.1016/J.APSUSC.2015.04.030.
- [103] D. Kuczyńska-Zemła, A. Sotniczuk, M. Pisarek, A. Chlanda, and H. Garbacz, "Corrosion behavior of titanium modified by direct laser interference lithography," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 418, p. 127219, Jul. 2021, doi:10.1016/J.SURFCOAT.2021.127219.
- [104] A. M. Fekry and M. A. Ameer, "Electrochemistry and impedance studies on titanium and magnesium alloys in Ringer's solution," *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 6, no. 5, pp. 1342–1354, 2011.
- [105] J. Pan, D. Thierry, and C. Leygraf, "Electrochemical impedance spectroscopy study of the passive oxide film on titanium for implant application," *Electrochim. Acta*, vol. 41, no. 7–8, pp. 1143–1153, 1996, doi:10.1016/0013-4686(95)00465-3.

- [106] R. Huang and Y. Han, "The effect of SMAT-induced grain refinement and dislocations on the corrosion behavior of Ti–25Nb–3Mo–3Zr–2Sn alloy," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 33, no. 4, pp. 2353–2359, May 2013, doi:10.1016/J.MSEC.2013.01.068.
- [107] D. QU, D. LIU, X. WANG, Y. DUAN, and M. PENG, "Corrosion and wear properties of TB2 titanium alloy borided by pack boriding with La₂O₃," *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 32, no. 3, pp. 868–881, 2022, doi:10.1016/s1003-6326(22)65839-4.
- [108] A. C. Alves *et al.*, "Corrosion mechanisms in titanium oxide-based films produced by anodic treatment," *Electrochim. Acta*, vol. 234, pp. 16–27, 2017, doi:10.1016/j.electacta.2017.03.011.
- [109] A. Ebrahimi, H. Esfahani, A. Fattah-alhosseini, and O. Imantalab, "Electrochemical Properties of Commercially Pure Ti with TiB/TiB₂ Coatings in Hanks' Balanced Salt Solution," *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 28, no. 3, pp. 1456–1468, 2019, doi:10.1007/s11665-019-03930-6.
- [110] S. Bose, L. C. Pathak, and R. Singh, "Response of boride coating on the Ti–6Al–4V alloy to corrosion and fretting corrosion behavior in Ringer's solution for bio-implant application," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 433, pp. 1158–1174, 2018, doi:10.1016/j.apsusc.2017.09.223.
- [111] J. Francisco, L. Moreno, and J. J. N. Laboulais, "Curso Académico: 2018-19," 2018.
- [112] L. Weng, L. Du, and H. Wu, "Corrosion Behaviour of Weathering Steel with High-Content Titanium Exposed to Simulated Marine Environment," vol. 13, pp. 5888–5903, 2018, doi:10.20964/2018.06.61.
- [113] E. McCafferty, "Validation of corrosion rates measured by the Tafel extrapolation method," *Corros. Sci.*, vol. 47, no. 12, pp. 3202–3215, 2005, doi:10.1016/j.corsci.2005.05.046.
- [114] J. M. Jáquez-Muñoz *et al.*, "Electrochemical Behavior of Titanium Alloys Using Potentiodynamic Polarization," *ECS Trans.*, vol. 101, pp. 173–178, 2021, doi:10.1149/10101.0173ecst.

- [115] C. Gaona-tiburcio *et al.*, “Electrochemical Noise Analysis of the Corrosion of Titanium Alloys in NaCl and H₂SO₄ Solutions,” *Metals (Basel)*, vol. 11, pp. 1–23, 2021, doi:doi.org/10.3390/met11010105.
- [116] H. Hu *et al.*, “Enhanced corrosion behavior of selective laser melting S136 mould steel reinforced with nano-TiB₂,” *Opt. Laser Technol.*, vol. 119, no. January, p. 105588, 2019, doi:10.1016/j.optlastec.2019.105588.
- [117] M. Nabhani, R. Shoja Razavi, and M. Barekat, “Corrosion study of laser clad Ti-6Al-4V alloy in different corrosive environments,” *Eng. Fail. Anal.*, vol. 97, no. October 2018, pp. 234–241, 2019, doi:10.1016/j.engfailanal.2019.01.023.
- [118] J. P. Parra Sua, “Evaluación de la resistencia a la corrosión a altas temperaturas y su comportamiento como barrera térmica de BiTiO₂,” p. 122, 2014, doi:10.1002/sia.2686.
- [119] R. Thulasiram, S. Mani, M. Murugesan, C. Palanisamy, and G. S. Kaliaraj, “Effect of TiB Addition on Corrosion Behavior of Titanium Composites under Neutral Chloride Solution,” *Trans. Indian Ceram. Soc.*, vol. 78, no. 3, pp. 155–160, 2019, doi:10.1080/0371750X.2019.1656548.
- [120] “Estudio de la corrosión de una aleación Ti6Al4V utilizada como biomaterial.”
- [121] M. Kareem Dimah, “Estudio Del Comportamiento Frente A La Tribocorrosión De Aleaciones Biomedicas De Titanio En Electrolitos Que Simulan El Suero Humano Mediante Técnicas Electroquímicas,” p. 96, 2012.
- [122] M. Pourbaix, H. Zhang, and A. Pourbaix, “Presentation of an Atlas of chemical and electrochemical equilibria in the presence of a gaseous phase,” *Mater. Sci. Forum*, vol. 251–254, pp. 143–148, 1997, doi:10.4028/www.scientific.net/msf.251-254.143.
- [123] E. J. Kelly, “Electrochemical Behavior of Titanium,” *Mod. Asp. Electrochem.*, pp. 319–424, 1982, doi:10.1007/978-1-4615-7458-3_5.
- [124] C. Kuphasuk, Y. Oshida, C. J. Andres, S. T. Hovijitra, M. T. Barco, and D. T. Brown, “Electrochemical corrosion of titanium and titanium-based alloys,” *J.*

Prosthet. Dent., vol. 85, no. 2, pp. 195–202, 2001,
doi:10.1067/mpr.2001.113029.