

Uso potencial de un líquido iónico como electrolito para PEO de aleaciones ligeras

Sergio David Mateus Rueda

Trabajo de grado para optar al título de Magister en Ingeniería de Materiales

Directora

Sandra Judith García Vergara

PhD Corrosion Science and Engineering, University of Manchester, UK

Co-directora

María Ángeles Arenas Vara

PhD Ciencia de los materiales, Universidad Complutense de Madrid

Universidad Industrial De Santander

Facultad de Ingeniería Físicoquímicas

Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales

Maestría en ingeniería de materiales

Bucaramanga

2025

Dedicado a:

Mis padres Víctor Manuel Mateus Caicedo y Luz Marina Rueda Rueda por darme todo el apoyo y amor incondicional para alcanzar esta meta sin su motivación no se habría alcanzado este logro, igualmente se lo dedico a mis hermanos Andrés Mauricio Mateus Rueda y Víctor Daniel Mateus Rueda por los excelentes momentos que paso junto a ellos, a mi mascota Alys por ser la encargada de liberar el estrés al brindar ese amor que solo las mascotas pueden dar.

Sergio David Mateus Rueda

Ingeniero Metalúrgico

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a las personas que me brindaron su apoyo para la realización de este proyecto y su culminación.

A la doctora Sandra Judith García Vergara por la oportunidad que nos brindó de trabajar junto a ella.

A la Doctora María Ángeles Arenas Vara por la ayuda brindada en los conocimientos electroquímicos.

Al Doctor Adán León Blanco por su apoyo durante el desarrollo experimental del proyecto.

Al Doctor y director del GIC Darío Yesid Peña Ballesteros por toda la ayuda, orientación y apoyo durante el desarrollo experimental del proyecto y ser un pilar de motivación para poder lograr este logro.

Al grupo de Investigación en corrosión (GIC) por brindarnos sus instalaciones y equipos para la realización del presente trabajo.

A los muchos compañeros de laboratorio del GIC que brindaron un apoyo en el entendimiento de pruebas y en la realización de estas.

Al laboratorio de microscopia electrónica de barrido, sede UIS – Guatiguara por la colaboración en las pruebas realizadas.

A la Universidad de Medellín y al doctor Hugo Estupiñán por la colaboración en la realización de las pruebas y experimentos necesario para este proyecto.

Tabla de contenido

Introducción	17
1. Descripción del Trabajo de Investigación.....	19
1.1 Planteamiento del Problema.....	19
1.2 Hipótesis.....	21
1.3 Impacto en el Trabajo de Investigación	21
2. Estado del Arte y Fundamentos Teóricos	22
2.1 Oxidación Electrolítica por Plasma (PEO).....	22
2.2 Formación del Recubrimiento por PEO	22
2.3 Estructura y Composición del Recubrimiento por PEO.....	25
2.4 Factores que Influyen en el Proceso PEO	26
2.4.1 Influencia del Sustrato	26
2.4.2 Influencia en la Temperatura del Proceso	28
2.4.3 Influencia del Tiempo de Oxidación	29
2.4.4 Influencia del Electrolito	30
2.5 Líquido Iónico	31
2.5.1 Líquido Iónico Como Electrolito.....	32
2.5.2 Solventes Eutéctico Profundo.....	33
3. Objetivos	37
3.1 Objetivo General	37
3.2 Objetivos Específicos	37
4. Descripción Experimental.....	38
4.1 Caracterización Microestructural del Sustrato	38
4.1.1 Preparación Superficial de la Aleación Ti6Al4V	39
4.1.2 Preparación Superficial de la Aleación AA2024.....	39

4.2 Optimización del Líquido Iónico Como Electrolito Para PEO de Aleaciones Ligeras	39
4.3 Caracterización del Líquido Iónico	40
4.4 Anodizado de las Aleaciones Ligeras por PEO	40
4.5 Caracterización de los Recubrimientos por PEO	43
4.6 Evaluación de la Resistencia a la Corrosión de las Aleaciones Recubiertas	43
4.7 Evaluación de la Resistencia al Desgaste de las Aleaciones Recubiertas	44
5. Resultados y Discusión	46
5.1 Caracterización Química y Microestructural de las Aleaciones Usadas	46
5.2 Optimización del Líquido Iónico y su Caracterización	48
5.3 Caracterización del Electrolito por FTIR	49
6. Anodizado por PEO de las Aleaciones Ligeras Usando un Electrolito Compuesto por Cloruro de Colina + Úrea con Adiciones de Silicato Sódico y Cloruro De Aluminio	55
7. Morfología de los Recubrimientos Generados por Anodizado Usando un Líquido Iónico Compuesto de Cloruro de Colina + Urea con Adiciones de Silicato Sódico y Cloruro de Aluminio Para las Aleaciones de AA2024 y Ti6Al4V	59
7.1 Composición Química de los Recubrimientos Generados por Anodizado en un Líquido Iónico Sobre la Aleación AA2024.	60
7.2 Composición Química de los Recubrimientos Generados por Anodizado en un Líquido Iónico Sobre la Aleación Ti6Al4V	64
8. Espesor de los Recubrimientos	67
9. Determinación de la Resistencia a la Corrosión de las Películas Anódicas Mediante Técnicas Electroquímicas	69
9.1 Potencial a Circuito Abierto (OPC)	69
9.2 Polarización Potenciodinámica	72
9.3 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)	78
10. Determinación de la Resistencia al Desgaste de las Películas Anódicas Mediante Pin On Disk	82

11. Conclusiones	88
12. Recomendaciones	91
Referencias.....	92
Apéndices.....	99

Lista de Figuras

Figura 1. Esquema de los fenómenos de descarga y microestructura del recubrimiento.	24
Figura 2. Esquema de la microestructura de tres capas de un revestimiento típico de PEO.	24
Figura 3. Ejemplos de líquidos iónicos, cationes (izquierda), y aniones (derecha).	32
Figura 4. Estructura general para una mezcla eutéctica (DES).	34
Figura 5. Diagrama de fase para una mezcla eutéctica profunda (DES).	35
Figura 6. Dimensiones de los sustratos Ti6Al4V y AA2024 base.	38
Figura 7. Esquema del montaje de la celda utilizada para el proceso de oxidación electrolítica por plasma (PEO).	42
Figura 8. Muestras de aleación Ti6Al4V las cuales fueron sometidas al proceso Pin on disk con una bola de acero de 5mm.	45
Figura 9. Micrografía óptica de la aleación Ti6AL4V a 500X atacada con solución Kroll.	47
Figura 10. Micrografía óptica de la aleación AA2024 a 500X atacada con solución Keller.	48
Figura 11. Eutéctico profundo (DES) resultado de la mezcla entre cloruro de colina y urea en una relación 1:2 a 75°C.	48
Figura 12. Composición química de componentes usados en el electrolito para el proceso de anodizado.	49
Figura 13. Espectro FTIR de la mezcla eutéctica cloruro de colina + urea en una relación 1:2.	50
Figura 14. Espectro FTIR de la mezcla eutéctica cloruro de colina + urea relación 1:2 junto con los aditivos de silicato de sodio y cloruro de aluminio en polvo.	52
Figura 15. Espectro FTIR del electrolito compuesto por cloruro de colina con urea con adición de silicato de sodio y cloruro de aluminio antes y después del proceso de anodizado, junto con el precipitado formado.	53
Figura 16. Precipitado cristalino blanco generado en los contactos eléctricos de la muestra de la aleación Ti6Al4V luego de realizado el proceso de anodizado usando un líquido iónico como electrolito a 400V y 600s.	54
Figura 17. Respuesta del voltaje en función del tiempo de anodizado por PEO de la aleación Ti6Al4V usando el líquido iónico compuesto por cloruro de colina con urea a 0.38 mA cm ⁻² por 600 y 1200 s a 75 °C.	56

- Figura 18.** Respuesta del voltaje en función del tiempo de anodizado por PEO de la aleación AA 2024 usando líquido iónico compuesto por cloruro de colina con urea como electrolito a 0.38 mA cm⁻², a 75 °C..... 57
- Figura 19.** Comparación de la respuesta del voltaje en función del tiempo de los anodizados sobre las aleaciones de AA2024 y Ti6Al4V, realizados por PEO en un electrolito alcalino a 0.38 mA cm⁻² por 600 y 1200 s vs los realizados en un líquido iónico como electrolito por 600 y 1200 s a 75°C..... 58
- Figura 20.** Micrografía SEM de las aleaciones AA2024 y Ti6Al4V anodizadas en un líquido iónico compuesto de cloruro de colina + urea a 0.38 mA cm⁻² a 75°C. (a) AA2024 600 s (b) AA2024 1200 s, (c) Ti6Al4V 600 s y, (d) Ti6AL4V 1200 s..... 59
- Figura 21.** Espectros EDS de los recubrimientos obtenidos mediante anodizado con líquido iónico sobre la aleación AA2024 por 600 y 1200 s en diferentes secciones: (a) Completa, (b) Sección blanca 600s, (c) Sección gris 600s, (d) Sección blanca 1200s, (e) Sección gris 1200s. . 61
- Figura 22.** Espectros EDS de los recubrimientos obtenidos mediante anodizado con líquido iónico sobre la aleación Ti6AL4V a 600 s y 1200 s en diferentes secciones: (a) Completa, (b) Sección blanca 600 s, (c) Sección gris 600 s, (d) Sección blanca 1200 s, (e) Sección gris 1200s. 64
- Figura 23.** Mapeo de la superficie de los recubrimientos usando como electrolito un compuesto de cloruro de colina + urea con adición de cloruro de aluminio y silicato sódico en las 2 aleaciones: (a). Ti6Al4V anodizada por 600 s, (b). Ti6AL4V anodizada por 1200 s, (c). AA2024 anodizada por 600 s, (d). AA2024 anodizada por 1200 s..... 67
- Figura 24.** Potencial de circuito abierto de la aleación Ti6Al4V anodizada por PEO usando un electrolito alcalino a 0.38 mA cm⁻² por 600 y 1200 s y, y anodizada usando un líquido iónico como electrolito a 0.38 mA cm⁻² a 75°C. por 600 y 1200 s. 70
- Figura 25.** Potencial de circuito abierto de la aleación AA2024 anodizado por PEO usando un electrolito alcalino a 480V a 600 y 1200 s y 0.38 mA cm⁻², y anodizada usando un líquido iónico como electrolito a 400V por 600 y 1200 y 0.38 mA cm⁻² a 75°C. 71
- Figura 26.** Curvas potenciodinámicas en 0.5M de NaCl de la aleación Ti6Al4V anodizada mediante el proceso PEO usando un electrolito alcalino a 480 V por 600 y 1200 s y 0.38 mA-cm⁻², y usando como electrolito un líquido iónico de cloruro de colina + urea a 400 V por 600 y 1200s a 0.38 mA-cm⁻² a 75°C..... 72

Figura 27. Curvas potenciodinámicas en 0.5M de NaCl de la aleación AA2024 anodizada mediante el proceso PEO usando un electrolito alcalino a 480 V por 600 y 1200 s y 0.38 mA-cm ⁻² , y usando como electrolito un líquido iónico de cloruro de colina + urea a 400 V por 600 y 1200s a 0.38 mA-cm ⁻² a 75°C.....	74
Figura 28. Curvas Nyquist de la aleación Ti6Al4V realizadas en una solución de 0.5M de NaCl antes y después de anodizado por PEO con un electrolito alcalino y usando un líquido iónico como electrolito.	78
Figura 29. Curvas Nyquist de la aleación AA2024 realizadas en una solución de 0.5M de NaCl antes y después de anodizado por PEO usando un electrolito alcalino y usando un líquido iónico como electrolito.	79
Figura 30. Modelos del circuito equivalente usado para los recubrimientos: a) Modelo para recubrimientos usando un líquido iónico como electrolito. b) Modelo para recubrimiento por PEO usando un electrolito alcalino.....	81
Figura 31. Curvas de coeficiente de fricción vs el tiempo de la aleación base de Ti6Al4V y AA2024 respectivamente.....	82
Figura 32. Curvas de coeficiente de fricción Vs tiempo de los recubrimientos en la aleación Ti6Al4V: a) Líquido iónico a 600s, b) Líquido iónico a 1200, c) PEO a 600s, d) PEO 1200s....	84
Figura 33. Curvas de coeficiente de fricción Vs tiempo de los recubrimientos en la aleación AA2024: a) Líquido iónico a 600s, b) Líquido iónico a 1200, c) PEO a 600s, d) PEO 1200s. ...	85
Figura 34. Esquema del montaje de la celda utilizada para el proceso de oxidación electrolítica por plasma (PEO).....	100
Figura 35. Muestras del anodizado por PEO a la aleación Ti6Al4V a 600s y 1200s respectivamente.....	101
Figura 36. Aparición de microdescargas durante el proceso PEO en la aleación Ti6Al4V.	102
Figura 37. Respuesta del voltaje en función del tiempo de anodizado por PEO de la aleación Ti6Al4V.....	102
Figura 38. Respuesta de la corriente contra el tiempo para el proceso de anodizado por PEO de la aleación Ti6AL4V.....	103
Figura 39. <i>Micrografía SEM de la aleación Ti6Al4V tratada con PEO en una solución de Na₂SiO₃ + Na₂HPO₄ a diferentes condiciones. (a) 480V, 600s a 400X, (b) 480V, 600s a 4000X, (c) 480V, 1200s a 400X, (d) 480V, 1200s a 4000X.....</i>	104

Figura 40. Micrografía SEM del tamaño de los poros del recubrimiento por PEO de la aleación Ti6Al4V a las diferentes condiciones (a) 480V, 600s, 15000X (b) 480V, 1200s, 15000X.	105
Figura 41. Espectros EDS de los recubrimientos obtenidos por PEO sobre la aleación Ti6Al4V a 600s y 1200s en diferentes secciones: (a) Completa 600s, (b) Sección blanca 600s, (c) Sección gris 600s, (a') Completa 1200s, (b') Sección blanca 1200s, (c') Sección gris 1200s.	107
Figura 42. Muestras del anodizado por PEO a la aleación AA2024 a 600s y 1200s respectivamente.....	112
Figura 43. Respuesta del voltaje en función del tiempo de anodizado por PEO de la aleación AA2024.....	113
Figura 44. Respuesta de la corriente contra e tiempo para el proceso de anodizado por PEO de la aleación AA2024.....	114
Figura 45. Micrografía SEM de la aleación AA2024 tratada con PEO en una solución de $Na_2SiO_3 + KOH$ a diferentes condiciones. (a) 400V, 600s a 400X, (b) 400V, 600s a 4000X, (c) 400V, 1200s a 400X, (d) 400V, 1200s a 3000X.....	115
Figura 46. Micrografía SEM del tamaño de los poros del recubrimiento por PEO de la aleación AA2024 a las diferentes condiciones (a) 400V, 600s, 15000X (b) 400V, 1200s, 15000X.....	116
Figura 47. Espectros EDS de los recubrimientos obtenidos por PEO sobre la aleación AA2024 a 600s y 1200s en diferentes secciones: (a) Completa 600s, (b) Sección blanca 600s, (c) Sección gris 600s, (a') Completa 1200s, (b') Sección blanca 1200s, (c') Sección gris 1200s.	118
Figura 48. Histogramas de la superficie de los recubrimientos de Ti6Al4V usando un líquido iónico como electrolito: (a) Ti6Al4V L.I 600s, (b) Ti6Al4V L.I 1200s.....	122
Figura 49. Histogramas de la superficie de los recubrimientos de AA2024 usando un líquido iónico como electrolito: (a) AA2024 L.I 600s, (b) AA2024 L.I 1200s.....	123
Figura 50. Extrapolación de pendientes de Tafel para calcular experimentalmente el valor de E_{corr} he I_{corr}	124
Figura 51. Curvas Bode de la aleación Ti6Al4V realizadas en una solución de 0.5M de NaCl a diferentes procesos de anodizado por PEO y usando un líquido Iónico.....	127
Figura 52. Curvas Nyquist de la aleación AA2024 realizadas en una solución de 0.5M de NaCl a diferentes procesos de anodizado por PEO y usando un líquido Iónico.	127
Figura 53. Marcas de desgaste de las probetas de Ti6Al4V a) Base b) Recubrimiento L.I, c) Recubrimiento PEO.	128

Figura 54. Marcas de desgaste de las probetas de AA2024 a) Base b) Recubrimiento L.I, c) Recubrimiento PEO. 129

Lista de Tablas

Tabla 1. Parámetros usados para el anodizado por PEO usando un electrolito alcalino sobre los sustratos de Ti6Al4V y AA2024.....	41
Tabla 2. Parámetros usados para el anodizado usando un líquido iónico como electrolito sobre los sustratos de Ti6Al4V y AA2024.....	42
Tabla 3. Parámetros usados para las pruebas de desgaste.....	45
Tabla 4. Composición química teórica de la aleación Ti6Al4V.....	46
Tabla 5. Composición química teórica de la aleación AA2024.....	46
Tabla 6. Comparación espectros FTIR urea vs ChCL + urea relación 1:2.....	51
Tabla 7. Composición química por EDS del recubrimiento generado sobre la aleación AA2024 usando o un líquido iónico compuesto de cloruro de colina + urea a 400 V por 600 s a 75°C....	62
Tabla 8. Composición química por EDS del recubrimiento generado sobre la aleación AA2024 usando un líquido iónico compuesto de cloruro de colina + urea a 400 V por 1200 s a 75°C.....	63
Tabla 9. Composición química por EDS del recubrimiento generado sobre la aleación Ti6Al4V usando un líquido Iónico compuesto de cloruro de colina + urea a 400V por 600s y a 75°C.....	65
Tabla 10. Composición química por EDS del recubrimiento generado sobre la aleación Ti6Al4V usando un líquido Iónico compuesto de cloruro de colina + urea a 400 V por 1200s y a 75°C.....	66
Tabla 11. Espesor de los recubrimientos obtenidos sobre las aleaciones de Ti6Al4V y AA2024 mediante el uso de un líquido iónico compuesto de cloruro de colina + urea a 400 V por 600 y 1200 s usando una densidad de corriente de 0.38mA cm ⁻² a 75 °C.....	68
Tabla 12. Resumen de los parámetros obtenidos de las curvas potenciodinámica de las aleaciones Ti6Al4V y AA2024 anodizadas por el proceso PEO usando un electrolito alcalino y usando un líquido iónico como electrolito.....	77
Tabla 13. Parámetros calculados para circuito equivalente de los recubrimientos por PEO usando un electrolito alcalino y usando un líquido iónico como electrolito, para las aleaciones de Ti6Al4V y AA2024 en una solución de 0.5M de NaCl.....	81
Tabla 14. Valores de coeficiente de fricción estativo y dinámico de los diferentes recubrimientos de las aleaciones Ti6Al4V y AA2024.....	86
Tabla 15. Medida de pérdida de peso por fricción de las probetas usadas.....	87

Tabla 16. Parámetros usados en la realización del anodizado por PEO para la aleación Ti6Al4V.....	100
Tabla 17. Composición química por EDS del recubrimiento por PEO de la aleación Ti6Al4V a 480V y 600s.....	109
Tabla 18. Composición química por EDS del recubrimiento por PEO de la aleación Ti6Al4V a 480V y 1200s.....	109
Tabla 19. Parámetros usados en la realización del anodizado por PEO para la aleación AA2024.....	111
Tabla 20. Composición química por EDS del recubrimiento por PEO de la aleación AA2024 a 400V y 600s.....	119
Tabla 21. Composición química por EDS del recubrimiento por PEO de la aleación AA2024 a 400V y 1200s.....	120
Tabla 22. Espesores de los recubrimientos formados por PEO para las aleaciones de Ti6Al4V y AA2024 a las distintas condiciones estudiadas.....	121
Tabla 23. Datos necesarios para el cálculo de peso equivalente de la aleación Ti6Al4V.....	126

Lista de Apéndices

Apéndice A. Anodizado de las aleaciones ligeras por PEO usando un electrolito convencional	99
Apéndice B. Espesor de los recubrimientos obtenidos por PEO y histogramas de los mapeos de los recubrimientos usando un líquido iónico.	121
Apéndice C. Cálculo de velocidades de corrosión y graficas Bode.....	124
Apéndice D. Marcas de desgaste y mediciones adicionales.	128

Resumen.

TÍTULO: USO POTENCIAL DE UN LÍQUIDO IÓNICO COMO ELECTROLITO PARA PEO DE ALEACIONES LIGERAS*

AUTORES: Mateus Rueda Sergio David **

PALABRAS CLAVES: Oxidación electrolítica por plasma, líquido iónico, DES Cloruro de colina, Urea, Recubrimientos, electrolito, corrosión, coeficiente de fricción. Ti6Al4V, AA2024.

DESCRIPCIÓN:

En el presente trabajo se estudió el uso de un líquido iónico compuesto de cloruro de colina con urea, en relación 1:2, como electrolito para hacer anodizados por medio del proceso de oxidación electrolítica por plasma sobre las aleaciones Ti6Al4V y AA2024. Para el proceso de anodizado se usó un tipo de líquido iónico denominado eutéctico profundo (DES) como electrolito, el cual fue cloruro de colina con urea, y a este se le adicionó silicato sódico (Na_2SiO_3) y cloruro de aluminio (AlCl_3) como elementos dadores de iones; Se utilizó un voltaje de 400 V y tiempos de 600 s y 1200 s para producir los recubrimientos de tipo cerámico. El líquido iónico se caracterizó por medio de espectroscopía infrarroja (FTIR), y los recubrimientos obtenidos fueron caracterizados mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de dispersión de rayos X (EDS). El espesor de los recubrimientos fue determinado por medio de un mapeo de perfiles de superficie; Se realizaron ensayos electroquímicos de polarización potenciodinámica y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) para evaluar las propiedades dieléctricas de la película anódica. También se realizaron ensayos de resistencia al desgaste tipo "pin on disk", para evaluar el coeficiente de fricción de los recubrimientos. Asimismo, se llevó a cabo una caracterización de las aleaciones base Ti6Al4V y AA2024; Los resultados indican que el proceso de oxidación por plasma no se llevó a cabo, debido a que en el electrolito se generó un precipitado de este como resultado de las interacciones químicas y eléctricas del proceso. Por esta razón, ocurrió un anodizado a bajos voltajes, de aproximadamente 10 V, formándose recubrimientos del óxido pasivo presente en el sustrato base, los cuales presentaban morfologías lisas y quebradizas. El espesor de estos recubrimientos no superó 1 nm; Los ensayos electroquímicos muestran que todas las películas depositadas aumentan la resistencia a la corrosión del sustrato. Se compararon los recubrimientos obtenidos mediante PEO convencional con los realizados usando el líquido iónico, y se observó que los obtenidos con el líquido iónico presentan una resistencia a la corrosión ligeramente superior a la de los recubrimientos obtenidos con un electrolito convencional; Finalmente, con las pruebas de resistencia al desgaste se observó que los recubrimientos presentan un menor coeficiente de fricción, lo cual indica que contribuyen a disminuir la interacción de fuerzas externas sobre el sustrato.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.
Director: PhD. Sandra Judith García Vergara. Codirector: PhD. María Ángeles Arenas Vara

Abstract

TITLE: “Potential Use of an Ionic Liquid as an Electrolyte for Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) of Lightweight Alloys”*

AUTHOR: Sergio David Mateus Rueda **

KEYWORDS: Plasma Electrolytic Oxidation, Ionic Liquid, Deep Eutectic Solvent (DES), Choline Chloride, Urea, Coatings, Electrolyte, Corrosion, Friction Coefficient, Ti6Al4V, AA2024.

DESCRIPCIÓN:

This study investigated the use of an ionic liquid composed of choline chloride and urea in a 1:2 molar ratio as an electrolyte for anodizing via the electrochemical oxidation process by plasma on Ti6Al4V and AA2024 alloys. The anodizing process employed a type of ionic liquid known as a deep eutectic solvent (DES), specifically choline chloride and urea, to which sodium metasilicate (Na_2SiO_3) and aluminum chloride (AlCl_3) were added as ion-donating agents. A voltage of 400V was applied, with processing times of 600s and 1200s, to produce ceramic-like coatings. The ionic liquid was characterized by using Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), while the obtained coatings were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS). The coating thickness was determined through surface profile mapping. Electrochemical tests, including Potentiodynamic Polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS), were performed to evaluate the dielectric properties of the anodic film. Additionally, wear resistance tests using the pin-on-disk method were conducted to assess the friction coefficient of the coatings. A characterization of the base alloys Ti6Al4V and AA2024 were also carried out. The results indicate that the plasma oxidation process did not occur, as a precipitate of the same electrolyte was formed due to the chemical and electrical interactions of the process. As a result, anodizing occurred at low voltages of approximately 10V, forming passive oxide coatings that resembled the base substrate. These coatings exhibited smooth and brittle morphologies, with thicknesses not exceeding 1 nm. Electrochemical tests show that all the deposited films increase the corrosion resistance of the substrate. When comparing conventional PEO coatings with those made using an ionic liquid, it is observed that the coatings produced with the ionic liquid exhibit slightly higher corrosion resistance than those made with a conventional electrolyte. Finally, wear resistance tests show that the coatings present a lower friction coefficient, indicating that they help reduce the interaction of external forces with the substrate.

* Thesis

** Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.
Director: PhD. Sandra Judith García Vergara. Codirector: PhD. María Ángeles Arenas Vara

Introducción

Los metales ligeros como el titanio, el aluminio, el magnesio y sus aleaciones son de gran importancia para aplicaciones en diversas áreas como la aeronáutica, automotriz y biomédica, esto debido a que presentan una buena combinación de propiedades como su baja densidad, alta relación resistencia-peso y propiedades físicas y químicas superiores (Mortazavi, Jiang, & Meletis, 2019); sin embargo, estas aleaciones exhiben un comportamiento tribológico deficiente, característico por altos coeficiente de fricción, desgaste adhesivo, y baja resistencia a la abrasión (Li, Liang, & Wang, 2013). Por lo cual se ha requerido el uso de varios tratamientos superficiales tradicionales como, deposición física y química de vapor, y nitruración por plasma (Cheng, y otros, 2013); sin embargo, la mayoría de los métodos anteriormente mencionados implican altas temperaturas de proceso lo cual puede llegar a degradar el recubrimiento y/o el sustrato, Actualmente se ha estado utilizando un tratamiento denominado Oxidación electrolítica por plasma (PEO), el cual consiste en un proceso de anodizado a alto voltaje que se puede aplicar sobre diversos tipos de sustratos metálicos; de manera similar al anodizado convencional, el sustrato se sumerge en el electrolito y se polariza anódicamente; tanto el sustrato como el electrolito se deben elegir adecuadamente de manera que se forme una capa barrera anódica resistiva sobre el sustrato y que el voltaje aplicado debe ser lo suficientemente alto como para que pueda ocurrir la ruptura dieléctrica de la película de óxido acompañada de microdescargas (Hryniewicz, 2018). Como técnica de acabado superficial ha permitido producir una gama de recubrimientos de óxidos duros y densos en aluminio, magnesio, titanio y sus aleaciones (Yerokhin, y otros, 2003).

La composición del electrolito desempeña un rol crucial en el proceso, dado que incide de manera significativa en las propiedades del recubrimiento cerámico, las cuales pueden afectar la

formación de fases, morfología, las tasas de crecimiento y la estructura del recubrimiento. (SHI, WANG, WANG, & GE, 2009), generalmente, los electrolitos están formados por ácidos y bases. Los electrolitos ácidos, como las soluciones salinas y el ácido sulfúrico concentrado, han caído en desuso debido a su impacto ambiental negativo. En contraste, los electrolitos alcalinos, que se componen principalmente de aluminatos y silicatos, son preferidos por su menor impacto ambiental (Li, Liang, & Wang, 2013) pero uno de sus mayores inconvenientes es que debido a las altas temperaturas generadas durante el proceso de Oxidación Electrolítica por Plasma (PEO), los electrolitos alcalinos tienden a evaporarse, lo que puede afectar la estabilidad y la composición del electrolito, así como el rendimiento y la calidad del recubrimiento cerámico, lo que motiva la búsqueda de alternativas más prácticas, por lo cual desde hace un tiempo se ha estado estudiado el uso de líquidos iónicos como electrolitos para diversas aplicaciones (Pitner, Kirsch, Kawata, & Shinohara, 2010), debido a que constituyen una clase singular de electrolitos que integran en un único componente las funciones de conductor de iones y solvente, roles que en los electrolitos convencionales son desempeñados por los electrolitos alcalinos y el agua.

Con base en lo expuesto, el objetivo del presente estudio fue modificar el electrolito empleado en el proceso de Oxidación Electrolítica por Plasma (PEO), sustituyendo el electrolito alcalino por una mezcla de líquidos iónicos, con el fin de generar recubrimientos en aleaciones de titanio y aluminio. Además, se evaluó el desempeño de dichos recubrimientos en términos de resistencia a la corrosión y al desgaste de los recubrimientos cerámicos obtenidos.

1. Descripción del Trabajo de Investigación

1.1 Planteamiento del Problema

Todas las tecnologías de recubrimientos superficiales, requiere de un control cuidadoso del sustrato metálico y del electrolito. Los electrolitos hasta ahora utilizados en el proceso PEO contienen silicatos, fosfatos y aluminatos combinados con sales alcalinas; ya que estos compuestos promueven la pasivación y ayudan a alcanzar el voltaje de ruptura necesario en el proceso, además de que sus respectivos iones (SiO_3^- , AlO_2^- , y PO_4^{3-}) se incorporan fácilmente al recubrimiento por medio de poli-reacciones y deposición (Li, Liang, & Wang, 2013). En estas soluciones los recubrimientos crecen de forma rápida alcanzando el voltaje de chispa, lo cual se traduce en una reducción en el tiempo total de anodizado. Sin embargo, estos electrolitos acuosos, presentan serios inconvenientes, como son su alta volatilidad, inflamabilidad, baja conductividad iónica y toxicidad (Wasserscheid & Welton, 2017).

Por otro lado, durante el proceso PEO se alcanzan corrientes altas, con lo cual la temperatura de la solución de anodizado aumenta considerablemente y puede alterar su composición haciendo que dicha se evapore al estar formada principalmente por agua (Li, Liang, & Wang, 2013).

Recientemente para contrarrestar los problemas anteriormente descritos con los electrolitos que convencionalmente se emplean en estos procesos de anodizado, se ha comenzado a estudiar el uso de electrolitos basados en líquidos iónicos (Sanchez-Ramirez, Assresahegn, Torresi, & Bélanger, 2019). Los líquidos iónicos como su nombre lo indica están constituidos principalmente por iones de sales, cuyo punto de fusión está por debajo del punto de ebullición del agua y que son hidrolíticamente estables. Poseen propiedades únicas, tales como alta estabilidad, baja presión de vapor y la posibilidad de modular sus propiedades (Sanchez-Ramirez, Assresahegn, Torresi, &

Bélanger, 2019); Dentro de los líquidos iónicos se encuentran una categoría de líquidos iónicos llamados solventes eutécticos profundos.

Los solventes eutécticos profundos (DES) son una clase relativamente nueva de líquidos iónicos (IL), basada en mezclas eutécticas de cloruro de colina (ChCl) con especies donantes de enlaces de hidrógeno, que fueron introducidas por Abbott et al. (Abbott, Capper, Davies, Rasheed, & Tambyrajah, 2003). A diferencia de los IL convencionales, los DES se pueden preparar fácilmente a bajo costo y con alta pureza. Los DES han sido bien estudiados como electrolitos para la electrodeposición de muchos metales y películas de aleación que incluyen Sn, Ni, Ag, Ni-P, etc. Se ha demostrado que los DES son medios sostenibles para nano escala y materiales funcionales (Abbott, Capper, Davies, Rasheed, & Tambyrajah, 2003).

Sin embargo, hasta donde se sabe, todavía falta un recubrimiento de conversión química en las aleaciones de aluminio y titanio a través de la interacción de los DES con la superficie de estas aleaciones. En el caso de usarlos como electrolitos para el proceso PEO es particularmente interesante la posibilidad de lograr mayor concentración de iones facilitando el transporte de carga, y dado que presentan un amplio rango de liquidus, el rango de temperatura de uso es mucho mayor que en los electrolitos convencionales (Prado & Weber, 2016 (1-58)). Otra gran ventaja de los líquidos iónicos es que son amigables con el medio ambiente debido a que están constituidos por iones orgánicos e inorgánicos que no son tóxicos, (Galiński, Lewandowski, & Stepniak, 2006), lo cual les ha permitido ganarse la reputación de solventes verdes (Rogers, Seddon, & Volkov, 2003).

1.2 Hipótesis

Mediante el uso de un tipo de líquido iónico denominado Solvente eutéctico profundo (DES) como electrolito para PEO de aleaciones ligeras (Titanio, Aluminio), ayudará a mejorar la concentración de iones en el electrolito, lo cual facilitará el transporte de iones y a su vez a la formación de una capa protectora frente a la corrosión y al desgaste, mientras que será amigable con el medio ambiente, ya que está constituido en su mayoría de iones orgánicos e inorgánicos que no son tóxicos.

1.3 Impacto en el Trabajo de Investigación

El trabajo de investigación realizado permite contribuir al estado del arte y fortalecer las líneas de investigación del grupo de investigaciones en corrosión GIC, mediante la obtención de recubrimientos usando líquidos iónicos como electrolito en aleaciones ligeras como el Ti6Al4V y AA2024. Así mismo, los resultados obtenidos en los métodos de ensayo propuestos, tales como caracterización electroquímica, prueba de desgaste, permite la continuación en el estudio de la condición superficial requerida para la obtención de recubrimientos que permitan una futura aplicación a nivel industrial, siendo películas durables, amigables con el medio ambiente, económicas y de fácil aplicación.

2. Estado del Arte y Fundamentos Teóricos

2.1 Oxidación Electrolítica por Plasma (PEO)

La oxidación electrolítica por plasma (PEO), o anodizado por chispa, es un método de producción de recubrimientos cerámicos, típicamente del orden de 10–100 μm de espesor, en metales y aleaciones ligeras como el aluminio, el magnesio y el titanio (Matykina, Berkani, Skeldon, & Thompson, 2007). Este proceso es similar al anodizado convencional, en donde el sustrato se sumerge en el electrolito y se polariza anódicamente, pero con la diferencia de que se aplican voltajes extremadamente altos por encima del voltaje de ruptura del óxido, valor que depende del electrolito en solución, lo cual crea micro descargas en la superficie del ánodo (Yerokhin, y otros, 2003). Las microdescargas permiten la formación de un recubrimiento compuesto, no solo de óxidos del sustrato predominante, sino de óxidos más complejos que contienen los elementos presentes en el electrolito (N. M. Chigrinova, V. E. Chigrinov, & Kukharev, 2001). Los recubrimientos formados por PEO presentan excelentes propiedades como alta dureza, alta resistencia al desgaste y a la corrosión, y excelente adhesión al sustrato (Li, Liang, & Wang, 2013).

2.2 Formación del Recubrimiento por PEO

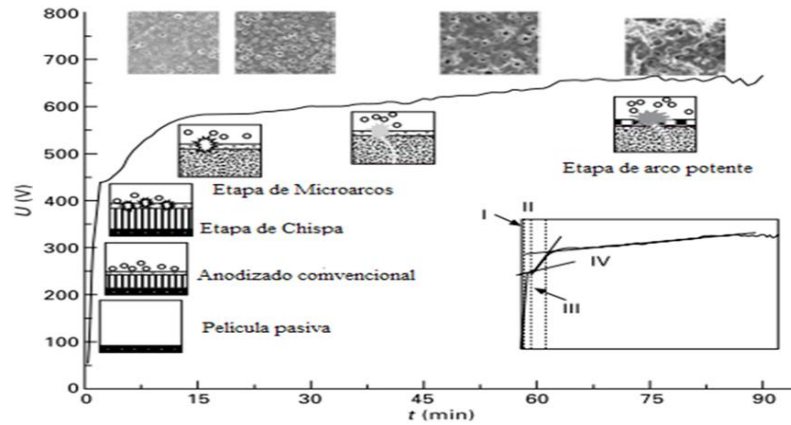
El mecanismo de crecimiento del recubrimiento por PEO es un proceso complejo que comprende oxidación electroquímica, oxidación asistida térmicamente y reacción químico-plasmática (Nie, Hussein, & Northwood, 2013). La microestructura y composición del recubrimiento es típicamente el resultado de las descargas que proporcionan la energía en forma de calor y presión para fundir los recubrimientos. La formación del recubrimiento por PEO se produce por micro descargas que cambian en naturaleza, número, intensidad y tiempo de vida

durante el tratamiento (Hryniewicz, 2018), traduciéndose en el aumento del espesor del recubrimiento.

Como se mencionó antes, el recubrimiento consiste principalmente de óxidos que se sintetizan en los canales de descarga dieléctrica del sustrato y las especies del electrolito debido a la alta temperatura local y la formación instantánea de plasma que conduce al calentamiento y enfriamiento rápido de las capas de óxidos formadas. El proceso de formación del recubrimiento bajo microdescargas se puede clasificar en términos generales en las siguientes cuatro regiones (Figura 1). En la región I el voltaje aumenta linealmente con el tiempo, el cual corresponde a la etapa de anodizado tradicional, en la cual se forma una película aislante. En la región II el voltaje aumenta lentamente con la disminución de la razón de crecimiento de la película de óxido. En la región III el voltaje aumenta rápidamente para superar el valor crítico, generando la chispa y una gran cantidad de canales de descarga dispersos por todo el sustrato. Por último, en la región IV el voltaje permanece estable, aquí se forman micro arcos, haciendo que el recubrimiento crezca de manera uniforme. Al finalizar esta etapa aparece una fuerte descarga de arco potente, lo cual es un efecto indeseable (Yerokhin et al., 2003).

Figura 1.

Esquema de los fenómenos de descarga y microestructura del recubrimiento.

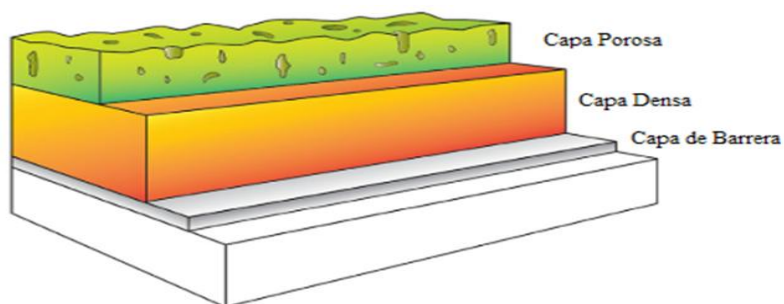


Nota. Tomado de (Hryniewicz, 2018)

Generalmente un recubrimiento por PEO está formado por tres (3) capas (Figura 2). Primero hay una capa barrera densa en la intercara entre el sustrato y el recubrimiento, seguida de una capa intermedia más densa, compuesta por una mezcla de regiones y poros amorfos y nano cristalinos, y una capa superior amorfa y más porosa producida a partir del enfriamiento del electrolito (Hryniewicz, 2018). La capa intermedia desempeña un papel clave en el mecanismo de crecimiento durante el proceso PEO (Mortazavi, Jiang, & Meletis, 2019).

Figura 2.

Esquema de la microestructura de tres capas de un revestimiento típico de PEO.



Nota: Tomado de (Hryniewicz, 2018).

2.3 Estructura y Composición del Recubrimiento por PEO

La microestructura y la composición de fases del recubrimiento formado por PEO son el resultado de las descargas presentes durante el proceso. Estas descargas proporcionan la energía en forma de calor y presión, la cual permite fundir los recubrimientos (Hussein, Nie, & Northwood, 2010). Sin embargo, parte de esta energía es destructiva, en el sentido de que genera canales de descarga, los cuales a su vez forman poros y grietas. Gracias a estos canales que ayudan a transportar los iones del electrolito en solución hacia el sustrato, se origina una mezcla interesante de óxido cristalino y amorfo formado a alta temperatura, que puede proporcionar mejores propiedades de resistencia a la corrosión y al desgaste. Dependiendo del electrolito y del sustrato, se pueden formar una gran variedad recubrimientos diferentes (Matykina, Arrabal, Skeldon, & Thompson, 2009).

Por ejemplo, los aluminatos incorporados a los electrolitos proporcionan al recubrimiento un aumento en su dureza, gracias a la formación de una fase metaestable ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$); (SHI, WANG, WANG, & GE, 2009). Así mismo, los iones AlO_2^- proporcionan una mejora en la resistencia a la corrosión del recubrimiento final (Hussein, Nie, & Northwood, 2010).

Por otro lado, la presencia de silicatos en los electrolitos mejora la resistencia al desgaste del recubrimiento, disminuyendo el coeficiente de fricción, ya que este funciona como lubricante para el recubrimiento (Yerokhin, y otros, 2003). Los recubrimientos formados en electrolitos ricos en silicato tienden tener mayor espesor, gracias a que hay mayor tasa de incorporación de masa, por la formación de SiO_2 , lo cual además se traduce en un aumento en la resistencia dieléctrica del recubrimiento (Cheng, y otros, 2013).

En cuanto a la morfología los recubrimientos por PEO están formados principalmente por una capa superficial porosa, una capa intermedia compacta y una capa interna delgada (Figura 2).

Las capas intermedia e interna son densas y se adhieren bien al sustrato (Walsh, y otros, 2009). Mientras que la morfología de la capa superficial se caracteriza por tener muchos microporos, microgrietas y hoyuelos (Curran & Clyne, 2006). Los microporos están formados por óxido fundido y burbujas de gas expulsadas de los canales de descarga de micro arcos y las grietas resultan de los esfuerzos térmicos debido a la rápida solidificación del óxido fundido en el electrolito, el cual se encuentra relativamente frío (Li, Liang, & Wang, 2013).

2.4 Factores que Influyen en el Proceso PEO

Se considera que el tratamiento por PEO es un proceso controlado por múltiples procesos consecutivos, que está influenciado por muchos factores, tanto intrínsecos como extrínsecos; como por ejemplo las composiciones de los materiales del sustrato y el electrolito se consideran factores intrínsecos que juegan un papel crucial en la estructura y composición de los recubrimientos de PEO, mientras que los factores extrínsecos generalmente consisten en parámetros eléctricos, temperatura de procesamiento, tiempo de oxidación y aditivos (Li JZ, Shao ZC, Tian YW, Kang FD, & YC, 2004).

2.4.1 Influencia del Sustrato

La diferencia de los materiales del sustrato juega un papel crucial en recomposición y propiedades de los recubrimientos por PEO. Las composiciones predominantes de los recubrimientos de PEO dependen de los materiales del sustrato, por ejemplo, el contenido principal de los recubrimientos depositados sobre Al, Mg, Ti y sus aleaciones son Al_2O_3 , MgO , TiO_2 respectivamente. Por lo tanto, los recubrimientos de PEO depositados sobre diferentes sustratos generalmente poseen diferentes propiedades (Li JZ, Shao ZC, Tian YW, Kang FD, & YC, 2004).

Según estudios recientes, los espesores de recubrimiento disponibles son de alrededor de 300 μm en aleación de Al, 150 μm en aleación de Mg y 200 μm en aleación de Ti, respectivamente. Los rangos de valores de dureza para recubrimientos de PEO formados en diferentes materiales de sustrato son generalmente de 300 HV a 2500 HV en aleación de Al, de 200 HV a 1000 HV en aleación de Mg y de 300 HV a 1100 HV en aleación de Ti (Yerokhin AL, Nie X, Leyland A, Matthews A, & SJ., 1999).

Titanio y sus Aleaciones. El titanio es el cuarto metal estructural más abundante, y sus propiedades lo han convertido en el material de elección en muchas industrias, como la aeroespacial (cuchillas), biomédica (prótesis), automotriz (bielas, resortes) debido a su excelente resistencia mecánica y su resistencia a la corrosión en distintos ambientes de trabajo. (Abd-Elaziem, Darwish, Hamada, & Daoush, 2024).

Ti6Al4V: Es una aleación de titanio alfa-beta está compuesta por un 6% de aluminio 4% de vanadio y 0.3% de hierro con una microestructura que presenta dos fases, fase alfa-estabilizadores (Aluminio, carbono, oxígeno, nitrógeno) fase beta-estabilizadores, (Hierro, molibdeno, vanadio) esta aleación, está diseñada para tener un buen equilibrio de características que incluyen, resistencia a la corrosión, ductilidad, tenacidad a la fractura, resistencia a altas temperaturas. (Abd-Elaziem, Darwish, Hamada, & Daoush, 2024).

Aluminio y sus Aleaciones. El aluminio y sus aleaciones se utilizan ampliamente por una variedad de aplicaciones en la industria debido a su bajo costo, peso ligero y con alta resistencia, facilidad de fabricación, maquinabilidad y resistencia en relación con su peso, además no genera chispa, es buen conductor eléctrico, térmico y es químicamente resistente, a su vez no es magnético. El aluminio es popular en la industria de la construcción, aeronáutica, aeroespacial, marina y militar (Treviño, y otros, 2012).

AA2024: Conocida como la 'aleación aeronáutica', el aluminio 2024 es una aleación tratable térmicamente, con cobre como el principal elemento de aleación, seguido de magnesio. Sus otros componentes metálicos, en orden de cantidad descendente, incluyen hierro, silicio, manganeso y zinc. (Treviño, y otros, 2012).

El aluminio AA2024 es una aleación tratable térmicamente, ampliamente reconocida por su alta resistencia mecánica y bajo peso, lo que la hace ideal para aplicaciones aeroespaciales, automotrices y militares. Su composición química incluye principalmente aluminio, cobre (3.8–4.9%) como elemento de refuerzo clave, además de magnesio y manganeso, entre otros. Presenta excelentes propiedades mecánicas, Posee buena maquinabilidad, aunque su soldabilidad es limitada y su resistencia a la corrosión es moderada, por lo que suele requerir recubrimientos protectores. (Deng, y otros, 2023).

2.4.2 Influencia en la Temperatura del Proceso

La temperatura del electrolito puede afectar en gran medida el proceso PEO. Si la temperatura es demasiado baja, el proceso de oxidación se debilita, lo que da como resultado un menor espesor y una menor dureza de los recubrimientos. Si la temperatura es demasiado alta, la película de óxido se degradaría rápido y, por lo tanto, el grosor y la dureza del recubrimiento disminuirán significativamente. Por lo tanto, la temperatura de procesamiento también debe ser estudiada y generalmente controlada en el rango de 20-40°C (Habazaki, Tsunekawa, Tsuji, & Nakayama, 2012).

H. Habazaki et al. investigó los efectos de diferentes temperaturas de electrolitos en la formación y caracterización de la resistencia al desgaste de los recubrimientos de PEO en aleaciones de Ti. Los procesos de PEO se realizaron sobre aleación Ti-15-3 en el electrolito de

$K_2Al_2O_4$, Na_3PO_4 y $NaOH$ a diferentes temperaturas del electrolito entre 278 K y 313 K. Los resultados mostraron que, a la temperatura más baja de 278 K, el recubrimiento de PEO producido contenía una mayor concentración de fase $\alpha - Al_2O_3$ además de la fase principal de Al_2TiO_5 , exhibió menor porosidad, uniformidad y densidad y, por lo tanto, mostró una resistencia al desgaste más mejorada, en comparación con el formado a temperaturas más altas (Habazaki, Tsunekawa, Tsuji, & Nakayama, 2012).

2.4.3 Influencia del Tiempo de Oxidación

Con el aumento del tiempo de oxidación, el espesor del recubrimiento aumenta, mientras que la tasa de crecimiento disminuye. Diferentes tiempos de oxidación pueden resultar en diferentes calidades de recubrimiento, como grosor, rugosidad, adherencia, dureza, resistencia al desgaste y resistencia a la corrosión, etc. Por lo tanto, el tiempo de oxidación para el tratamiento con PEO debe investigarse y optimizarse (Gu, Bandopadhyay, Chen, Guo, & Ning., 2012).

Yanhong Gu et al. estudiaron el efecto del tiempo de oxidación en el comportamiento de corrosión de los recubrimientos de PEO sobre aleaciones de Mg en fluidos corporales simulados. Las muestras fueron fabricadas en aleación AZ31 Mg en solución acuosa de fosfato de sodio, aplicando una corriente directa con un voltaje de 325V, usando tiempos de oxidación diferentes de 1, 3, 5 y 8 minutos. Los resultados mostraron que los recubrimientos consistían principalmente en Mg , MgO , $MgAl_2O_4$ y $Mg_3(PO_4)_2$, y el tiempo de oxidación tuvo muy poca influencia en la composición de las fases. El diámetro de los microporos en la superficie del revestimiento de PEO aumentó con el aumento del tiempo de oxidación. El espesor del recubrimiento aumentó con el aumento del tiempo de oxidación hasta 5 min (20 μm). La muestra recubierta a los 5 min mostró la capa más gruesa con una microestructura relativamente suave y uniforme con menos

microporos, en comparación con los otros tiempos de oxidación de PEO. Sin embargo, cuando el tiempo de oxidación se aumentó a 8 min, el espesor del recubrimiento disminuyó y la superficie del recubrimiento se volvió rugosa. La porosidad disminuyó al aumentar el tiempo de oxidación hasta 5 min (4,40 %), y luego aumentó a 6,28 % para un tiempo de oxidación de 8 min. En su conjunto, el revestimiento de PEO producido a los 5 min tuvo la menor densidad de corriente de corrosión y la mayor impedancia electroquímica, lo que resultó en la mayor resistencia a la corrosión, debido a la morfología compacta, lisa y uniforme de la superficie del revestimiento con menor porosidad (Gu, Bandopadhyay, Chen, Guo, & Ning., 2012).

2.4.4 Influencia del Electrolito

La composición de los electrolitos afecta en gran medida las propiedades de los recubrimientos cerámicos de PEO. Diferentes electrolitos dan como resultado diferentes razones de crecimiento, estructuras, composiciones de fase y distribución de elementos de los recubrimientos (Shin, Ko, & Shin, 2011). Generalmente, los electrolitos usados para el tratamiento de PEO se componen de electrolitos ácidos y electrolitos alcalinos. Los electrolitos ácidos, incluidos el ácido sulfúrico concentrado, el ácido fosfórico y otras soluciones salinas, etc., rara vez se usan en la actualidad debido a su gran contaminación ambiental. Mientras que los electrolitos alcalinos consisten principalmente en cuatro sistemas que incluyen electrolitos a base de hidróxido de sodio, electrolitos a base de silicato, electrolitos a base de fosfato y electrolitos a base de aluminato (Li JZ, Shao ZC, Tian YW, Kang FD, & YC, 2004).

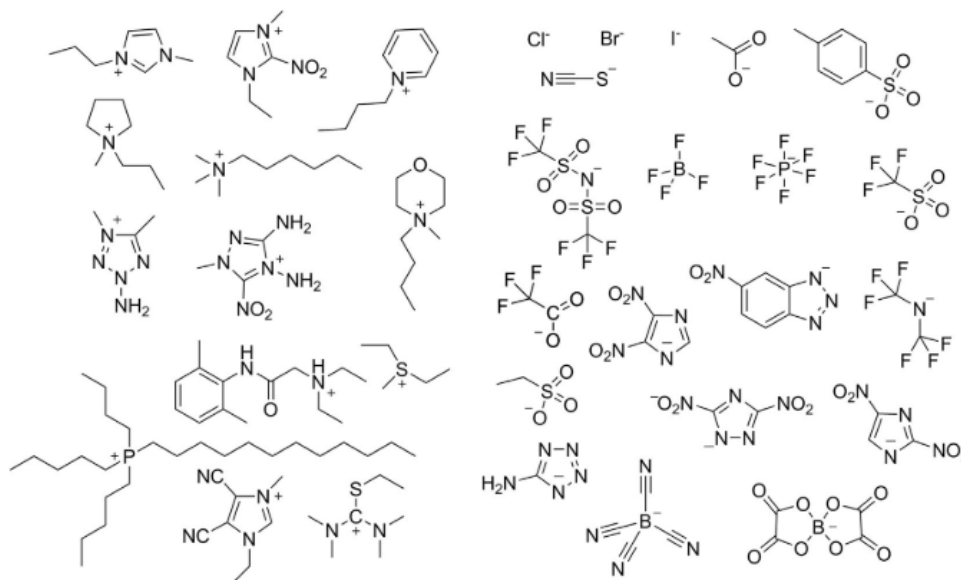
2.5 Líquido Iónico

Los líquidos iónicos (IL) se definen como sales de bajo punto de fusión por debajo de 100 °C (Li & Qiu, 2014). Están compuestos únicamente de aniones y cationes, el catión es normalmente es un ion inorgánico no simétrico con un gran tamaño y una carga positiva, mientras que el anión puede ser orgánico/inorgánico con tamaño y simetrías variables (Wasserscheid & Welton, 2017). Las propiedades únicas de los IL, como su presión de vapor insignificante, buena estabilidad térmica, bajo punto de fusión, viscosidad ajustable y miscibilidad con agua y con solventes orgánicos, así como una buena capacidad de extracción para diversos compuestos orgánicos y iones metálicos, dependen principalmente de la estructura de los aniones y cationes (Han & Row, 2010). La estabilidad térmica y la miscibilidad dependen principalmente del anión mientras que otras propiedades como la viscosidad, tensión superficial y densidad dependen de la longitud del grupo alquilo del catión y/o su forma y simetría (Castillo Borja, 2015).

Una gran parte de los cationes tiene naturaleza aromática con átomos de nitrógeno en el anillo o heterociclos nitrogenados; mientras que los aniones suelen estar constituidos por diferentes elementos químicos (Figura 3) (Wasserscheid & Welton, 2017). En los líquidos iónicos los iones son muy asimétricos, siendo generalmente el catión más voluminoso lo que origina que las fuerzas atractivas catión-anión sean débiles y no se logre un empaquetamiento ordenado confiriéndole la propiedad de permanecer en estado líquido a temperatura ambiente (Ye, Liu, Chen, & Yu, 2001).

Figura 3.

Ejemplos de líquidos iónicos, cationes (izquierda), y aniones (derecha).



Nota: (Wasserscheid & Welton, 2017).

2.5.1 Líquido Iónico Como Electrolito

Los líquidos iónicos son una clase única de electrolitos porque combinan en un solo componente las funciones duales de conductor de iones y disolvente, funciones que normalmente desempeñan, respectivamente, un electrolito de soporte o agua y un disolvente orgánico volátil. (Pitner, Kirsch, Kawata, & Shinohara, 2010). Como están formados únicamente por iones son candidatos obvios como electrolitos para una gama de aplicaciones electroquímicas (Galiński, Lewandowski, & Stepniak, 2006). Los líquidos iónicos ofrecen una serie de ventajas sobre los electrolitos que presentan sales disueltas en solventes moleculares. Primero, sus bajas presiones de vapor reducen su inflamabilidad, lo que los hace menos peligrosos que los electrolitos basados en solventes orgánicos. Sus bajas presiones de vapor también significan que no se evaporan en sistemas abiertos. Además, como están constituidos únicamente de iones poseen concentraciones

mucho mayores de posibles portadores de carga en relación con las soluciones de sales diluidas, (Prado & Weber, 2016) lo cual contribuye a que tengan una alta conductividad iónica, mientras se controlen factores como su viscosidad, el alcance de la agregación de iones y su movimiento iónico (Hapiot & Lagrost, 2008).

2.5.2 Solventes Eutéctico Profundo

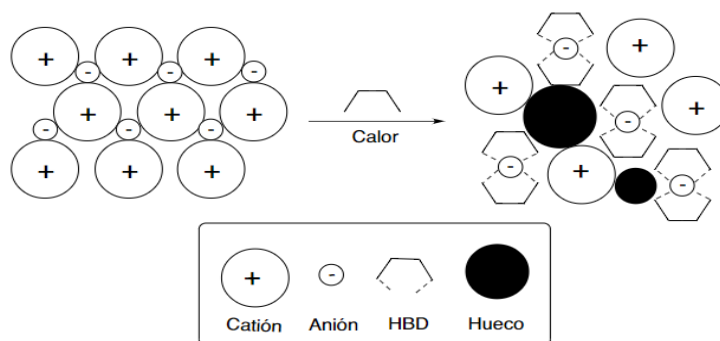
Una posibilidad muy atractiva es el empleo de una nueva generación de disolvente denominados Disolventes Eutécticos Profundos (DES). Un DES es un tipo de disolvente iónico con unas propiedades particulares y formada por la mezcla de compuesto que forman un eutéctico con un punto de fusión mucho menor que cualquiera de los componentes individuales (Figura 5), (Ye, Liu, Chen, & Yu, 2001). Los DES han demostrado ser muy útiles como disolventes o como electrolitos, como por ejemplo en procesos de electrodeposición o electropulido y como catalizadores (Sebastián, Climent, Feliu, & Gómez, 2018). Los DES se emplean también en procesos de separación. Aunque los DES presentan muchas características comunes con los líquidos iónicos, se consideran un tipo diferente de disolvente. Por un lado, los IL consisten en un único compuesto totalmente de iones, mientras que los DES se preparan mediante mezclas y calentamiento de los componentes en las proporciones adecuadas (Abbott, Capper, Davies, Rasheed, & Tambyrajah, 2003); existe cuatro tipos distintos de DES clasificados en base a sus propiedades y composición; los DES de tipo I, contienen una sal de amonio cuaternaria y un haluro metálico. Debido al uso de estos componentes para su preparación son realmente caros y tóxicos comparados con otros tipos de DES, los tipos II son parecidos a los tipos I, pero tiene en su estructura haluros metálicos hidratados, lo que lo hacen más baratos, los DES del tipo III son los más importantes, desde el punto de vista químico orgánico, debido a su facilidad de preparación y

a su potencial uso como disolvente sostenible (Alonso, y otros, 2018). Están formados generalmente por una sal de amonio cuaternaria que interactúa con compuesto que tienen carácter dador de hidrógeno.

Los líquidos eutécticos del tipo III son obtenidos generalmente al mezclar un compuesto con carácter aceptor de enlaces de hidrógeno, típicamente una sal con alto punto de fusión, como el cloruro de colina, con una sustancia que actúa como dadora de enlaces de hidrógeno como la urea. La adición de esta última a la sal hace que se establezcan enlaces de hidrógeno entre los dos componentes de manera que la carga del anión de la sal se deslocaliza, disminuyendo la fuerza de enlace iónico entre el catión y el anión de la sal y, por tanto, la energía de la red cristalina disminuye hasta distorsionarla totalmente, esta disrupción de la estructura cristalina, da lugar a una disminución del punto de fusión de la mezcla (Francisco, Bruinhorst, & Kroon, 2003). Por lo cual la nueva estructura formada está constituida por una red extensa de enlaces de hidrógeno entre los componentes, en donde existen huecos o agujeros, esta estructura está menos ordenada y su densidad disminuye como se muestra en la Figura 4.

Figura 4.

Estructura general para una mezcla eutéctica (DES).

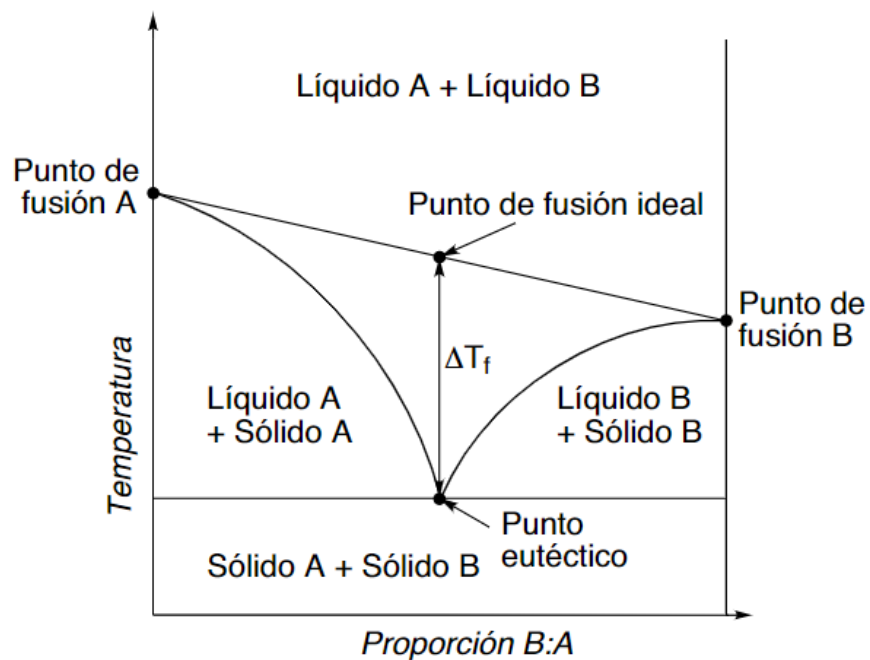


Nota: Tomado de. (Francisco, Bruinhorst, & Kroon, 2003)

Cuanto más fuerte es la interacción entre los componentes, mayor es la depresión del punto de fusión (Ruß & König, 2012). Por ejemplo, en la relina que fue el primer DES usado en síntesis formado por la combinación de cloruro de colina (P.f 302°C) y urea (P.f. 134°C) en una proporción 1:2, la interacción es tan fuerte que el punto de fusión en el eutéctico es de 12°C lo que supone una disminución de 122°C respecto al ideal.

Figura 5.

Diagrama de fase para una mezcla eutéctica profunda (DES).



Nota: Tomado de. (Ruß & König, 2012)

Algunas de estas mezclas no presentan un verdadero punto eutéctico (similar al punto de fusión), sino que presentan una zona similar a la zona de transición vítrea, por lo que hay autores que prefieren utilizar otras terminologías como mezclas de bajo punto de fusión o de bajo punto de transición (Ruß & König, 2012).

Con base en lo anterior, es necesario estudiar la interacción de usar como electrolito un líquido iónico de categoría solvente eutéctico profundo como electrolito para el proceso de anodizado por PEO de las aleaciones de titanio y aluminio con el propósito de mejorar las propiedades de resistencia a la corrosión y desgaste, como a su vez el poder usar un compuesto amigable con el medio ambiente y que ayude a la posibilidad de lograr mayor concentración de iones facilitando el transporte de carga y lograr una disminución en costos y tiempo en el proceso de anodizado, para que en un futuro, sea empleado como recubrimientos en la industria.

3. Objetivos

3.1 Objetivo General

Evaluar un líquido iónico como electrolito para producir por oxidación electrolítica por plasma (PEO) recubrimientos cerámicos resistentes a la corrosión y al desgaste sobre aleaciones ligeras.

3.2 Objetivos Específicos

Estudiar el efecto de la adición de iones de alúmina y sílice en la estabilidad del líquido iónico (Cloruro de colina-Urea, relación 1:2 en etilenglicol), para usarlo como electrolito para PEO de aleaciones ligeras.

Desarrollar recubrimientos mediante Oxidación Electrolítica por Plasma (PEO) sobre dos aleaciones ligeras comerciales usando como electrolito un líquido iónico optimizado con adición de iones de alúmina y sílice variando el voltaje aplicado y el tiempo.

Determinar la resistencia frente a la corrosión de las aleaciones ligeras comerciales anodizadas por PEO usando un líquido iónico optimizado con adición de iones de alúmina y sílice.

Determinar la resistencia al desgaste del recubrimiento desarrollado por PEO sobre las aleaciones ligeras.

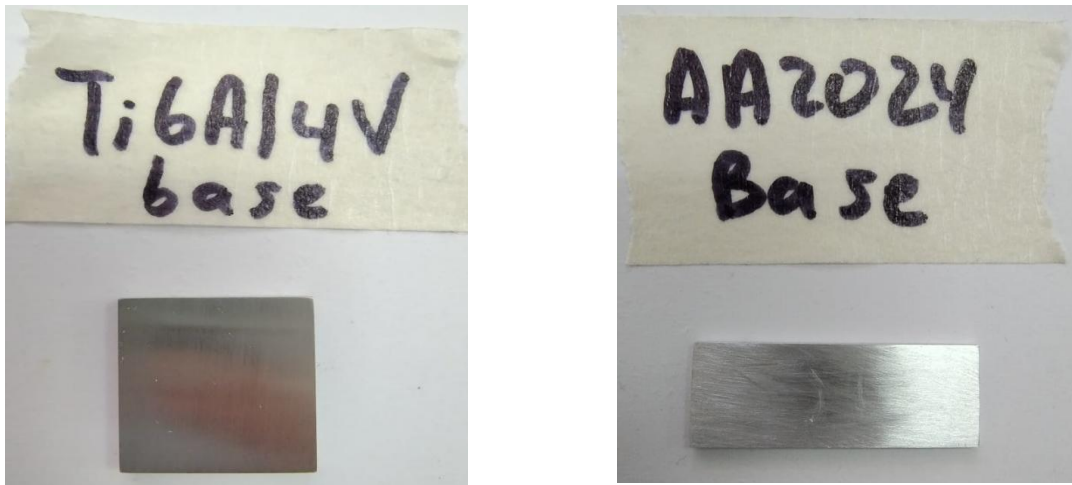
4. Descripción Experimental

4.1 Caracterización Microestructural del Sustrato

Se emplearon como sustratos, muestras de dos aleaciones ligeras Ti6Al4V y AA2024 con dimensiones de 2x2 cm y 3x1 cm como lo muestra la Figura 6. La composición química de las aleaciones fue determinada teóricamente por medio de las normas ASTM B348 y ASTM B209 (ASTM B348-13, 2019), (ASTM B209/B209M-21a, 2022). Por otra parte, la caracterización microestructural de cada una de las aleaciones se realizó por metalografía siguiendo los lineamientos de la norma ASTM E3 y ASTM E407 (ASTM E3-11, 2007), (ASTM E407-07, 2015) se utilizó un microscopio óptico Olympus BX41 de la universidad Industrial de Santander. la preparación superficial de las muestras se describe a continuación.

Figura 6.

Dimensiones de los sustratos Ti6Al4V y AA2024 base.



Nota: Las Dimensiones del sustrato Ti6Al4V Base son de 2x2 cm primera figura y la del sustrato AA2024 son de 3x1 cm, segunda figura.

4.1.1 Preparación Superficial de la Aleación Ti6Al4V

Las muestras se prepararon superficialmente por medio de desbaste con pulido mecánico, utilizando papel de lija de carburo de silicio de tamaño de grano #400, 600, 800 y 1200, luego se realizó un pulido químico en una solución compuesta de 12 ml de ácido fluorhídrico (HF), 40 ml ácido nítrico (HNO₃) y 48 ml agua destilada (H₂O), mediante inmersión y agitación manual, luego se lavaron con agua destilada, posteriormente con etanol en un baño ultrasónico por 600 s y, por último, se secaron con aire caliente.

4.1.2 Preparación Superficial de la Aleación AA2024

Las muestras se prepararon superficialmente por medio de desbaste con pulido mecánico, utilizando papel de lija de carburo de silicio de tamaño de grano #400, 600, 800 y 1200, hasta obtener una superficie espejo, luego se realizó un pulido químico en hidróxido de sodio al 5% p/v a 60°C durante 30 s, seguido se lavaron con agua desionizada y posteriormente, se sumergieron en ácido nítrico 50% v/v a temperatura ambiente durante 60 s. Finalmente se lavaron con agua desionizada y se secaron con aire caliente.

4.2 Optimización del Líquido Iónico Como Electrolito Para PEO de Aleaciones Ligeras

El líquido iónico estuvo compuesto por el cloruro de colina ($HOC_2H_4N(CH_3)_3^+Cl^-$) (*ChCl*) al 99% al cual se adicionó Urea al 99% de pureza en etilenglicol al 99% de pureza. En un recipiente cerrado se agregaron la mezcla de cloruro de colina con urea en una relación 1:2 y se agitaron mientras se calienta a 70°C hasta que se vuelva un líquido incoloro homogéneo. Luego de obtener el líquido iónico base, se estudió el efecto de adicionar cloruro de aluminio en polvo ($AlCl_3$) y silicato sódico (Na_2SiO_3), en cantidades de 5 a 15 gr. La adición de estos compuestos se hizo

calentando el líquido iónico base a 70°C manteniendo una agitación constante hasta lograr su disolución. Se seleccionaron los compuestos de cloruro de aluminio y silicato sódico, debido a que estos compuestos liberan iones de (SiO_3^{2-} , AlO_2^-) y es posible que se incorporen fácilmente en el recubrimiento, y aumenten la razón de crecimiento (Walsh, y otros, 2009).

4.3 Caracterización del Líquido Iónico

El líquido iónico base y el modificado por adición de iones de alúmina y sílice se caracterizaron por medio de Espectrometría infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), usando un disco de bromuro de potasio (KBr) en una frecuencia de 400 – 4000 cm^{-1} ; esto con el fin de estudiar las interacciones entre los diferentes grupos, para identificar y analizar su estructuras, los diferentes cambios de frecuencia, anchos de banda y valores de absorbancia del mismo enlace químico en diferentes sistemas. Adicionalmente se le realizó una voltametría cíclica para estudiar la durabilidad del líquido iónico luego de ser usado en el proceso PEO, para ello se empleó una celda electroquímica de tres electrodos: un electrodo de trabajo de platino (1 mm de diámetro), un contraelectrodo de platino, y un electrodo de referencia de Ag/AgCl; los voltamogramas cíclicos se realizarán a 40°C, 60°C, 80°C y 100°C. (Yue, Jia, Yao, Sun, & Jing, 2012).

4.4 Anodizado de las Aleaciones Ligeras por PEO

Para el proceso de anodizado primero se realizó unos ensayos en blanco de PEO en donde se utilizó un electrolito convencional es decir un electrolito alcalino para poder realizar los recubrimientos sobre las muestras de Ti6Al4V y AA2024; para el caso del Ti6AL4V se usó el silicato sódico (Na_2SiO_3) y fosfato hidrogenado (Na_2HPO_4) mientras que para la aleación de AA2024 se usó un electrolito alcalino que consistió en silicato de sodio (Na_2SiO_3) y hidróxido de

potasio (KOH), ambos anodizados se llevaron a cabo en un montaje como se muestra en la figura 7. Siguiendo unos parámetros presentados en la tabla 1.

Tabla 1.

Parámetros usados para el anodizado por PEO usando un electrolito alcalino sobre los sustratos de Ti6Al4V y AA2024.

Ánodo	Voltaje (V)	Corriente(mA)	Tiempo (s)
AA2024	400	0,38	600s
	400	0,38	1200s
Ti6Al4V	480	0,38	600s
	480	0,38	1200s

El proceso de oxidación electrolítica por plasma (PEO) se llevó a cabo usando el líquido iónico base (Cloruro de colina + urea en etilenglicol) y el optimizado, el cual consiste en una adición de cloruro de alúmina en polvo ($AlCl_3$) silicato sódico (Na_2SiO_3), en una celda de dos electrodos usando las muestras de las aleaciones ligeras como ánodo y un recipiente cilíndrico de acero inoxidable como cátodo; la mezcla se llevó a una plancha a $75^{\circ}C$ y se agitó constantemente hasta que el cloruro de colina y la urea en estado sólido pasara a mezclarse formando un líquido miscible viscoso, luego se le adicionó 200ml de etilenglicol y se dejó mezclar por 10 min posteriormente se le adicionó 5gr de cloruro de alúmina en polvo y 10 ml de silicato sódico; Dicha solución se dejó agitando por 1 hora para que se mezclara bien, la celda electroquímica consistía principalmente del recipiente de acero inoxidable 304 que actuó como cátodo (-) y donde el sustrato tanto de la aleación de Ti6Al4V y AA2024 actuó como ánodo (+) los cuales estaban sostenidos por una pinza de titanio

Se usó una fuente de potencial BHK 500-0,4 MG kepcos para aplicar un voltaje constante al sistema. Se registraron las variaciones de corriente a medida que pasa el tiempo usando el software LabVIEW. En esta fase se estudió el efecto del voltaje aplicado sobre la formación de recubrimientos cerámicos por PEO en las dos aleaciones ligeras comerciales. Para las condiciones de estudio se usaron 2 tiempos de 600s y 1200s, el voltaje que se aplicó fue de 400V con una corriente constante de 0.38mA los parámetros se muestran en la siguiente tabla 2.

Figura 7.

Esquema del montaje de la celda utilizada para el proceso de oxidación electrolítica por plasma (PEO).

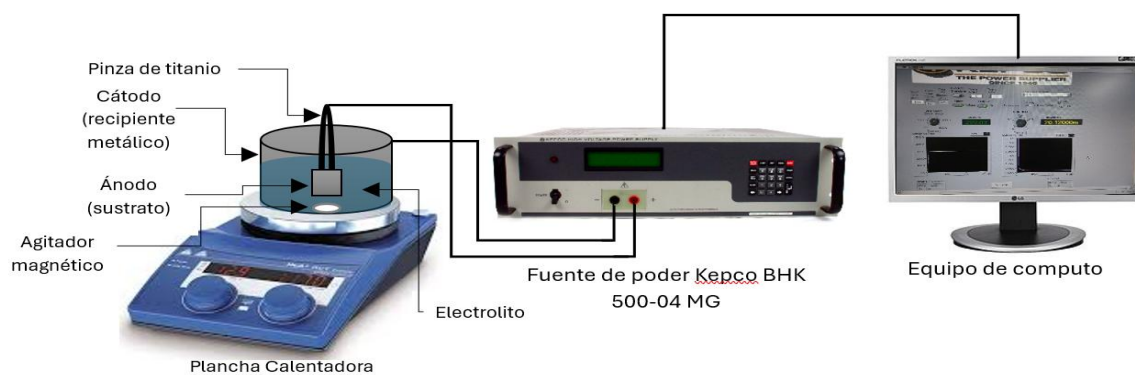


Tabla 2.

Parámetros usados para el anodizado usando un líquido iónico como electrolito sobre los sustratos de Ti6Al4V y AA2024.

Ánodo	Voltaje (V)	Amperaje(mA)	Tiempo (s)
AA2024	400	0,38	600s
	400	0,38	1200s
Ti6Al4V	400	0,38	600s
	400	0,38	1200s

Posteriormente se realizó una comparación entre los anodizados resultantes comparando como interactuaban al usar en un caso un electrolito alcalino convencional y el otro al usar un líquido iónico como electrolito, esto con el fin de poder apreciar las diferencias de ambos anodizados y si al reemplazar el electrolito convencional este podría presentar alguna mejora en el proceso.

4.5 Caracterización de los Recubrimientos por PEO

Los recubrimientos desarrollados sobre cada aleación fueron caracterizados morfológicamente mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM). El espesor de los recubrimientos se obtuvo por medio de una sonda de corrientes de Eddy con sonda para materiales no ferrosos y no magnéticos marca Positector 6000 NF. La composición química de las muestras se analizó mediante espectroscopía de dispersión de energía (EDS) y espectroscopía de fluorescencia de rayos X (XRF). Por último, la composición de fases del recubrimiento fue analizada mediante difracción de rayos X (DRX) en incidencia rasante y con un detector bidimensional.

4.6 Evaluación de la Resistencia a la Corrosión de las Aleaciones Recubiertas

Para evaluar la resistencia a la corrosión de los recubrimientos, se realizaron ensayos electroquímicos de polarización potencio dinámica. Se usó una celda de tres electrodos, donde el electrodo de referencia fue de plata-cloruro de plata (Ag/AgCl), el electrodo auxiliar un hilo de platino y el electrodo de trabajo, la muestra de la aleación ligera recubierta por PEO en una solución 0.5 M de NaCl. Se realizaron como ensayo previo, la medida de la evolución del potencial a circuito abierto durante 60 min.

El ensayo de polarización se llevó a cabo con un barrido de potencial desde -0.500 hasta 1.500 V (con respecto al potencial de circuito abierto (OCP)), con una velocidad de barrido de 0.200 mV/s según lo recomendado por la norma ASTM G3 (ASTM G3-14, 2024). La distancia entre el electrodo de trabajo, el electrodo de referencia y contra electrodo de platino fue de aproximadamente 3 mm de acuerdo con lo recomendado por la norma ASTM G5 (ASTM G5-14, 2021). Los ensayos se realizaron por duplicado para asegurar su reproducibilidad.

Las propiedades dieléctricas de las películas anódicas se evaluaron por espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), las mediciones del EIS se llevaron a cabo en modo potencioestático en el potencial a circuito abierto en una solución 0.5 M de NaCl. Se usaron un electrodo de plata-cloruro de plata (Ag/AgCl), y una placa de platino como referencia y contraelectrodo; se empleó una amplitud de perturbación de voltaje de 20 mV, y un rango de frecuencia entre los 10 mHz a 100 kHz (Parfenov, Yerokhin, & Matthews, 2007).

4.7 Evaluación de la Resistencia al Desgaste de las Aleaciones Recubiertas

Para la evaluación de la resistencia al desgaste de los recubrimientos se realizó las pruebas de desgaste mediante el método Pin on disk en condición en seco y a temperatura ambiente; se usaron los siguientes parámetros siguiendo la norma ASTM G99-17 (ASTM G99-17, 2023) como lo muestra la siguiente Tabla 3.

Tabla 3.

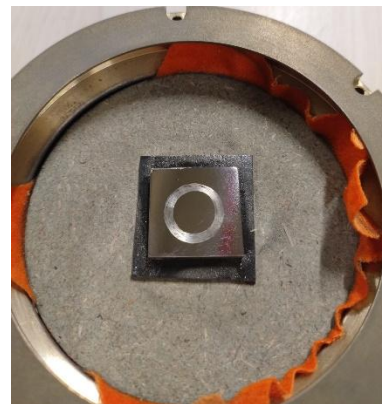
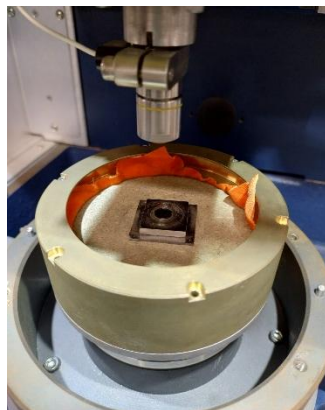
Parámetros usados para las pruebas de desgaste.

Condiciones de la Prueba Pin on Disk	
Velocidad de deslizamiento	8,5 mm/s
Fuerza	10N
Duración	900 s
Diámetro de bola	5mm
Tipo de bola	acero

Mediante estas pruebas se determinó el coeficiente de fricción estático y dinámico los cuales son parámetros para simular el desgaste que pueden presentar un material al entrar en contacto con otro en este caso para poder evaluar la resistencia que ofrece el recubrimiento sobre el material base, y como este sirve como medio para proteger el material base de interacciones externas; en la figura 8, se presentan el montaje de las probetas para las pruebas de desgaste.

Figura 8.

Muestras de aleación Ti6Al4V las cuales fueron sometidas al proceso Pin on disk con una bola de acero de 5mm.



5. Resultados y Discusión

5.1 Caracterización Química y Microestructural de las Aleaciones Usadas

La composición química de las dos aleaciones ligeras Ti6Al4V y AA2024 usadas como sustratos para el tratamiento de anodizado por PEO en el líquido iónico se presenta en las Tablas 4 y 5.

Tabla 4.

Composición química teórica de la aleación Ti6Al4V.

Composición Química Teórica del Ti6Al4V								
Elemento	Al	V	Fe	C	O	N	H	Ti
WT%	5,5-6,5	3,5-4,5	0,25	0,08	0,13	0,05	0,012	Balance

Este tipo de aleación del titanio ofrece una excelente relación entre resistencia mecánica, tenacidad y ductilidad, el aluminio incrementa la temperatura de transformación entre las fases alfa y beta, y el vanadio le da la dureza del material y su tenacidad (Aval & Galvao, 2024).

Tabla 5.

Composición química teórica de la aleación AA2024.

Composición Química Teórica del AA2024						
Elemento	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Al
WT%	0,5	0,5	3,8-4,9	0,3-0,9	1,2-1,8	Balance

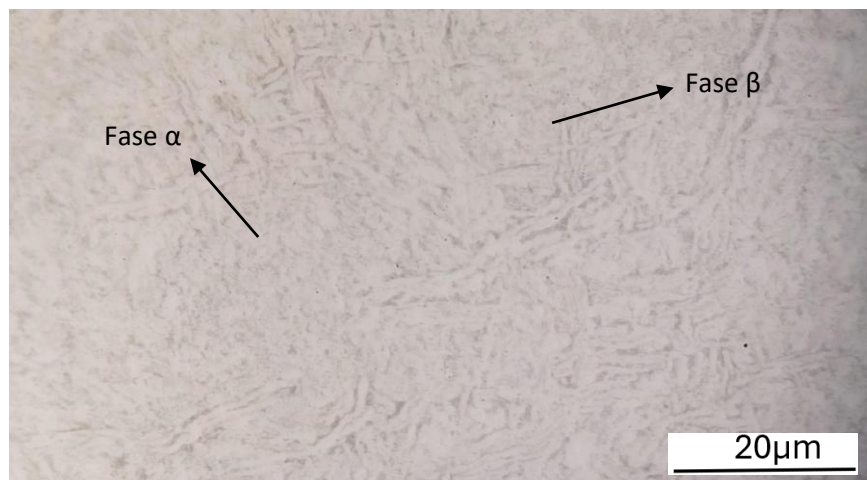
Esta es una aleación conocida normalmente como duraluminio de alta resistencia debido a su alta relación resistencia/peso, también presenta buena resistencia a la fatiga, aunque tiene mala

resistencia a la corrosión debido al cobre que posee. Gracias al silicio presenta elevada solidez y resistencia la fatiga (Parfenov, Yerokhin, & Matthews, 2007).

Microscopia óptica de la aleación Ti6Al4V. En la Figura 9 se observa la microestructura de la aleación Ti6Al4V la cual está compuesta por una matriz alfa (α) que es considerada la (zona blanca) fase rica en aluminio como elemento estabilizador y una zona oscura (fase β) con vanadio como elemento estabilizador, que es la zona dura del material en concordancia con la literatura (Matykina, Arrabal, Skeldon, & Thompson, 2009).

Figura 9.

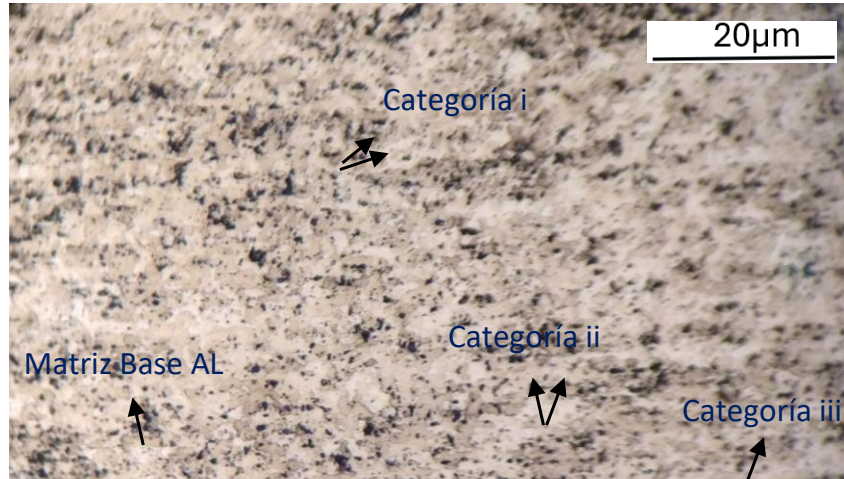
Micrografía óptica de la aleación Ti6Al4V a 500X atacada con solución Kroll.



Microscopia óptica de la aleación AA2024. Se observa en la Figura 10. que la aleación AA2024 presenta una matriz de aluminio (zona blanca) con múltiples granos que pueden ser divididos en 3 categorías, (i) aquellos que contienen Al, Cu, Fe y Mn con menores cantidades de Si y Mg. (ii) Al, Cu-Mg/Al-Cu y (iii) Mg y Si con menores cantidades de los otros elementos. Los constituyentes de las tres categorías se forman durante la formación del lingote inicial, durante la formación, estas partículas experimentan cizallamientos y como son frágiles se dividen en partículas más pequeñas alineadas en la dirección de rodamiento (Aval & Galvao, 2024).

Figura 10.

Micrografía óptica de la aleación AA2024 a 500X atacada con solución Keller.

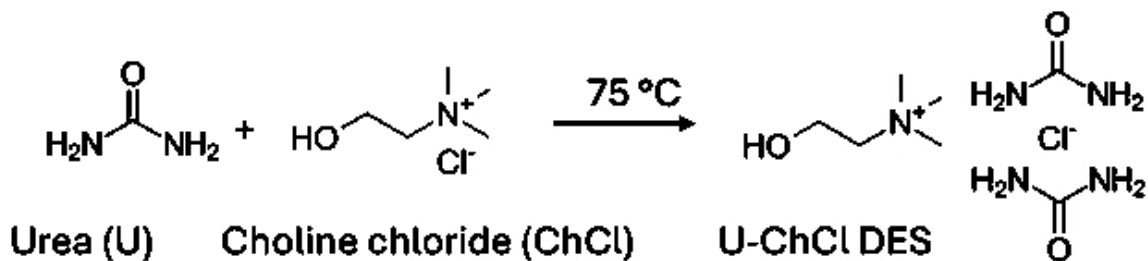


5.2 Optimización del Líquido Iónico y su Caracterización

En la figura 11. Se observa la Relina resultado de la mezcla entre el cloruro de colina y la urea en relación 1 a 2, denominado como Relina el cual fue el primer paso para la formación del electrolito, este compuesto se caracterizó por ser un líquido miscible, viscoso el cual permanecía líquido a temperatura ambiente.

Figura 11.

Eutéctico profundo (DES) resultado de la mezcla entre cloruro de colina y urea en una relación 1:2 a 75°C.

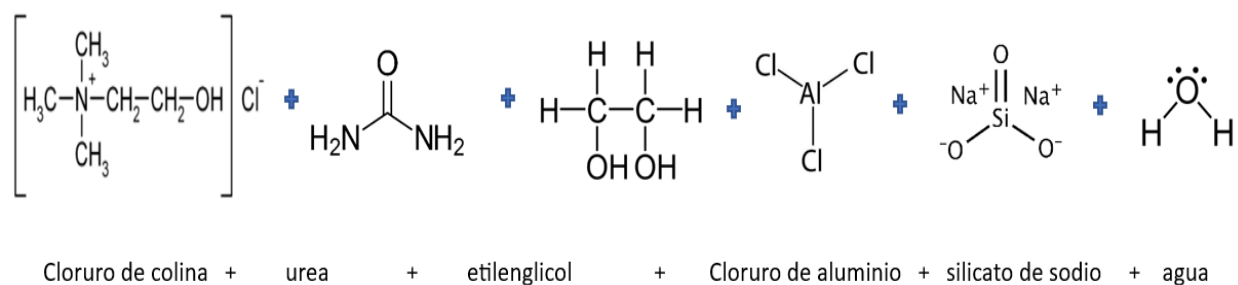


Nota: tomado de (Alonso, y otros, 2018)

En la Figura 12 se observa la mezcla de los componentes presentes en el electrolito el cual se usó para el proceso de anodizado para las aleaciones ligeras de Ti6Al4V y AA2024, la formación del DES, a partir de sus componentes, no genera ningún tipo de subproducto y no necesita ninguna etapa de purificación; Por lo cual, sus componentes adicionados permanecen en el DES suspendidos sin generar una mezcla; La adición de agua u otros componentes orgánicos hace que se genere una capa orgánica líquida con solo los productos orgánicos los cuales pueden precipitar en algunos casos (Alonso, y otros, 2018).

Figura 12.

Composición química de componentes usados en el electrolito para el proceso de anodizado.



5.3 Caracterización del Electrolito por FTIR

La Figura 13 muestra espectro de la RELINA el cual es producto eutéctico formado por la mezcla entre cloruro de colina y urea en una relación 1:2 a 75°C. con bandas centradas en (3333, 2945, 1628, 1457, 1082, 1037, 882, 515) cm^{-1} , que son característicos de las vibraciones de estiramiento simétrica y asimétrica del grupo NH_2 en la relina (Tabla 3) (Yue, Jia, Yao, Sun, & Jing, 2012).

Figura 13.

Espectro FTIR de la mezcla eutéctica cloruro de colina + urea en una relación 1:2.

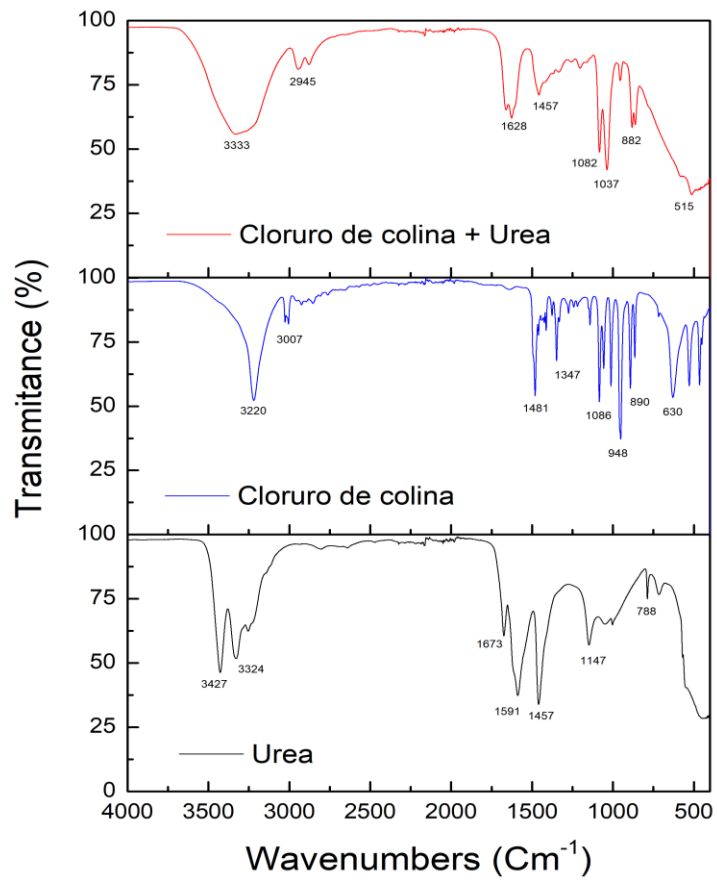


Tabla 6.*Comparación espectros FTIR urea vs ChCl + urea relación 1:2.*

Urea	Urea–ChCl	Assignment
3444 s	3422 s	} $\nu_{as}NH_2$
3347 m	3338	
3260 s	3202	} δ_sNH_2 $\nu C=O$
1681 s	1668 m	
1629 S	1620 s	} $\delta_{as}NH_2$
1599 s		
	1474 m	$\nu C=O$
1455 m		ρCH_3
	1163 m	ρ_sNH_2
	1084 m	$\nu_{as}CN$
	955 s	ρCH_2
787 m		$\nu_{as}CCO$
	786 m	} $w C=O$
716 w		
583 m		$\tau_{as}NH_2$
	528 s	δCH

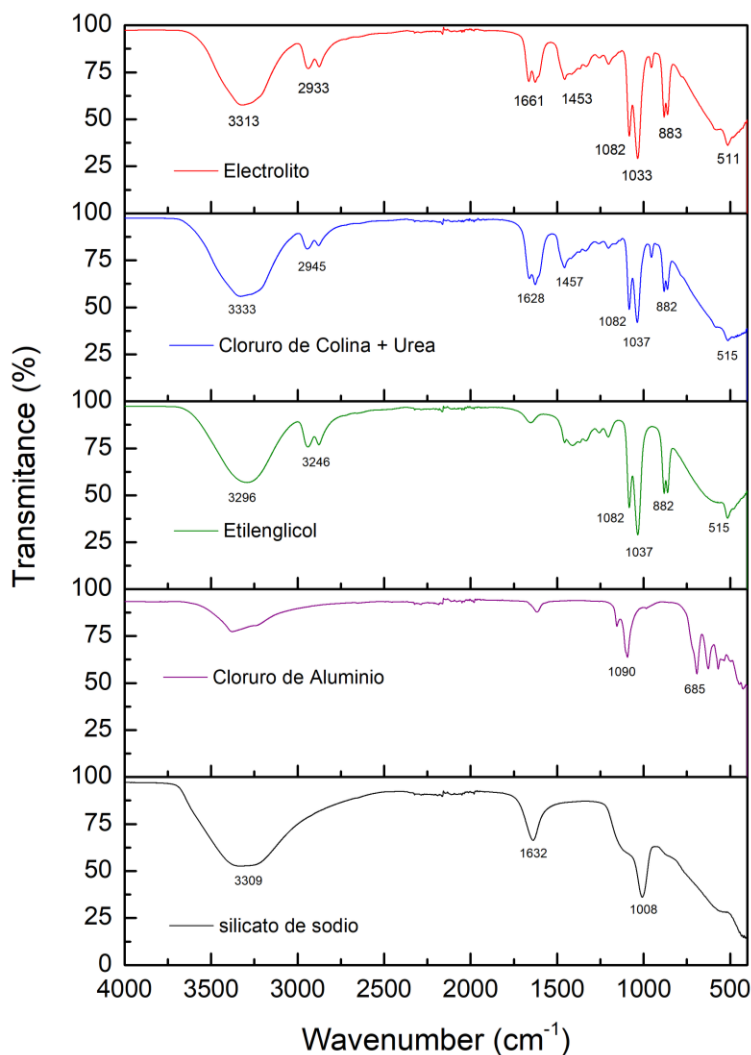
Frequencies in cm^{-1} ; s = strong; m = medium; w = weak; ν = stretching; δ = bending; τ = twisting; ρ = rocking.

Nota: tomado de: (Yue, Jia, Yao, Sun, & Jing, 2012).

En la Figura 14 se observa el FTIR del electrolito con sus componentes en donde se puede apreciar que el electrolito resultante es similar en sus bandas a la Relina (cloruro de colina + Urea) esto debido a la interacción del DES con sus componentes (Alonso, y otros, 2018), por lo cual se puede inferir que el electrolito el cual se usó en el proceso de anodizado se constituye principalmente de la Relina (Cloruro de colina + urea) el cual es el DES que formaba el electrolito y debido a las proporciones de los demás componentes no eran lo suficientemente significativas para alterar el espectro FTIR del electrolito.

Figura 14.

Espectro FTIR de la mezcla eutéctica cloruro de colina + urea relación 1:2 junto con los aditivos de silicato de sodio y cloruro de aluminio en polvo.

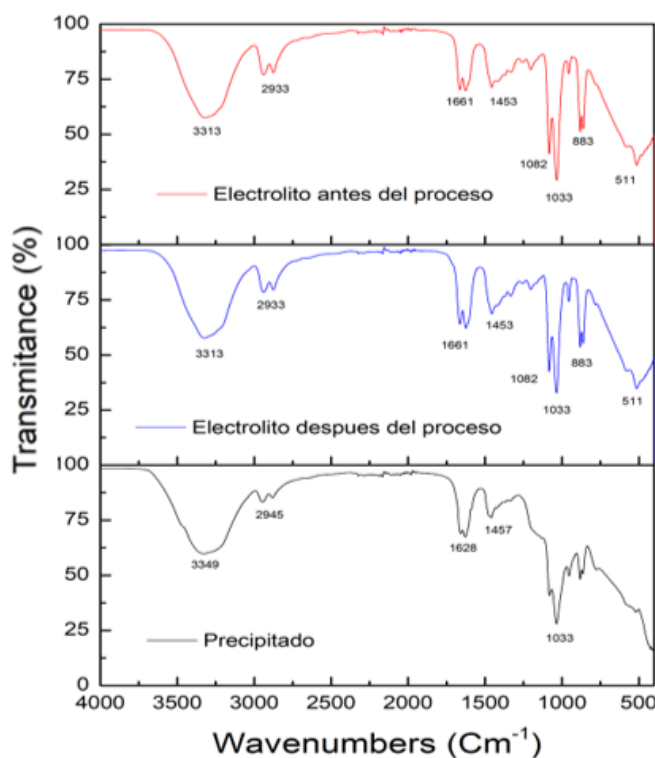


En la Figura 15 se observa el espectro del electrolito antes y después del proceso de anodizado junto con el precipitado formado en el proceso; se observa que la huella tanto del electrolito antes como después del proceso de anodizado son similares, esto se puede atribuir a la literatura (Alonso, y otros, 2018), en donde las mezclas que se le adicionan a la resina como DES base no interactúan directamente formando una mezcla de todos los componentes, sino que debido

a la naturaleza del DES se encuentran dispersas en la mezcla, ya que se establecen enlaces de hidrógeno dejando huecos en donde los componentes terminan adheridos y estos solo aportan los iones en el proceso de anodizado. Respecto al precipitado (Figura 15) se observa que las bandas de absorción tales como la de (3300 cm^{-1} , 2945 cm^{-1} , 1628 cm^{-1} y 1000 cm^{-1}), correspondientes a los estiramientos de los enlaces de hidrogeno N-H y NH₂, se puede observar que es similar al electrolito; dando a entender que el precipitado es un producto solido similar a lo que sería la resina compuesto DES base del electrolito.

Figura 15.

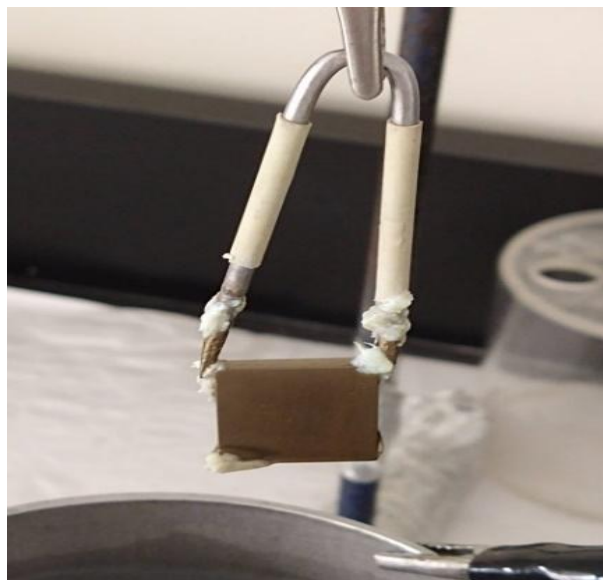
Espectro FTIR del electrolito compuesto por cloruro de colina con urea con adición de silicato de sodio y cloruro de aluminio antes y después del proceso de anodizado, junto con el precipitado formado.



Cuando se realizó el proceso de anodizado se pudo apreciar que al suministrarle voltaje al electrolito y posteriormente finalizado el proceso, se observó un precipitado sólido resultante que aparecía en los contacto eléctrico entre las pinzas de titanio y los sustratos (Figura 16) esto como resultado de interacciones químicas, debido a que la resina interactuó con el voltaje y por la presencia de posibles impurezas, (Yue, Jia, Yao, Sun, & Jing, 2012), en este caso de la adiciones de agua y los componentes de cloruro de aluminio y silicato sódico, la resina tiende a volver a un estado sólido por lo cual esto también afecto a la interacción del voltaje en el proceso debido a que a volver a su fase sólida esta actuó como un aislante por lo cual el proceso no alcanzó los voltajes que se colocaron en el equipo, los cuales fueron de 400V y el proceso solo llego entre 10-5 V.

Figura 16.

Precipitado cristalino blanco generado en los contactos eléctricos de la muestra de la aleación Ti6Al4V luego de realizado el proceso de anodizado usando un líquido iónico como electrolito a 400V y 600s.



6. Anodizado por PEO de las Aleaciones Ligeras Usando un Electrolito Compuesto por Cloruro de Colina + Úrea con Adiciones de Silicato Sódico y Cloruro De Aluminio

Las Figuras 17 y 18 muestran la curva voltaje-tiempo del proceso de anodizado por PEO en un electrolito de cloruro de colina con urea a 600s y 1200s para las dos aleaciones usadas como sustrato. La principal diferencia con respecto a la curva de voltaje-tiempo de un proceso de anodizado por PEO es que este proceso actúa como un anodizado convencional alcanzando no más de 20 V para el caso de las muestras de Ti6Al4V y 6 V para el caso de las muestras de AA2024, esto debido principalmente a que no ocurre ningún rompimiento de la capa dieléctrica. El proceso transcurre como un anodizado convencional en donde especies del electrolito se van adhiriendo al sustrato mediante transporte de iones del mismo.

Se observó en ambos casos que al inicio el voltaje se trató de subir de manera exponencial pero debido a la naturaleza del proceso este decayó rápidamente, en el caso de la aleación Ti6Al4V (Figura 17), bajo de 20 V hasta 7.5 V y de 15 V a 6 V luego de 600 y 1200 s respectivamente; Para la aleación AA2024 se observa un comportamiento similar, pero en menor proporción (Figura 18) Luego de 600 s empezó desde 5.5V y bajo hasta 4 V y luego 1200s bajo desde 7 V hasta 4.8 V. Este fenómeno se puede atribuir a que el electrolito al estar hecho de compuestos orgánicos, los cuales presentan baja conductividad, y a su vez también a la hora de caracterizar el electrolito se apreció la formación de un precipitado que funcionaba como aislante dando como resultado que el proceso fuera un anodizado a bajo voltaje.

Figura 17.

Respuesta del voltaje en función del tiempo de anodizado por PEO de la aleación Ti6Al4V usando el líquido iónico compuesto por cloruro de colina con urea a 0.38 mA cm^{-2} por 600 y 1200 s a $75 \text{ }^\circ\text{C}$.

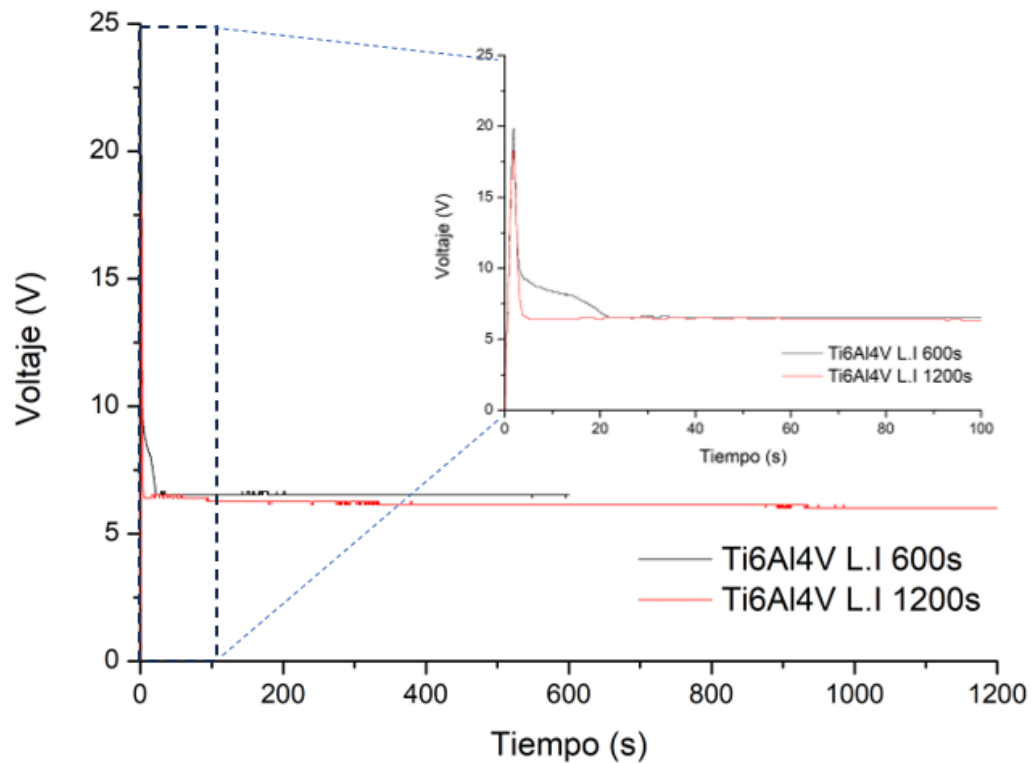
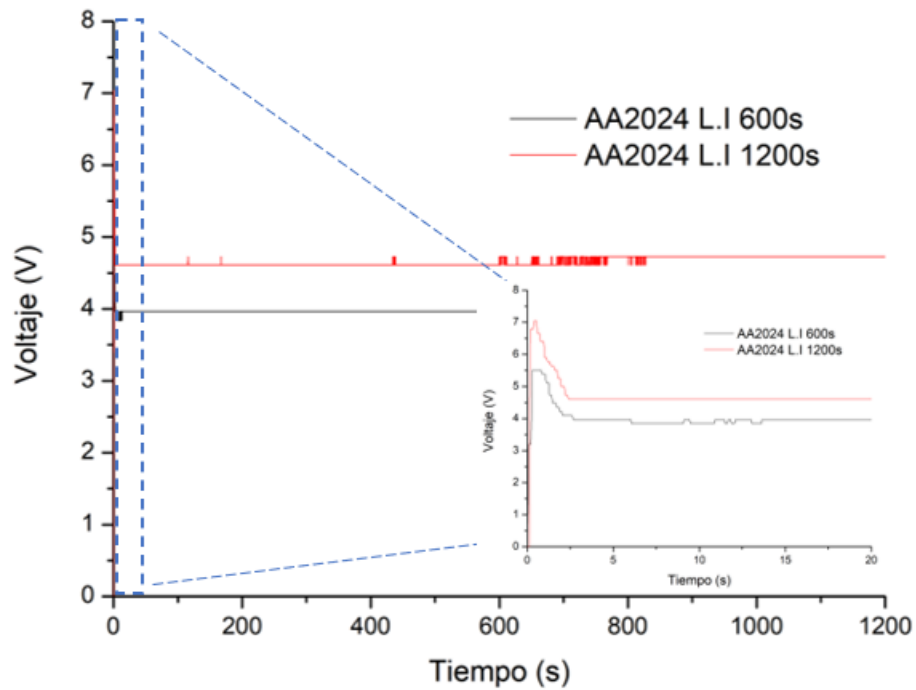


Figura 18.

Respuesta del voltaje en función del tiempo de anodizado por PEO de la aleación AA 2024 usando liquido iónico compuesto por cloruro de colina con urea como electrolito a 0.38 mA cm^{-2} , a $75 \text{ }^\circ\text{C}$.

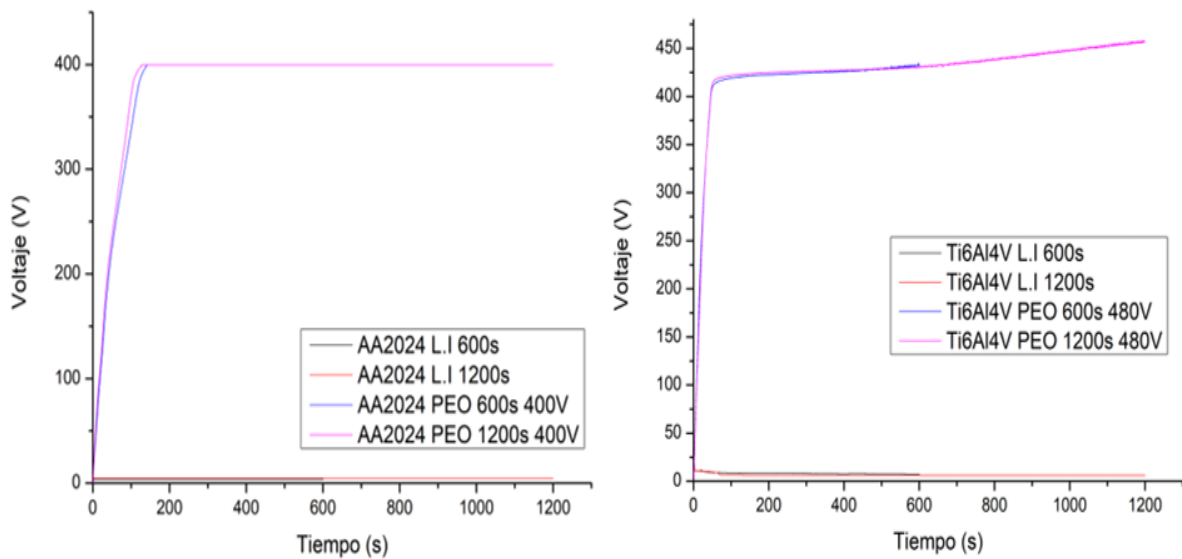


En la Figura 19, se aprecia a mayor escala la diferencia de voltajes que resultaron del proceso de anodizado por PEO usando un líquido iónico como electrolito (eutético profundo de cloruro de colina + urea como base), respecto a uno por PEO usando un compuesto alcalino más agua como electrolito. Al comparar, se logró apreciar que el anodizado en el líquido iónico constituido por la resina, no se clasifica como un proceso de anodizado por PEO, ya que no se presentó las condiciones para que ocurriera la oxidación electrolítica y tuviera lugar el rompimiento de la capa dieléctrica y, por consiguiente, no se diera el fenómeno de plasma, ya que este está asociado al voltaje de ruptura de los sustratos.

Se observa una diferencia en donde para el proceso por PEO usando un electrolito alcalino, se alcanzó voltajes de 400 y 450 V mientras que el proceso con líquidos iónicos entre 20-5 V. En el anexo A se describe el proceso de anodizado por PEO usando un electrolito alcalino convencional para las dos aleaciones.

Figura 19.

Comparación de la respuesta del voltaje en función del tiempo de los anodizados sobre las aleaciones de AA2024 y Ti6Al4V, realizados por PEO en un electrolito alcalino a 0.38 mA cm^{-2} por 600 y 1200 s vs los realizados en un líquido iónico como electrolito por 600 y 1200 s a 75°C .

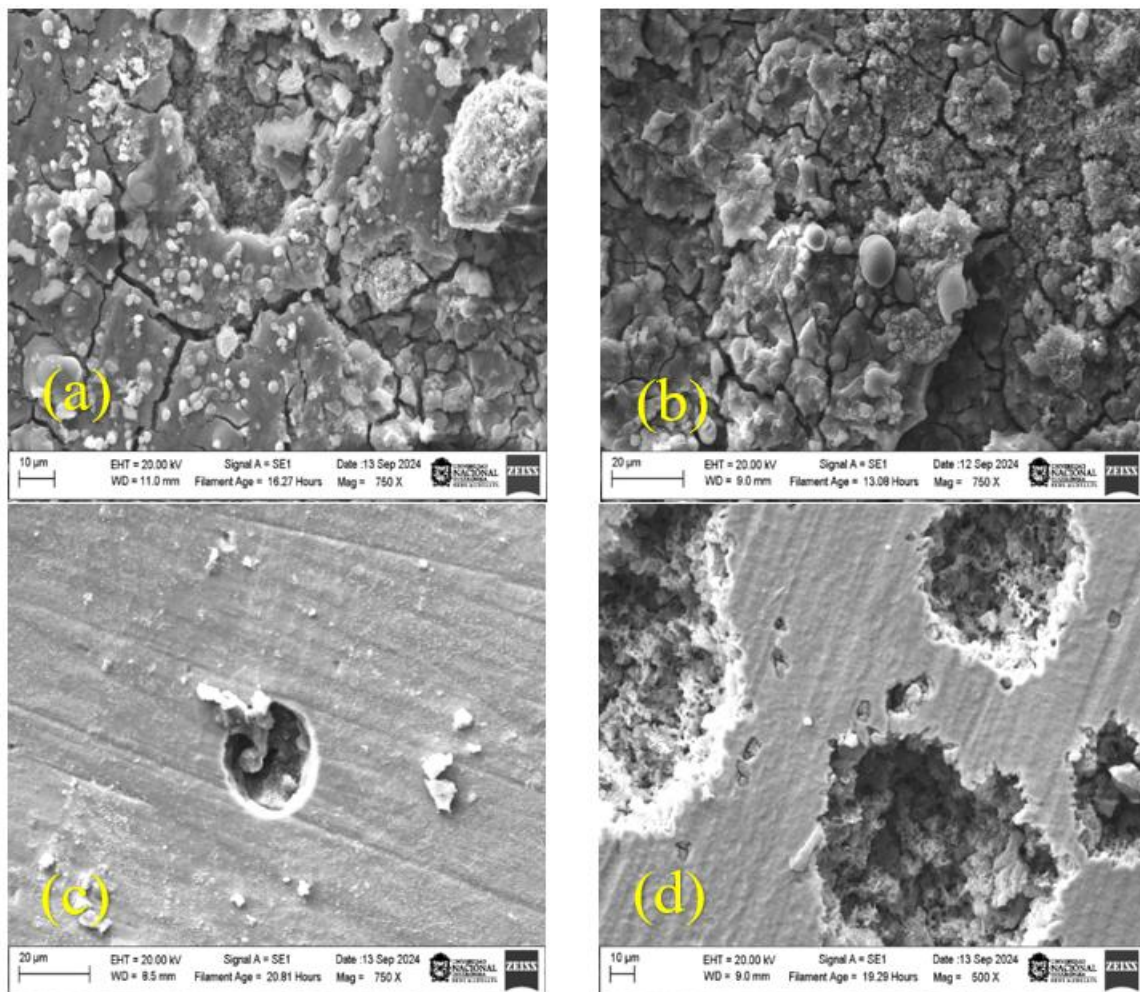


7. Morfología de los Recubrimientos Generados por Anodizado Usando un Líquido Iónico Compuesto de Cloruro de Colina + Urea con Adiciones de Silicato Sódico y Cloruro de Aluminio Para las Aleaciones de AA2024 y Ti6Al4V

La morfología de los recubrimientos obtenidos mediante un anodizado con un electrolito compuesto de un líquido iónico se observa en la siguiente Figura 20.

Figura 20.

Micrografía SEM de las aleaciones AA2024 y Ti6Al4V anodizadas en un líquido iónico compuesto de cloruro de colina + urea a 0.38 mA cm^{-2} a 75°C . (a) AA2024 600 s (b) AA2024 1200 s, (c) Ti6Al4V 600 s y, (d) Ti6AL4V 1200 s.



Se puede observar que los recubrimientos obtenidos mediante el anodizado en un líquido iónico como electrolito, para la aleación AA2024, presenta una morfología superficial en donde se observan grietas, lo cual sugiere que la adherencia del recubrimiento a sustrato no es fuerte. Adicionalmente, en las muestras se observa pequeñas partículas suspendidas que tienden a desprenderse como lo muestra la Figura 20 (a y b).

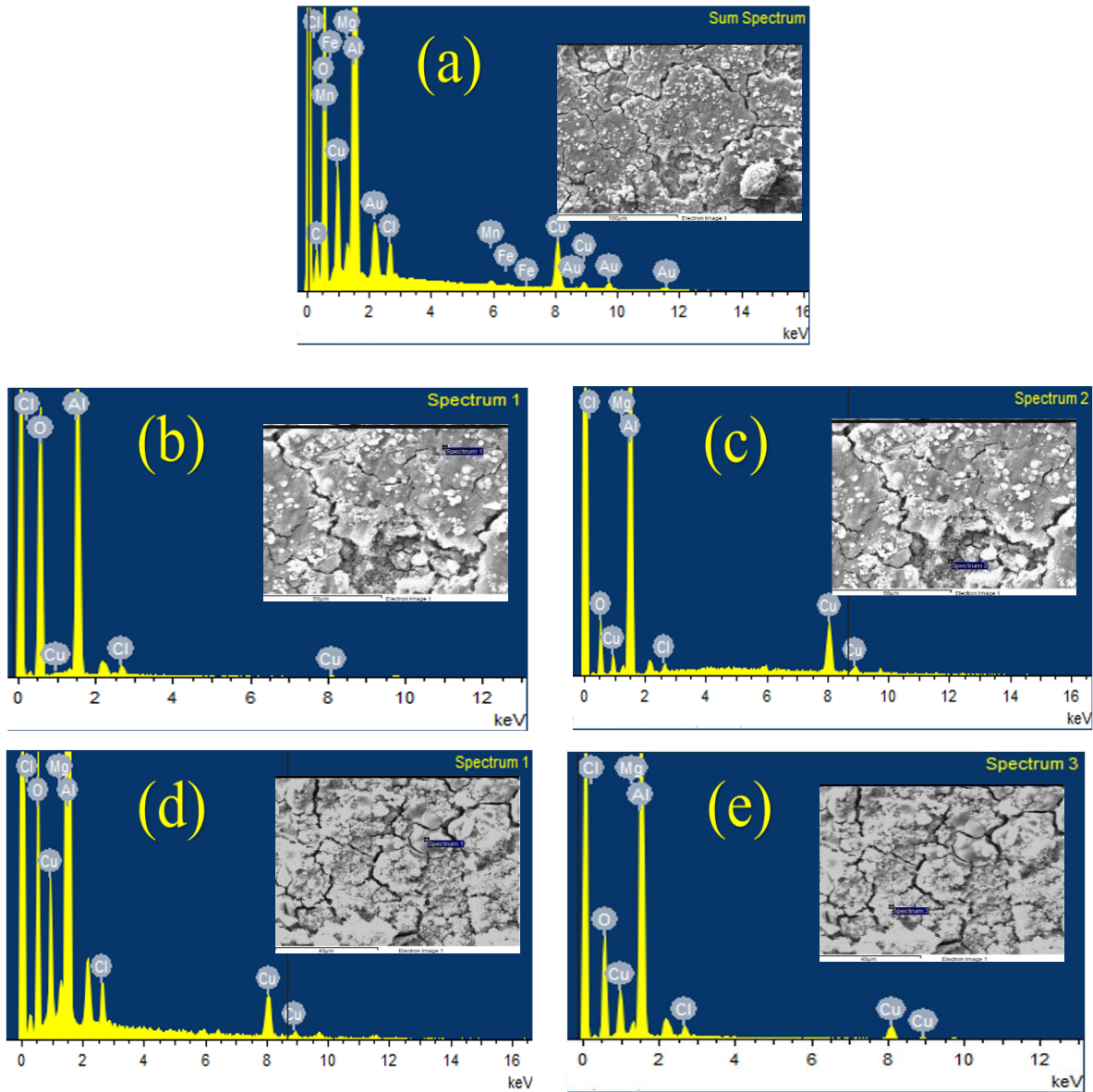
En el caso de los recubrimientos formados sobre la aleación Ti6Al4V se observa más continuidad, aunque se presentan zonas con cavidades. En dichas cavidades y gracias al análisis por EDS se puede constatar que hay presencia de óxido de titanio (Tabla 9 y 10), la cual es producto de la pasivación misma del sustrato.

7.1 Composición Química de los Recubrimientos Generados por Anodizado en un Líquido Iónico Sobre la Aleación AA2024.

El análisis químico por EDS de los recubrimientos desarrollados sobre la aleación fue llevado a cabo tanto en una sección completa como en sitios puntuales de los recubrimientos, esto con el fin de poder apreciar los elementos constituyentes del recubrimiento. En la Figura 21 se presentan los espectros EDS de los recubrimientos sobre la aleación AA2024 a 600 y 1200s en donde se observa que el recubrimiento está principalmente constituido de óxidos de aluminio. Desde luego también hay presencia de cobre, como parte de un elemento de la aleación, (Tablas 7 y 8) El cobre disminuye la resistencia a la corrosión del aluminio. (Parfenov, Yerokhin, & Matthews, 2007)

Figura 21.

Espectros EDS de los recubrimientos obtenidos mediante anodizado con liquido iónico sobre la aleación AA2024 por 600 y 1200 s en diferentes secciones: (a) Completa, (b) Sección blanca 600s, (c) Sección gris 600s, (d) Sección blanca 1200s, (e) Sección gris 1200s.



Las Tablas 7 y 8 muestran la composición química porcentual de cada uno de los elementos que conforma el recubrimiento desarrollado por anodizado en un líquido iónico sobre la aleación de AA2024 por 600 y 1200 s. Hay presencia de los elementos aleantes, como cobre y manganeso; esos dos últimos en bajas proporciones, se observa una alto %wt de oxígeno y aluminio debido a la naturaleza del proceso de oxidación que da el anodizado

Se estudio más a fondo 2 secciones denominadas zona gris y zona blanca, estas zonas corresponden a la interacción del haz de protones sobre la superficie del recubrimiento en donde las zonas más blancas respecto a la imagen, son las que están “encima” o más expuestas mientras al haz, mientras que las zonas grises son las zonas en donde tiene menor intensidad y están “debajo” o menos expuestas al haz de electrones, se observó que tanto para 600 como 1200 s, el porcentaje de cobre era mayor en la zona gris que en la zona blanca, dando a entender que en esas secciones no hubo una buena adherencia del recubrimiento al sustrato, por otro lado en las zonas blancas presentaban mayor cantidad de oxígeno, producto de lo que sería el recubrimiento sobre el sustrato.

Tabla 7.

Composición química por EDS del recubrimiento generado sobre la aleación AA2024 usando o un líquido iónico compuesto de cloruro de colina + urea a 400 V por 600 s a 75°C.

Elementos	Zona completa		Zona Blanca		Zona gris	
	Porcentaje en peso (Wt%)	Porcentaje Atómico (At%)	Porcentaje en peso (Wt%)	Porcentaje Atómico (At%)	Porcentaje en peso (Wt%)	Porcentaje Atómico (At%)
C	10.57	17.74	0	0	0	0
O	42.45	53.50	31.37	45.63	16.53	29.44
Mg	0.50	0.42	0.75	0.72	0.73	0.85
Al	33.24	24.84	57.01	49.17	53.30	56.27

Cl	0.97	0.55	1.72	1.13	0.70	0.56
Mn	0.33	0.12	0	0	0	0
Fe	0.19	0.07	0	0	0	0
Cu	7.26	2.30	9.14	3.35	28.74	12.89
Au	4.48	0.46	0	0	0	0

Tabla 8.

Composición química por EDS del recubrimiento generado sobre la aleación AA2024 usando un líquido iónico compuesto de cloruro de colina + urea a 400 V por 1200 s a 75°C.

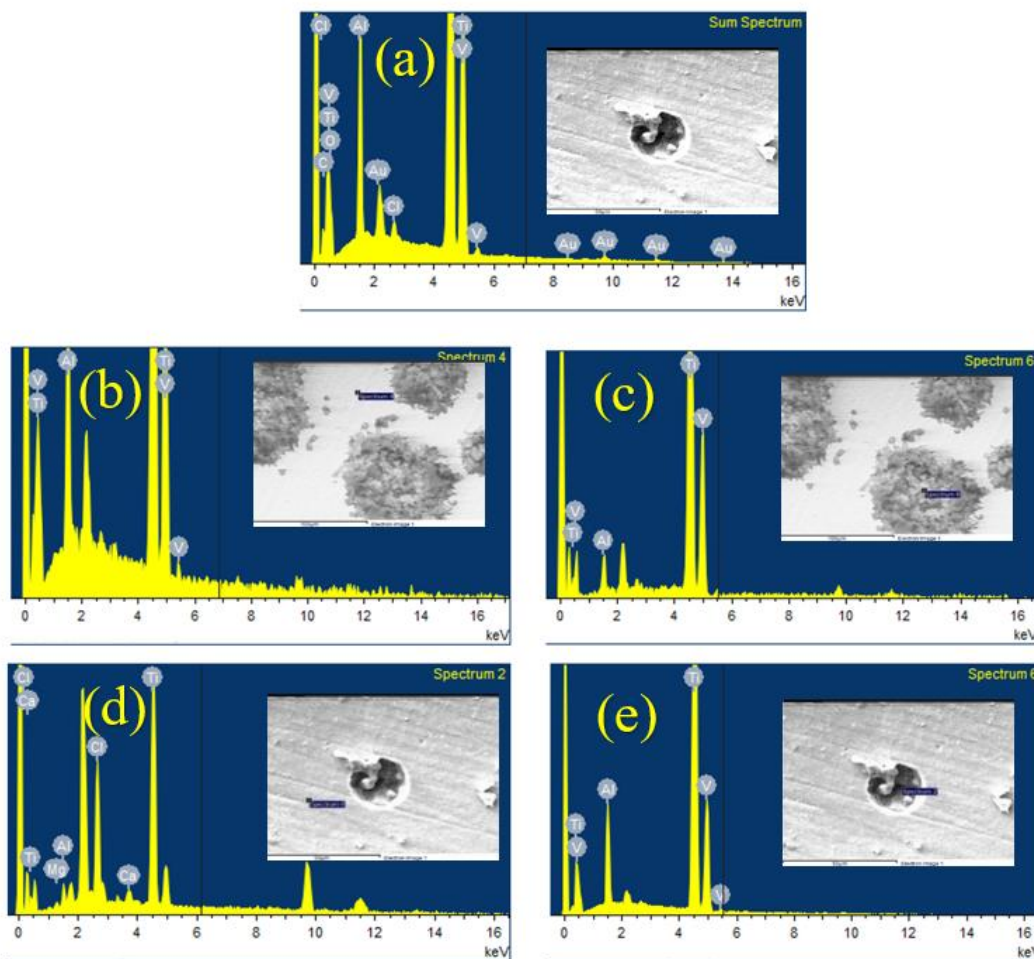
Elementos	Zona completa		Zona Blanca		Zona gris	
	Porcentaje en peso (Wt%)	Porcentaje Atómico (At%)	Porcentaje en peso (Wt%)	Porcentaje Atómico (At%)	Porcentaje en peso (Wt%)	Porcentaje Atómico (At%)
C	8.60	16.70	0	0	0	0
O	44.45	54.42	35.70	42.65	18.26	31.60
Mg	0.67	0.54	0.65	0.92	0.57	0.91
Al	36.24	24.90	54.01	48.30	50.67	55.59
Cl	1.97	0.52	1.52	2.63	0.55	0.76
Mn	0.63	0.13	0	0	0	0
Fe	0.26	0.07	0	0	0	0
Cu	5.21	2.60	8.12	5.50	29.95	13.14
Au	1.97	0.60	0	0	0	0

7.2 Composición Química de los Recubrimientos Generados por Anodizado en un Líquido Iónico Sobre la Aleación Ti6Al4V.

En la Figura 22, se presentan los espectros EDS de los recubrimientos desarrollados sobre la aleación Ti6Al4V por anodizado a 600 y 1200 s en donde se observa que el recubrimiento consiste principalmente del óxido de titanio.

Figura 22.

Espectros EDS de los recubrimientos obtenidos mediante anodizado con liquido iónico sobre la aleación Ti6AL4V a 600 s y 1200 s en diferentes secciones: (a) Completa, (b) Sección blanca 600 s, (c) Sección gris 600 s, (d) Sección blanca 1200 s, (e) Sección gris 1200s.



La Tabla 9 y 10, muestra la composición química porcentual de cada uno de los elementos que conforma el recubrimiento desarrollado por anodizado en un líquido iónico sobre la aleación de Ti6Al4V a 600 y 1200 s, se puede observar tanto el porcentaje atómico del oxígeno como del mismo titanio predomina en el recubrimiento de aproximadamente 28.14 Wt% de oxígeno y 36.1 Wt% de titanio, también se observa que presenta vanadio y aluminio debido a que estos componentes son constituyentes de la aleación base; también se aprecia un 11.46 Wt% de carbono debido a la influencia orgánica del electrolito usado; también a su vez se logra registrar que el recubrimiento presenta bajas proporciones de Manganeso y calcio del 2.2 Wt% y 3.29 Wt%

Tabla 9.

Composición química por EDS del recubrimiento generado sobre la aleación Ti6Al4V usando un líquido Iónico compuesto de cloruro de colina + urea a 400V por 600s y a 75°C.

Elementos	Zona completa		Zona Blanca		Zona gris	
	Porcentaje en peso (Wt%)	Porcentaje Atómico (At%)	Porcentaje en peso (Wt%)	Porcentaje Atómico (At%)	Porcentaje en peso (Wt%)	Porcentaje Atómico (At%)
C	11,46	12,63	0	0	0	0
O	36,1	25,56	0	0	0	0
Al	12,21	6,22	36,14	11,31	4,33	5,39
Cl	1,97	0,46	0	0	22,47	26,85
Ti	28,14	52,53	50,5	86,41	67,71	62,82
V	1,55	1,89	13,36	2,28	0	0
Au	9,2	0,71	0	0	0	0
Mg	0	0	0	0	2,2	2,29
Ca	0	0	0	0	3,29	2,65

Tabla 10.

Composición química por EDS del recubrimiento generado sobre la aleación Ti6Al4V usando un líquido Iónico compuesto de cloruro de colina + urea a 400 V por 1200s y a 75°C.

Elementos	Zona completa		Zona Blanca		Zona gris	
	Porcentaje en peso (Wt%)	Porcentaje Atómico (At%)	Porcentaje en peso (Wt%)	Porcentaje Atómico (At%)	Porcentaje en peso (Wt%)	Porcentaje Atómico (At%)
C	11,34	11,94	0	0	0	0
O	39,4	19,86	0	0	0	0
Al	15,41	6,65	31,7	9,31	6,61	5,39
Cl	1,32	0,46	0	0	20,32	25,73
Ti	25,33	57,7	55,48	89,41	68,12	63,77
V	0,97	2,62	12,82	1,28	0	0
Au	6,23	0,77	0	0	0	0
Mg	0	0	0	0	1,25	2,42
Ca	0	0	0	0	3,7	2,69

8. Espesor de los Recubrimientos

El espesor de los recubrimientos obtenidos mediante el anodizado en un líquido iónico compuesto de cloruro de colina + urea con adiciones de cloruro de aluminio y silicato sódico a bajas proporciones, fue determinado mediante un microscopio de fuerza atómica marca Park nx10 con punta para trabajar en modo de contacto usando una resolución de imagen 512x512mpx y usando el software XEI, suministrado por la universidad de medellin (Figura 23). La Tabla 11 presenta el espesor de los recubrimientos obtenidos.

Figura 23.

Mapeo de la superficie de los recubrimientos usando como electrolito un compuesto de cloruro de colina + urea con adición de cloruro de aluminio y silicato sódico en las 2 aleaciones: (a). Ti6Al4V anodizada por 600 s, (b). Ti6Al4V anodizada por 1200 s, (c). AA2024 anodizada por 600 s, (d). AA2024 anodizada por 1200 s.

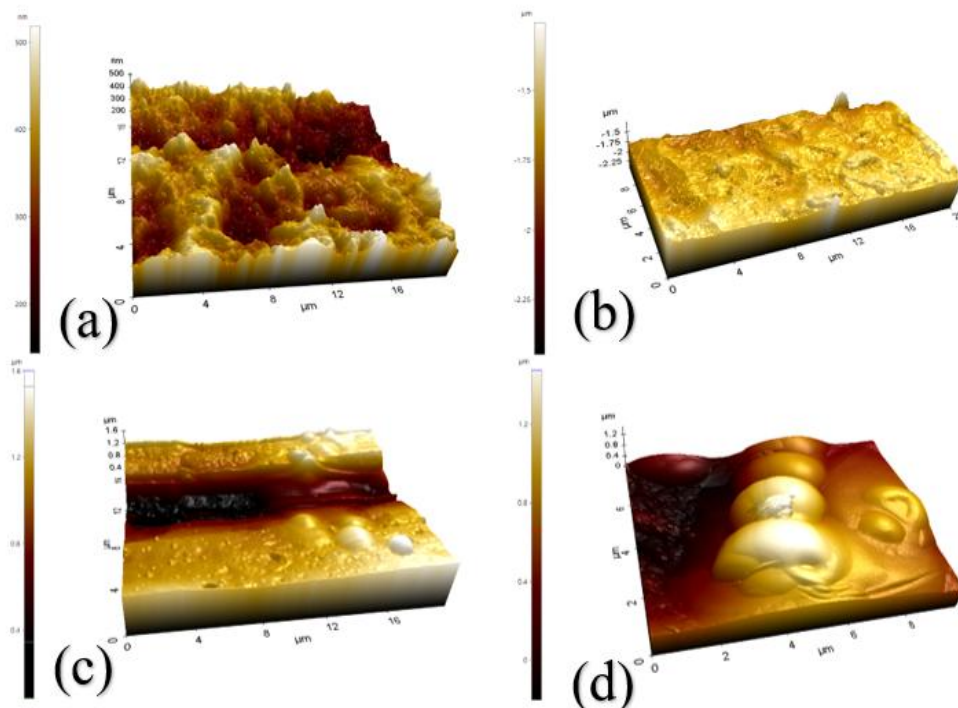


Tabla 11.

Espesor de los recubrimientos obtenidos sobre las aleaciones de Ti6Al4V y AA2024 mediante el uso de un líquido iónico compuesto de cloruro de colina + urea a 400 V por 600 y 1200 s usando una densidad de corriente de 0.38mA cm⁻² a 75 °C.

Sustrato	Condición	Espesor		Promedio [μm]
		[μm]		
		Max	Min	
Ti6Al4V	600s	0,517	0,144	0,331
	1200s	0,995	0,205	0,399
AA2024	600s	0,883	0,601	0,742
	1200s	1,472	0,203	0,634

Se aprecia que el espesor promedio de los recubrimientos no supera 1μm lo cual indica que se depositó poco material sobre el sustrato formando una capa fina; en el caso de los recubrimientos sobre la aleación AA2024 se adicionó más material pero como se observó en el SEM esta morfología muestra muchas grietas y hay poca adherencia al sustrato. Mientras que los recubrimientos formados sobre la aleación Ti6Al4V podrían corresponder al mismo óxido pasivo que posee el material base lo cual indica que la capa sea aún más fina.

9. Determinación de la Resistencia a la Corrosión de las Películas Anódicas Mediante Técnicas Electroquímicas

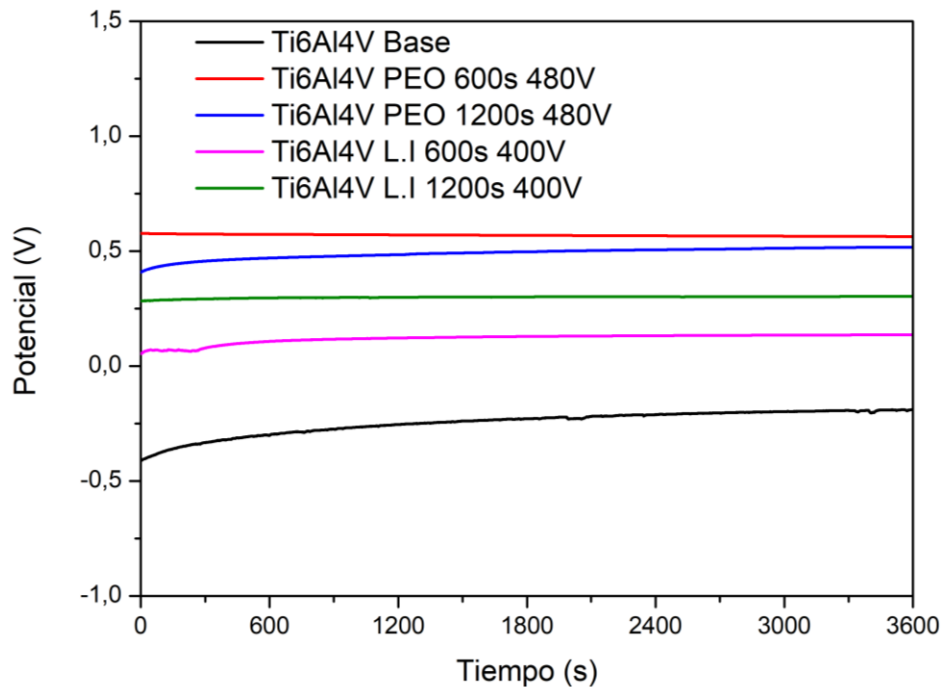
9.1 Potencial a Circuito Abierto (OPC)

Las curvas de potencial a circuito abierto que describen el comportamiento de las aleaciones Ti6Al4V y AA2024 tratadas primero mediante PEO usando un electrolito alcalino de silicato de sodio y fosfato hidrogenado en el caso de la aleación de titanio y silicato de sodio e hidróxido de potación para la aleación de aluminio, y segundo respecto a las mismas usando un líquido iónico compuesto de cloruro de colina + urea con aditivos de silicato de sodio y cloruro de aluminio como electrolito, las cuales se muestran en la Figura 24. estas curvas permiten definir desde un punto de vista termodinámico que recubrimiento es más susceptible a la corrosión al ser expuesto en un medio acuoso de 0.5M de NaCl como lo dice la norma ASTM G3 (ASTM G3-14, 2024).

La curva de potencial a circuito abierto muestra que para todos los anodizados sobre la aleación Ti6Al4V, estos presentan potenciales positivos, dando una mejoría o carácter más noble en relación con el sustrato base (Figura 24); cuando ahora se comparan entre la aleación de titanio anodizados por PEO usando un electrolito alcalino y los anodizados usando un electrolito de líquido iónico se puede apreciar que los recubrimientos realizados con un electrolito alcalino presentan potenciales más positivos que lo del electrolito con líquido iónico, la curva con el potencial más noble y por ende, termodinámicamente hablando presenta mejor resistencia a la corrosión sería para el anodizado por PEO usando un electrolito alcalino a 480 V y 600 s (naranja).

Figura 24.

Potencial de circuito abierto de la aleación Ti6Al4V anodizada por PEO usando un electrolito alcalino a 0.38 mA cm⁻² por 600 y 1200 s y, y anodizada usando un líquido iónico como electrolito a 0.38 mA cm⁻² a 75°C. por 600 y 1200 s.

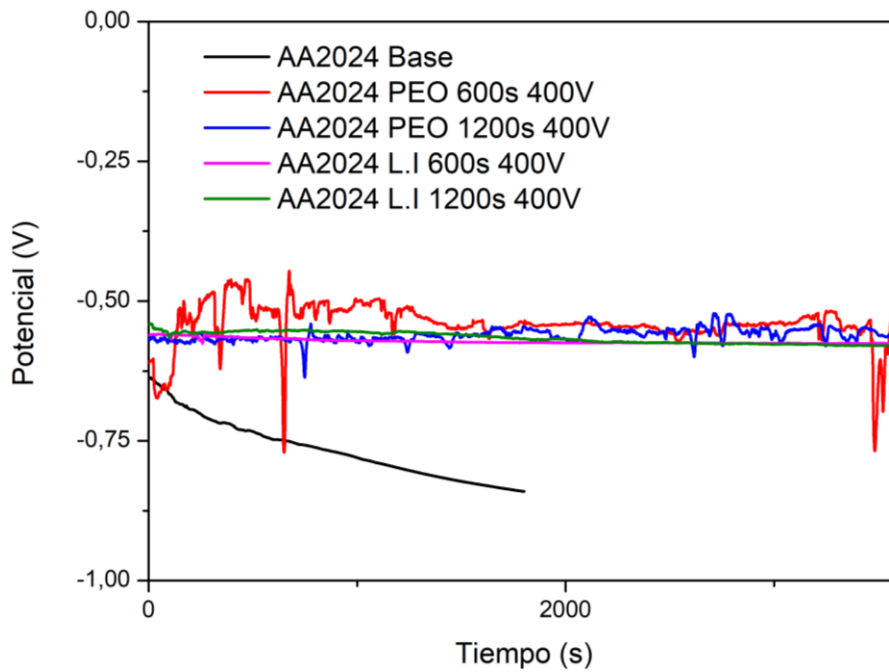


Para el caso de la aleación AA2024 el OCP se presenta en la Figura 25, en donde al igual que en la aleación de Ti6Al4V se observa la comparación de potencial respecto a los anodizados hechos por PEO usando un electrolito alcalino y los realizados usando un líquido iónico como electrolito, se aprecia que a diferencia del Ti6Al4V los potenciales no se estabilizan un valor determinado, se puede decir que los potenciales de los recubrimientos sobre el AA2024 son menos negativos que los presentados en la aleación base, en donde el recubrimiento más noble se podría decir que es en de PEO a 1200s y 400V (azul), esto debido a que el de PEO a 600s y 400V (rojo) presenta una inestabilidad de potencial a la hora de su medición; aunque los realizado mediante el

líquido iónico tienden a ser más estables en su potencial y con potenciales muy similares a los realizados por PEO.

Figura 25.

Potencial de circuito abierto de la aleación AA2024 anodizado por PEO usando un electrolito alcalino a 480V a 600 y 1200 s y 0.38 mA cm⁻², y anodizada usando un líquido iónico como electrolito a 400V por 600 y 1200 y 0.38 mA cm⁻² a 75°C.

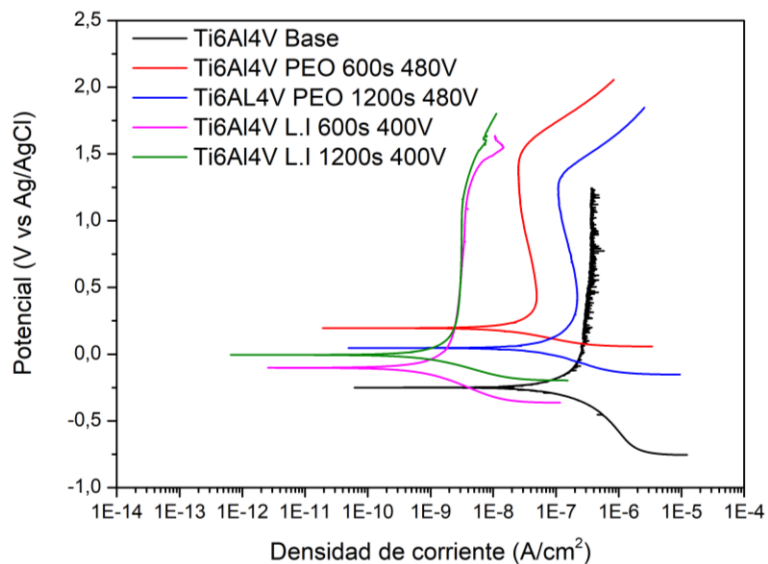


9.2 Polarización Potenciodinámica

Las curvas potenciodinámicas que describen el comportamiento de las aleaciones de Ti6Al4V y AA2024 tratadas mediante PEO y usando un líquido iónico de cloruro de colina + urea, se muestran en las Figuras 26 y 27.

Figura 26.

Curvas potenciodinámicas en 0.5M de NaCl de la aleación Ti6Al4V anodizada mediante el proceso PEO usando un electrolito alcalino a 480 V por 600 y 1200 s y 0.38 mA-cm⁻², y usando como electrolito un líquido iónico de cloruro de colina + urea a 400 V por 600 y 1200s a 0.38 mA-cm⁻² a 75°C.



La zona catódica de todas las muestras indica un control por activación, en esta zona el oxígeno y el hidrógeno se reducen ganando electrones que se encuentran en solución como se muestra en la siguiente reacción. $2H_2O + O_2 + 4e^- \rightarrow 4OH^-$,

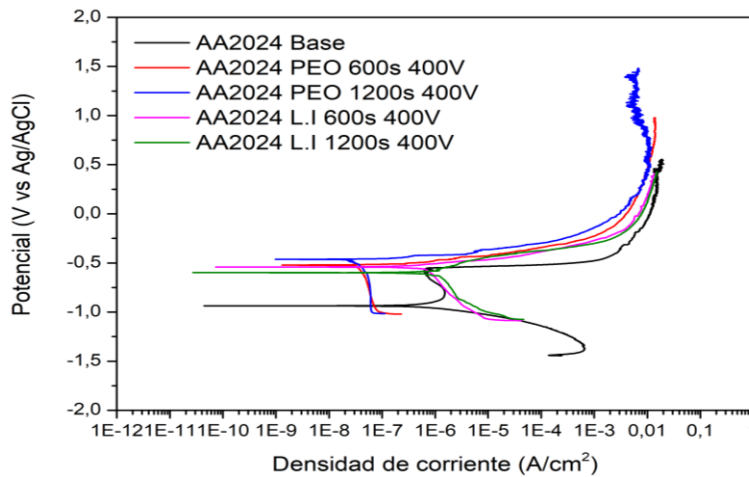
En la región activa el material pierde electrones, los cuales pasan al electrolito en forma de iones siguiendo la reacción $Ti + O_2 \rightarrow TiO_2 + 2e^-$. La zona anódica para la aleación Ti6Al4V sin

tratamiento muestra la región activa que se extiende en un rango mayor respecto a las muestras con recubrimiento y una única zona de pasivación donde la densidad de corriente se hace constante.

Las muestras con recubrimiento por PEO usando un electrolito alcalino presentan región activa, pasiva y transpasiva. Este comportamiento pasivo ocurre cuando se forman películas delgadas de óxidos estables los cuales hacen más lento el proceso de corrosión, alargando así la vida útil del material. En la región transpasiva, la capa de óxido protectora se daña reactivando el proceso de corrosión y la densidad de corriente se intensifica a medida que el potencial aumenta. mientras que las muestras con recubrimientos usando un líquido iónico como electrolito presentan de igual forma una zona de pasivación por la naturaleza del sustrato base el cual forma una capa de oxido protectora, pero a diferencia de las que usan un electrolito alcalino es que no presentan una zona tan notoria de Transpasivacion, lo cual justifica que las curvas de los recubrimientos con liquido iónico tengan una densidad de corriente menor y por ende una mejora en su resistencia a la corrosión, esto se atribuye en cierto modo a la morfología propia del recubrimiento con líquidos iónicos, el cual este presentaba una superficie de recubrimiento más homogénea, que la morfología típica de esponja del proceso PEO con un electrolito convencional.

Figura 27.

Curvas potenciodinámicas en 0.5M de NaCl de la aleación AA2024 anodizada mediante el proceso PEO usando un electrolito alcalino a 480 V por 600 y 1200 s y 0.38 mA-cm⁻², y usando como electrolito un líquido iónico de cloruro de colina + urea a 400 V por 600 y 1200s a 0.38 mA-cm⁻² a 75°C.



Las curvas tafel para la aleación de AA2024 mostradas en la Figura 27, muestran que todos los recubrimientos generados por PEO usando un electrolito alcalino como los usando un líquido iónico como electrolito presentan en su zona anódica un comportamiento por activación en esta zona el oxígeno y el hidrógeno se reduce ganando electrones que se encuentran en solución como se muestra en la siguiente reacción. $2H_2O + O_2 + 4e^- \rightarrow 4OH^-$.

Mientras que en la región activa hay pérdida de electrones los cuales pasan al electrolito en forma de iones siguiendo la siguiente reacción, $Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^-$, y luego al interactuar con el oxígeno del sistema sucede lo siguiente, $2Al^{3+} + 3O^{2-} \rightarrow Al_2O_3$. Para la zona catódica de los recubrimientos hay una zona de pasivación, donde el material presenta una densidad de corriente constante esto quiere decir que material genera una capa de óxido protector estable los cuales hacen más lento el proceso de corrosión, alargando así la vida útil del material. A diferencia de los

recubrimientos generados sobre la aleación Ti6Al4V, los generados sobre la aleación AA2024 no presentan una zona de transpasivación ni cuando el recubrimiento es realizado por PEO en un electrolito alcalino, dando a entender que el comportamiento termodinámico tanto del PEO como al usar un electrolito compuesto por un líquido iónico es similar. Para el caso de la aleación base (Figura 27), presenta una pasivación inicial debido a la formación del óxido de aluminio que generalmente forma como capa protectora pero debido a la densidad de corriente esta capa se rompe fácilmente volviendo a reactivar el fenómeno corrosivo.

Usando estas curvas se obtiene los valores de potencial de corrosión (E_{corr}) y densidad de corriente (I_{corr}) y con la densidad de corriente se calcula la velocidad de corrosión (V_{corr}) en mpy (mili-pulgadas por año) mediante la Ecuación (1).

$$V_{corr} = 0.129 * \frac{ai}{nD} (mpy) \quad (1)$$

Donde a es el peso atómico, n es el número de electrones intercambiados, D la densidad de material ($\frac{gr}{cm^3}$) e i la densidad de corriente en ($\frac{\mu A}{cm^2}$). Cuando se trabaja con aleaciones se utiliza la convención a/n como el peso equivalente de la aleación (ASTM G3-14, 2024)] La Tabla 10, presenta el resumen de estos cálculos. La descripción de estos cálculos se presenta en forma detallada en el (Anexo C).

En la Tabla 12, se presentan los valores de la velocidad de corrosión para las dos aleaciones antes y después del anodizado por PEO usando un electrolito alcalino convencional y usando un líquido iónico como electrolito. La velocidad de corrosión disminuye en todas las muestras anodizadas, Se observa que en los recubrimientos de la aleación de AA2024 formados usando un líquido iónico como electrolito presentan velocidades de corrosión ligeramente mejores que la aleación base con una V_{corr} de 0.328 mpy para la de 600s y 0.419 mpy para el de 1200s comparado con el 0.451 mpy de la aleación base, esto equivale a decir que hay un 7% de mejora en su

resistencia a la corrosión. Esta leve mejora podría atribuirse a que el recubrimiento no es homogéneo, Caso contrario ocurre con los recubrimientos generados por PEO usando un electrolito alcalino, los cuales presentan valores e V_{corr} de 0.019 y 0.021 mpy, lo cual equivale a aproximadamente un orden de magnitud respecto a la aleación base.

Para el caso de los recubrimientos generados sobre la aleación en Ti6Al4V en el líquido iónico presentaron menores velocidades de corrosión con valores V_{corr} de 0.000434 y 0.000447 mpy a 600 y 1200 s respectivamente, por consiguiente, mejor comportamiento frente a la corrosión. Mientras que los recubrimientos generados por PEO usando un electrolito alcalino, presentan velocidades de corrosión con valores de V_{corr} de 0.008 y 0.031 mpy a 600 y 1200 s respecto a la aleación base, Se puede concluir que el espesor y la morfología de los recubrimientos generados tanto por PEO usando un electrolito alcalino, como usando un líquido iónico como electrolito, es crucial para mejorar la resistencia a la corrosión de las aleaciones AA2024 y Ti6Al4V. Para el caso de la aleación AA2024 el mejor recubrimiento frente a la corrosión fue el realizado por PEO con un electrolito alcalino a 600 s y para el del Ti6AL4V fue el recubrimiento usando un líquido iónico como electrolito a 600 s. Sería conveniente hacer una evaluación de la sección transversal de los recubrimientos para poder establecer los mecanismos de degradación.

Tabla 12.

Resumen de los parámetros obtenidos de las curvas potenciodinámica de las aleaciones Ti6Al4V y AA2024 anodizadas por el proceso PEO usando un electrolito alcalino y usando un líquido iónico como electrolito.

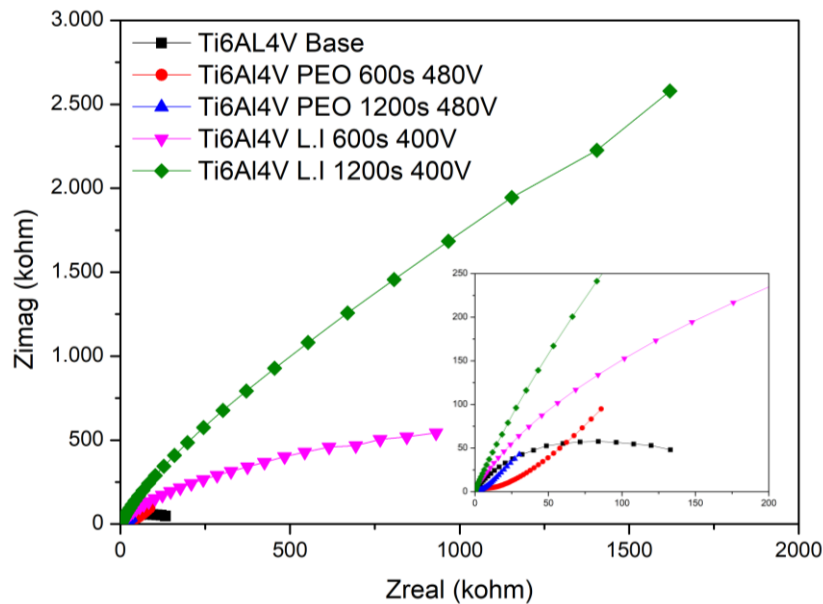
Muestras	Ecor	Icor	Ba	Bc	Vcorr
	[V]	[$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	[V]	[V]	[mpy]
Ti6AL4V Base	-0,250	0,223	0,790	-0,415	0,139
Ti6Al4V PEO 600s 480V	0,193	0,014	0,217	-0,088	0,008
Ti6AL4V PEO 1200s 480V	0,047	0,050	0,293	-0,146	0,031
Ti6Al4V L.I 600s 400V	-0,103	6,94E-04	0,309	-0,189	4,34E-04
Ti6Al4V L.I 1200s 400V	-0,002	7,16E-04	0,276	-0,122	4,47E-04
AA2024 Base	-0,932	0,980	0,443	-0,091	0,451
AA2024 PEO 600s 400V	-0,522	0,041	0,008	-1,493	0,019
AA2024 PEO 1200s 400V	-0,467	0,046	0,029	-2,263	0,021
AA2024 L.I 600s 400V	-0,542	0,713	0,057	-0,643	0,328
AA2024 L.I 1200s 400V	-0,600	1,047	0,102	-0,470	0,419

9.3 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)

Las curvas de impedancia que describen el comportamiento de los recubrimientos se muestran en las Figuras 28 y 29, estas permiten evaluar la interacción de la interfaz entre metal y electrolito y los procesos de corrosión que ocurren en ella.

Figura 28.

Curvas Nyquist de la aleación Ti6Al4V realizadas en una solución de 0.5M de NaCl antes y después de anodizado por PEO con un electrolito alcalino y usando un líquido iónico como electrolito.

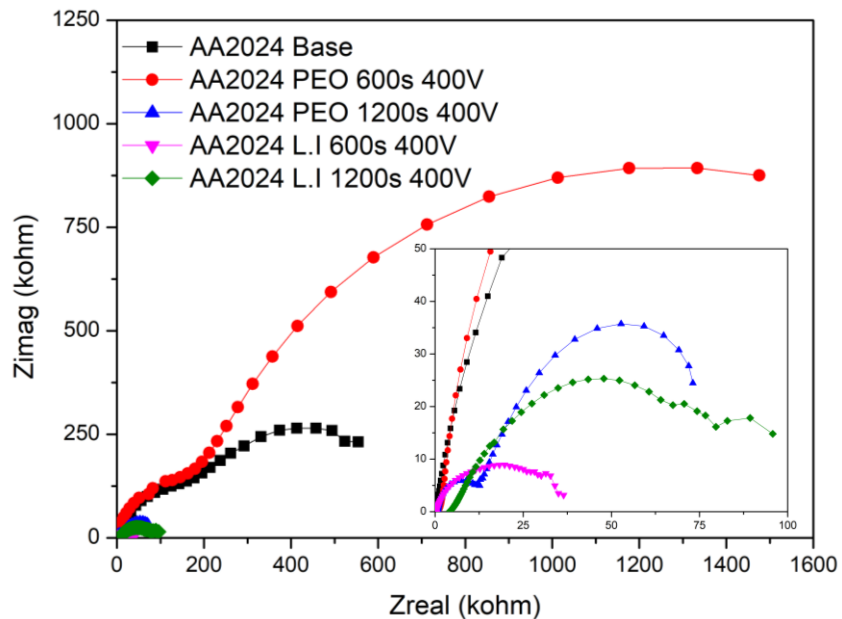


Las curvas que presentan la Figura 28, muestran que los recubrimientos presentan películas de corrosión que se pasivan debido a un proceso de polarización por la interacción del óxido de titanio. por lo cual todas presenta una buena resistencia a la corrosión, la inclinación de las curvas sugiere que la resistencia óhmica es el comportamiento de la impedancia en todas las condiciones dando a observar que las condiciones de los recubrimientos realizados usando un líquido iónico

en la aleación Ti6Al4V presentan un comportamiento favorable respecto a la resistencia a la corrosión en comparación con la aleación base.

Figura 29.

Curvas Nyquist de la aleación AA2024 realizadas en una solución de 0.5M de NaCl antes y después de anodizado por PEO usando un electrolito alcalino y usando un líquido iónico como electrolito.



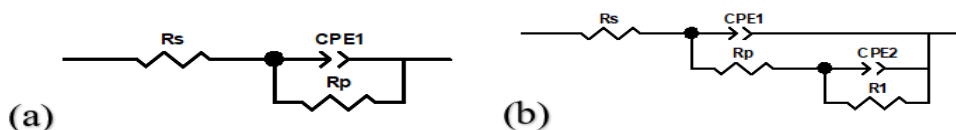
Para el caso de las curvas para la aleación AA2024 que se muestran en la Figura 29, se puede observar que estas presentan en todas sus configuraciones un semicírculo relacionado con el proceso de transferencia de carga y que a su vez explica el por qué todas las muestras terminan con un proceso de formación de una capa pasiva, gracias a que el aluminio forma una capa de su propio óxido que lo protege, se puede detallar que los recubrimientos por PEO usando un electrolito alcalino sobre la aleación AA2024 presentan el mejor comportamiento frente a la corrosión debido a su fenómeno de formación, mientras que los recubrimientos que se hicieron

usando un líquido iónico como electrolito de anodizado, presentan resistencia óhmicas menores debido a su morfología quebradiza que expone el metal base.

En la Tabla 13, se muestran los parámetros de resistencias y capacitancias de los circuitos equivalentes que describen los fenómenos corrosivos de recubrimientos realizados en donde destaca la resistencia a la polarización parámetro que ayuda a identificar cuando un material tiende a tener mejor resistencia a la corrosión por lo cual con su contraparte de las curvas potenciodinámica podemos destacar que al igual que lo descrito en esas gráficas, se puede decir que los recubrimientos presentan una mejoría en la resistencia a la corrosión, en donde destacan que para el caso de los recubrimientos sobre la aleación Ti6Al4V realizados al usar un líquido iónico presentan mejor resistencia a la polarización de $1.25E5$ y $3.26E5 \Omega/\text{cm}^2$ para los tiempos de 600 y 1200s, mientras que los recubrimientos sobre la aleación de AA2024 realizados usando un electrolito alcalino presenta mejor resistencia a la polarización de 78340 y $65582 \Omega/\text{cm}^2$ para los tiempos de 600 y 1200s respectivamente, un caso curioso se da para el R_p que presenta la aleación base AA2024 respecto a los recubrimientos usando un líquido iónico dando a tener mejor resistencia a la polarización que los mismos recubrimiento y que a su vez en la gráfica 29, se ve que la resistencia óhmica de la aleación base tiende a ser ligeramente mejor debido a la forma en que se corroe este material al tener el fenómeno de pasivación.

Figura 30.

Modelos del circuito equivalente usado para los recubrimientos: a) Modelo para recubrimientos usando un líquido iónico como electrolito. b) Modelo para recubrimiento por PEO usando un electrolito alcalino.

**Tabla 13.**

Parámetros calculados para circuito equivalente de los recubrimientos por PEO usando un electrolito alcalino y usando un líquido iónico como electrolito, para las aleaciones de Ti6Al4V y AA2024 en una solución de 0.5M de NaCl.

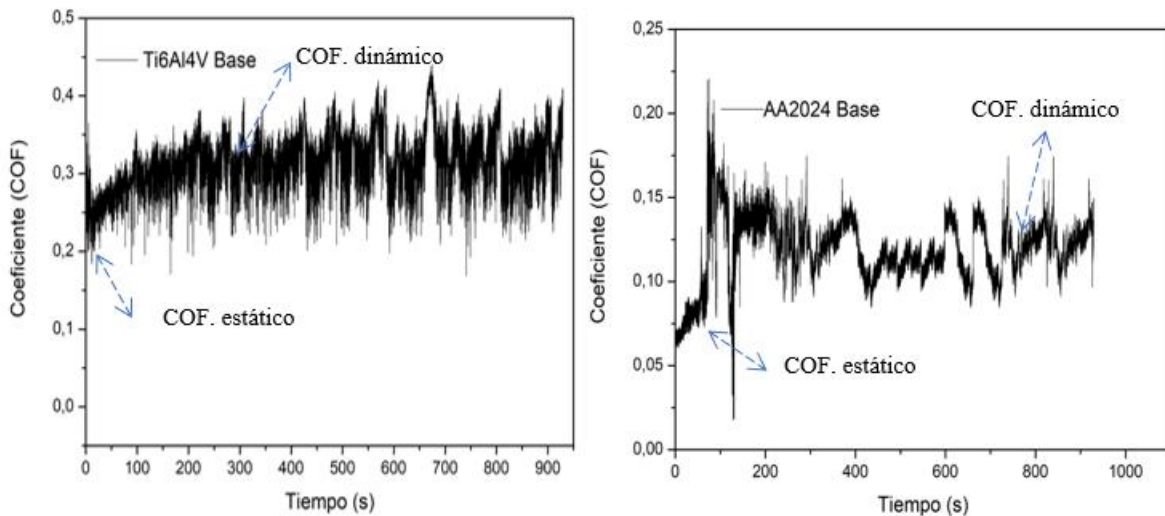
Muestras	Rs	CPE1-T	CPE1-P	Rp	CPE2-T	CPE2-P	R2	Error
	kΩ/cm ²	μF·cm ⁻²	μF·cm ⁻²	Ω/cm ²	μF·cm ⁻²	μF·cm ⁻²	Ω/cm ²	%
Ti6Al4V Base	18,87	2,33E-05	0,86642	59380	-	-	-	1,738
Ti6Al4V PEO 600s	25,2	8,19E-08	0,81199	80315	-8,09E-06	-0,2477	-81432	4,352
Ti6Al4V PEO 1200s	25,24	4,57E-08	0,90443	17556,5	5,88E-05	0,40036	17719	4,159
Ti6Al4V L.I 600s	23,69	1,27E-06	0,90608	1,25E+05	-	-	-	3,708
Ti6Al4V L.I 1200s	22,13	1,72E-06	0,886	3,26E+05	-	-	-	1,159
AA2024 Base	19,15	2,09E-05	0,86014	31793	-	-	-	0,601
AA2024 PEO 600s	26,48	1,39E-08	0,8022	78340	4,54E-04	0,0864	7561	7,085
AA2024 PEO 1200s	24,83	3,21E-05	0,85375	65582	8,74E-04	0,1269	4389	3,756
AA2024 L.I 600s	21,3	1,25E-04	0,70493	27484	-	-	-	2,132
AA2024 L.I 1200s	24,44	1,56E-04	0,50656	17202	-	-	-	1,434

10. Determinación de la Resistencia al Desgaste de las Películas Anódicas Mediante Pin On Disk.

En la Figura 31, se presentan las curvas de desgaste en donde presentan el coeficiente de fricción tanto estático como dinámico de los sustratos de las aleaciones Base de Ti6Al4V y AA2024 utilizadas.

Figura 31.

Curvas de coeficiente de fricción vs el tiempo de la aleación base de Ti6Al4V y AA2024 respectivamente.



La Figura 31, se muestra el comportamiento de la muestras de las aleaciones Ti6Al4V y AA2024 sin anodizado frente al desgaste contra el tiempo, en donde se puede observar que en ambas el coeficiente de fricción aumenta hasta estabilizarse, la fluctuación de los datos se debe a que a medida que la prueba este corriendo, el desgaste produce que se formen capas de material entre la superficie en contacto, lo cual puede afectar la fricción y por lo cual la oscilación de estos datos; en ambos casos se puede apreciar el coeficiente de fricción estático, el cual está relacionado con la fuerza necesaria para que ocurra el movimiento, el cual transcurre al iniciar la prueba y

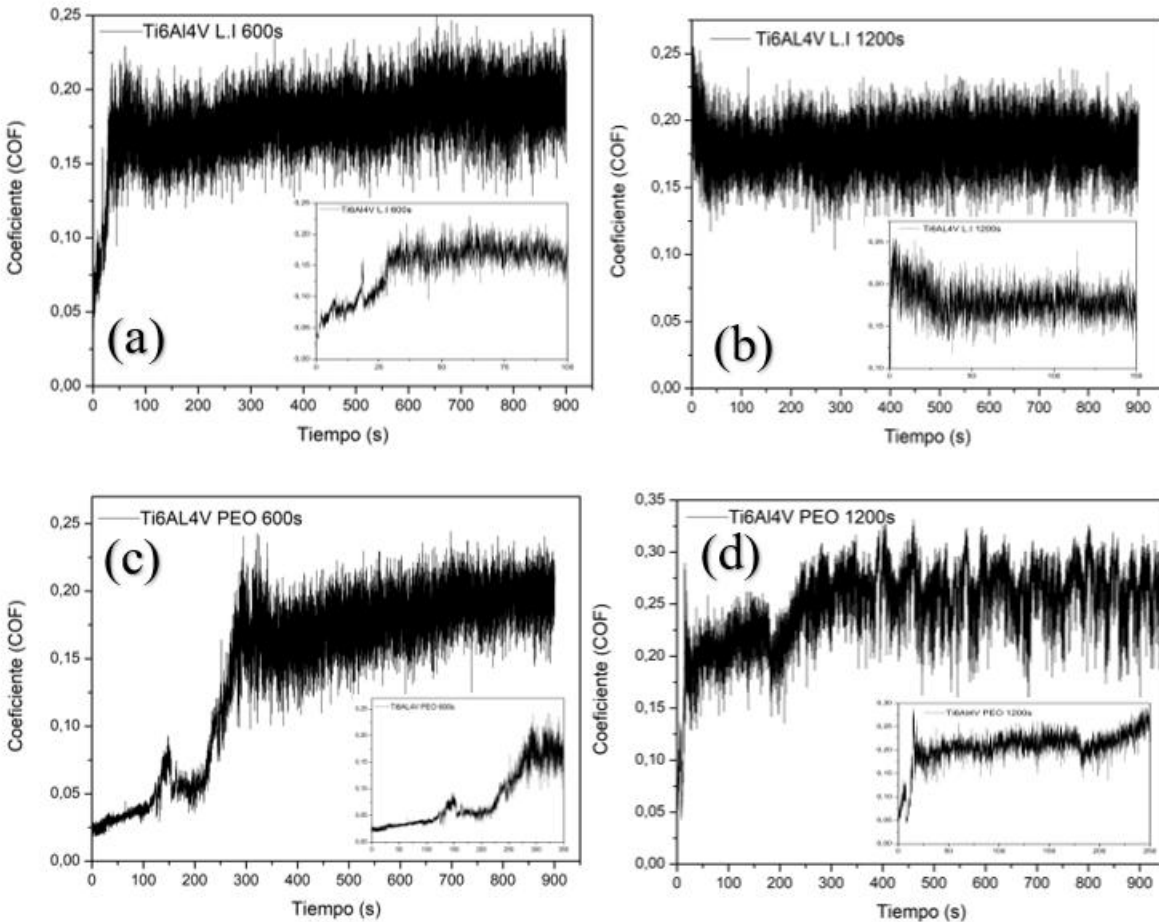
luego de unos segundos aparece el coeficiente dinámico, en donde el material presenta un coeficiente que no varía mucho. Los valores de coeficientes dinámico y estáticos del material base se presentan en la Tabla 14.

En la Figura 32, se muestra las curvas de coeficiente de fricción vs el tiempo de los recubrimientos sobre la aleación Ti6Al4V en donde se puede observar que los recubrimientos realizados por el método PEO usando un electrolito alcalino presentan más resistencia al desgaste que los que usan un líquido iónico, lo cual se aprecia mejor en el coeficiente de fricción estático y el tiempo que toma en alcanzar un coeficiente de fricción dinámico, es decir en alcanzar un valor de fricción estable por lo cual se puede observar que dicho recubrimiento por su morfología aporta una resistencia mayor que la realizada mediante un líquido iónico, esto se aprecia mejor en la tabla 14, en donde los coeficientes de fricción que proporciona el recubrimiento es superior en el recubrimiento usando un electrolito alcalino, que en el realizado por un líquido iónico.

Figura 32.

Curvas de coeficiente de fricción Vs tiempo de los recubrimientos en la aleación Ti6Al4V: a)

Líquido iónico a 600s, b) Líquido iónico a 1200, c) PEO a 600s, d) PEO 1200s.

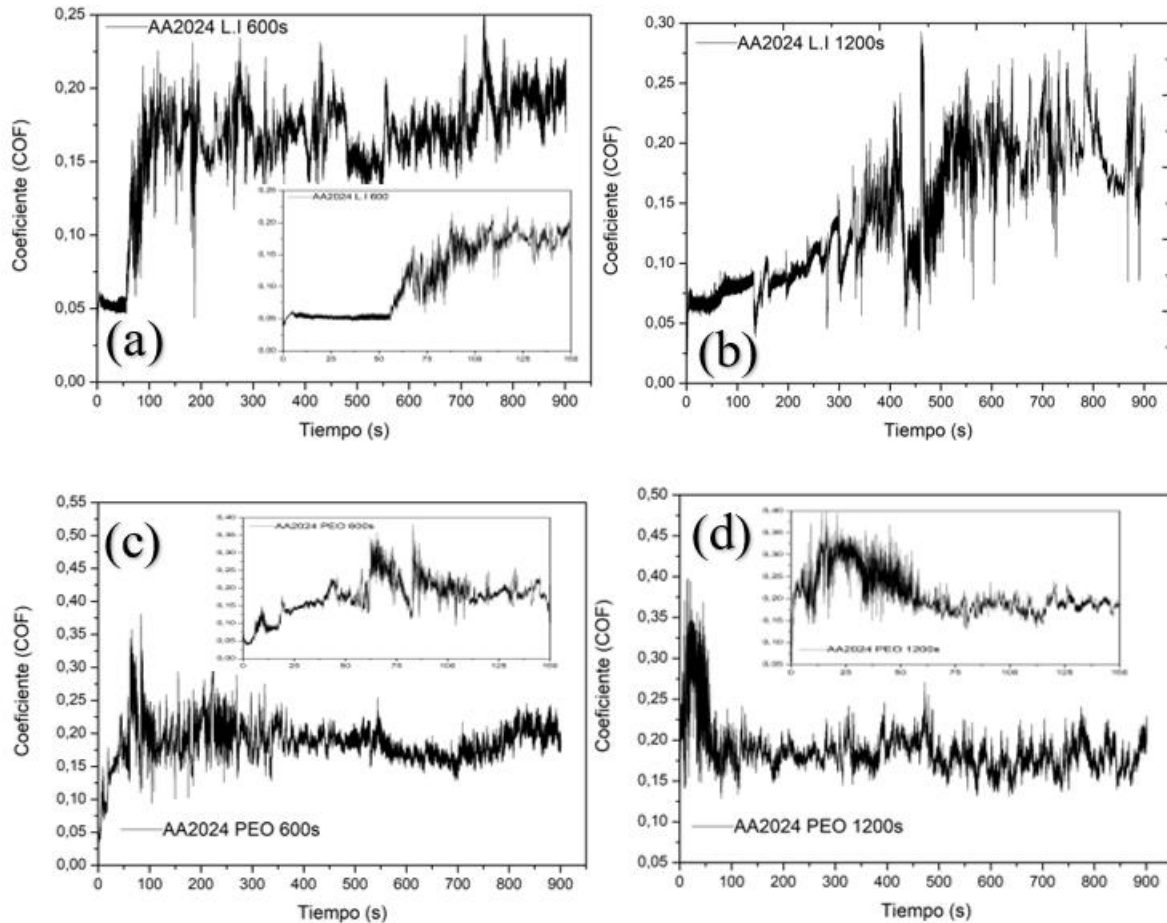


En la Figura 33, se observa las curvas de coeficiente de fricción para el recubrimiento de la aleación AA2024 en donde la mayor diferencia está en la fluctuación del coeficiente de fricción en donde para el caso de los recubrimientos por PEO usando un electrolito alcalino, este presenta menores variaciones, para el caso de los recubrimientos con un líquido iónico se observa que presentan más resistencia al desgaste inicial, esto se puede deber a que el recubrimiento a tener material particulado este opone una resistencia y afecta a la medida del coeficiente de fricción.

Figura 33.

Curvas de coeficiente de fricción Vs tiempo de los recubrimientos en la aleación AA2024: a)

Líquido iónico a 600s, b) Líquido iónico a 1200, c) PEO a 600s, d) PEO 1200s.



En la Tabla 14, se presentan los valores de los coeficientes de fricción tanto dinámico como estático de los recubrimientos por PEO usando un electrolito alcalino y usando un líquido iónico a su vez el del sustrato base; en ellos se puede apreciar que, los coeficientes dinámicos tienden a ser valores superiores esto debido a que a medida que ocurre el desgaste en el material este presenta mayor resistencia, por lo cual se necesita más fuerza para seguir generando la marca de desgaste, usualmente el coeficiente estático es menor ya que la fricción que generan los recubrimientos que usualmente están formados por óxidos estos oponen menor fuerza para que se produzca el

deslizamiento, solo sucede un caso en particular en el recubrimiento por PEO del AA2024 a 1200s, donde este valor (0.235) es mayor que el coeficiente dinámico (0.1853), esto podría deberse a una aglomeración de los poros producto del plasma que puede haber funcionado como una resistencia mecánica al deslizamiento y por consiguiente un mayor coeficiente de fricción.

Tabla 14.

Valores de coeficiente de fricción estativo y dinámico de los diferentes recubrimientos de las aleaciones Ti6Al4V y AA2024.

Sustrato	Denotación	Coeficiente de fricción	
		Estático	Dinámico
Ti6Al4V	Base	0,2736	0,3162
	L.I 600s	0,1269	0,1780
	L.I 1200s	0,2108	0,1820
	PEO 600s	0,0310	0,1427
	PEO 1200s	0,1844	0,1525
AA2024	Base	0,0756	0,1923
	L.I 600s	0,0819	0,1835
	L.I 1200s	0,0709	0,1846
	PEO 600s	0,1713	0,1653
	PEO 1200s	0,2355	0,1453

También se pesaron las muestras antes y después del proceso de desgaste esto con el fin de ver la cantidad de material que perdió por el proceso de fricción al cabo de 900s lo cual duro la prueba para cada condición estudiada, se puede apreciar en la tabla 15, que el sustrato base tanto de Ti6Al4V como de AA2024 presentaron % de pérdidas superiores de entre 0.8 a 5%, mientras que los recubrimiento por otro lado presentaron perdidas de materiales menores al 0.5% lo cual al

observar también las marcas de desgaste (ver Anexo D) se puede concluir que en el tiempo de 900s los recubrimiento aún estaban presentes luego del proceso de desgaste.

Tabla 15.

Medida de pérdida de peso por fricción de las probetas usadas.

Sustrato	Denotación	Antes de ensayo de fricción (gr)	después de ensayo de fricción (gr)	% de perdida
Ti6AL4V	Base	5,0780	5,0330	0,886
	PEO 600s	5,2770	5,2690	0,151
	PEO 1200s	5,4530	5,4440	0,165
	L.I 600s	5,4490	5,4430	0,11
	L.I 1200s	4,8460	4,8380	0,165
AA2024	Base	1,0320	0,9772	5,31
	PEO 600s	0,7622	0,7576	0,603
	PEO 1200s	0,9890	0,9846	0,444
	L.I 600s	0,9290	0,9260	0,323
	L.I 1200s	0,9810	0,9778	0,326

11. Conclusiones

El líquido iónico compuesto por cloruro de colina y urea, cuando se mezcla en una proporción 1:2, forma una estructura con intersticios donde los iones de alúmina y sílice permanecen suspendidos en la matriz del electrolito. Esta característica se debe a la naturaleza del líquido iónico como medio conductor. Sin embargo, al aplicarse altos voltajes y debido a las impurezas presentes en el entorno, los iones suspendidos tienden a formar un precipitado que actúa como un aislante. Este precipitado interfiere en el desarrollo del proceso de oxidación anódica por plasma (PEO), al bloquear la conductividad eléctrica necesaria para la correcta ejecución del proceso.

Mediante los espectros obtenidos por espectroscopía de infrarrojo (FTIR), se identificó que el electrolito usado en el proceso de anodizado estaba compuesto principalmente por cloruro de colina y urea, junto con los aditivos de silicato de sodio y cloruro de aluminio. Estos componentes se encontraban dispersos en la mezcla, lo que indica que no interactuaron directamente con la formación del recubrimiento.

Los anodizados realizados mediante oxidación electrolítica por plasma (PEO) en sustratos de aleaciones ligeras Ti6Al4V y AA2024, utilizando un líquido iónico como electrolito, mostraron curvas voltaje-tiempo significativamente distintas a las obtenidas al usar un electrolito convencional compuesto por un componente alcalino y agua. En el caso del electrolito alcalino, el voltaje aplicado alcanzó valores entre 400 y 480 V, lo que indica un proceso típico de PEO. En contraste, con el electrolito basado en cloruro de colina y urea, los voltajes se mantuvieron en un rango de 20 a 50 V. Como resultado, este anodizado presentó un comportamiento característico de un proceso de anodización a bajos voltajes, limitándose a la formación de óxido en la superficie de los sustratos sin la generación de una capa anódica de múltiples óxidos típica del proceso PEO.

La morfología de los recubrimientos formados al usar un electrolito basado en cloruro de colina y urea sobre los sustratos Ti6Al4V y AA2024 presentaron diferencias notables respecto a los recubrimientos formados utilizando un electrolito alcalino convencional. En donde su morfología no se asemejaba a una estructura a modo de esponja con múltiples porosidades, si no que cada una tenía morfologías únicas en donde para el Ti6Al4V mostro zonas con cavidades y una estructura más lisa, mientras que el AA2024 se observó varias grietas indicando la baja adherencia al sustrato y con la tendencia al desprendimiento de partículas suspendidas.

La evaluación de la resistencia a la corrosión de las películas anódicas obtenidas reveló que los recubrimientos formados mediante anodizado en un electrolito basado en cloruro de colina + urea, con adición de silicato sódico y cloruro de aluminio, mejoraron significativamente el comportamiento frente a la corrosión de las aleaciones Ti6Al4V y AA2024, evidenciado por una reducción en la densidad de corriente de corrosión y un incremento en la resistencia a la transferencia de carga. En comparación con los recubrimientos generados en electrolitos alcalinos convencionales, ambos sistemas mostraron mejoras respecto al sustrato base; sin embargo, en el caso de la aleación Ti6Al4V, el uso del líquido iónico como electrolito permitió alcanzar una mejora de un orden de magnitud superior en la resistencia a la corrosión, mientras que para la aleación AA2024, la diferencia respecto al tratamiento en medio alcalino fue leve.

Las propiedades tribológicas de los recubrimientos obtenidos sobre las aleaciones de Ti6Al4V y AA2024 mejoran respecto al sustrato base; se observó una disminución del coeficiente de fricción para todos los recubrimientos, ya que estos fomentaron la producción anódica de óxidos que actuaron como lubricantes reduciendo la interacción con elementos externos.

La pérdida de peso por fricción para los recubrimientos de las aleaciones de Ti6Al4V y AA2024 ayudo a concluir que al cabo de los 900s y una fuerza de 10N, los recubrimientos

presentaron pérdidas menores al 0.16% en peso lo cual indica que al cabo de terminar el proceso de desgaste los recubrimientos aún estaban presentes sobre los sustratos, esto ocurre tanto para los anodizados usando un electrolito alcalino convencional como usando un líquido iónico.

El proceso de anodizado sobre las aleaciones Ti6Al4V y AA2024 usando como electrolito un líquido iónico compuesto de cloruro de colina con urea, no se pudo realizar mediante el método de oxidación electrolítica por plasma (PEO), ya que el proceso no alcanzó los voltajes necesarios para que sucediera un rompimiento en la capa dieléctrica de los sustratos; por lo cual se realizó un anodizado a bajos voltajes formando capas de óxidos sobre la superficie de los sustratos que cumplió con añadirle propiedades de resistencia a la corrosión y mejorar al desgaste.

12. Recomendaciones

Estudiar con mayor detalle el uso de líquidos iónicos que puedan funcionar como electrolitos ideales para el proceso de anodizado por oxidación electrolítica por plasma a altos voltajes.

Realizar un mejor estudio químico del uso de líquidos iónicos o de eutécticos profundos (DES) como posibles electrolitos para procesos de anodizado en aleaciones ligeras.

Realizar anodizados a mayores tiempos y controlando mejor las variables para identificar qué tipo de formación de recubrimientos sobre aleaciones ligeras dará lugar y si estos recubrimientos pueden mejorar notablemente las propiedades de las aleaciones base.

Realizar un estudio de optimización respecto al uso de la técnica de anodizado por oxidación electrolítica por plasma (PEO) respecto a un anodizado convencional con el uso de un electrolito compuesto de un líquido iónico, para poder comparar el costo beneficio que puede aportar cada una de las técnicas.

Referencias

- Abbott, A. P., Capper, G., Davies, D. L., Rasheed, R. K., & Tambyrajah, V. (2003). Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures. *Chemical Communications*, 70-71. doi:10.1039/b210714g
- Abd-Elaziem, W., Darwish, M. A., Hamada, A., & Daoush, W. M. (2024). Titanium-Based alloys and composites for orthopedic implants Applications: A comprehensive review. *Materials & Design*, 241. doi:https://doi.org/10.1016/j.matdes.2024.112850
- Alonso, D., Baeza, A., Chinchilla, R., Gómez Lucas, C., Guillena, G., Marset, X., . . . Saavedra, B. (2018). Mezclas eutécticas como alternativa sostenible a los disolventes convencionales en Química Orgánica. *Anales de la Real Sociedad Española de Química*, 79-87. Obtenido de <https://analesdequimica.es/index.php/AnalesQuimica/article/view/1072>
- ASTM B209/B209M-21a. (2022). *Standard Specification for Aluminum and Aluminum-Alloy Sheet and Plate*. ASTM International. doi:DOI: 10.1520/B0209_B0209M-21A
- ASTM B348-13. (2019). *Standard Specification for Titanium and Titanium Alloy Bars and Billets*. ASTM International. doi:DOI: 10.1520/B0348-13
- ASTM E3-11. (2007). *Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens*. ASTM International. doi:DOI: 10.1520/E0003-11R17
- ASTM E407-07. (2015). *Standard Practice for Microetching Metals and Alloys*. ASTM International. doi:DOI: 10.1520/E0407-07R15E01

- ASTM G3-14. (2024). *Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing*. ASTM International. doi:DOI: 10.1520/G0003-14R19
- ASTM G5-14. (2021). *Standard Reference Test Method for Making Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements*. ASTM International. doi:DOI: 10.1520/G0005-14R21
- ASTM G99-17, G. (2023). *Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus*. ASTM International.
- Aval, H. J., & Galvao, I. (2024). Microstructural characterization and corrosion-resistance behavior of friction stir-welded A390/10 wt% SiC composites-AA2024 Al alloy joints. *Heliyon*, 7. doi:DOI: 10.1016/j.heliyon.2024.e27714
- Castillo Borja, F. (2015). Líquidos Iónicos : Métodos de Síntesis y Aplicaciones Ionic Liquids : Methods of Synthesis and Applications. *Conciencia Tecnológica*, 52-56. doi:94438997007
- Cheng, Y. l., Wu, X. Q., Xue, Z. g., Matykina, E., Skeldon, P., & Thompson, G. E. (2013). Microstructure, corrosion and wear performance of plasma electrolytic oxidation coatings formed on Ti-6Al-4V alloy in silicate-hexametaphosphate electrolyte. *Surface and Coatings Technology*, 129-139. doi:10.1016/j.surfcoat.2012.12.003
- Curran, J. A., & Clyne, T. W. (2006). Porosity in plasma electrolytic oxide coatings. *Acta Materialia*, 1985-1993. doi:10.1016/j.actamat.2005.12.029

Deng, P., Mo, W., Ouyang, Z., Ling, K., Luo, B., & Bai, Z. (2023). Microstructural evolution and corrosion mechanism of micro-alloyed 2024 (Zr, Sc, Ag) aluminum alloys.

Corrosion Science, 224. doi:<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2023.111476>

Francisco, M., Bruinhorst, A. v., & Kroon, M. C. (2023). *Low-Transition-Temperature Mixtures (LTTMs): A New Generation of Designer Solvents*. *Angewandte Minireviews*. doi:DOI:

10.1002/anie.201207548

G102-89, A. (2015). *Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements*. ASTM International.

Galiński, M., Lewandowski, A., & Stepniak, I. (2006). Ionic liquids as electrolytes.

Electrochimica Acta, 5567-5580. doi:10.1016/j.electacta.2006.03.016

Gu, Y., Bandopadhyay, S., Chen, C.-f., Guo, Y., & Ning., C. (2012). Effect of oxidation time on the corrosion behavior of micro-arc oxidation. *Journal of Alloys and Compounds*, 109-117. doi:DOI:10.1016/j.jallcom.2012.07.130

Habazaki, H., Tsunekawa, S., Tsuji, E., & Nakayama, T. (2012). Formation and characterization of wear-resistant PEO coatings formed on β -titanium alloy at different electrolyte temperatures. *Applied Surface Science*, 711-718. doi:DOI:10.1016/j.apsusc.2012.07.104

Han, D., & Row, K. H. (2010). Recent applications of ionic liquids in separation technology.

Molecules, 2405-2426. doi:10.3390/molecules15042405

Hapiot, P., & Lagrost, C. (2008). Electrochemical reactivity in room-temperature ionic liquids.

Chemical Reviews, 2238-2264. doi:10.1021/cr0680686

- Hryniewicz, T. (2018). Plasma electrolytic oxidation of metals and alloys. *Metals*, 8-12.
doi:10.3390/met8121058
- Hussein, R. O., Nie, X., & Northwood, D. (2010). Influence of process parameters on electrolytic plasma discharging behaviour and aluminum oxide coating microstructure. *Surface and Coatings Technology*, 1659-1667. doi:10.1016/j.surfcoat.2010.08.059
- Li JZ, Shao ZC, Tian YW, Kang FD, & YC, Z. (2004). Plasma Electrolytic Oxidation Coatings on Aluminum Alloys: Microstructures, Properties, and Applications. *Corrosion Science and Protection Technology*, 218-221. doi:DOI:10.33552/MCMS.2019.02.000526
- Li, L., & Qiu, T. (2014). Parameter estimation based on fractional lower order statistics and fractional correlation in wideband bistatic MIMO radar system. *Journal of Communications*, 745-750. doi:10.12720/jcm.9.10.745-750
- Li, Q., Liang, J., & Wang, Q. (2013). Plasma Electrolytic Oxidation Coatings on Lightweight Metals. *Modern Surface Engineering Treatments*, 70-99. doi:10.5772/55688
- Matykina, E., Arrabal, R., Skeldon, P., & Thompson, G. E. (2009). Investigation of the growth processes of coatings formed by AC plasma electrolytic oxidation of aluminium. *Electrochimica Acta*, 6767-6778. doi:10.1016/j.electacta.2009.06.088
- Matykina, E., Berkani, A., Skeldon, P., & Thompson, G. E. (2007). Real-time imaging of coating growth during plasma electrolytic oxidation of titanium. *Electrochimica Acta*, 1987-1994. doi:10.1016/j.electacta.2007.08.074

- Mortazavi, G., Jiang, J., & Meletis, E. I. (2019). Investigation of the plasma electrolytic oxidation mechanism of titanium. *Applied Surface Science*, 370-382.
doi:<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.05.250>
- N. M. Chigrinova, V. E. Chigrinov, & Kukharev, A. A. (2001). FORMATION OF COATINGS BY ANODIC MICROARC OXIDATION. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 213-220. doi:<https://doi.org/10.1023/A:1012889012684>
- Nie, X., Hussein, R. O., & Northwood, D. O. (2013). An investigation of ceramic coating growth mechanisms in plasma electrolytic oxidation (PEO) processing. *Electrochimica Acta*, 111-119. doi:[10.1016/j.electacta.2013.08.137](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.08.137)
- Parfenov, E. V., Yerokhin, A. L., & Matthews, A. (2007). Impedance spectroscopy characterisation of PEO process and coatings on aluminium. *Thin Solid Film*, 428-432.
doi:[10.1016/j.tsf.2007.06.169](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.06.169)
- Pitner, W. R., Kirsch, P., Kawata, K., & Shinohara, H. (2010). *Applications of Ionic Liquids in Electrolyte Systems*. doi:[10.1002/9783527628698.hgc066](https://doi.org/10.1002/9783527628698.hgc066)
- Prado, R., & Weber, C. C. (2016 (1-58)). *Applications of Ionic Liquids*. doi:[10.1016/B978-0-444-63713-0.00001-8](https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63713-0.00001-8)
- Rogers, R. D., Seddon, K. R., & Volkov, S. (2003). *Green Industrial Applications of Ionic Liquids* / Robin D. Rogers / Springer. doi:[9789401001274](https://doi.org/10.1002/9783527628698.hgc066)
- Ruß, C., & König, B. (2012). *Low melting mixtures in organic synthesis – an alternative to ionic*. Sussex: Accepted Manuscript. doi:DOI: [10.1039/c0xx00000x](https://doi.org/10.1039/c0xx00000x)

- Sanchez-Ramirez, N., Assresahegn, B. D., Torresi, R. M., & Bélanger, D. (2019). Producing high-performing silicon anodes by tailoring ionic liquids as electrolytes. *Energy Storage Materials*, 1-38. doi:10.1016/j.ensm.2019.09.035
- Sebastián, P., Climent, V., Feliu, J., & Gómez, E. (2018). Ionic Liquids in the Field of Metal Electrodeposition. *Encyclopedia of Interfacial Chemistry*, 690-700. doi:10.1016/b978-0-12-409547-2.13379-7
- SHI, X. l., WANG, Q. l., WANG, F. s., & GE, S. r. (2009). Effects of electrolytic concentration on properties of micro-arc film on Ti6Al4V alloy. *Mining Science and Technology*, 220-224. doi:10.1016/S1674-5264(09)60042-9
- Shin, K. R., Ko, Y. G., & Shin, D. H. (2011). Effect of electrolyte on surface properties of pure titanium coated by plasma. *Journal of Alloys and Compounds*, 478-481. doi:DOI:10.1016/j.jallcom.2011.02.056
- Treviño, M., Garza-Montes-de-Oca, N., Pérez, A., Hernández-Rodríguez, M., Juárez, A., & Colás, R. (2012). Wear of an aluminium alloy coated by plasma electrolytic oxidation. *Surface & Coatings Technology*, 206. doi:DOI:10.1016/j.surfcoat.2011.09.068
- Walsh, F. C., Low, C. T., Wood, R. J., Stevens, K. T., Archer, J., Poeton, A. R., & Ryder, A. (2009). Plasma electrolytic oxidation (PEO) for production of anodised coatings on lightweight metal (Al, mg, Ti) alloys. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 122-135. doi:10.1179/174591908X372482
- Wasserscheid, P., & Welton, T. (2017). *Ionic Liquids Ionic Liquids*. doi:10.1016/B978-0-12-409547-2.13931-9

Ye, C., Liu, W., Chen, Y., & Yu, L. (2001). Room-temperature ionic liquids: A novel versatile lubricant. *Chemical Communications*, 2244-2245. doi:10.1039/b106935g

Yerokhin AL, Nie X, Leyland A, Matthews A, & SJ., D. (1999). Plasma electrolysis for surface engineering. *Surface and Coatings Technology*, 73-83. doi:10.1016/S0257-8972(99)00441-7

Yerokhin, A. L., Snizhko, L. O., Gurevina, N. L., Leyland, A., Pilkington, A., & Matthews, A. (2003). Discharge characterization in plasma. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2110-2120.

Yue, D., Jia, Y., Yao, Y., Sun, J., & Jing, Y. (2012). Electrochimica Acta Structure and electrochemical behavior of ionic liquid analogue based on choline chloride and urea. *Electrochimica Acta*, 30-36. doi:10.1016/j.electacta.2012.01.003

Yue, D., Jia, Y., Yao, Y., Sun, J., & Jing, Y. (2012). Structure and electrochemical behavior of ionic liquid analogue based on choline choride and urea. *Electrochimica Acta*, 30-36. doi:https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.01.003

Apéndices

Apéndice A.

Anodizado de las aleaciones ligeras por PEO usando un electrolito convencional

Preparación Superficial de la Aleación Ti6Al4V.

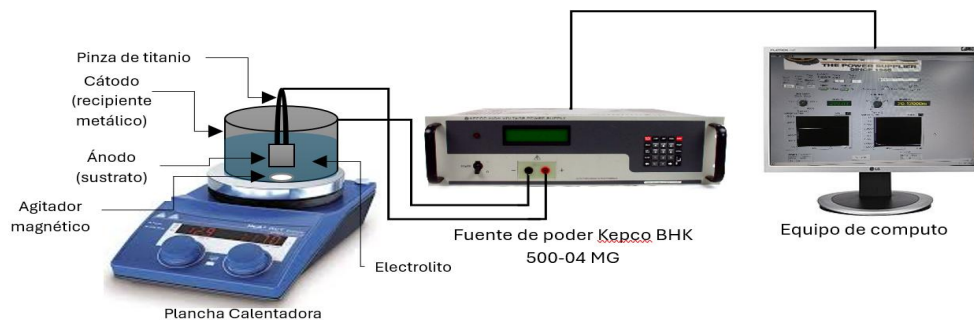
Las muestras se prepararon superficialmente por medio de desbaste con pulido mecánico utilizando papel de lija de carburo de silicio de tamaño #400, #600 y #1200 respectivamente; posteriormente se le realizó un pulido químico con 12 ml de HF y 48 ml de HNO₃, y 48 ml de agua destilada mediante inmersión por 12s, luego se lavaron las muestras con agua destilada y etanol y fueron llevadas a baño ultrasónico por 10 min, por último se secaron con aire para luego colocarlas en pinzas de titanio para su anodizado

Anodizado de la Aleación Ti6Al4V.

Para el anodizado por oxidación electrolítica por plasma (PEO) se usaron una solución compuesta de 6g de silicato sódico (Na₂SiO₃) y 4g de fosfato hidrogenado disódico (Na₂HPO₄) disueltos en 1 litro de agua destilada, utilizando agitación constante de 300 rpm durante todo el proceso, el anodizado se realizó en una celda electroquímica de un recipiente de acero inoxidable 304 que actuó como cátodo (-), y donde el sustrato de Ti6Al4V actuó como ánodo (+) sostenido por una pinza de titanio. Se utilizó una fuente de potencia BHK 500-0.4 MG Kepco para la aplicación del voltaje, cuyas condiciones operativas fueron controladas por el software LabVIEW; el montaje del sistema se muestra en la siguiente figura 34.

Figura 34.

Esquema del montaje de la celda utilizada para el proceso de oxidación electrolítica por plasma (PEO).



Para las condiciones de estudio se realizó duplicados de las muestras de la aleación Ti6Al4V, usando un voltaje definido de 480V, variando tiempos de 600 y 1200s como lo muestra la siguiente tabla 16.

Tabla 16.

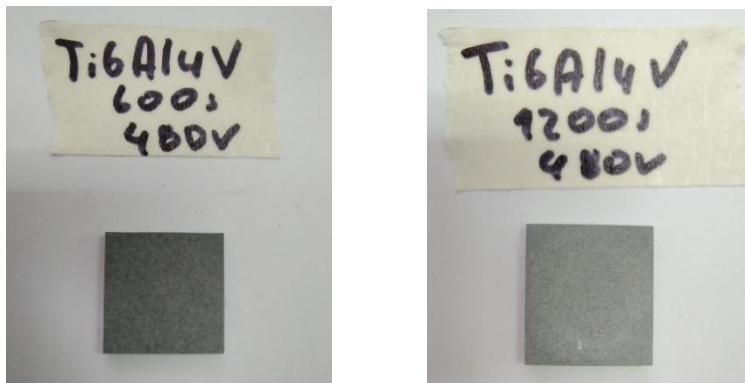
Parámetros usados en la realización del anodizado por PEO para la aleación Ti6Al4V.

Ánodo	Voltaje (V)	Tiempo (s)
Ti6Al4V	480	600s
	480	1200s

Luego de haber realizado el anodizado las muestras de la aleación quedaron recubiertas mostrando una superficie áspera al tacto y de un color gris donde a simple vista se apreciaron una superficie porosa y rugosa.

Figura 35.

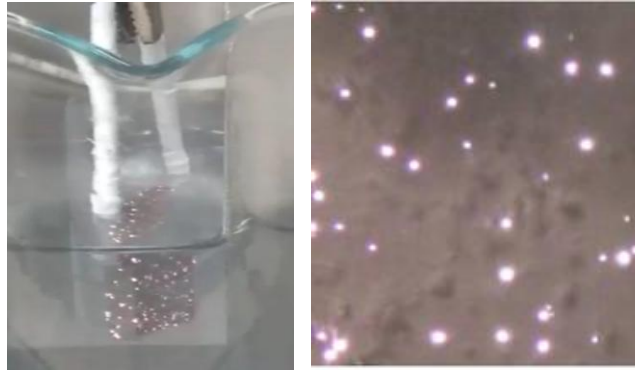
Muestras del anodizado por PEO a la aleación Ti6Al4V a 600s y 1200s respectivamente.

**Proceso PEO para la Aleación Ti6Al4V**

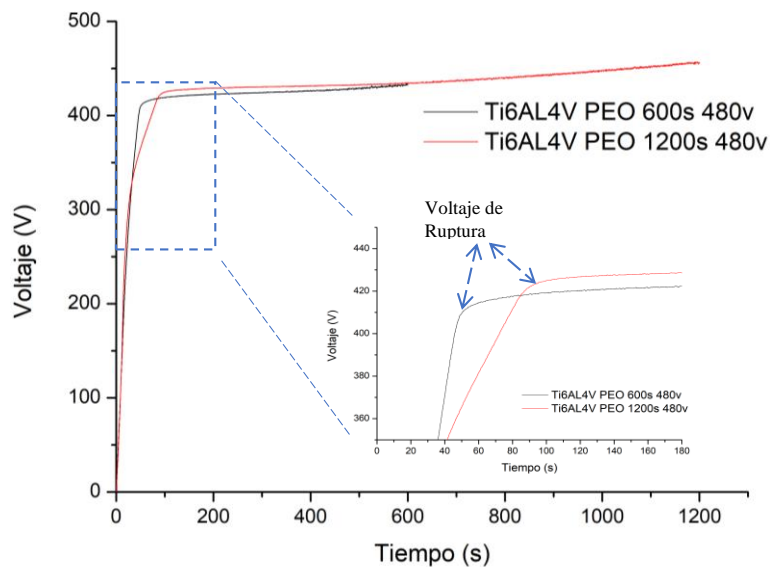
La respuesta del proceso del voltaje en función del tiempo del anodizado por PEO que se realizó a la aleación de Ti6Al4V se muestra en la figura 35, el proceso comenzó bajo una densidad de (0.38mA), se observó que el voltaje subía de manera línea de (5V/s) los primeros 80 segundos del proceso; al llegar a aproximadamente 400v empieza a ocurrir el fenómeno de rompimiento de la capa de oxidación pasiva del material en donde el primer proceso ocurre una ebullición sobre la superficie del sustrato generando pequeñas burbujas y posteriormente debido al intenso calor generado en la superficie dichas burbujas empiezan a generar plasma (figura 36) y se forman canales dieléctricos a partir del sustrato y las especies del electrolito formando así el recubrimiento a medida que pasa el tiempo el voltaje empieza a subir de manera paulatina hasta llegar a lo 480V.

Figura 36.

Aparición de microdescargas durante el proceso PEO en la aleación Ti6Al4V.

**Figura 37.**

Respuesta del voltaje en función del tiempo de anodizado por PEO de la aleación Ti6Al4V.

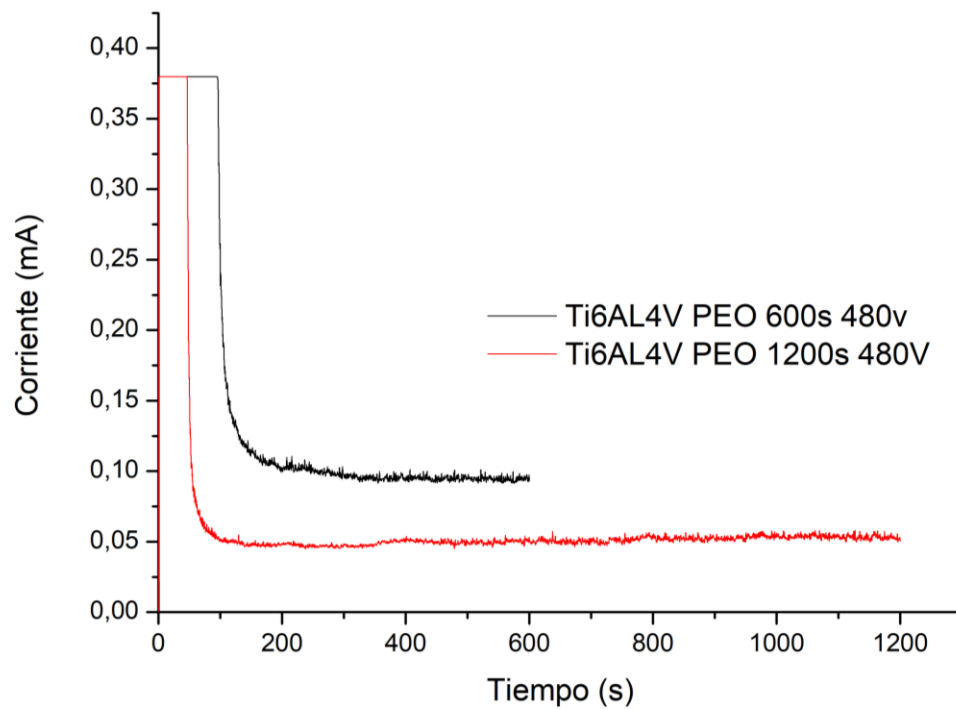


Cuando el Voltaje alcanza el impuesto por el equipo, el sistema presenta una caída de densidad de corriente la cual se muestra en la figura 38, la corriente logra estabilizar en aproximadamente 0.05 mA para el de 1200s mientras que para el de 600s es de aproximadamente 0.10 mA; lo cual esto indica que el espesor del recubrimiento dependerá del tiempo de anodizado;

se observó que la densidad de corriente en ambos casos se mantuvo constante, en donde se puede decir que es acá cuando el recubrimiento empieza a crecer y a formando poros.

Figura 38.

Respuesta de la corriente contra el tiempo para el proceso de anodizado por PEO de la aleación Ti6AL4V.



Superficie y Morfología del Recubrimiento por PEO del Ti6Al4V

La morfología superficial de los recubrimientos por PEO para la aleación de Ti6Al4V se pueden observar en la figura 39.

Figura 39.

Micrografía SEM de la aleación Ti6Al4V tratada con PEO en una solución de $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$ a diferentes condiciones. (a) 480V, 600s a 400X, (b) 480V, 600s a 4000X, (c) 480V, 1200s a 400X, (d) 480V, 1200s a 4000X.

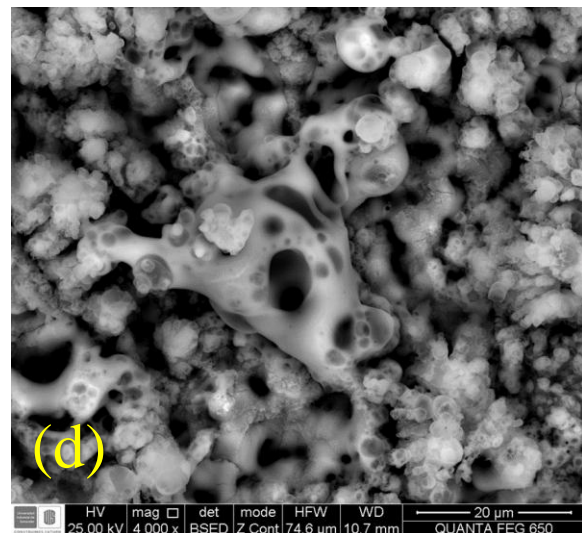
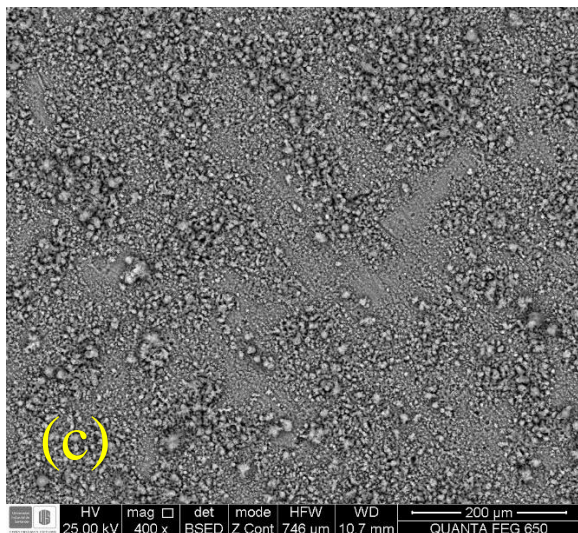
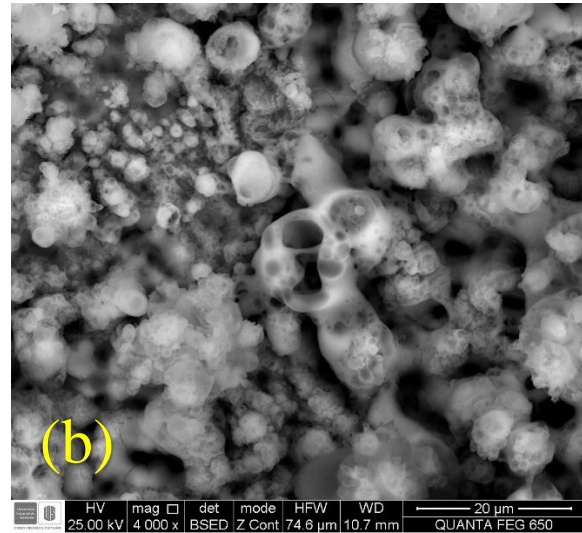
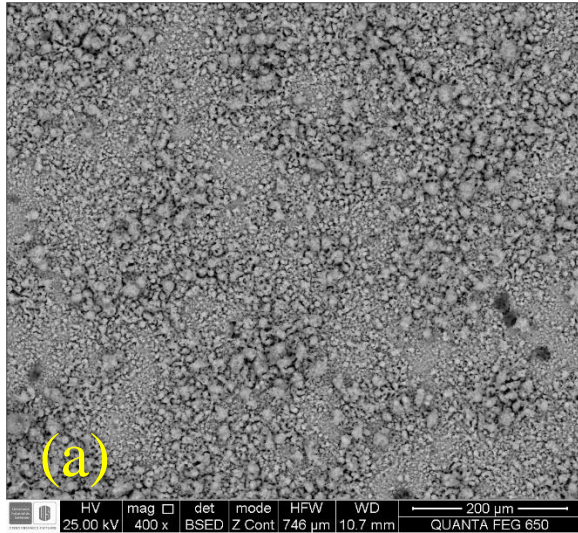
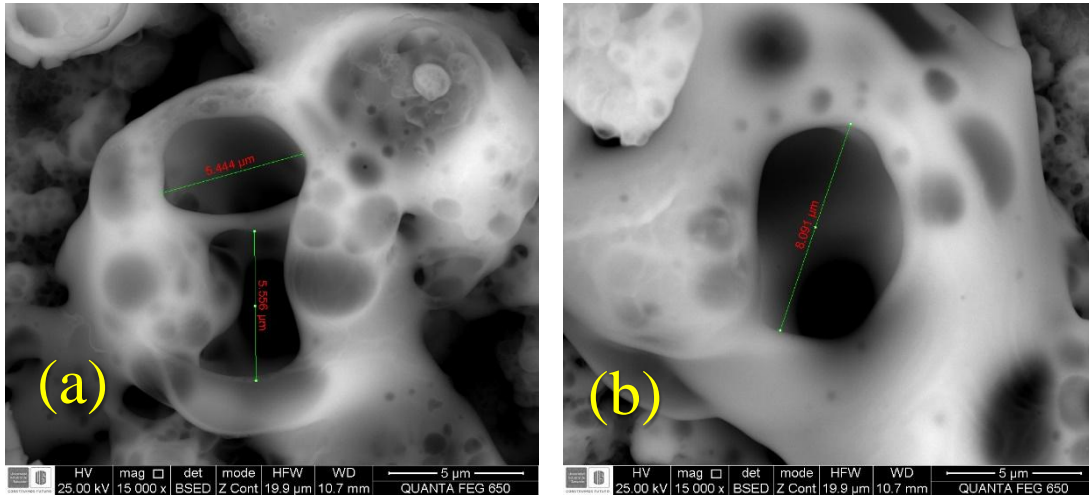


Figura 40.

Micrografía SEM del tamaño de los poros del recubrimiento por PEO de la aleación Ti6Al4V a las diferentes condiciones (a) 480V, 600s, 15000X (b) 480V, 1200s, 15000X.



Mediante la microscopía electrónica de Barrido (SEM), se pudo observar que los recubrimientos realizados mediante el proceso PEO a la aleación Ti6Al4V, presentan una morfología porosa esto debido al fenómeno plasmático que se da, generando conductos en donde el electrolito se deposita por lo cual se presentan estos poros, se puede apreciar que la densidad superficial de poros en el proceso a 600s es más uniforme (figura A6 (a)), dando a la apariencia de una esponja y presentando poros pequeños de aproximadamente $5,44 \mu\text{m}$ o de menor diámetro en toda su superficie (figura 40 (a)), mientras que en el proceso a 1200s mientras que la densidad de poros se ve concentrada en porciones del recubrimiento dando a la fusión de poros pequeños unos entre otros dando así poros de diámetros de aproximadamente $8,001 \mu\text{m}$ (figura 40 (b)), esto debido a que a medida que el proceso continua con la oxidación la superficie del recubrimiento sigue estando a altas temperaturas en donde dichos poros debido al calor se fusionan y se agrupan como se muestra en la figura 39 (c).

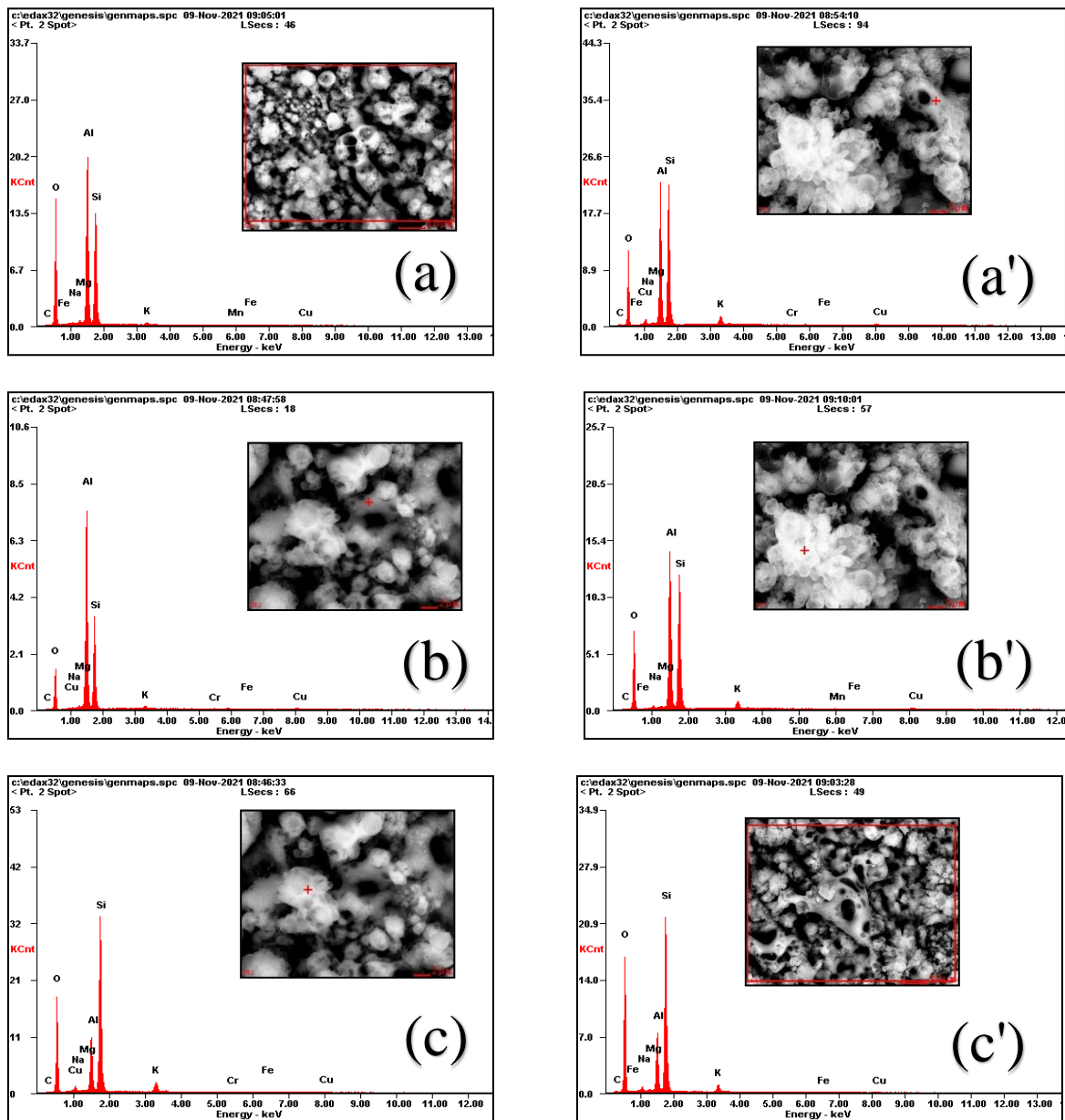
Claramente el tiempo usado en el proceso influye en la morfología de los recubrimientos. Tal como lo muestra el comportamiento del voltaje y corriente contra el tiempo figura 37 y 38. La densidad de las chispas durante el proceso de recubrimiento disminuye a medida que avanza el tratamiento, sin embargo, el poder de estas chispas aumenta (Matykina, Berkani, Skeldon, & Thompson, 2007). Dado que las chispas se le atribuyen a la formación del recubrimiento, la disminución de la densidad de chispas con el tiempo puede dar como resultado un recubrimiento menos uniforme.

Composición Química de los Recubrimientos por PEO de las Aleaciones Ti6Al4V.

El análisis químico EDS de los recubrimientos fue llevado a cabo tanto en una sección completa como en sitios puntuales del recubrimiento esto con el fin de poder apreciar los elementos constituyentes del recubrimiento; en la figura A8, se presentan los espectros EDS de los recubrimientos de Ti6Al4V a 600 y 1200s en donde se aprecia dos tonalidades en la superficie de la muestra, una zona blanca que constituye los poros superiores del recubrimiento, los cuales presentan mayor cantidad de silicio de aproximadamente 29 a 32%wt Si, esto indica que esta zona es rica en silicatos, los cuales presentan buena resistencia mecánica, también en esta zona se presentó la mayor cantidad wt% de oxígeno de entre 39 a 46%Wt, mientras que la parte gris o más profunda presenta porcentajes mayores de aluminio de entre 22 a 33%wt Al, siendo una capa que tiene mejor resistencia a la corrosión debido a los óxidos formados internamente de anatasa y rutilo característicos de este proceso.

Figura 41.

Espectros EDS de los recubrimientos obtenidos por PEO sobre la aleación Ti6Al4V a 600s y 1200s en diferentes secciones: (a) Completa 600s, (b) Sección blanca 600s, (c) Sección gris 600s, (a') Completa 1200s, (b') Sección blanca 1200s, (c') Sección gris 1200s.



Nota: debido a una falla del lector para el Ti los espectros no fueron registrados por lo cual para los wt% de ti para cada uno de los espectros se usó comparaciones respecto a papers donde ya se tenían registros de espectros EDS.

La tabla 17 y 18 muestra la composición química porcentual de cada uno de los elementos que conforma el recubrimiento por PEO para la aleación de Ti6Al4V a 600 y 1200s, se observa que el recubrimiento en su mayor parte está compuesto de zonas ricas en silicatos 22%Wt y aluminatos 15% ; lo cual indica que los electrolitos usados se adhirieron mediante el proceso de PEO; se aprecia que en su mayoría el recubrimiento presentó altos porcentajes de oxígeno los cuales medida que el tiempo del proceso transcurre de 600 a 1200s la cantidad de oxígeno aumenta de 39%Wt para 600s a 46%Wt, esto debido a que el proceso de anodizado a medida que se va formando y los componentes del electrolito se adhieren al recubrimiento por los canales formados por el plasma, estos al no poder transportar más iones se empiezan a formar burbujas de oxígeno que empiezan a dar la formación de los poros, también a medida que aumenta el tiempo del proceso se empieza a integrar compuestos de Mn en bajas proporciones.

Tabla 17.

Composición química por EDS del recubrimiento por PEO de la aleación Ti6Al4V a 480V y 600s.

Aleación Ti6Al4V PEO 480V 600s						
Elementos	Zona completa		Zona Blanca		Zona gris	
	Porcentaje en peso (Wt%)	Porcentaje Atómico (At%)	Porcentaje en peso (Wt%)	Porcentaje Atómico (At%)	Porcentaje en peso (Wt%)	Porcentaje Atómico (At%)
C	1,066	1,639	0,527	0,795	0,616	0,9514
O	23,017	26,565	39,406	45,045	13,1616	27,0266
Na	0,858	0,6875	1,2835	1,02	0,4136	0,3408
Mg	0,208	0,1595	0,187	0,1425	0,6512	0,497
Al	15,106	10,34	9,163	6,21	33,5896	23,2383
Si	22,224	14,6135	31,552	20,55	27,2624	18,1192
K	1,404	0,6655	2,2355	1,0525	0,704	0,3337
Cr	0,020	0,0055	0,0255	0,0075	0,1936	0,071
Fe	0,085	0,0275	0,0765	0,0225	0,2024	0,0639
Cu	1,014	0,2915	0,544	0,1575	1,2056	0,355
Ti	34,96	44,98	18,64	22,65	22,45	29,37

Tabla 18.

Composición química por EDS del recubrimiento por PEO de la aleación Ti6Al4V a 480V y 1200s.

Aleación Ti6Al4V PEO 480V 1200s						
Elementos	Zona completa		Zona Blanca		Zona gris	
	Porcentaje en peso (Wt%)	Porcentaje Atómico (At%)	Porcentaje en peso (Wt%)	Porcentaje Atómico (At%)	Porcentaje en peso (Wt%)	Porcentaje Atómico (At%)
C	0,660	0,983	1,406	2,140	0,409	0,648
O	24,083	26,881	46,013	52,718	39,961	47,806

Aleación Ti6Al4V PEO 480V 1200s						
Na	0,436	0,340	1,068	0,853	0,214	0,180
Mg	0,191	11,291	0,187	0,139	0,427	0,366
Al	15,054	11,291	8,945	6,076	23,727	16,835
Si	21,193	13,473	29,512	19,262	23,140	15,769
K	1,214	0,556	1,495	0,697	0,436	0,213
Mn	0,145	0,049	0,000	0,000	0,134	0,049
Fe	0,066	0,022	0,107	0,033	0,107	0,033
Cu	0,950	0,270	0,276	0,082	0,445	0,131
Ti	36,342	46,163	11,530	18,224	15,324	20,342

Preparación Superficial de la Aleación AA2024.

Las muestras se prepararon superficialmente por medio de desbaste por pulido mecánico utilizando papel de lija de carburo de silicio de tamaño #400, #600 y #1200 respectivamente, seguido las muestras fueron atacadas en una solución de 0.5 M de NaOH por 2 min a 40°C, luego se le hizo un desmutting por inmersión en una solución de 6,7 M de HNO_3 por 15 s a temperatura ambiente; luego se lavaron las muestras con agua destilada y etanol para luego llevarlas a baño ultrasónico por 10 min, por último se secaron usando un secador de aire para luego colocarlas en la pinza

Anodizado de la Aleación AA2024.

Para el anodizado por oxidación electrolítica por plasma (PEO) para la aleación AA2024 se usaron una solución compuesta de 10,5g de silicato sódico (Na_2SiO_3) y 2,8g de hidróxido de potasio (KOH) disueltos en 1 litro de agua destilada, utilizando agitación constante de 300 rpm durante todo el proceso, el anodizado se realizó en una celda electroquímica de un recipiente de acero inoxidable 304 que actuó como cátodo (-), y donde el sustrato de AA2024 actuó como ánodo (+) sostenido por una pinza de titanio. Se utilizó una fuente de potencia BHK 500-0.4 MG Kepco para la aplicación del voltaje, cuyas condiciones operativas fueron controladas por el software LabVIEW; como se muestra en la figura 34.

Para la condición de estudio se realizó duplicados de las muestras de la aleación AA2024, usando un voltaje definido de 480V, variando tiempos de 600 y 1200s como lo muestra la siguiente tabla 19.

Tabla 19.

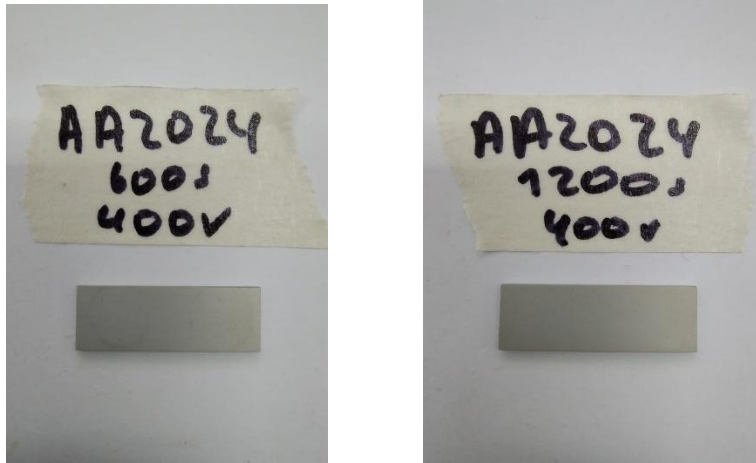
Parámetros usados en la realización del anodizado por PEO para la aleación AA2024.

Ánodo	Voltaje (V)	Tiempo (s)
AA2024	400	600s
	400	1200s

Luego de haber realizado el anodizado las muestras de la aleación quedaron recubiertas mostrando una superficie áspera al tacto y de un color gris donde a simple vista se apreciaron una superficie porosa y rugosa como lo muestra la figura 42.

Figura 42.

Muestras del anodizado por PEO a la aleación AA2024 a 600s y 1200s respectivamente.

**Proceso PEO Para la Aleación AA2024**

La respuesta del proceso del voltaje en función del tiempo del anodizado por PEO que se le realizó a la aleación de AA2024 se muestra en la figura 43, el proceso comenzó bajo una densidad de (0.38mA), se observó que el voltaje subía de manera línea de (5V/s) cuando alcanzó el voltaje de ruptura a unos 220V al cabo de 50s, se dio el rompimiento de dieléctrico de la capa de oxido empezando el proceso de anodizado, a diferencia de lo sucedió con la aleación de Ti6AL4V, en donde se requiere mayor voltaje para alcanzar dicho límite de ruptura de unos 400V; se apreció que en la aleación AA2024 tenía un crecimiento de voltaje de manera logarítmico, durante este proceso hasta alcanzar los 400 voltios el recubrimiento se va formando y a medida que el voltaje sube la densidad de chispas aumenta; al igual que la densidad de corriente disminuye hasta llegar a 0,045 mA aproximadamente, al igual que sucede con el Ti6Al4V el recubrimiento se empieza a formar su morfología tipo esponja llena de poros debido a las descargas generadas por el plasma debido a los altos voltaje y a la naturaleza del proceso.

Figura 43.

Respuesta del voltaje en función del tiempo de anodizado por PEO de la aleación AA2024.

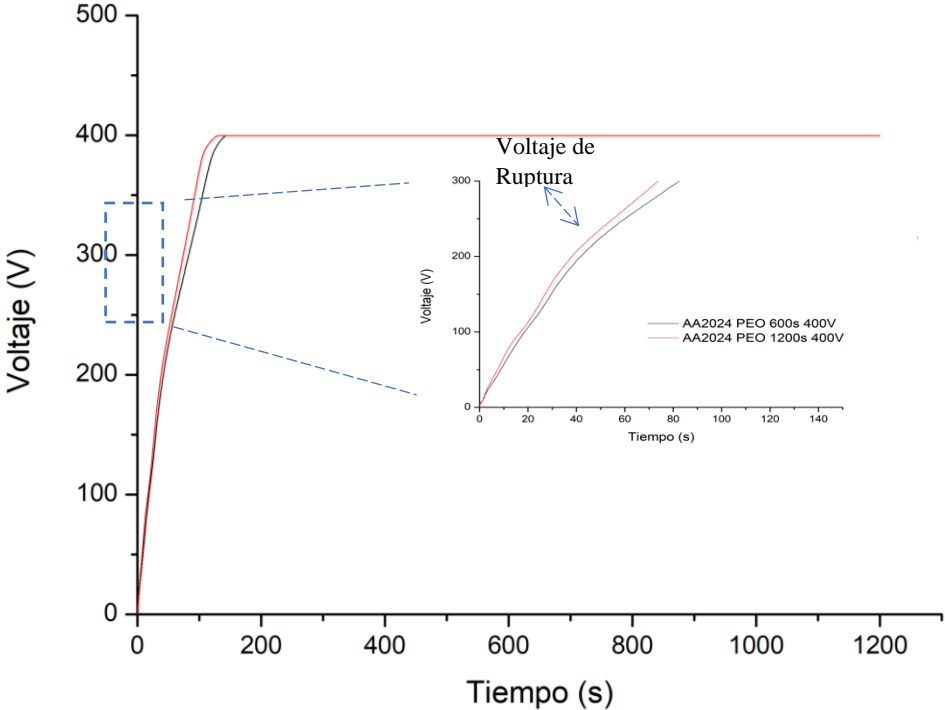
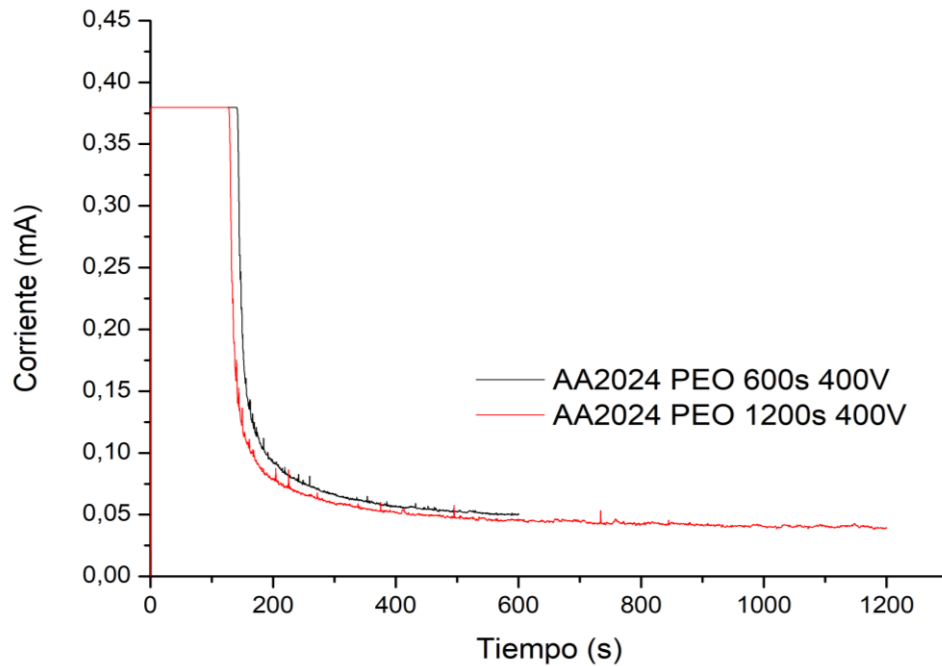


Figura 44.

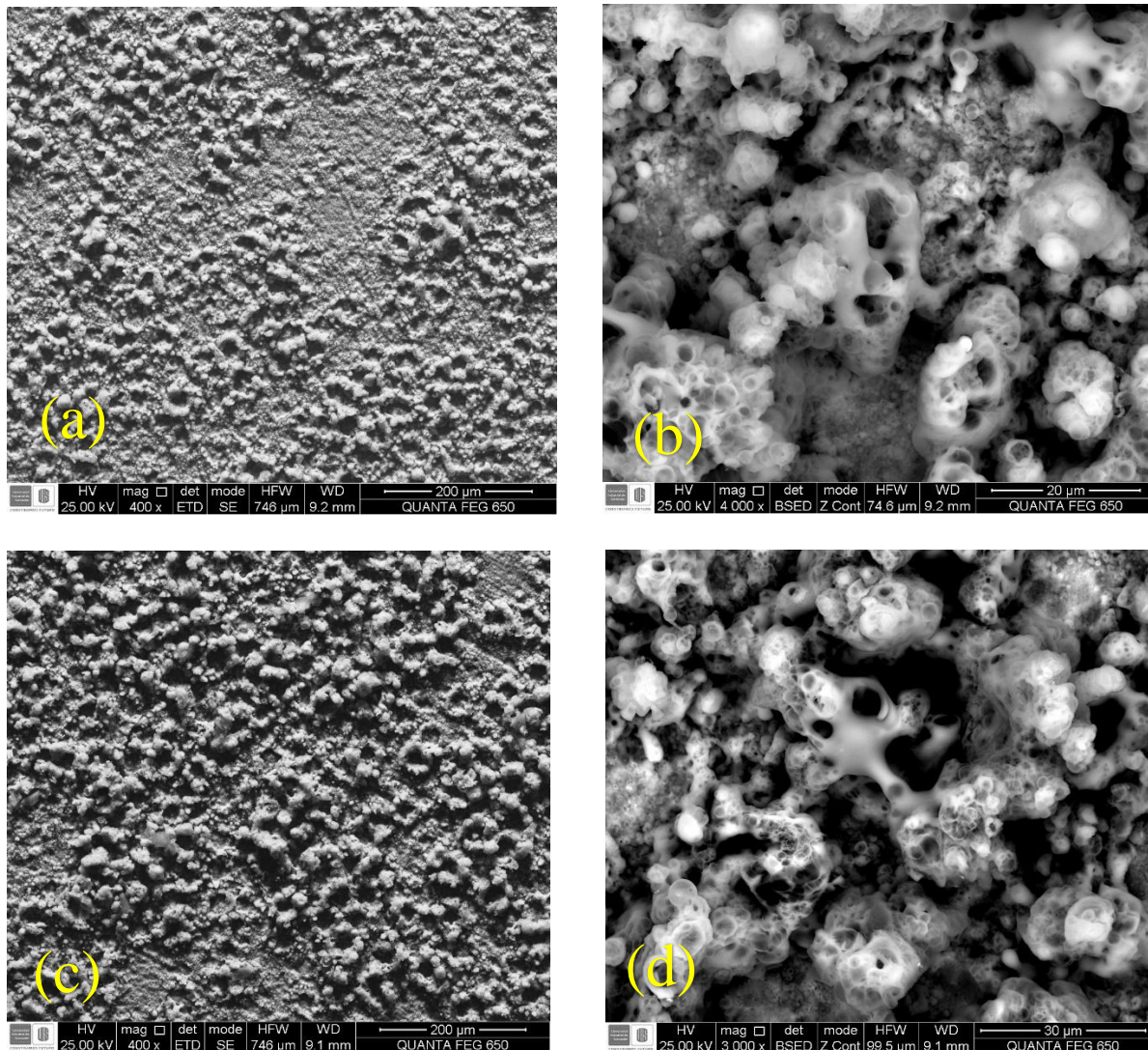
Respuesta de la corriente contra e tiempo para el proceso de anodizado por PEO de la aleación AA2024.

**Superficie y Morfología del Recubrimiento por PEO del AA2024**

La morfología superficial de los recubrimientos por PEO para la aleación de AA2024 se pueden observar en la siguiente figura 45.

Figura 45.

Micrografía SEM de la aleación AA2024 tratada con PEO en una solución de $Na_2SiO_3 + KOH$ a diferentes condiciones. (a) 400V, 600s a 400X, (b) 400V, 600s a 4000X, (c) 400V, 1200s a 400X, (d) 400V, 1200s a 3000X.

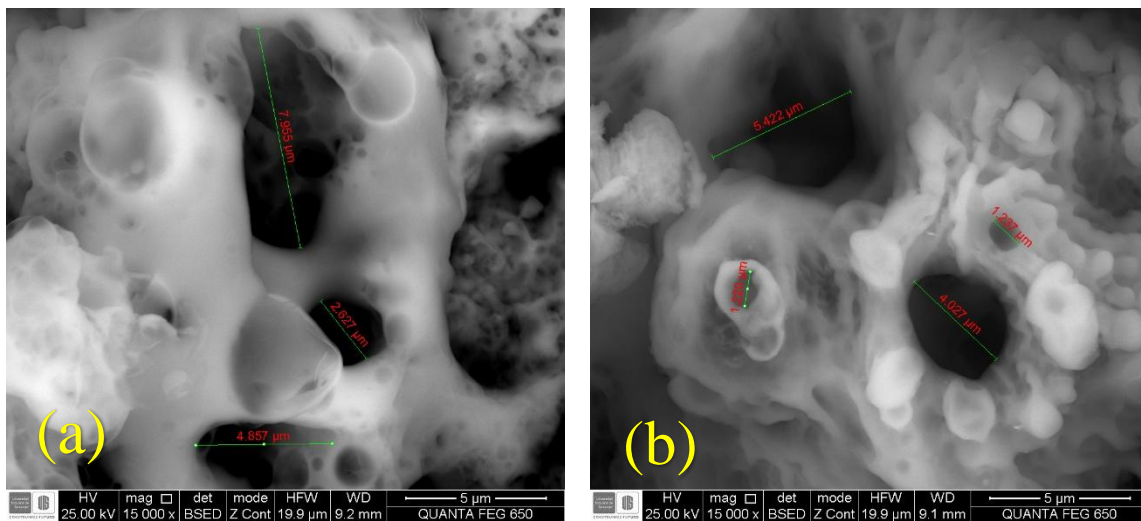


Mediante la microscopía electrónica de Barrido (SEM), se pudo observar que los recubrimientos realizados mediante el proceso PEO a la aleación AA2024, presentan una morfología tipo esponja característica del proceso, para el caso de 400V a 600s (figura 45 (a))

presenta una densidad de poros menor que la realizada a 400V y 1200s (figura 45 (c)) esto debido a que el factor de tiempo como en el caso para la aleación de Ti6Al4V afectan la densidad del poro debido a que a medida que transcurre el tiempo más canales se forman por el fenómeno de descarga plasmática que sucede sobre la superficie de la muestra; esto afecta también directamente al tamaño de los poros en donde a 600s figura 46 (a) presento poros de tamaños entre 7,955 μm y 4,857 μm , mientras que a 1200s poros tanto de 5,44 μm como pequeños poros de 1,237 μm figura 46 (b),

Figura 46.

Micrografía SEM del tamaño de los poros del recubrimiento por PEO de la aleación AA2024 a las diferentes condiciones (a) 400V, 600s, 15000X (b) 400V, 1200s, 15000X.



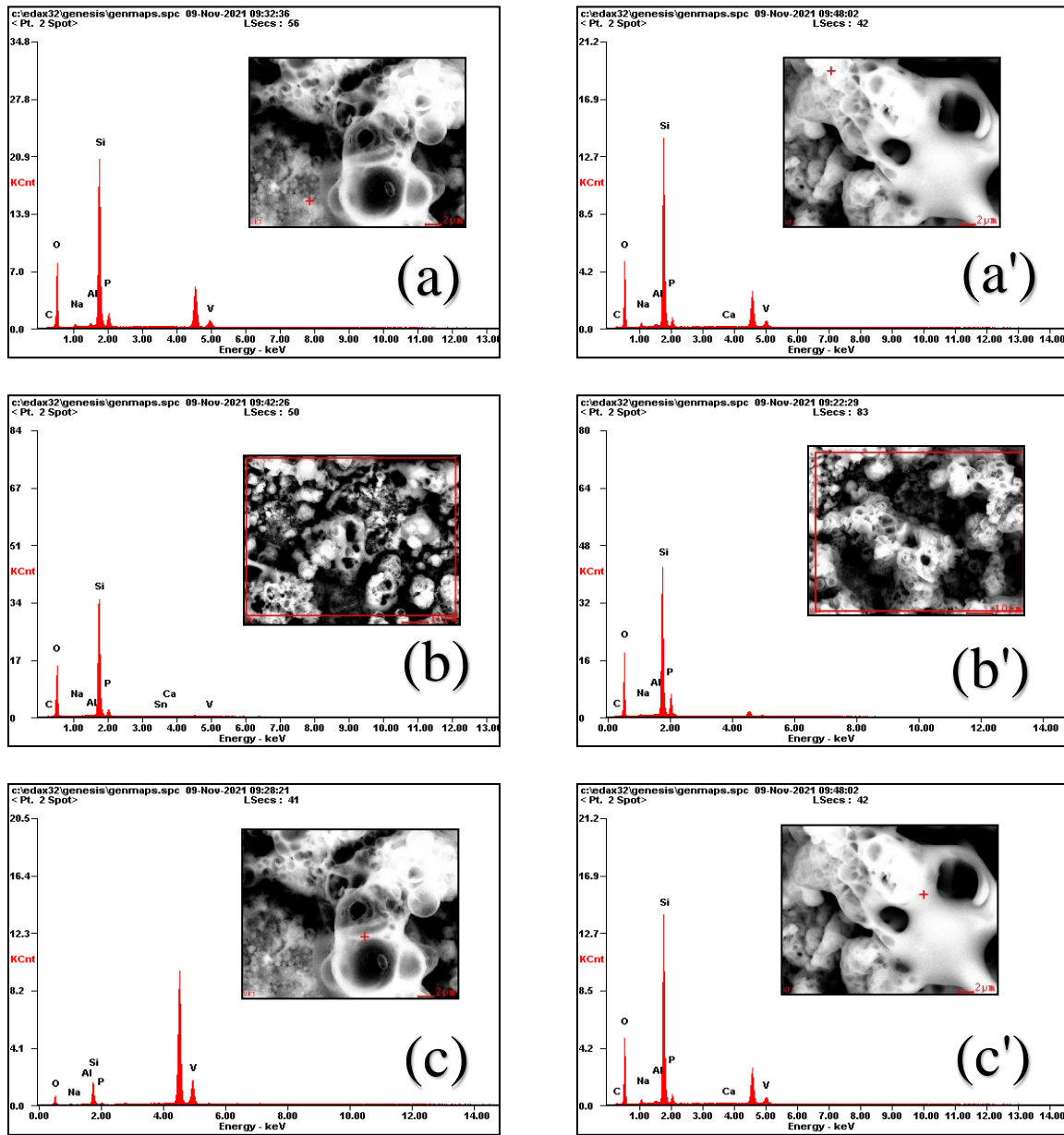
Composición Química de los Recubrimientos por PEO de las Aleaciones AA2024.

El análisis químico EDS de los recubrimientos fue llevado a cabo tanto en una sección completa como en sitios puntuales del recubrimiento esto con el fin de poder apreciar los elementos constituyentes del recubrimiento; en la figura 47, se presentan los espectros EDS de los recubrimientos de AA2024 a 600 y 1200s en donde se observa que el recubrimiento esta

principalmente constituido de (Si, P, Na) en donde la mayoría corresponde a zonas ricas en silicatos los cuales le aportan su resistencia mecánica, también debido a la misma naturaleza de oxidación del proceso PEO el recubrimiento presenta bastante oxígeno de entre 47 a 64% Wt (tabla 8 y 9) y en secciones más internas del recubrimiento la presencia de Vanadio y fósforo

Figura 47.

Espectros EDS de los recubrimientos obtenidos por PEO sobre la aleación AA2024 a 600s y 1200s en diferentes secciones: (a) *Completa 600s*, (b) *Sección blanca 600s*, (c) *Sección gris 600s*, (a') *Completa 1200s*, (b') *Sección blanca 1200s*, (c') *Sección gris 1200s*.



La tabla 20 y 21 muestra la composición química porcentual de cada uno de los elementos que conforma el recubrimiento por PEO para la aleación de AA2024 a 600 y 1200s, se puede

observar tanto el porcentaje en peso del silicio como del oxígeno predomina en el recubrimiento de aproximadamente 60wt% de oxígeno y 40wt% de silicio, hay un caso especial donde se aprecia en la tabla 20, en donde al analizar puntualmente la región gris del recubrimiento a 600s presento altos porcentajes de Vanadio de unos 40% Wt; el vanadio ayuda a fortalecer la resistencia al desgaste debido a que forma carburos de vanadios, pero a altas cantidades tiende a volverse frágil por lo cual indica una pérdida de sus propiedades mecánicas lo ideal sería conservar no más de 2% wt de vanadio para mejorar sus propiedades.

Tabla 20.

Composición química por EDS del recubrimiento por PEO de la aleación AA2024 a 400V y 600s.

Aleación AA2024 PEO 400V 600s						
Elementos	Zona completa		Zona Blanca		Zona gris	
	Porcentaje	Porcentaje	Porcentaje	Porcentaje	Porcentaje	Porcentaje
	en peso (Wt%)	Atómico (At%)	en peso (Wt%)	Atómico (At%)	en peso (Wt%)	Atómico (At%)
C	1,910	3,270	2,120	3,560	0,000	0,000
O	47,460	61,080	48,910	61,740	36,850	58,920
Na	0,950	0,850	0,710	0,620	0,580	0,650
Al	0,740	0,560	0,200	0,150	0,640	0,610
Si	39,660	29,080	38,390	27,610	19,980	18,200
P	5,370	3,570	9,670	6,310	1,740	1,440
V	3,910	1,580	0,000	0,000	40,200	20,190

Tabla 21.

Composición química por EDS del recubrimiento por PEO de la aleación AA2024 a 400V y 1200s.

Aleación AA2024 PEO 400V 1200s						
Elementos	Zona completa		Zona Blanca		Zona gris	
	Porcentaje	Porcentaje	Porcentaje	Porcentaje	Porcentaje	Porcentaje
	en peso	Atómico	en peso	Atómico	en peso	Atómico
	(W%)	(At%)	(Wt%)	(At%)	(Wt%)	(At%)
C	2,730	4,660	1,030	1,730	1,240	2,060
O	46,050	59,040	51,540	64,840	51,730	64,620
Na	1,720	1,540	0,180	0,160	1,910	1,660
Al	0,440	0,340	0,250	0,190	0,320	0,240
Si	42,100	30,740	42,160	30,210	41,310	29,390
P	3,300	2,190	4,080	2,650	2,750	1,770
Snl	0,000	0,000	0,390	0,070	0,200	0,030
Ca	0,210	0,110	0,200	0,100	0,140	0,070
V	3,450	1,390	0,170	0,070	0,410	0,160

Apéndice B.

Espesor de los recubrimientos obtenidos por PEO de los histogramas de los mapeos de los recubrimientos usando un líquido iónico.

El espesor de los recubrimientos obtenidos por PEO sobre las aleaciones de Ti6Al4V y AA2024 para las diferentes condiciones estudiadas se presentan en la siguiente tabla 22.

Tabla 22.

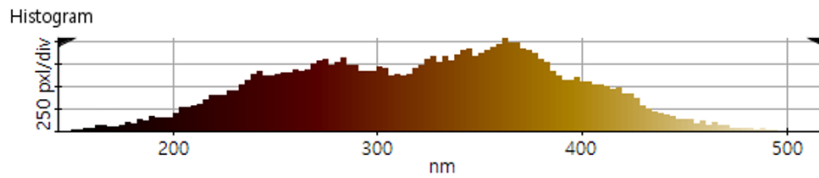
Espesores de los recubrimientos formados por PEO para las aleaciones de Ti6Al4V y AA2024 a las distintas condiciones estudiadas.

Sustrato	Condición	Espesor					Promedio
		[μm]					[μm]
		1	2	3	4	5	
Ti6Al4V	480V 600s	6,50	6,50	7,00	6,50	5,50	6,40
	480V 1200s	7,50	6,50	7,50	6,50	7,50	7,10
AA2024	400V 600s	0,6	0,50	0,80	1,00	1,50	0,95
	400V 1200s	1,00	1,50	1,20	1,50	1,30	1,30

Se puede observar en la tabla 22, que los espesores del recubrimiento por PEO para la aleación de Ti6Al4V son mayores que los de la aleación AA2024; esto se debe a que el voltaje usado fue mayor, también que la interacción del electrolito usado hace que el recubrimiento crezca a una mayor ratio; también se puede apreciar que el tiempo influye en el tamaño del recubrimiento en donde a 1200s el espesor promedio es mayor en ambas aleaciones (7,10 y 1,30 μm)

Figura 48.

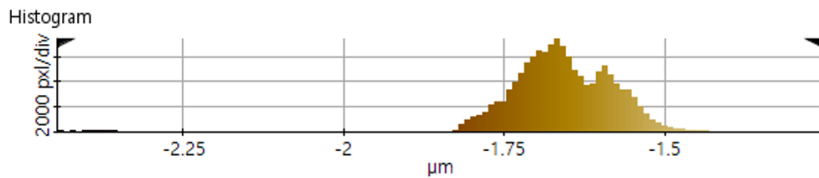
Histogramas de la superficie de los recubrimientos de Ti6Al4V usando un líquido iónico como electrolito: (a) Ti6Al4V L.I 600s, (b) Ti6Al4V L.I 1200s.



(a)

Statistics

Region	Min(nm)	Max(nm)	Mid(nm)	Mean(nm)	Rpv(nm)	Rq(nm)	Ra(nm)	Rz(nm)	Rsk	Rku
Whole	143.825	518.585	331.205	322.252	374.760	67.070	56.135	356.921	-0.065	2.334



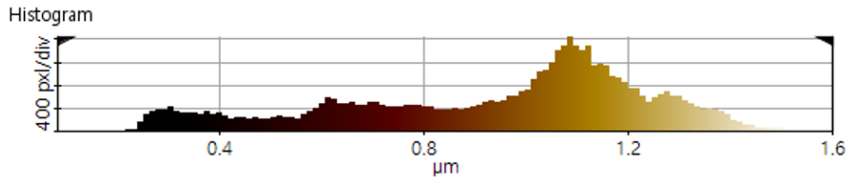
(b)

Statistics

Region	Min(µm)	Max(µm)	Mid(µm)	Mean(µm)	Rpv(µm)	Rq(µm)	Ra(µm)	Rz(µm)	Rsk	Rku
Whole	-2.447	-1.255	-1.851	-1.661	1.191	0.086	0.061	0.916	-2.446	23.476

Figura 49.

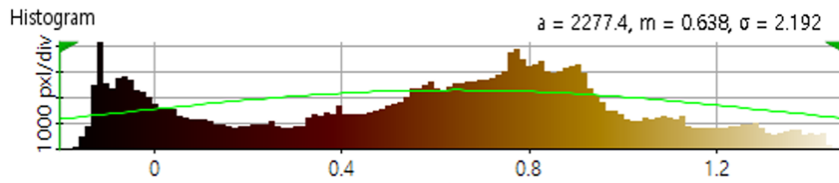
Histogramas de la superficie de los recubrimientos de AA2024 usando un líquido iónico como electrolito: (a) AA2024 L.I 600s, (b) AA2024 L.I 1200s.



(a)

Statistics

Region	Min(μm)	Max(μm)	Mid(μm)	Mean(μm)	Rpv(μm)	Rq(μm)	Ra(μm)	Rz(μm)	Rsk	Rku
Whole	0.083	1.601	0.842	0.938	1.517	0.302	0.252	1.176	-0.621	2.471



(b)

Statistics

Region	Min(μm)	Max(μm)	Mid(μm)	Mean(μm)	Rpv(μm)	Rq(μm)	Ra(μm)	Rz(μm)	Rsk	Rku
Whole	-0.203	1.472	0.634	0.588	1.675	0.410	0.341	1.639	-0.209	2.132

Apéndice C.

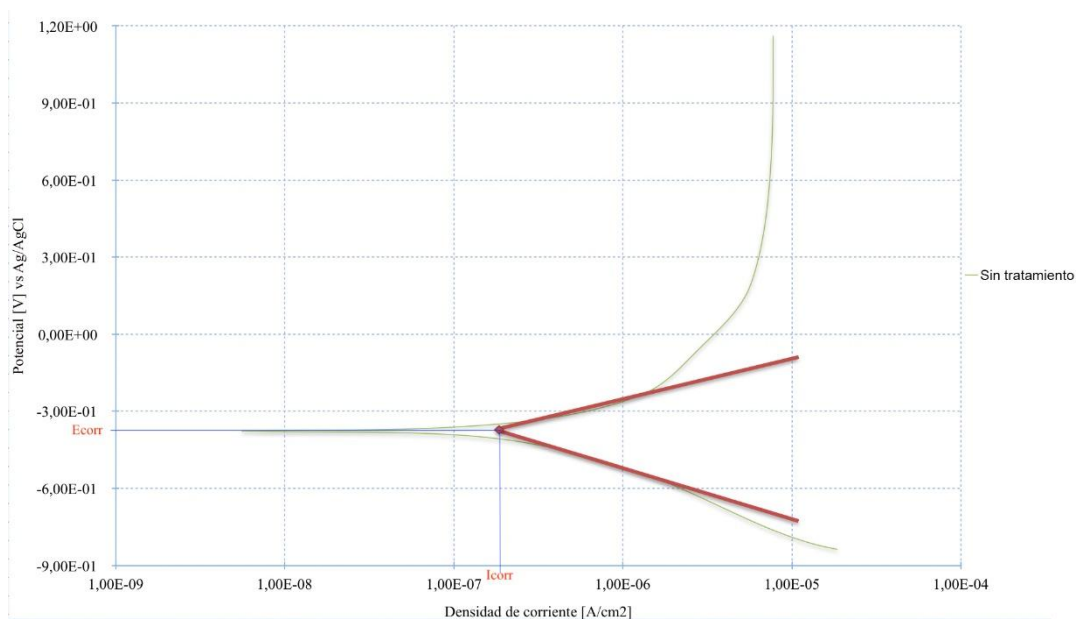
Cálculo de velocidades de corrosión y graficas Bode.

Cálculo de Potencial Corriente y Velocidad de Corrosión

El método electroquímico utilizado para determinar E_{corr} e I_{corr} fue el método de la intersección el cual se basa en la extrapolación de la zona lineal o de Tafel de un diagrama experimental $E/\log(I)$ como se observa en la figura 50.

Figura 50.

Extrapolación de pendientes de Tafel para calcular experimentalmente el valor de E_{corr} he I_{corr} .



Cálculo de la Velocidad de Corrosión a Partir de la Corriente Corrosión

Las reacciones electroquímicas producen o consumen electrones. Por lo tanto, la velocidad de flujo de electrones hacia o desde una interfaz de reacción es una medida de la velocidad de reacción. El flujo de electrones se mide como corriente [I], en amperios, donde 1 amperio es igual a 1-culombio de carga ($6,2 \times 10^{18}$ electrones) por segundo. La proporcionalidad entre la corriente y la masa reaccionada, m , en una reacción electroquímica viene dada por la Ley de Faraday:

$$m = \frac{Ita}{nF} \quad (1)$$

Donde F es la constante de Faraday 96500 (Coulombs/equivalente), n es el número de equivalente intercambiados, a el peso atómico y t el tiempo. Al dividir la ecuación (1) entre t y el área de superficie, A , se obtiene la tasa de corrosión, r .

$$r = \frac{m}{tA} = \frac{ia}{nF} \quad (2)$$

Donde i , se define como la densidad de corriente, es igual a I/A . Las unidades de penetración por unidad de tiempo resultan de dividir la ecuación (2) por la densidad, D , de la aleación. Para la tasa de corrosión en mils (0.001 in) por año (mpy), la ecuación (3) se convierte en:

$$r = 0,129 * \frac{ai}{nD} [mpy] \quad (4)$$

Cuando se trabaja con aleaciones se utiliza la convención a/n : peso equivalente de la aleación, el cual se calculó de acuerdo con la norma (G102-89, 2015). Con los datos propios de la aleación de trabajo que se muestran en la tabla 22 y conociendo la densidad de la aleación [$4,42 \text{ g/cm}^3$].

Tabla 23.

Datos necesarios para el cálculo de peso equivalente de la aleación Ti6Al4V.

Elemento	Fe	TI	AL	V
Peso Atómico	55,847	47,867	26,982	50,942
% en la aleación	0,2	89,675	6,125	4
Estado de oxidación	2	2	3	3
Eq gramo		4,671		
W eq de la aleación		21,411		

Utilizando la ecuación (4) se realizaron todos los cálculos de V_{corr} como se muestra a continuación para la condición Ti6Al4V base.

$$r = V_{cor} = 0,129 * 21,411 * \frac{0,1630}{4,42} = 0,139 [mpy]$$

Pruebas de Corrosión Impedancia

Figura 51.

Curvas Bode de la aleación Ti6Al4V realizadas en una solución de 0.5M de NaCl a diferentes procesos de anodizado por PEO y usando un líquido Iónico.

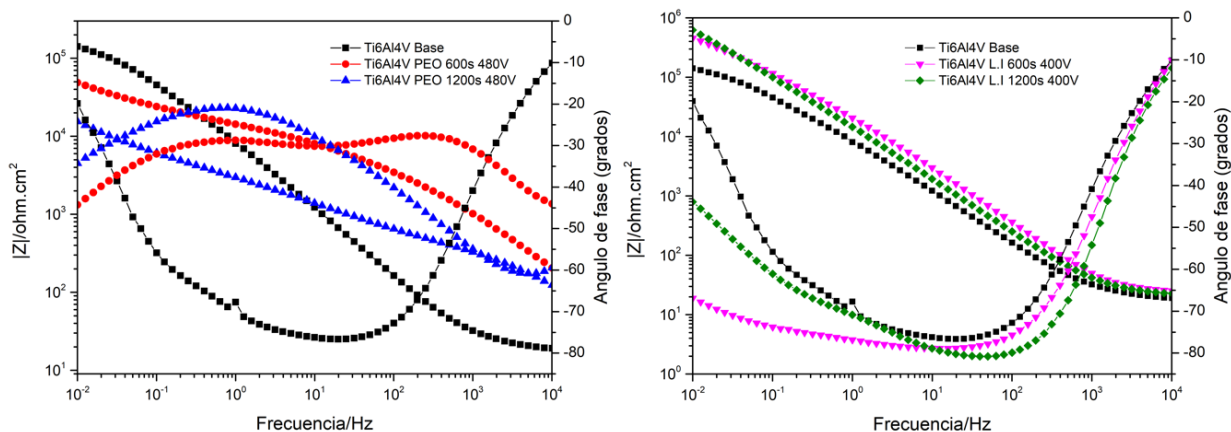
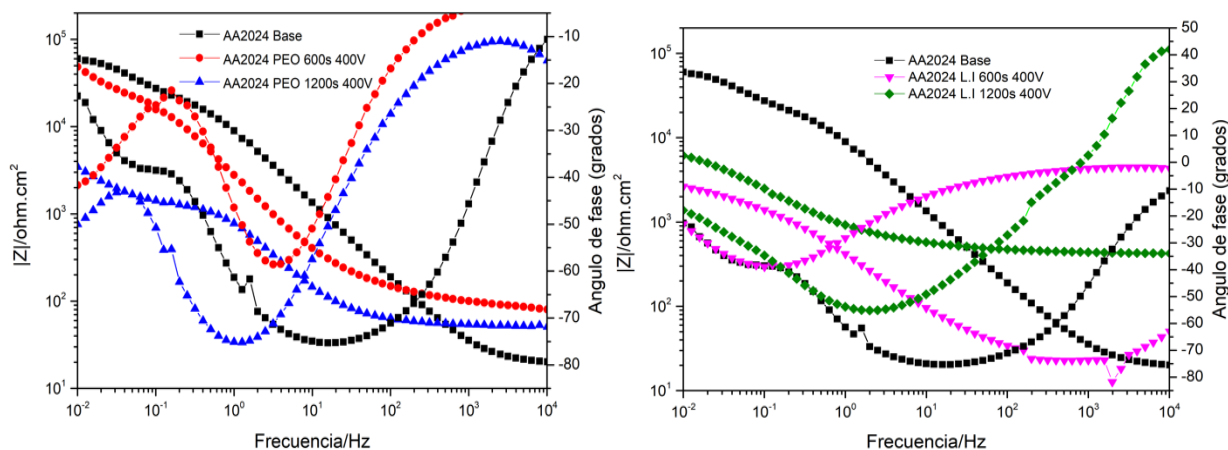


Diagrama de Bode AA2024 PEO

Figura 52.

Curvas Nyquist de la aleación AA2024 realizadas en una solución de 0.5M de NaCl a diferentes procesos de anodizado por PEO y usando un líquido Iónico.



Apéndice D.

Marcas de desgaste y mediciones adicionales.

Figura 53.

Marcas de desgaste de las probetas de Ti6Al4V a) Base b) Recubrimiento L.I, c) Recubrimiento PEO.

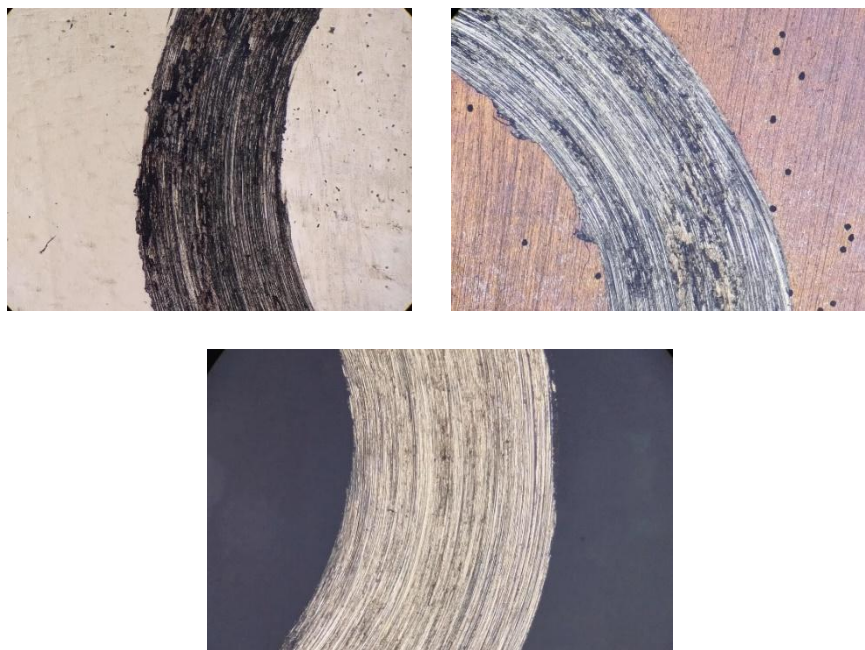


Figura 54.

Marcas de desgaste de las probetas de AA2024 a) Base b) Recubrimiento L.I, c) Recubrimiento PEO.

