

**DESARROLLO DE UNA PELÍCULA ANÓDICA SOBRE LA ALEACIÓN Ti6Al4V
COMO PRETRATAMIENTO PARA MEJORAR SU UNIÓN ADHESIVA A OTROS
MATERIALES**

**SERGIO DAVID MATEUS RUEDA
ANDRÉS RICARDO CELIS CELIS**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA**

2018

**DESARROLLO DE UNA PELÍCULA ANÓDICA SOBRE LA ALEACIÓN Ti6Al4V
COMO PRETRATAMIENTO PARA MEJORAR SU UNIÓN ADHESIVA A OTROS
MATERIALES**

**SERGIO DAVID MATEUS RUEDA
ANDRÉS RICARDO CELIS CELIS**

Trabajo de grado para optar al título de Ingeniero Metalúrgico

Directora

SANDRA JUDITH GARCÍA VERGARA

Doctora en INVESTIGACIÓN en Corrosión Ciencia de Aleaciones Ligeras

Codirectora

DIANA ISABEL NARANJO ZULUAGA

Ingeniera Metalúrgica

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA**

2018

Dedicado a:

Mi madre, Luz Marina Celis Celis, por su amor, por su entrega y sacrificio, por creer en mí, por estar a mi lado apoyándome en todo momento incondicionalmente, por ser ejemplo de valor y perseverancia, este logro que hoy alcanzo no habría sido posible sin ti.

Mis abuelos Ricardo Celis Arias y María Paulina Celis Bohórquez, por las enseñanzas que me dieron desde niño y que perdurarán para toda la vida.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Andres Ricardo Celis Celis', with a stylized flourish at the end.

Andres Ricardo Celis Celis

Dedicado a:

Mis padres Víctor Manuel Mateus Caicedo y Luz Marina Rueda Rueda por darme todo el apoyo y amor incondicional en mi transcurso por la universidad, 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 y por el apoyo para obtener este logro con éxito. A mis mascotas Alysa y especialmente Lulù la cual me alegrò todos los días con su encantador ánimo y alegría.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Sergio David Mateus Rueda', written in a cursive style.

Sergio David Mateus Rueda

AGRADECIMIENTOS

Queremos expresar nuestro más sincero agradecimiento a las personas que nos brindaron su apoyo para la realización de este proyecto.

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

A la ingeniera Diana Isabel Naranjo Zuluaga por toda la ayuda brindada durante todo el proceso de realización de este proyecto, por su dedicación y enseñanzas.

A la ingeniera Marly Blanco Vera por su apoyo durante el desarrollo experimental del proyecto.

Al físico Anderson Sandoval por la orientación y apoyo durante el desarrollo experimental del proyecto

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

Al laboratorio de microscopía electrónica de barrido, sede UIS - Guatiguara por la colaboración en las pruebas realizadas

CONTENIDO

| | Pág. |
|---|-------------|
| INTRODUCCIÓN | 16 |
| 1. ANTECEDENTES | 18 |
| 2. OBJETIVOS | 23 |
| 2.1 OBJETIVO GENERAL | 23 |
| 2.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS | 23 |
| 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL | 24 |
| 3.1 CARACTERIZACIÓN DE LA ALEACIÓN BASE | 24 |
| 3.1.1 Preparación superficial | 24 |
| 3.2 ANODIZADO DE LAS MUESTRAS POR PEO | 25 |
| 3.3 EVALUACIÓN DE LA ADHERENCIA DEL RECUBRIMIENTO | 26 |
| 3.4 CARACTERIZACIÓN DEL RECUBRIMIENTO | 27 |
| 3.5 EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN | 27 |
| 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 29 |
| 4.1 CARACTERIZACIÓN DE LA ALEACIÓN TI6AL4V GRADO F5 | 29 |
| 4.2 DESCRIPCIÓN DE LAS CURVAS OBTENIDAS MEDIANTE PEO | 30 |
| 4.3 CARACTERIZACIÓN DEL RECUBRIMIENTO | 31 |
| 4.3.1 Morfología superficial por SEM | 31 |
| 4.3.2 Composición química de los recubrimientos por EDS | 33 |
| 4.3.3 Espesor de los recubrimientos | 35 |
| 4.4 EVALUACIÓN DE LA ADHERENCIA DEL RECUBRIMIENTO | 36 |
| 4.5 DETERMINACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE LAS PELÍCULAS ANÓDICAS MEDIANTE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS | 39 |
| 5. CONCLUSIONES | 43 |
| 6. RECOMENDACIONES | 44 |

| | |
|---------------------------------|----|
| REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 45 |
| BIBLIOGRAFÍA..... | 48 |
| ANEXOS..... | 54 |

LISTA DE FIGURAS

| | Pág. |
|---|-------------|
| Figura 1. Esquema del montaje de la celda utilizada para la oxidación electrolítica por plasma (PEO). | 25 |
| Figura 2. Esquema del ensayo de adherencia realizada a las muestras tratadas por PEO | 27 |
| Figura 3. Micrografía óptica de la aleación Ti6Al4V grado F5 a 500X atacada con solución Kroll..... | 29 |
| Figura 4. Curvas de densidad de corriente vs tiempo para la aleación Ti6Al4V tratada por PEO en una solución de Na ₂ SiO ₃ + Na ₂ HPO ₄ a diferentes condiciones. | 30 |
| Figura 5. Micrografías SEM de la aleación Ti6Al4V tratada por PEO en una solución de Na ₂ SiO ₃ + Na ₂ HPO ₄ a diferentes condiciones. (a) 300 V, 600 s, (b) 300 V, 1200 s, (c) 450 V, 600 s, (d) 450 V, 1200 s. | 32 |
| Figura 6. Espectros EDS de los recubrimientos obtenidos por PEO sobre la aleación Ti6Al4V en una solución Na ₂ SiO ₃ + Na ₂ HPO ₄ . (a) 300 V, 600 s, (b) 450 V, 600 s. | 35 |
| Figura 7. Imágenes de los resultados de la prueba de adherencia para los recubrimientos PEO formados sobre la aleación Ti6Al4V en una solución Na ₂ SiO ₃ + Na ₂ HPO ₄ usando diferentes condiciones..... | 38 |
| Figura 8. Curvas potenciodinámicas en 0.5 M NaCl de la aleación Ti6Al4V tratada por PEO en una solución Na ₂ SiO ₃ + Na ₂ HPO ₄ a diferentes condiciones. | 39 |

LISTA DE TABLAS

| | Pág. |
|--|-------------|
| Tabla 1. Parámetros usados para realizar el tratamiento PEO de la aleación Ti6Al4V en una solución compuesta por Na ₂ SiO ₃ y Na ₂ HPO ₄ | 26 |
| Tabla 2. Composición química (por EDS) de los recubrimientos formados por PEO sobre la aleación Ti6Al4V en una solución Na ₂ SiO ₃ + Na ₂ HPO ₄ a diferentes condiciones. | 34 |
| Tabla 3. Espesor de los recubrimientos formados por PEO sobre la aleación Ti6Al4V en una solución Na ₂ SiO ₃ + Na ₂ HPO ₄ a las diferentes condiciones estudiadas. | 35 |
| Tabla 4. Resumen de los parámetros obtenidos de las curvas potenciodinámicas de la aleación Ti6Al4V tratada por PEO. | 41 |

LISTA DE ANEXOS

| | Pág. |
|--|-------------|
| ANEXO A. Caracterización de los recubrimientos obtenidos mediante espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS) | 54 |
| ANEXO B. Caracterización de los recubrimientos obtenidos mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) | 55 |
| ANEXO C. Curvas potenciodinámicas experimentales y resultados de resistencia a la corrosión. | 56 |

RESUMEN

TÍTULO: DESARROLLO DE UNA PELÍCULA ANÓDICA SOBRE LA ALEACIÓN Ti6Al4V COMO PRETRATAMIENTO PARA MEJORAR SU UNIÓN ADHESIVA A OTROS MATERIALES*

AUTORES: Mateus Rueda Sergio David y Celis Celis Andres Ricardo**

PALABRAS CLAVES: Oxidación electrolítica por plasma, silicato sódico, Recubrimientos, Sustrato, Adherencia, corrosión Ti6Al4V Grado 5.

DESCRIPCIÓN:

La oxidación electrolítica por plasma (PEO) permite la obtención de recubrimientos tipo cerámico sobre la superficie de diversas aleaciones ligeras. En el presente trabajo se utilizó el proceso PEO para producir recubrimientos sobre la aleación Ti6Al4V grado F5, en una solución compuesta por silicato sódico (Na_2SiO_3) y fosfato hidrogenado disódico (Na_2HPO_4) a voltajes de 300 y 450 V por tiempos de 600 y 1200 s. Los recubrimientos obtenidos fueron caracterizados por microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopia dispersa de rayos X (EDS), ensayos electroquímicos y ensayos de adherencia. El espesor de los recubrimientos fue determinado usando una sonda por corrientes de Eddy. Así mismo se realizó la caracterización de la aleación base Ti6Al4V grado F5. Los resultados indican que el voltaje aplicado influye directamente sobre la morfología y el espesor de los recubrimientos formados. Solo a voltajes de 450 V se observaron las chispas, características del proceso PEO. Los recubrimientos formados a 300 V presentan poros de diámetros pequeños distribuidos sobre toda la superficie. Mientras que a 450 V, los recubrimientos presentan una morfología de poros tipo esponja. Por medio de EDS se determinó que la composición elemental del recubrimiento presentaba oxígeno, sodio, silicio y fósforo provenientes del electrolito. El espesor de los recubrimientos aumenta a medida que se incrementaba el voltaje y el tiempo de anodizado. Los ensayos electroquímicos muestran que todas las películas depositadas, aumentaron la resistencia a la corrosión del sustrato, con los recubrimientos formados a 300 V mostrando los mejores resultados de resistencia a la corrosión. Finalmente, con la prueba de adherencia se pudo confirmar que la capacidad adhesiva del recubrimiento al sustrato es muy buena con un porcentaje de área removida del 0% para todas las condiciones de anodizado. Bajo esta perspectiva, capas anódicas porosas adherentes y estables electroquímicamente podrían propiciar uniones adhesivas fuertes y duraderas entre la aleación Ti6Al4V y otros materiales.

* Proyecto de grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Directora: Sandra Judith García Vergara, Doctora en Investigación en Corrosión Ciencia de Aleaciones Ligeras. Codirectora: Diana Isabel Naranjo Zuluaga, Doctora en Ingeniería de Materiales

ABSTRACT

TITLE: DEVELOPMENT OF ANODIC FILM ON THE Ti6Al4V ALLOY AS A PRE-TREATMENT TO IMPROVE ITS ADHESIVE UNION TO OTHER MATERIAL*

AUTHORS: Mateus Rueda Sergio David, Celis Celis Andres Ricardo**

KEYWORDS: Plasma electrolytic oxidation, sodium silicate, coatings, substrate, adhesion, corrosion Ti6Al4V grade 5

DESCRIPTION:

Plasma electrolytic oxidation (PEO) is a surface modification technique, used to produce ceramic coating on light alloy materials. In the present work, PEO was employed to produce anodic coatings on Ti6Al4V F5 Grade in a sodium silicate (Na_2SiO_3) and disodium hydrogenated phosphate (Na_2HPO_4) solution, at 300 and 450 V for 600 and 1200 s. The final coatings were characterized using SEM, EDS, electrochemical test and adhesion test. The coating thickness was determined by an Eddy currents device. The results showed that the applied voltage affects the morphology and thickness of the coatings. Sparks were observed only on the samples treated at 450 V. Small pores well distributed on the surface were present on the samples treated at 300 V. The coatings formed at 450 V showed a spongy like morphology. The coatings contain silicon, phosphorus, sodium and oxygen from the electrolyte. The thickness of the coatings increase as the applied voltage and treatment time increase. Generally, regardless of the growing conditions used, the PEO coatings improve the corrosion resistance of the alloy. The PEO produced are good candidates to be used for the adhesive bonding of the alloy to other materials

* Degree project

** Faculty of Physicochemical Engineering. School of Metallurgical Engineering and Materials Science. Director: Sandra Judith García Vergara, Ph.D. in Research in Corrosion Science of Light Alloys. Co-director: Diana Isabel Naranjo Zuluaga, PhD in Materials Engineering

INTRODUCCIÓN

El titanio y sus aleaciones, en especial la aleación Ti6Al4V, se destacan por su excelente relación resistencia/peso, excelente resistencia a la corrosión y altas propiedades mecánicas, lo que las hace aptas para la industria del transporte incluidas, la aeroespacial, la automotriz, así como la industria biomédica [1].

La aleación Ti6Al4V está diseñada con un excelente equilibrio de propiedades tales como: ductilidad, tenacidad a la fractura, resistencia a altas temperaturas, resistencia a la fluencia, soldabilidad, maquinabilidad y procesabilidad térmica. Propiedades que, en el caso de la industria aeroespacial, permite usarla para la fabricación de componentes estructurales de aeronaves como: discos, aros, paletas de turbinas y otros componentes del motor [2].

En la industria aeroespacial, los componentes fabricados con la aleación Ti6Al4V están expuestos a esfuerzos mecánicos de tensión, compresión y de corte. Adicionalmente, se presentan esfuerzos ocasionados por los cambios de temperatura, que se dan como producto del rozamiento con el aire y la combustión del motor, estas temperaturas pueden estar por encima de los 300°C. Lo anterior implica, que los componentes deban ser expuestos a diversos tratamientos superficiales, los cuales a su vez pueden implicar la aplicación de recubrimientos. El anodizado, es uno de los procesos que se emplean para mejorar la unión adhesiva de la aleación de titanio a otros materiales. Una variante del proceso de anodizado es la Oxidación Electrolítica por Plasma (PEO, por sus siglas en inglés) la cual genera sobre la superficie del material una capa de óxido porosa y rugosa, con un espesor relativamente alto y con altas propiedades tribológicas [3].

En este trabajo se utilizó la técnica de PEO para obtener recubrimientos de tipo cerámico sobre la aleación Ti6Al4V grado F5, utilizando un electrolito compuesto por silicato sódico (Na_2SiO_3) y fosfato hidrogenado disódico (Na_2HPO_4). Se estudió el efecto del tiempo de tratamiento y el voltaje aplicado, con el propósito de obtener superficies porosas, que pudieran permitir la unión adhesiva a otros materiales.

1. ANTECEDENTES

El desarrollo de algunas industrias como la aeronáutica, automotriz y militar ha sido posible en gran medida debido al desarrollo de materiales avanzados, capaces de cumplir las altas exigencias en servicio. Actualmente estas industrias dependen de componentes fabricados en una gran variedad de aleaciones, una de ellas las aleaciones de titanio, especialmente la aleación Ti6AL4V.

La aleación Ti6Al4V grado F5 presenta dos fases alfa y beta, con el aluminio como estabilizador de la fase alfa y el vanadio como estabilizador de la fase beta [4]. La aleación es frecuentemente utilizada para la fabricación de componentes del fuselaje de aeronaves, hub de rotor de helicópteros, cajas de motor de cohetes, entre otros, debido a que es un material con buena resistencia a la corrosión, alta resistencia mecánica a elevadas temperaturas, así como una excelente relación resistencia/peso [5].

La aleación Ti6Al4V generalmente no funciona bien en componentes deslizantes y piezas que sufren un alto grado de fricción. Como resultado, las aeronaves que contienen esta aleación, aunque son fuertes, están sujetas a mantenimiento y reparaciones que crean altos costos. Con el fin de combatir este problema, se han desarrollado muchas técnicas de recubrimiento tales como la deposición de vapor físico / químico (PVD / CVD), la implantación iónica y la oxidación superficial, para reforzar la resistencia al desgaste de la aleación [6]. Aunque cada una de estas técnicas tiene sus ventajas, la PVD / CVD puede crear recubrimientos con una adhesión insuficiente y los tratamientos de implantación de iones son a menudo demasiado delgados para aplicaciones industriales (menos de 5 μm). Sin embargo, aunque los métodos de oxidación convencionales parecen ser la opción más popular, pueden empeorar las propiedades mecánicas y / o de corrosión de la aleación [3]. También se han desarrollado revestimientos tales como el

recubrimiento de diamante con silicio incorporado (Si-DLC) fabricado por CVD asistida por plasma [7] y aquellos hechos con nitruración por difusión de láser [8]. Sin embargo, estas técnicas también tienen sus desventajas. Si bien se ha demostrado que Si-DLC mejora la resistencia al desgaste de la aleación de titanio, el recubrimiento proporciona menos beneficios en condiciones húmedas debido a que los poros en el recubrimiento permiten la penetración de agua y otros iones corroyendo el sustrato y, por lo tanto, comprometen la adherencia del recubrimiento [7].

Recientemente, una nueva técnica llamada Oxidación Electrolítica por Plasma (PEO), se ha desarrollado para conservar los beneficios de la oxidación superficial convencional. Esta forma de oxidación, aunque similar al proceso de anodizado, utiliza voltajes extremadamente altos por encima del voltaje de ruptura del óxido, para crear micro descargas en la superficie del ánodo [6]. Debido a la alta temperatura y la oxidación del plasma, se produce un revestimiento compuesto por óxidos cristalinos. Aunque la superficie del recubrimiento es relativamente porosa, la capa interna es mucho más densa y uniforme [9].

Actualmente, la unión de compuestos poliméricos a titanio es un problema que no se ha resuelto por completo. Investigaciones previas han demostrado que la fortaleza de los enlaces puede mejorarse significativamente mediante el tratamiento superficial de los adherentes antes de la unión. Sin embargo, muchos de los tratamientos superficiales exitosos implican el uso de sustancias químicas peligrosas, que deben eliminarse como parte de una directiva de la Unión Europea (UE), que allana el camino para métodos menos tóxicos y respetuosos con el medio ambiente [10].

La preparación adecuada de una superficie de adherencia es uno de los factores más importantes para garantizar la resistencia y la durabilidad de las juntas adhesivas de alto rendimiento. En el caso de una unión estructural, las tensiones

deben transferirse de un adherente al otro a través del adhesivo. La interfaz o interfase entre el adhesivo y el adherente es fundamental para esta transferencia de tensión. El objetivo de un tratamiento superficial es formar una interfaz o interfase fuerte y estable que sea más resistente y duradera que el adhesivo utilizado, de modo que la falla de adherencia sea cohesiva dentro del adhesivo, tanto inicialmente como a lo largo de la vida útil de la junta [11].

La unión adhesiva estructural de las uniones se consigue mediante la unión mecánica del polímero con la superficie de adhesión o la unión química de las moléculas del polímero con el óxido metálico. Para mejorar la resistencia al frote y la durabilidad, los tratamientos superficiales son un pretratamiento necesario previo a la unión adhesiva [10].

Liu y colaboradores realizaron un estudio de las características de las películas anódicas de óxidos formadas sobre la aleación Ti6Al4V, asociadas con la unión adhesiva [12]. Encontraron que el voltaje está directamente relacionado con el espesor de la capa formada, logrando espesores de 15, 65, 115, y 250 nm con voltajes de anodizado de 10, 20, 30 y 40 V respectivamente. Los ensayos de cizallamiento mostraron que la fuerza de unión aumenta con el aumento del voltaje de anodizado, por lo cual demostraron que se aumenta la adherencia del material anodizado, a medida que aumenta el espesor de la película anódica formada. Por lo cual las películas anódicas más gruesas mostraron un mejor rendimiento de adhesión en comparación con las más delgadas.

Otro factor a considerar para obtener recubrimientos aptos para la unión adhesiva es la composición y concentración de la solución de anodizado. Adeleke y colaboradores [13], desarrollaron recubrimientos por PEO en soluciones de Na_3PO_4 , observando que el grosor y la dureza de los recubrimientos aumentaban al aumentar la concentración de la solución y que a bajas concentraciones los recubrimientos tenían menor porosidad [13].

Venables y colaboradores presentaron una revisión de los factores responsables de promover la integridad y la durabilidad a largo plazo de los enlaces metal-polímero utilizados en la fabricación de aeronaves y estructuras aeroespaciales [14]. Utilizando un enfoque multidisciplinario y una variedad de técnicas analíticas de superficie tales como microscopía electrónica de barrido de resolución extendida (XSEM), espectroscopia de foto-electrón de rayos X (XPS), elipsometría y una nueva técnica llamada diagramas de comportamiento superficial (SBD), los investigadores desarrollaron varios conceptos importantes. En primer lugar, se determinó que la integridad inicial de los enlaces metal-polímero depende críticamente de la morfología del óxido superficial en el metal. Para el aluminio y el titanio, los metales estudiados, se demuestra que ciertos procesos de pretratamiento de grabado o anodización producen películas de óxido sobre las superficies metálicas que, debido a su porosidad y rugosidad microscópica, se entrelazan mecánicamente con el polímero, formando enlaces mucho más fuertes que en superficies suaves. En segundo lugar, se demuestra que la durabilidad a largo plazo de los enlaces metal-polímero depende fuertemente de la estabilidad ambiental del mismo óxido que es responsable de la buena resistencia inicial de la unión.

Con relación a la evaluación del comportamiento de los recubrimientos anódicos en aplicaciones aeroespaciales Peng y colaboradores estudiaron el comportamiento en modo de deslizamiento en la aleación de titanio anodizada por PEO [3]. Los resultados indican que los recubrimientos obtenidos presentan bajo coeficiente de fricción y sugirieron que a altas concentraciones de silicio en los recubrimientos PEO se elimina el oxígeno del titanio estequiométrico para crear óxidos lubricantes. También en las pruebas de deslizamiento inclinado cíclico, las cuales son pruebas que combinan fuerzas de impacto con la resistencia al deslizamiento del recubrimiento, mostraron que poros más pequeños (30 a 40 μm) en la superficie del recubrimiento podrían permitir una mayor fuerza de cohesión del recubrimiento y

permitir que la superficie de la aleación Ti6Al4V anodizada funcionara mejor bajo altas fuerzas de deslizamiento inclinado.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GENERAL

Desarrollo de una película anódica mediante oxidación electrolítica por Plasma (PEO) sobre la aleación Ti6Al4V como pretratamiento para mejorar su unión adhesiva a otros materiales

2.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Desarrollar recubrimiento sobre la aleación Ti6Al4V grado F5 Mediante PEO, variando el tiempo y el voltaje de anodizado en un electrolito de silicato sódico (Na_2SiO_3) y fosfato hidrogenado disódico (Na_2HPO_4).
- Determinar la resistencia a la corrosión de las películas anódicas mediante técnicas electroquímicas.
- Evaluar la adherencia de las películas anódicas por PEO al sustrato según norma ASTM D3359.

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

La metodología experimental utilizada para el desarrollo del presente trabajo de investigación se describe a continuación.

3.1 CARACTERIZACIÓN DE LA ALEACIÓN BASE

En este trabajo de investigación se utilizó como sustrato, la aleación Ti6Al4V grado F5, la cual fue suministrada por el Grupo de Corrosión, del Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM) de Madrid, España.

A la aleación base se le realizó un análisis metalográfico con base en la norma ASTM E3 y ASTM E407. La microestructura se determinó, mediante ataque con solución Kroll de composición 5% HNO_3 , 10% de HF y 85% de agua destilada por 20 s. La caracterización microestructural se realizó utilizando el microscopio óptico Olympus GX71 a 500X.

3.1.1 Preparación superficial. Se cortaron muestras de forma cuadrada de dimensiones 20 x 20 mm y un espesor de 3 mm de la aleación suministrada. La preparación superficial de las muestras se realizó en dos etapas:

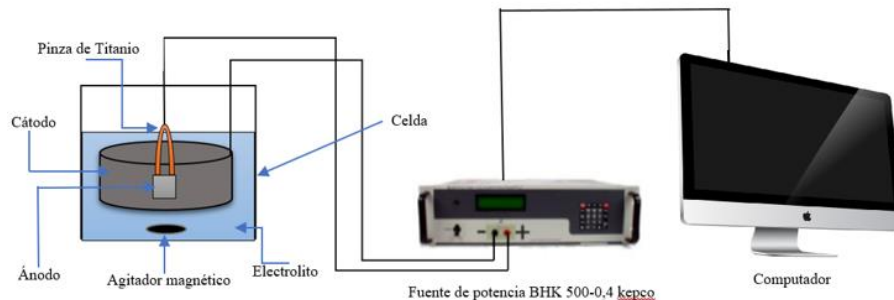
1. Se realizó el desbaste y pulido mecánico establecido en la norma ASTM E3-01 utilizando papel abrasivo de carburo de silicio de tamaño de grano # 80, 120, 180, 220, 320, 360, 400, 600 y 1200 [15].
2. Posteriormente se realizó un pulido químico en solución compuesta de 12 ml de ácido fluorhídrico (HF), 40 ml ácido nítrico (HNO_3) y 48 ml agua destilada (H_2O) mediante inmersión y agitación manual por 20 s. Seguidamente las muestras

fueron lavadas con agua destilada y limpiadas con etanol en baño ultrasónico por 600 s. Finalmente, las muestras fueron secadas utilizando aire caliente.

3.2 ANODIZADO DE LAS MUESTRAS POR PEO

El proceso de oxidación electrolítica por plasma (PEO) se llevó a cabo en una solución compuesta por 6 g de silicato sódico (Na_2SiO_3) y 4 g de fosfato hidrogenado disódico (Na_2HPO_4) disueltos en 1 litro de agua destilada, utilizando agitación constante de 300 rpm durante todo el proceso. Los ensayos se realizaron en una celda electroquímica, donde la muestra de la aleación Ti6Al4V actuó como ánodo (+) sostenida por una pinza de titanio y una lámina rectangular delgada de 20 cm de largo y 9.4 cm de ancho de acero inoxidable AISI-SAE 304 como cátodo (-). 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 esquema del montaje de la celda utilizada para el proceso (PEO) se encuentra en la Figura 1.

Figura 1. Esquema del montaje de la celda utilizada para la oxidación electrolítica por plasma (PEO).



El proceso se realizó bajo las condiciones de potencial y tiempo descritas en la Tabla 1.

Tabla 1. Parámetros usados para realizar el tratamiento PEO de la aleación Ti6Al4V en una solución compuesta por Na₂SiO₃ y Na₂HPO₄.

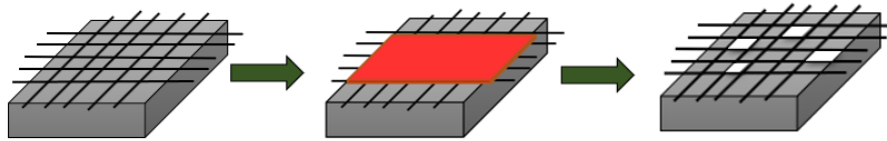
| Condiciones | Tiempo (s) | Voltaje (V) |
|-------------|------------|-------------|
| A | 600 | 300 |
| B | 1200 | 300 |
| C | 600 | 450 |
| D | 1200 | 450 |

Transcurrido el tiempo del proceso la muestra fue retirada de la solución, lavada con agua destilada, secada con aire caliente y guardada en un desecador para su uso en las posteriores pruebas. Los ensayos fueron realizados por triplicado para verificar la reproducibilidad del proceso.

3.3 EVALUACIÓN DE LA ADHERENCIA DEL RECUBRIMIENTO

Las pruebas de adherencia se realizaron siguiendo la norma ASTM D3359, método B, utilizando una cinta adhesiva [16]. A cada una de las muestras se le realizó una cuadrícula con un bisturí punta de lanza de 1 x 1 mm, seguidamente se colocó sobre la cuadrícula la cinta adhesiva. Finalmente, la cinta fue retirada y la adherencia se evaluó a partir de la observación tanto de la superficie de la muestra anodizada como de la cinta retirada (Figura 2).

Figura 2. Esquema del ensayo de adherencia realizada a las muestras tratadas por PEO



3.4 CARACTERIZACIÓN DEL RECUBRIMIENTO

Los recubrimientos obtenidos fueron caracterizados morfológicamente mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) con detector EDS en un equipo marca QUANTA FEG 650, utilizando aumentos desde 1000 hasta 10000X y un voltaje de aceleración de 20.00 kV. La técnica SEM permitió evaluar la morfología de los recubrimientos obtenidos en las condiciones de tiempo y voltaje evaluados. La técnica EDS permitió realizar un análisis cualitativo de la composición química elemental en los recubrimientos obtenidos. 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.

3.5 EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN

Para evaluar la resistencia a la corrosión de los recubrimientos, se realizaron ensayos electroquímicos de polarización potenciodinámica. Para ello se empleó el Potenciostato Gamry 750, conectado a una celda de tres electrodos, donde el electrodo de referencia fue de plata-cloruro de plata (Ag/AgCl), el electrodo auxiliar de platino y el electrodo de trabajo la muestra a evaluar. El área de exposición

utilizada fue de 0.268 cm^2 para cada ensayo. Se utilizó una solución salina 0.5 M de NaCl como medio electrolítico corrosivo.

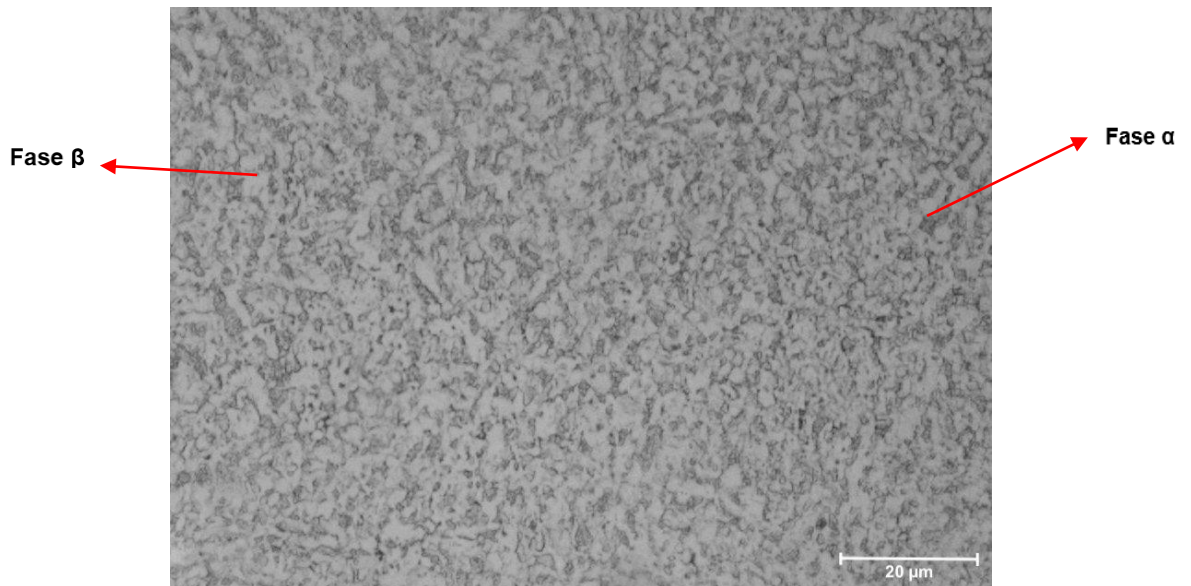
El ensayo de polarización se llevó a cabo con un barrido de potencial desde -0.500 hasta 1.500 V (con respecto al potencial de circuito abierto (OCP)), con una velocidad de barrido de 0.200 mV/s según lo recomendado por la norma ASTM G3 [17]. La distancia entre el electrodo de trabajo, el electrodo de referencia y contra electrodo de platino fue de aproximadamente 3 mm de acuerdo con lo recomendado por la norma ASTM G5 [18]. Los ensayos se realizaron por triplicado para asegurar su reproducibilidad.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 CARACTERIZACIÓN DE LA ALEACIÓN Ti6Al4V GRADO F5

La microestructura de la aleación Ti6Al4V grado F5 se verificó antes de proceder con el tratamiento por oxidación electrolítica por plasma (PEO). Se observa que la aleación 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 [19]. La micrografía óptica de la aleación se muestra en la Figura 3.

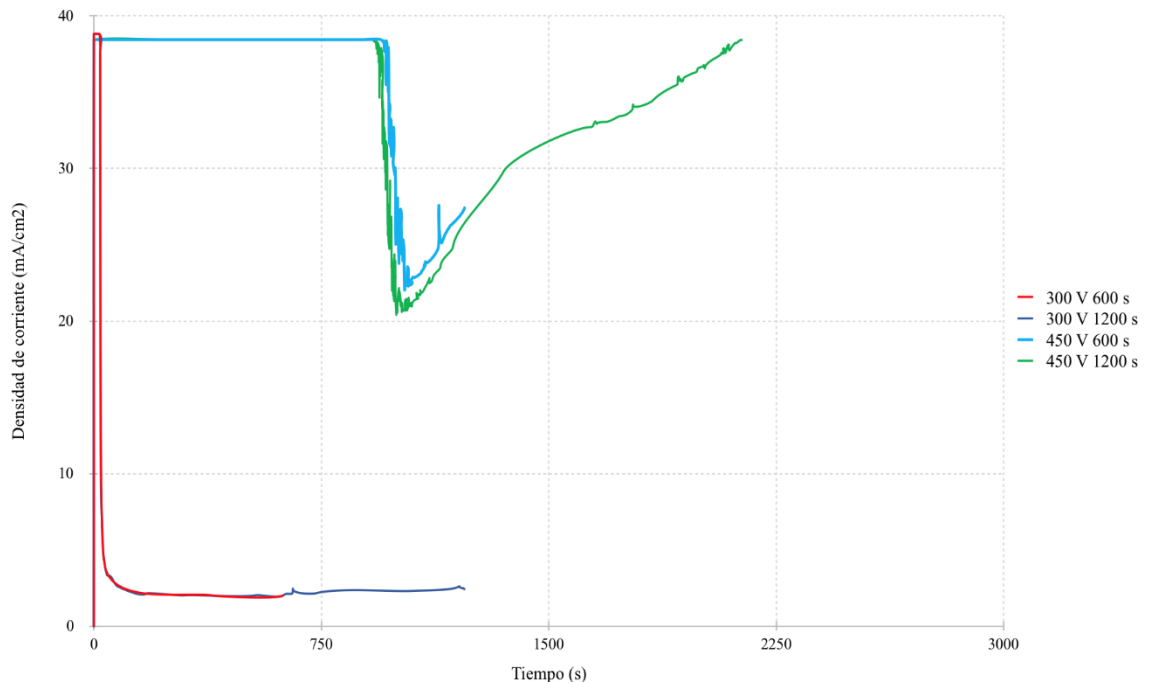
Figura 3. Micrografía óptica de la aleación Ti6Al4V grado F5 a 500X atacada con solución Kroll.



4.2 DESCRIPCIÓN DE LAS CURVAS OBTENIDAS MEDIANTE PEO

Las curvas densidad de corriente-tiempo (Figura 4), muestran el desarrollo del proceso de anodizado por PEO. Se observa un comportamiento diferente dependiendo del voltaje aplicado.

Figura 4. Curvas de densidad de corriente vs tiempo para la aleación Ti6Al4V tratada por PEO en una solución de $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$ a diferentes condiciones.



Para los ensayos realizados a 300 V, se observa un aumento de la densidad de corriente al inicio del proceso, seguido de una rápida caída, para estabilizarse finalmente a 2,173 mA/cm². Durante este periodo de densidad de corriente estable es cuando el recubrimiento comienza a crecer formando poros. El espesor del

recubrimiento entonces dependerá del tiempo de tratamiento, es decir que se espera un recubrimiento de mayor espesor para las muestras tratadas por 1200 s. Durante el proceso no se observan chispas.

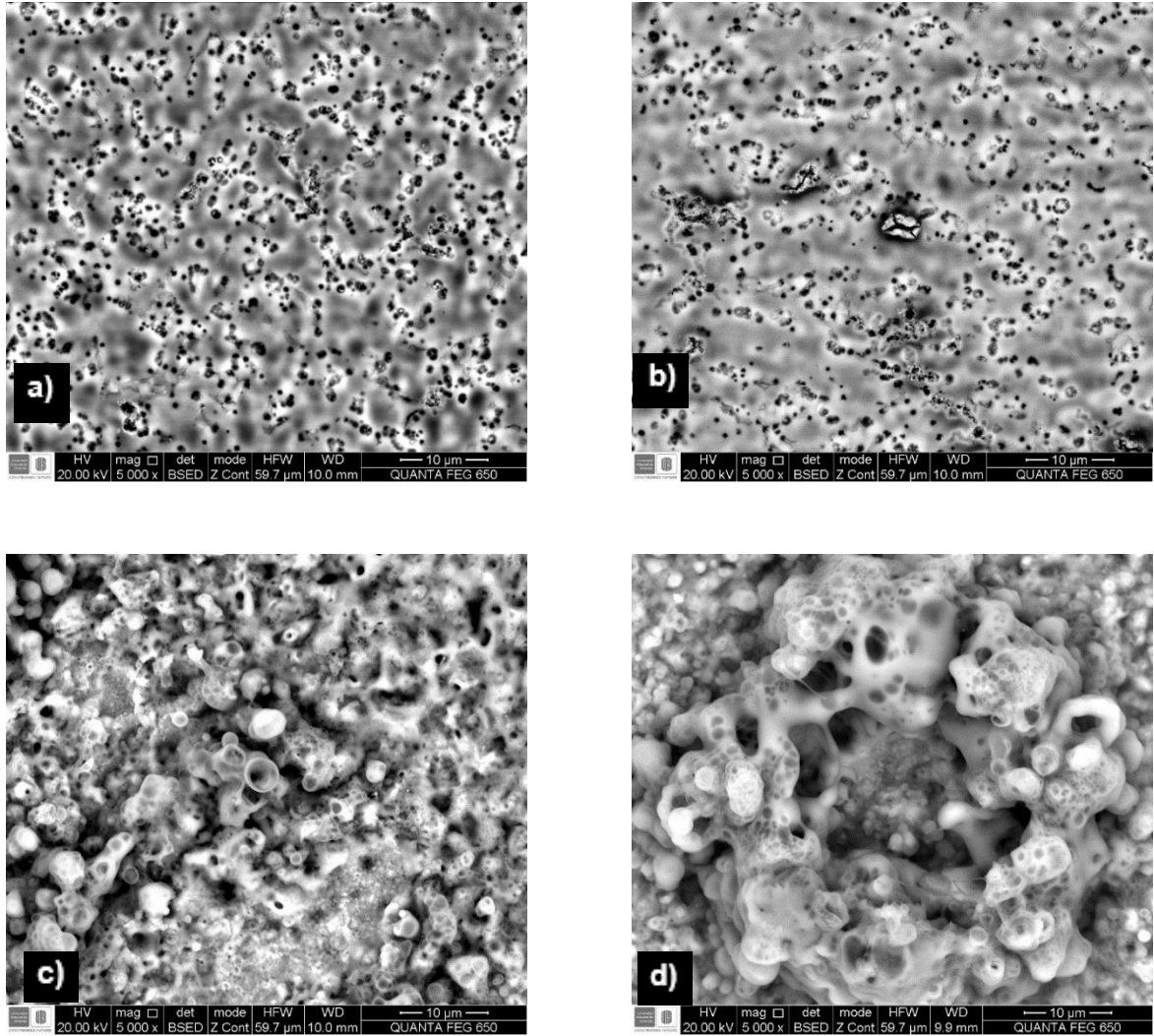
Un comportamiento diferente se observa cuando el voltaje de anodizado es 450 V, dada la restricción de corriente que posee la fuente de poder utilizada (0,4 A). Al comienzo del proceso, la densidad de corriente es alta y es luego de alrededor de 940 s que comienza a disminuir, cayendo hasta 21,637 mA/cm², para finalmente comenzar nuevamente a aumentar. Contrario a lo observado cuando el voltaje aplicado es de 300 V, la densidad de corriente no muestra un valor estable. En las muestras tratadas a 450 V se observan chispas sobre la superficie de las muestras durante el proceso, indicando la formación del plasma [9]. Así como un aumento en la temperatura de la solución de anodizado y también evolución de oxígeno.

Todas las muestras al iniciar el proceso PEO presentaron un fenómeno de refracción de la luz, dicho fenómeno permite que se aprecien una amplia gama de colores en la superficie de las muestras en los primeros instantes del proceso. Esto es producido, cuando la luz que incide en la superficie metal-óxido es en su mayor parte reflejada dentro del óxido, en donde muchas reflexiones pueden tener lugar, generando las variaciones de colores [20].

4.3 CARACTERIZACIÓN DEL RECUBRIMIENTO

4.3.1 Morfología superficial por SEM. La morfología superficial de los recubrimientos por PEO obtenida en cada condición estudiada se puede observar en la Figura 5.

Figura 5. Micrografías SEM de la aleación Ti6Al4V tratada por PEO en una solución de $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$ a diferentes condiciones. (a) 300 V, 600 s, (b) 300 V, 1200 s, (c) 450 V, 600 s, (d) 450 V, 1200 s.



Cuando el proceso PEO se lleva a cabo a 300 V (Figura 5(a) y 5(b)), se observa una morfología superficial compuesta por poros de diámetros entre 355,7 y 968,7 nm (Anexo B), distribuidos sobre toda la superficie para los dos tiempos de tratamiento utilizados. Los poros se ven claramente definidos. Así mismo, luego del tratamiento los recubrimientos se ven de color gris homogéneo. La superficie de las muestras tratadas a 450 V, presenta una morfología diferente a la observada

cuando el tratamiento se lleva a cabo a 300 V. Los recubrimientos son porosos, pero con una morfología más tipo esponja (Figura 5(c) y 5(d)), característica de un proceso PEO [7]. Los diámetros de los poros en este caso están entre 496,20 nm y 1,81 μm (Anexo B). Los recubrimientos presentan tonalidades entre gris y blanco y son de tipo rugoso.

Claramente el voltaje usado en el proceso influye en la morfología de los recubrimientos, tal como la diferencia en el comportamiento de las curvas densidad de corriente vs tiempo lo había reflejado. A voltajes elevados de 450 V se generó el rompimiento de la capa barrera generando chispas del proceso clásico de PEO, mientras que a voltajes de 300 V no se observaron chispas y el recubrimiento creció continuamente. 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 [21]. Dado que las chispas se atribuyen a la formación del recubrimiento, la disminución de la densidad de chispas con el tiempo puede dar como resultado un recubrimiento menos uniforme.

4.3.2 Composición química de los recubrimientos por EDS. La Tabla 2 muestra la composición de los recubrimientos por EDS para las condiciones estudiadas. Los recubrimientos obtenidos a 300 V presentan un mayor porcentaje de titanio y menor porcentaje de oxígeno respecto a los formados a 450 V. Lo anterior podría indicar que el espesor de los recubrimientos es bajo.

De igual forma presentan menores cantidades de silicio y fósforo los cuales provienen del electrolito, esto debido a que el voltaje aplicado en el proceso no logra la ruptura dieléctrica de la capa por lo cual no se generan chispas que rompan la capa y favorezcan la incorporación de elementos presentes en el electrolito. Los recubrimientos formados a 450 V presentaron mayor cantidad de silicio, fósforo y oxígeno posiblemente indicando un espesor alto y el hecho de que las chispas

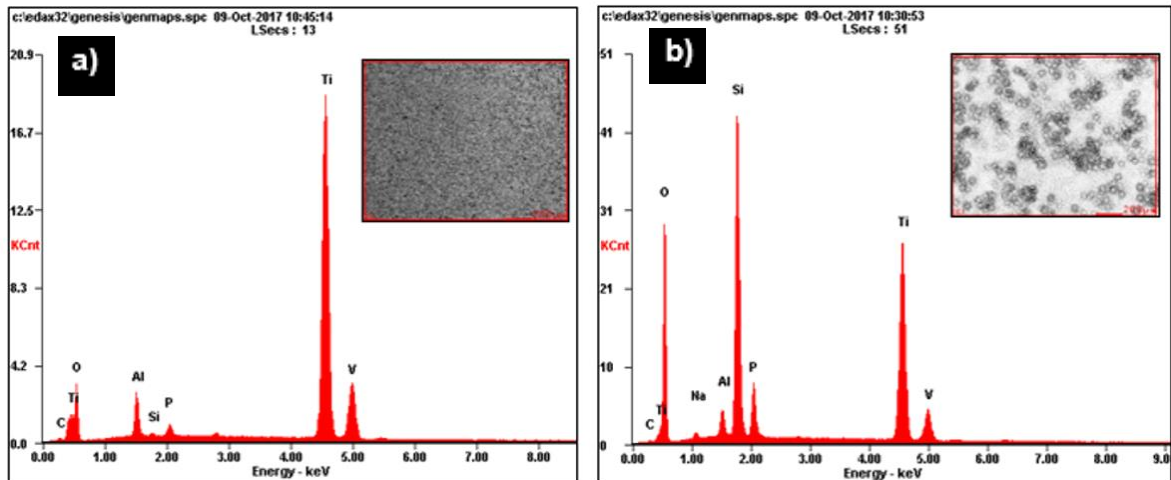
producidas durante el proceso favorecieron la mayor incorporación de especies desde el electrolito.

Tabla 2. Composición química (por EDS) de los recubrimientos formados por PEO sobre la aleación Ti6Al4V en una solución $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$ a diferentes condiciones.

| Elemento | 300 V - 600 s | | 300 V - 1200 s | | 450 V - 600 s | | 450 V - 1200 s | |
|----------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| | Porcentaje en peso (Wt%) | Porcentaje atómico (At%) | Porcentaje en peso (Wt%) | Porcentaje atómico (At%) | Porcentaje en peso (Wt%) | Porcentaje atómico (At%) | Porcentaje en peso (Wt%) | Porcentaje atómico (At%) |
| C | 00.570 | 01.440 | 00.730 | 01.850 | 00.550 | 01.050 | 00.720 | 01.360 |
| O | 25.870 | 49.110 | 25.720 | 48.710 | 44.940 | 64.330 | 45.690 | 64.530 |
| Al | 04.640 | 05.220 | 04.760 | 05.340 | 01.640 | 01.390 | 01.550 | 01.300 |
| Si | 00.390 | 00.430 | 00.510 | 00.550 | 19.660 | 16.030 | 21.120 | 16.990 |
| P | 01.280 | 01.260 | 01.320 | 01.290 | 03.950 | 02.920 | 03.650 | 02.660 |
| Ti | 64.880 | 41.130 | 64.570 | 40.840 | 27.790 | 13.290 | 25.740 | 12.140 |
| V | 02.360 | 01.410 | 02.400 | 01.430 | 00.860 | 00.390 | 00.900 | 00.400 |
| Na | - | - | - | - | 00.620 | 00.620 | 00.640 | 00.630 |

Se observan dos tonalidades en la superficie de las muestras, unas zonas negras y otras blancas. En las zonas negras (Anexo A) la cantidad de silicio esta entre el 18.720%p/p y 37.040%p/p, dando a entender que estas son zonas ricas en silicatos los cuales tienen buena resistencia mecánica respecto a las zonas blancas (Anexo A) donde el porcentaje en peso del silicio es menor al 12.160% sugiriendo una zona menos adherente del recubrimiento [22]. En la Figura 6, se observan los espectros EDS de las muestras de la aleación Ti6Al4V tratadas a 300 y 450 V a 600 s.

Figura 6. Espectros EDS de los recubrimientos obtenidos por PEO sobre la aleación Ti6Al4V en una solución Na₂SiO₃ + Na₂HPO₄. (a) 300 V, 600 s, (b) 450 V, 600 s.



4.3.3 Espesor de los recubrimientos. El espesor de los recubrimientos obtenidos por PEO sobre la aleación Ti6Al4V a las diferentes condiciones de estudio, se presenta en la Tabla 3.

Tabla 3. Espesor de los recubrimientos formados por PEO sobre la aleación Ti6Al4V en una solución Na₂SiO₃ + Na₂HPO₄ a las diferentes condiciones estudiadas.

| Condición | Espesor [μm] | | | | | Promedio [μm] |
|--------------|-----------------|-------|-------|-------|-------|------------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | |
| 300 V 600 s | - | 0,500 | 0,500 | - | 1,000 | 0,600 |
| 300 V 1200 s | 0,500 | 0,500 | 1,000 | 0,500 | 1,000 | 0,700 |
| 450 V 600 s | 4,500 | 5,000 | 6,000 | 5,500 | 4,500 | 5,100 |
| 450 V 1200 s | 7,000 | 6,500 | 6,500 | 6,500 | 7,000 | 6,700 |

Los recubrimientos formados a 450 V son significativamente más gruesos que los formados a 300 V, debido a que el plasma electrolítico favorece la incorporación de las especies químicas presentes en el electrolito a la capa anódica, en buen acuerdo con los resultados de SEM. A 450 V los recubrimientos presentan un espesor de 5.100 μm cuando el tratamiento se lleva a cabo por 600 s y de 6.700 μm , cuando el tratamiento se lleva a cabo por 1200 s. Indicando que el tiempo de tratamiento aumenta el espesor de los recubrimientos. Mientras que los recubrimientos formados a 300 V presentan espesores de 0.400 y 0.700 μm , para tiempos de tratamiento de 600 y 1200 s, respectivamente.

Los resultados permiten concluir que tanto el voltaje aplicado como el tiempo de tratamiento influyen en el espesor final de los recubrimientos formados por PEO sobre la aleación Ti6Al4V.

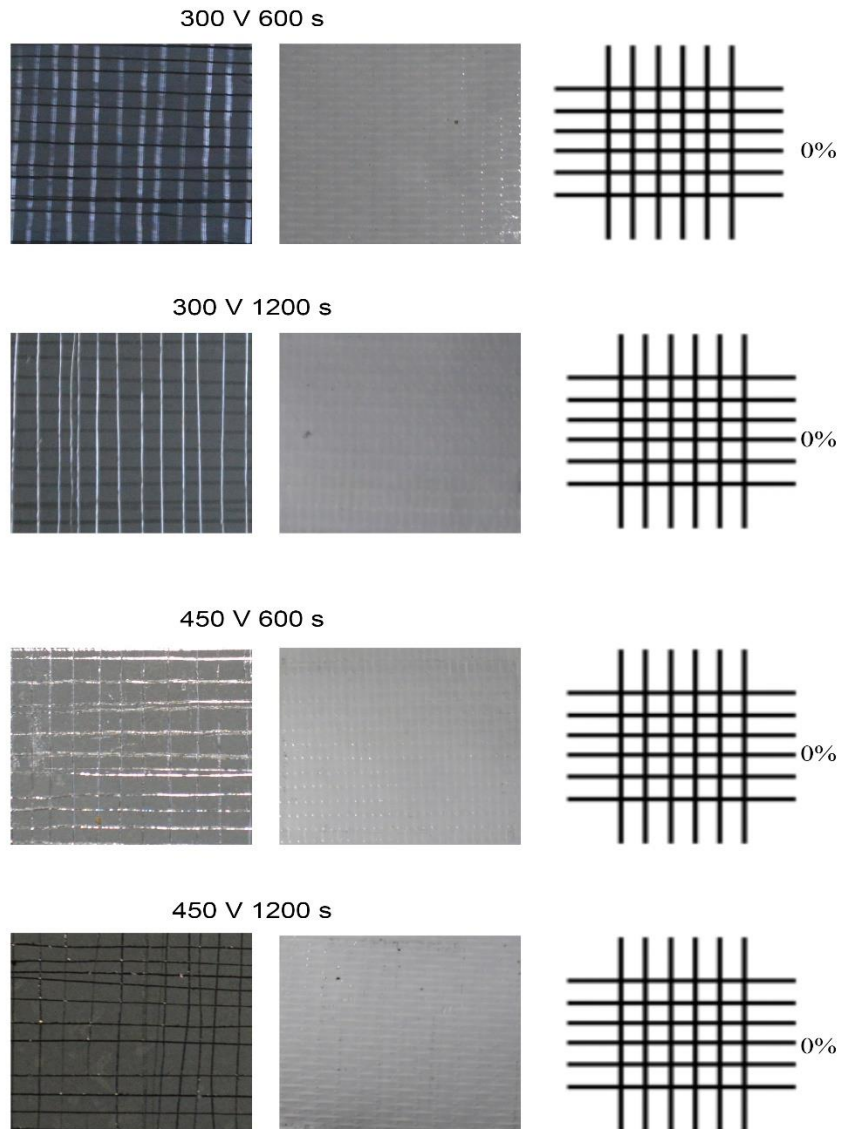
Los valores registrados como nulos son producto de las especificaciones técnicas del equipo puesto que el valor mínimo que puede registrar es de 0,500 μm , y por tanto los valores menores a éste, no son registrados por la sonda de corrientes de Eddy (Positector 6000 NF), estas mediciones obtenidas por el equipo presentan un porcentaje de error de 5 a 10% por lo cual los datos son aproximaciones del valor real del espesor de recubrimiento.

4.4 EVALUACIÓN DE LA ADHERENCIA DEL RECUBRIMIENTO

La adherencia de los recubrimientos formados por PEO sobre la aleación Ti6Al4V, para todas las condiciones estudiadas presentó un porcentaje de área removida del 0%, lo cual lo sitúa en la clasificación 5B según la norma ASTM D3359, ya que los bordes del corte se presentan lisos y no se observa desprendimiento en ninguna de las esquinas de la cuadrícula. Lo anterior significa que los recubrimientos PEO

formados son muy adherentes al sustrato, muy posiblemente por el tipo de óxido formado y las condiciones propias del tratamiento, lo cual es un aspecto muy positivo pensando en su aplicación como capa de anclaje para la unión de la aleación a otros materiales (Figura 7). En algunas imágenes se pueden apreciar pequeñas partículas adheridas a la cinta, las cuales corresponden a grafito, puesto que al realizar el ensayo manualmente fue necesario realizar una cuadrícula con lápiz de punta 0,500 mm.

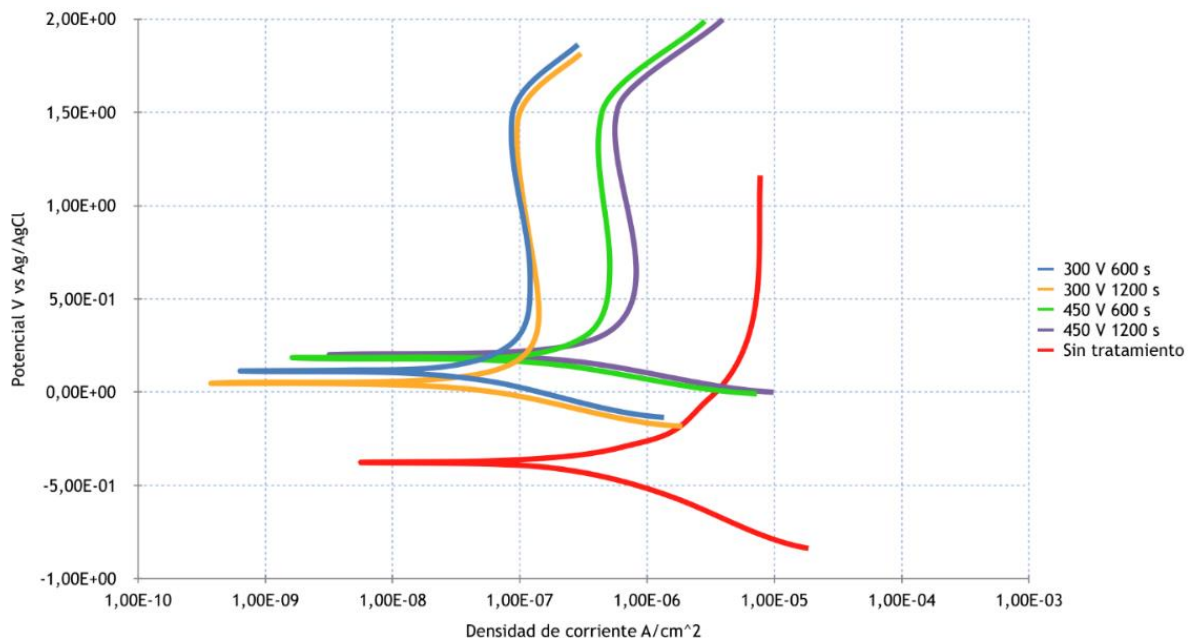
Figura 7. Imágenes de los resultados de la prueba de adherencia para los recubrimientos PEO formados sobre la aleación Ti6Al4V en una solución $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$ usando diferentes condiciones.



4.5 DETERMINACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE LAS PELÍCULAS ANÓDICAS MEDIANTE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS

Las curvas potenciodinámicas que describen el comportamiento de la aleación Ti6Al4V tratada por PEO, en una solución de NaCl, se muestran en la Figura 8, éstas permiten calcular la velocidad de corrosión de las películas formadas, y por ende determinar la efectividad de este tratamiento para mejorar la resistencia a la corrosión de la aleación base.

Figura 8. Curvas potenciodinámicas en 0.5 M NaCl de la aleación Ti6Al4V tratada por PEO en una solución $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$ a diferentes condiciones.



La zona catódica de todas las curvas observadas en la figura 8 por su comportamiento indican 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 presentan región activa, pasiva y traspasiva (Anexo C). 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 traspasiva 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.

El potencial a circuito abierto (OCP) de las muestras con recubrimiento muestra valores positivos, lo cual hace que el material tenga un comportamiento más noble respecto a la muestra sin tratamiento en cuyo caso el potencial a circuito abierto (OCP) se estabiliza en valores de potencial negativos.

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

[23]. La Tabla 4 presenta el resumen de estos cálculos. La descripción de estos cálculos se presenta en forma detallada en el Anexo C.

La velocidad de corrosión disminuye en todas las muestras que poseen recubrimiento, siendo el recubrimiento formado a 300 V por 600 s (A1), el que ofrece la mejor resistencia frente a la corrosión, con una V_{corr} promedio de 0.011 mpy. Por el contrario, el recubrimiento menos protector es el formado a 450 V por 1200 s (D3) con una V_{corr} promedio de 0.086 mpy. Lo anterior indica que el recubrimiento desarrollado a menores voltajes, aunque de menor espesor, es más uniforme y compacto y ofrece mejores propiedades protectoras. Los recubrimientos formados a 450 V con una morfología de poros tipo esponja, parece facilitar la penetración de la solución y por ende degradarse más rápido. Pero en general puede concluirse que el tratamiento por PEO mejora la resistencia frente a la corrosión de la aleación Ti6Al4V en soluciones salinas. Claramente el factor que asegura la resistencia frente a la corrosión es la morfología de los recubrimientos. Sería conveniente hacer una evaluación de la sección transversal de los recubrimientos para poder establecer los mecanismos de degradación.

Tabla 4. Resumen de los parámetros obtenidos de las curvas potenciodinámicas de la aleación Ti6Al4V tratada por PEO.

| Muestra | | Ecorr [V] | Icorr [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$] | Vcorr [mpy] | Desviación Estándar Vcorr |
|-------------------|----|-----------|-------------------------------------|-------------|---------------------------|
| Sin tratamiento 1 | | -0,421 | 0,167 | 0,104 | 0,048 |
| Sin tratamiento 2 | | -0,377 | 0,298 | 0,186 | |
| Sin tratamiento 3 | | -0,346 | 0,163 | 0,102 | |
| 300 V 600 s | A1 | 0,14 | 0,013 | 0,008 | 0,004 |
| 300 V 600 s | A2 | 0,185 | 0,018 | 0,011 | |
| 300 V 600 s | A3 | 0,113 | 0,025 | 0,016 | |
| 300 V a 1200 s | B1 | 0,023 | 0,026 | 0,016 | 0,005 |
| 300 V a 1200 s | B2 | 0,053 | 0,036 | 0,023 | |

| Muestra | | Ecorr [V] | Icorr [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$] | Vcorr [mpy] | Desviación Estándar Vcorr |
|----------------|----|-----------|-------------------------------------|-------------|---------------------------|
| 300 V a 1200 s | B3 | 0,049 | 0,023 | 0,014 | 0,003 |
| 450 V a 600 s | C1 | 0,071 | 0,097 | 0,061 | |
| 450 V a 600 s | C2 | 0,184 | 0,09 | 0,056 | |
| 450 V a 600 s | C3 | 0,26 | 0,01 | 0,062 | 0,007 |
| 450 V a 1200 s | D1 | 0,015 | 0,125 | 0,078 | |
| 450V a 1200 s | D2 | 0,202 | 0,141 | 0,088 | |
| 450 V a 1200 s | D3 | 0,23 | 0,147 | 0,092 | |

5. CONCLUSIONES

Usando el proceso de oxidación electrolítica por plasma (PEO) sobre la aleación Ti6Al4V en una solución $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$ fue posible formar recubrimientos porosos, adherentes y estables electroquímicamente variando el voltaje y el tiempo del proceso.

La morfología superficial de los recubrimientos indica que la densidad, el tamaño y forma de los poros dependen principalmente del voltaje aplicado en el proceso PEO. A bajos voltajes los poros tienen menor diámetro y están distribuidos homogéneamente, mientras que a altos voltajes los poros son tipo esponja.

Los recubrimientos por PEO mejoran la resistencia a la corrosión de la aleación Ti6Al4V en soluciones salinas, siendo los recubrimientos desarrollados a 300 V los que presentaron velocidades de corrosión más bajas.

Los recubrimientos obtenidos por PEO demostraron tener una excelente adherencia al sustrato puesto que al realizar la prueba de adherencia el área removida es de 0% el cual se clasifica en la categoría 5B según la norma ASTM D3359.

Los recubrimientos obtenidos a 450 V poseen una morfología tipo esponja muy similar a las manejadas a nivel industrial en las superficies de titanio tratadas para uniones adhesivas. Así mismo, los espesores fueron mayores respecto a las capas anódicas obtenidas a 300 V. Su buena adherencia al sustrato los hace buenos candidatos para usarlos en la unión adhesiva de la aleación a otros materiales.

El procedimiento PEO demostró ser una técnica versátil para la deposición de recubrimientos sobre la aleación Ti6Al4V, los cuales poseen propiedades que mejoran las características químicas y físicas del metal base.

6. RECOMENDACIONES

Se recomienda caracterizar la capa obtenida por PEO mediante DRX para poder analizar los óxidos cristalinos formados, los cuales proporcionan información detallada de la composición del recubrimiento y así poder identificar las ventajas adicionales que estos le aportan al sustrato en cuanto a su capacidad adhesiva a otros materiales.

Se recomienda analizar la influencia de la concentración del electrolito durante la formación del recubrimiento por PEO, puesto que esta variable puede alterar el proceso de la formación del recubrimiento ya que al haber escasos de iones se pueden generar caídas de diferencia de potencial debido a que no hay iones que interactúen con el sustrato, por lo cual no se formaría el recubrimiento.

Se recomienda realizar uniones adhesivas entre los recubrimientos obtenidos por PEO y otros materiales y evaluar mecánicamente su resistencia bajo condiciones de humedad y temperatura, con base en [14].

Se recomienda realizar la medición de espesores del recubrimiento por medio de microscopia electrónica de barrido (SEM) de la sección transversal de la muestra.

Se recomienda realizar ensayos electroquímicos por tiempos más prolongados para obtener información de las curvas potenciodinámicas que permita cualificar a profundidad el comportamiento de los recubrimientos frente a los fenómenos corrosivos.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] POLMER Ian. Light Alloys: From Traditional Alloys to Nanocrystals. Amsterdam, Países bajos: Butterworth-Heinemann 4 edition, 2005, p. 416. ISBN-13: 978-0750663717.
- [2] PÉREZ, Ángel. Coloración del titanio mediante el tratamiento superficial de oxidación por láser, Tesis doctoral. Universidad de Barcelona, España. Departamento de física aplicada y óptica, 2003, p. 30-33
- [3] BO Yuan Peng, XUEYUAN Nie., & YING, Chen. Effects of Surface Coating Preparation and Sliding Modes on Titanium Oxide Coated Titanium Alloy for Aerospace Applications. [en línea]. International Journal of Aerospace Engineering, 2014. (recuperado en 14 septiembre del 2017.) disponible en: <https://www.hindawi.com/journals/ijae/2014/640364/>
- [4] ALLEGHENY TECHNOLOGIES INCORPORATED ATI Ti-6Al-4V, grade 5 Titanium Alloy (UNS R56400) Pittsburgh, PA 15222-5479 U.S.A 2011. (recuperado en 14 septiembre del 2017) disponible en: https://www.atimetals.com/Products/Documents/datasheets/titanium/alloyed/ati_6-4_tds_en_v1.pdf
- [5] FUNDACIÓN PARA EL CONOCIMIENTO. Oxidación electrolítica con plasma: el anodizado del futuro para aleaciones ligeras. [en línea] Madrid, Univeridad Complutense de Madrid 2010 (recuperado en 20 noviembre del 2017) disponible en: <http://www.madrimasd.org/informacionidi/noticias/noticia.asp?id=46637>
- [6] YEROKHIN A. L., NIE X., LEYLAND A., and MATTHEWS A., Characterization of oxide films produced by plasma electrolytic oxidation of a Ti-6Al-4V alloy, Surface and Coatings Technology, 2000 vol. 130, no. 2-3, pp. 195–206.
- [7] KIM J.G., LEE K.R., and YANG S.J., Wear-corrosion performance of Si-DLC coatings on Ti-6Al-4V substrate, Journal of Biomedical Materials Research A, 2008, vol. 86, no. 1, pp. 41–47.

- [8] MAN H. C., BAI M., and CHENG F. T., Laser diffusion nitriding of Ti-6Al-4V for improving hardness and wear resistance, *Applied Surface Science*, 2011 vol. 258, no. 1, pp. 436–441.
- [9] RENU Kumari, CASTEN Blawet, MAJUMDAR J. Dutta, *Microstructure and Properties of Plasma Electrolytic Oxidized Ti Alloy (Ti6-Al-4V) for Bio-implant Application*. Febrero, 2016, Vol. 47A, p 791-795 ISBN 1073-5623
- [10] MOLITOR P., BARRON V, YOUNG T. Surface treatment of titanium for adhesive bonding to polymer composites: a review, Department of Mechanical and Aeronautical Engineering, University of Limerick, Limerick, Ireland, 3 July 2000 ISBN: 0143-7496
- [11] GUY D. Davis, VENABLES D. John, *Surface Treatment of Metal Adherends*, USA, Baltimore, INC. Columbia, 2002. Chapter 21 ISBN: 0-8247-0986-1
- [12] LIU Z.J., ZHONG C., and LIU H., THOMPSON G.E. Characterization of anodic oxide film growth on Ti6Al4V in NaTESi electrolyte with associated adhesive bonding behavior, *England UK 2015 Electrochimica Acta* 182, 482-492. (recuperado en 5 diciembre 2017.) disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2015.09.089>
- [13] ADELEKE S.A., BUSHROA A.R. and SOPYAN I. Characteristic Features of Plasma Electrolytic Treated Layers in Na₃PO₄ solution. Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, University of Malaya, Kuala Lumpur, Malaysia 2017. *Procedia Engineering* 184, 732-736 (recuperado en 5 diciembre 2017.) disponible en: <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>
- [14] VENABLES D. John, *Review Adhesion and durability of metal-polymer bonds*, Maryland 21227 USA 1984, *Journal of Materials Science* 19, 2431-2453 ISBN: 1573-4803.
- [15] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. E3 – 11 Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens. 2011. 12p.
- [16] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. D3359-17 Standard test methods for Rating Adhesion by tape test. 2017. 7p.

- [17]AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. G3-14 Standard practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurement in Corrosion testing. 2014. 10p
- [18]AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. G5-14 Standard reference Test Method for marking Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements. 2014. 12p
- [19]MATTHEW, J. Y DONACHIER, JR. Titanium a technical Guide. Washington, Segunda edicion. Editorial: ASM international, Printer December 2000, p. 22-25. ISBN: 978-0-87170-686-7
- [20]MARTIESSEN, W., Landolt-börnstein New Series IV/19-A4. Springer-Ber lag, Berlin Heidelberg-New York. 1998. P. 283
- [21]YEROKHIN A. L., NIE X., LEYLAND A., Matthews A. and DOWEY S. J. Plasma electrolysis for surface engineering, Surface and Coatings Technology, Tula Rusia 1999 vol. 122, no. 2-3, pp. 73–93,
- [22]JUN-XIANG Han, TU-LIN Cheng, WEN.BIN Tu, TING-TAN Zhan, YING-LIANG Cheng. The black and white coating on Ti-6Al-4V alloy or pure titanium by plasma electrolytic oxidation in concentrated silicate electrolyte. changsha China 2017. Applied Surface Science 428, 732-736p (recuperado en 8 diciembre 2017.) disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.09.109>.
- [23]DENNY A.J, Principles and prevention of corrosion, University of Nevada, Nevada, Pearson education edition 2, 2001, 76p, ISBN-0-13-359993-0

BIBLIOGRAFÍA

ADELEKE S.A., BUSHROA A.R. and SOPYAN I. Characteristic Features of Plasma Electrolytic Treated Layers in Na_3PO_4 solution. Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, University of Malaya, Kuala Lumpur, Malaysia 2017. Procedia Engineering 184, 732-736 (recuperado en 5 diciembre 2017.) disponible en: <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>

ARCAM EBM. Arcam EBM system Ti6Al4V Titanium Alloy. Krosk slatts 2017 p24 Recuperado de: <http://www.arcam.com/wp-content/uploads/Arcam-Ti6Al4V-Titanium-Alloy.pdf>.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. B265-15 Standard Specification for Titanium and Titanium Alloy Strip, Sheet, and Plate. 2015 6p

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. D3359-17 Standard test methods for Rating Adhesion by tape test. 2017 7p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. D7091-13 Standard Practice for Nondestructive Measurement of Dry Film Thickness of Nonmagnetic Coatings Applied to Ferrous Metals and Nonmagnetic, Nonconductive Coatings Applied to Non-Ferrous Metals 2013. 5p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. E3 – 11 Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens. 2011. 12p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS – E1558 Standard Guide for Electrolytic Polishing of Metallographic Specimens. 2015. 7p

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. G102-89 Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements. 2015. 5p

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. G3-14 Standard practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurement in Corrosion testing. 2014. 10p

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. G5-14 Standard reference Test Method for marking Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements. 2014. 12p

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. G102-89 Standard practice for calculation of corrosion rates and related information from electrochemical measurements. 2015 3p

ALLEGHENY TECHNOLOGIES INCORPORATED ATI Ti-6Al-4V, grade 5 Titanium Alloy (UNS R56400) Pittsburgh, PA 15222-5479 U.S.A 2011. (recuperado en 14 septiembre del 2017) disponible en: https://www.atimetals.com/Products/Documents/datasheets/titanium/alloyed/ati_6-4_tds_en_v1.pdf

BO Yuan Peng, XUEYUAN Nie., & YING, Chen. Effects of Surface Coating Preparation and Sliding Modes on Titanium Oxide Coated Titanium Alloy for Aerospace Applications. [en línea]. International Journal of Aerospace Engineering, 2014. (recuperado en 14 septiembre del 2017.) disponible en: <https://www.hindawi.com/journals/ijae/2014/640364/>

DENNY A.J, Principles and prevention of corrosion, University of Nevada, Nevada, Pearson education edition 2, 2001, 76p, ISBN-0-13-359993-0

DAVOODI, A., SALIMIJAZI, H. R., EDRIS, H., & MOSTAGHIMI, J. Study of TLP bonding of Ti-6Al-4V alloy produced by vacuum plasma spray forming and forging. *Materials & Design* vol. 4, 2017, 121355-366. doi: 10.1016/j.matdes.2017.02.046

FUNDACIÓN PARA EL CONOCIMIENTO. Oxidación electrolítica con plasma: el anodizado del futuro para aleaciones ligeras. [en línea] Madrid, Univeridad Complutense de Madrid 2010 (recuperado en 20 noviembre del 2017) disponible en: <http://www.madrimasd.org/informacionidi/noticias/noticia.asp?id=46637>

GUY D. Davis, VENABLES D. John, surface treatment of metal adherends, USA, Baltimore, INC. Columbia, 2002. Chapter 21 ISBN: 0-8247-0986-1

IKUHIRO, I., TSUTOMU, T., YOSHIHISA, S., & NOZOMU, A. Application and Features of Titanium for the Aerospace Industry. nippon steel & sumitomo metal technical report, Vol 106, 2014. Recuperado de: <http://www.nssmc.com/en/tech/report/nssmc/pdf/106-05.pdf>

JUN-XIANG Han, TU-LIN Cheng, WEN.BIN Tu, TING-TAN Zhan, YING-LIANG Cheng. The black and white coating on Ti-6Al-4V alloy or pure titanium by plasma electrolytic oxidation in concentrated silicate electrolyte. changsha China 2017. *Applied Surface Science* 428, 732-736p (recuperado en 8 diciembre 2017.) disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.09.109>.

KIM J.G., LEE K.R., and YANG S.J., Wear-corrosion performance of Si-DLC coatings on Ti-6Al-4V substrate, *Journal of Biomedical Materials Research A*, 2008, vol. 86, no. 1, pp. 41–47.

LIU Z.J., ZHONG C., and LIU H., THOMPSON G.E. Characterization of anodic oxide film growth on Ti6Al4V in NaTESi electrolyte with associated adhesive bonding

behavior, England UK 2015 *Electrochimica Acta* 182, 482-492. (recuperado en 5 diciembre 2017.) disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2015.09.089>

MAN H. C., BAI M., and CHENG F. T., Laser diffusion nitriding of Ti-6Al-4V for improving hardness and wear resistance, *Applied Surface Science*, 2011 vol. 258, no. 1, pp. 436–441.

MARTIESSEN, W., *Landolt-börnstein New Series IV/19-A4*. Springer-Berlag, Berlin Heidelberg-New York. 1998. P. 283

MATTHEW, J. Y DONACHIER, JR. *Titanium a technical Guide*. Washington, Segunda edición. Editorial: ASM international, Printer December 2000, p. 22-25. ISBN: 978-0-87170-686-7

MOLITOR P., BARRON V, YOUNG T. Surface treatment of titanium for adhesive bonding to polymer composites: a review, Department of Mechanical and Aeronautical Engineering, University of Limerick, Limerick, Ireland, 3 july 2000 ISBN: 0143-7496

PÉREZ, Ángel. Coloración del titanio mediante el tratamiento superficial de oxidación por láser, Tesis doctoral. Universidad de Barcelona, España. Departamento de física aplicada y óptica, 2003, p. 30-33

POLMER Ian. *Light Alloys: From Traditional Alloys to Nanocrystals*. Amsterdam, Países bajos: Butterworth-Heinemann 4 edition, 2005, p. 416. ISBN-13: 978-0750663717.

QUINTERO, D., GÓMEZ, M., CASTAÑO, J., TSUJI, E., AOKI, Y., ECHEVERRÍA, F., & Habazaki, H. Anodic films obtained on Ti6Al4V in aluminate solutions by spark anodizing: Effect of OH⁻ and WO₄⁻² additions on the tribological properties. Surface & Coatings Technology Vol 3. 2017. doi: 10.1016/j.surfcoat.2016.12.063

RENU Kumari, CASTEN Blawet, MAJUMDAR J. Dutta, Microstructure and Properties of Plasma Electrolytic Oxidized Ti Alloy (Ti6-Al-4V) for Bio-implant Application. Febrero, 2016, Vol. 47A, p 791-795 ISBN 1073-5623

SMITHS METAL CENTRES. Ti6Al4V (Grade 5) Technical Datasheet. Manchester, Inglaterra. 2017 Recuperado de: <https://www.smithmetal.com/pdf/titanium/ti-6al-4v-grade-5.pdf>

TOJAL, C., AMIGÓ, V., & CALERO, J. Fabricación y caracterización de aleaciones porosas de Ti y Ti6Al4V producidas mediante sinterización con espaciador. Revista de Metalurgia. Vol 49, 2013, 246p, doi: 10.3989/revmetalm.1206

VENABLES D. John, Review Adhesion and durability of metal-polymer bonds, Maryland 21227 USA 1984, Journal of Materials Science 19, 2431-2453 ISBN: 1573-4803.

WELSH, G., BOYER, R., COLLINS, E.W. Material Properties Handbook: Titanium Allowys. Ohio, Estados Unidos, Editor: R. Boyer, E.W. Collings, and G. Welsch, Vol. 9. 1994 ISBN: 978-0-87170-481-8

YEROKHIN A. L., NIE X., LEYLAND A., and MATTHEWS A., Characterization of oxide films produced by plasma electrolytic oxidation of a Ti-6Al-4V alloy, Surface and Coatings Technology, 2000 vol. 130, no. 2-3, pp. 195–206.

YEROKHIN A. L., NIE X., LEYLAND A., Matthews A. and DOWEY S. J. Plasma electrolysis for surface engineering, *Surface and Coatings Technology*, Tula Rusia 1999 vol. 122, no. 2-3, pp. 73–93,

ZAMBRANO, P., GARCIA, F., REYES, F., HERNÁNDEZ, G., y RODRÍGUEZ, E. Evolución Microestructural en Uniones de la Aleación Ti-6Al-4V Mediante el Proceso de Soldadura de Punto por Fricción-agitación. *Soldagem & Inspeção*, Vol 21, 2016, doi: 10.1590/0104-9224/SI2102.08

ANEXOS

ANEXO A. Caracterización de los recubrimientos obtenidos mediante espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS)

Figura 9. Resultados EDS de las muestras a 450 V, 600 s, zonas blancas y negras

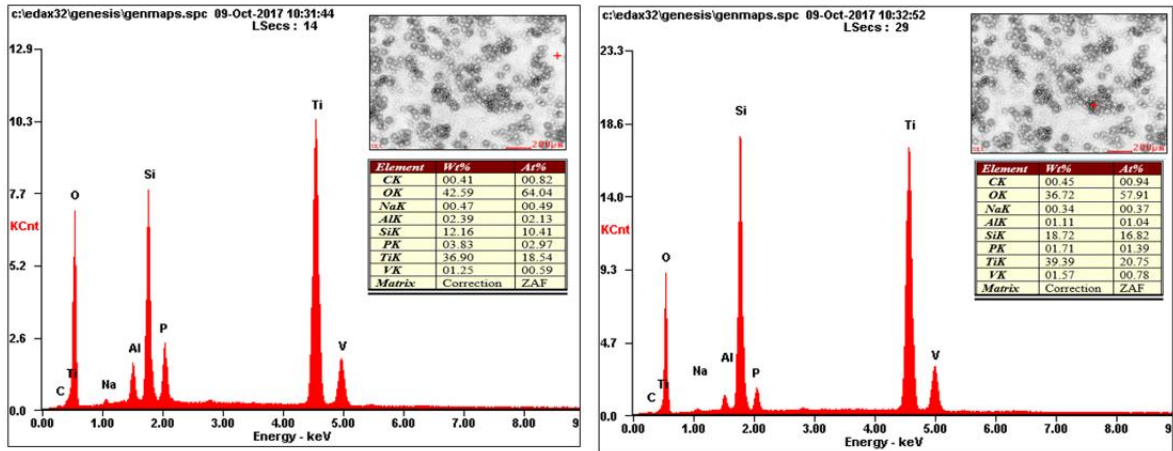
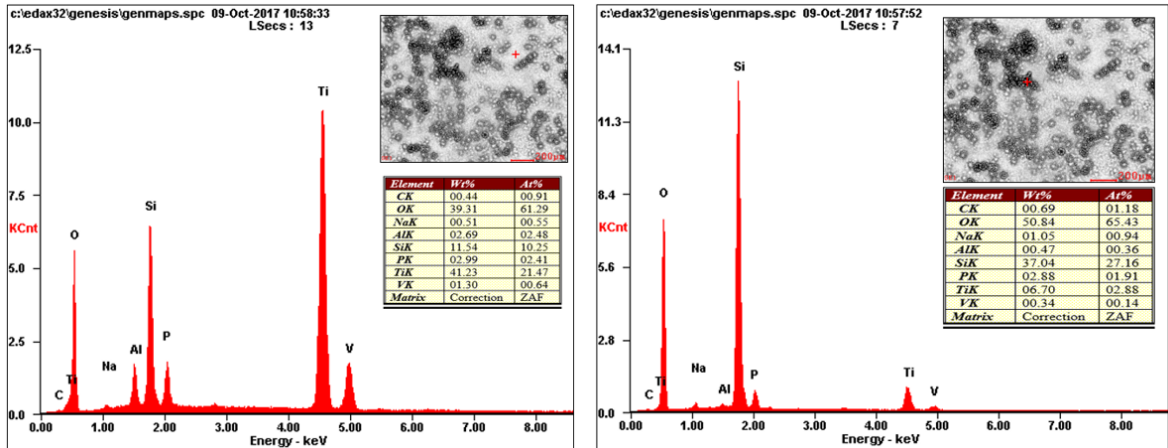


Figura 10. Resultados EDS de las muestras a 450 V, 1200 s, zonas blancas y negras.



ANEXO B. Caracterización de los recubrimientos obtenidos mediante microscopía electrónica de barrido (SEM)

Figura 11. Medidas de diámetro de poros mediante SEM, condiciones, 300 y 450 V a 600 s

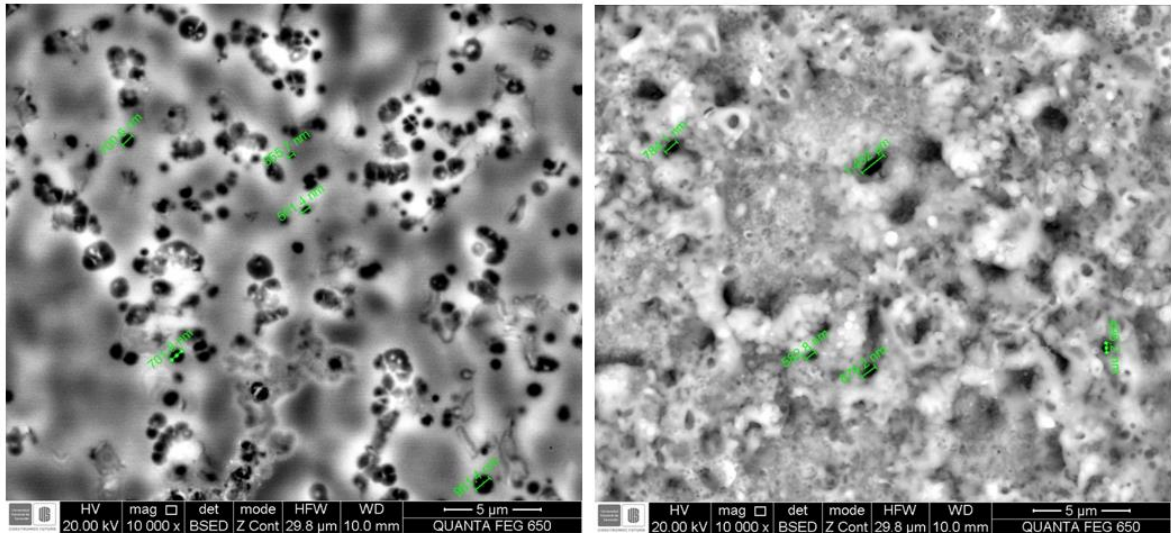
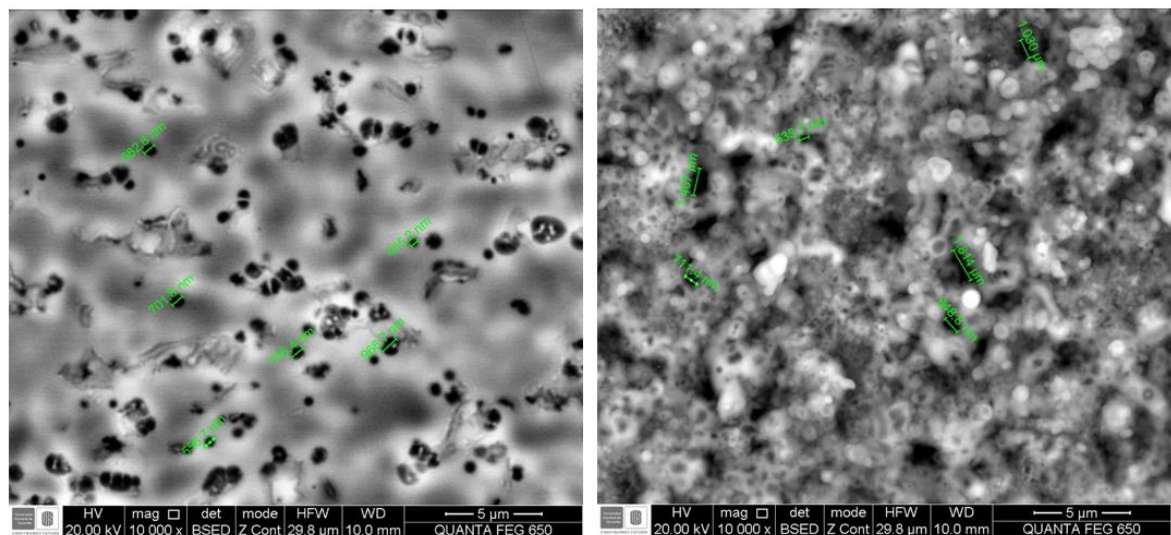


Figura 12. Medidas de diámetro de poros mediante SEM, condiciones, 300 y 450 V a 1200 s



ANEXO C. Curvas potenciodinámicas experimentales y resultados de resistencia a la corrosión.

Figura 13. Curvas potenciodinámicas Ti6Al4V sin recubrimiento.

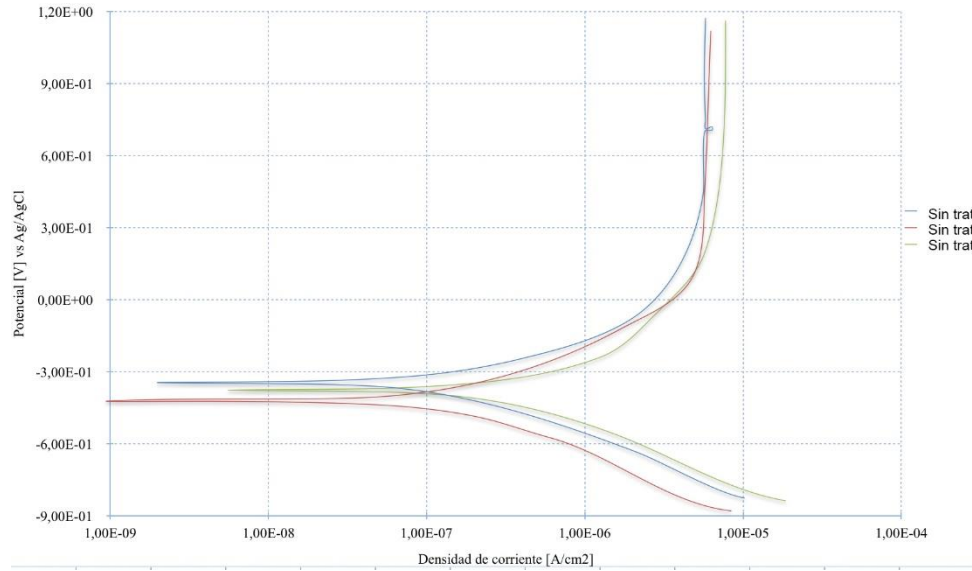


Figura 14. Curvas potenciodinámicas condiciones 300 V a 600 y 1200 s

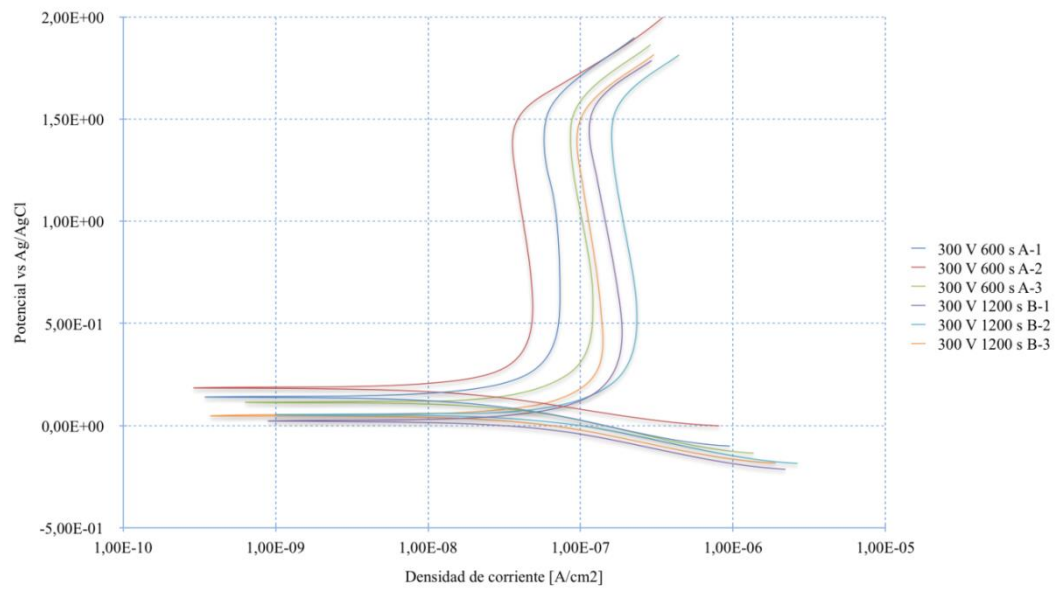


Figura 15. Curvas potenciodinámicas condiciones, 450 V 600 y 1200 s

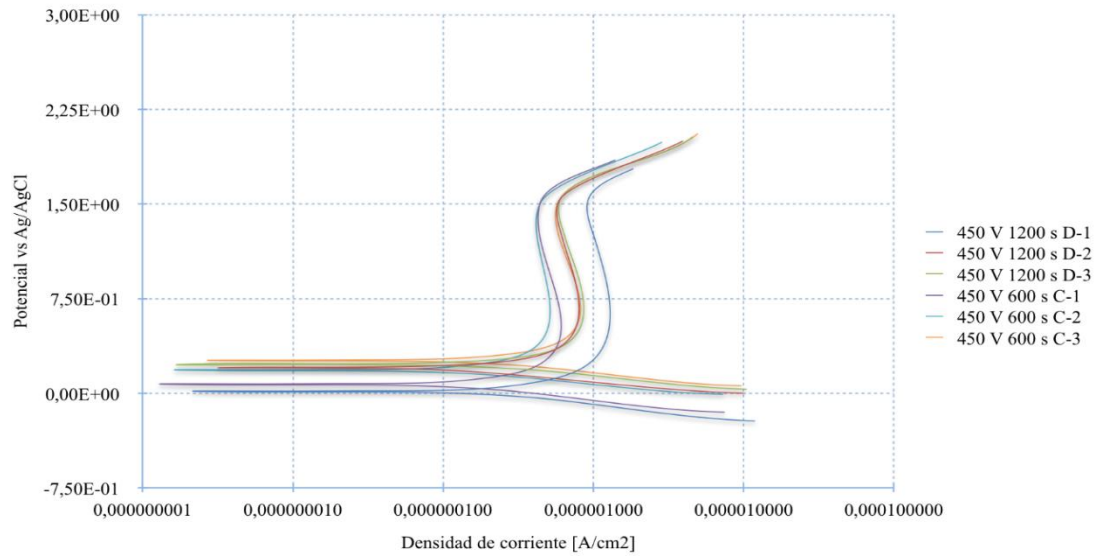


Figura 16. Potencial a circuito abierto (OCP) de la aleación Ti6Al4V tratada por PEO en solución 0.5M NaCl

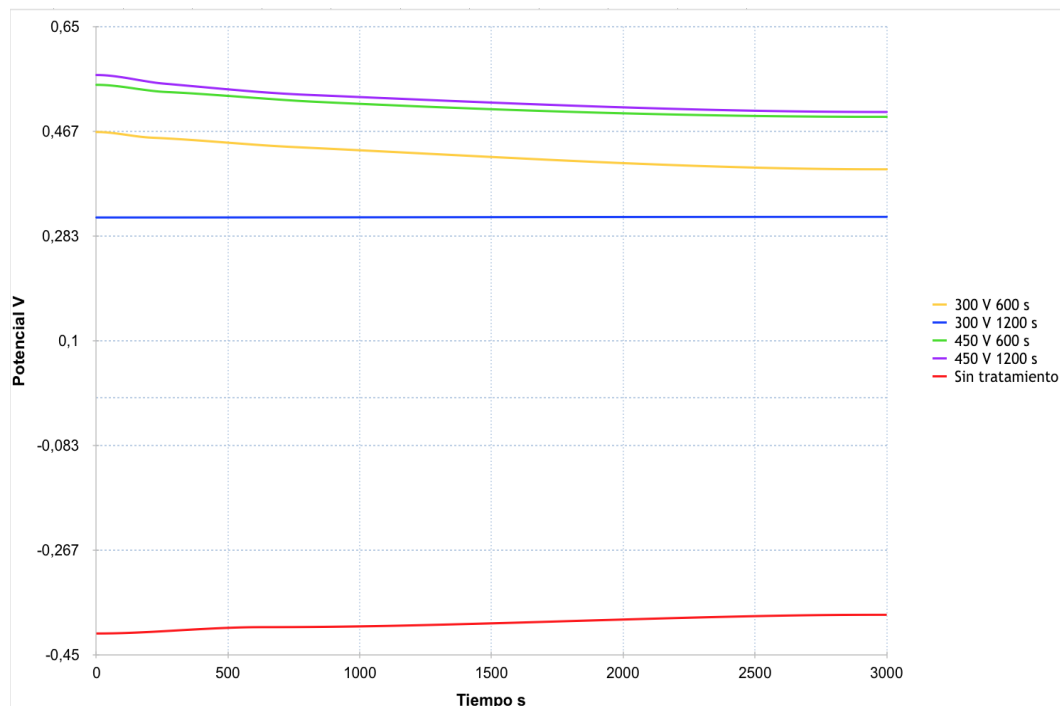
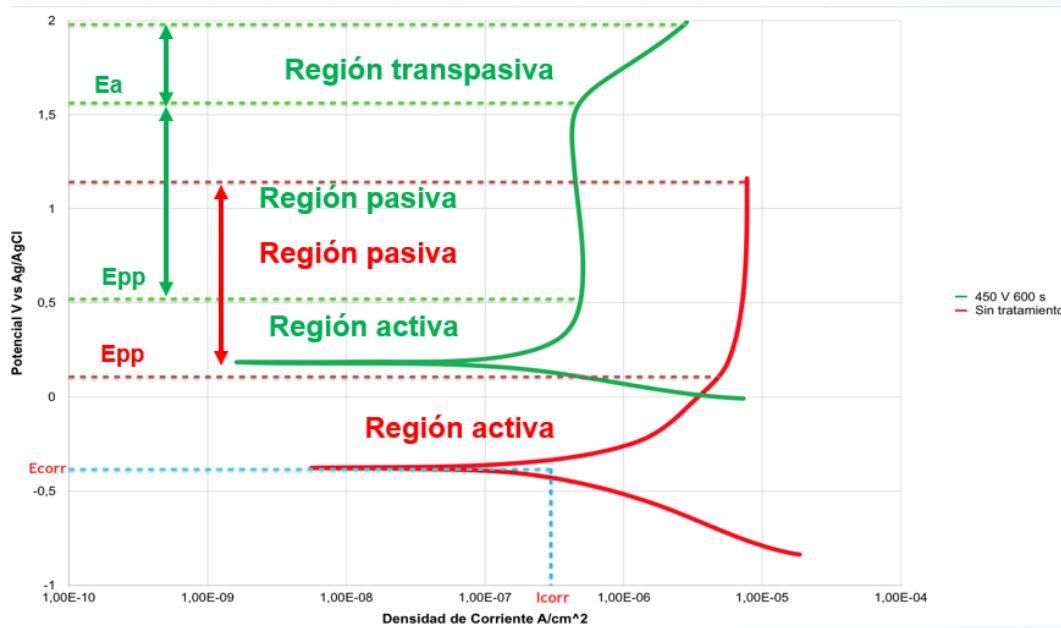


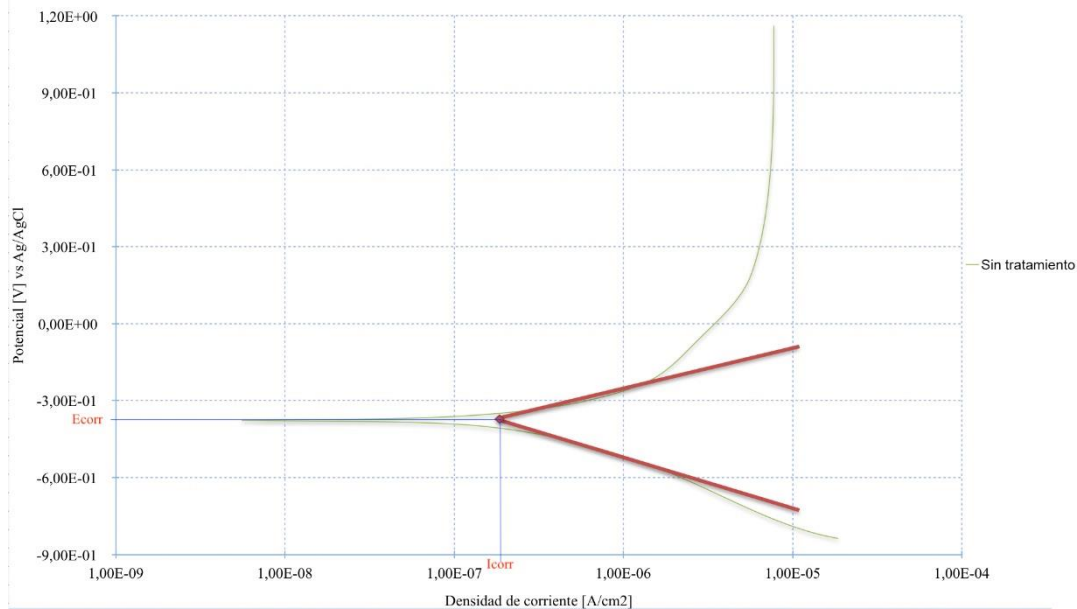
Figura 17. Regiones de las Curvas potenciodinámicas en solución 0.5 M NaCl de la aleación Ti6Al4V tratada por PEO y la aleación sin tratamiento.



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 16.

Figura 168. Extrapolación de pendientes de Tafel para calcular experimentalmente E_{corr} y 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 ASTM G102-89 (2015). Con los datos propios de la aleación de trabajo que se muestran en la table 5 y conociendo la densidad de la aleación [4,42 g/cm³].

Tabla 5. 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 | 0,200 | 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 blanco 3.

$$r = V_{cor} = 0,129 * 21,411 * \frac{0,1630}{4,42} = 0,1019 [mpy]$$