



Evaluación de la resistencia a la corrosión de la aleación Ti6Al4V modificadas mediante oxidación térmica.

**Dayron Oscar Ortiz Jaraba
John Agustín Schmalbach Trujillo**

Universidad Antonio Nariño
Facultad de Ingeniería Mecánica, Electrónica y Biomédica
Ciudad, Colombia

2020

Evaluación de la resistencia a la corrosión de la aleación Ti6Al4V modificadas mediante oxidación térmica.

**Dayron Óscar Ortiz Jaraba
John Agustín Schmalbach Trujillo**

Proyecto de grado presentado como requisito parcial para optar al título de:
Ingeniero Mecánico

Director (a):

MSc. Ricardo Andres Mendoza Quiroga

Codirector (a):

Ph.D. Wilman Antonio Orozco Lozano

Línea de Investigación:

Diseño de materiales

Grupo de Investigación:

GI FOURIER

Universidad Antonio Nariño

Facultad de Ingeniería Mecánica, Electrónica y Biomédica

Ciudad, Colombia

2020

Agradecimientos Dayron Óscar Ortiz Jaraba

Agradezco a Dios que me guio en el camino de todos los semestres y llega a la meta. A mis padres que me aconsejaron a decidirme a estudiar ingeniería y no dejaron de desalentarme en ningún momento.

Infinito agradecimiento a mi esposa Luz Marina Daza, a mis hijos Zeledith Andrea y David Andres que para demostrar su apoyo se sentaban a acompañarme a hacer trabajos y deberes de mi vida y universidad.

A los diferentes profesores les resalto y les doy gracias por su labor y comprensión de lo difícil que es estudiar y trabajar. Así mismo, agradezco a mis compañeros que empezaron conmigo desde el primer semestre, que me ayudaron y hasta me recordaron que tal día había que entregar un trabajo.

No puedo olvidarme de la empresa que me dio a oportunidad y los permisos necesarios para asistir a las clases.

¡Gracias a todos!

Agradecimientos Jhon Agustín Schmalbach Trujillo

Inicialmente me gustaría darle el agradecimiento a Dios por brindarme las herramientas necesarias para llegar a cumplir esta meta. En segundo lugar, le doy las gracias a mi familia y en especial a mi madre Rosa María Trujillo que ha sido el motor y la inspiración para continuar.

Agradezco a mi compañero de tesis Dayron Ortiz ya que con el he pasado momentos difíciles y momentos de alegría, pero siempre hemos trabajado por dar lo mejor de cada uno en todos esos momentos.

Finalmente, agradezco a los profesores que me apoyaron y me brindaron sus conocimientos de la mejor manera para que mi paso por la universidad se haya hecho una de las mejores experiencias de mi vida.

Resumen

En el presente trabajo se realizó un estudio para determinar la resistencia a la corrosión de la aleación Ti6Al4V anodizada y oxidada térmicamente para aplicaciones biomédicas. Para la realización del estudio se realizaron ensayos de microscopía óptica (MO), anodizado, oxidación térmica en un horno, potenciales de corrosión y curvas de polarización potenciodinámicas. En el procedimiento de los ensayos de anodizado se mantuvo las condiciones constantes en las muestras, pero variando las temperaturas de oxidación térmica desde 520°C, 560°C y 600°C. Inicialmente los resultados mostraron las microestructuras del material en las secciones transversal y longitudinal donde se observaron las fases α y β las cuales son las responsables de los comportamientos mecánicos, de altas temperaturas, resistencia a la corrosión y biocompatibilidad. En términos de corrosión, se observó inicialmente las curvas de potencial abierto donde se las muestras presentaron un comportamiento superior respecto al metal base y en algunas muestras comportamientos superiores a las otras. Lo anterior se relacionó directamente con las temperaturas de oxidación térmica. En las curvas potenciodinámicas se observaron 2 resultados importantes, el comportamiento de las ramas anódicas y catódicas de las muestras ensayadas y la velocidad de corrosión. Lo anterior mostró que la muestra oxidada a 520°C mostró un mejor comportamiento a corrosión y una tasa de corrosión más baja respecto a las otras. Finalmente, como conclusión del proyecto se determinó que las muestras oxidadas térmicamente mejoran sustancialmente la resistencia a la corrosión en las diferentes temperaturas respecto al metal base, esto hace que la biocompatibilidad para sistemas o aplicaciones biomédicas aumente.

Palabras clave: Ti6Al4V, anodizado, oxidación térmica, corrosión.

Abstract

In the present work, a study was carried out to determine the corrosion resistance of the anodized and thermally oxidized Ti6Al4V alloy for biomedical applications. To carry out the study, light microscopy (OM), anodizing, thermal oxidation in a furnace, corrosion potentials and potentiodynamic polarization curves were performed. In the anodizing test procedure, constant conditions were detected in the samples, but varying the thermal oxidation temperatures from 520 ° C, 560 ° C and 600 ° C. Initially, the results of the microstructures of the material in the cross sections and longitudinal where the α and β phases are observed which are responsible for the mechanical behaviors, high temperatures, resistance to corrosion and biocompatibility. In terms of corrosion, check the open potential curves where the indicated samples are found to have superior behavior with respect to the metal base and in some samples, superior behavior to the others. This was directly related to thermal oxidation temperatures. Two important results were observed in the potentiodynamic curves, the behavior of the anodic and cathodic branches of the samples tested and the rate of corrosion. The above showed that the sample oxidized at 520 ° C showed a better corrosion behavior and a lower corrosion rate compared to the others. Finally, as a conclusion of the project, the thermally improved oxidized samples were determined, the resistance to corrosion at different temperatures with respect to the metal base, this increases the biocompatibility for biomedical systems or applications.

Keywords: Ti6Al4V, anodizing, thermal oxidation, corrosion

Contenido

	Pág.
1 Capítulo 1 – Planteamiento del problema, justificación y objetivos	3
1.1 Planteamiento del problema.....	3
1.2 Justificación.....	4
1.3 Objetivos.....	4
1.3.1 Objetivo general.....	4
1.3.2 Objetivos específicos.....	4
2 Capítulo 2 – Marco referencial	5
2.1 Marco teórico.....	5
2.1.2 Modificación superficial en la aleación Ti ₆ Al ₄ V.....	6
2.1.3 Nanoestructuras de TiO ₂	7
2.1.4 Método para la obtención de nanoestructuras de TiO ₂	8
2.1.5 Aplicación de nanoestructuras de TiO ₂	9
2.1.6 Corrosión.....	10
2.2 Estado del arte.....	18
3 Capítulo 3 - Metodología	22
3.1 Selección del metal base.....	22
3.2 Caracterización microestructural y preparación de probetas.....	22
3.3 Modificación superficial mediante anodizado.....	23
3.4 Proceso de oxidación térmica.....	24
3.5 Ensayos de corrosión.....	25
4 Capítulo 4 – Resultados y discusión	29
4.1 Microscopía óptica.....	29
4.2 Modificación superficial – Anodizado y oxidación térmica.....	30
4.3 Ensayos de corrosión.....	31
4.3.1 Potencial de corrosión.....	31
4.3.2 Curvas de potenciodinámicas.....	32
4.3.3 Análisis tafel.....	36
4.3.4 Potencial de corrosión, intensidad de corrosión y velocidad de corrosión.....	37
4.3.5 Análisis estadístico de los datos.....	38
5 Conclusiones y recomendaciones	43
5.1 Conclusiones.....	43
5.2 Recomendaciones.....	44
6 Bibliografía	45

Lista de figuras

	Pág.
Figura 2-1. Esquema de proceso de anodizado.....	7
Figura 2-2. Esquema del proceso Sol-Gel.....	8
Figura 2-3. Mapa conceptual de las aplicaciones de las nanoestructuras de TiO ₂	10
Figura 2-4. Estructura del recubrimiento por proyección térmica.....	15
Figura 2-5. Diagrama de Evans: (A) Potencial vs Intensidad de corriente. (B) Potencial vs Logaritmo de la intensidad de corriente.....	16
Figura 2-6. Tipos de comportamientos de la velocidad de corrosión.....	17
Figura 2-7. Formación martensítica de los diferentes tratamientos superficiales.....	18
Figura 2-8. Curvas tafel (a) y curvas potenciodinámicas (b) de la aleación Ti6Al4V modificada superficialmente y evaluada en NaCl al 3,5%	19
Figura 2-9. Curvas de polarización potenciodinámica para todas las muestras antes y después del proceso de anodización.....	20
Figura 2-10. Curvas potenciodinámicas de las muestras modificadas superficialmente ..	21
Figura 3-1. Muestra con dimensiones predeterminadas.....	22
Figura 3-2. Proceso de ultrasonido en maquina.....	23
Figura 3-3. Montaje del anodizado de las muestras	23
Figura 3-4. Horno Terrígeno serie 503.....	24
Figura 3-5. Diagrama proceso oxidación térmica.....	25
Figura 3-6. Dimensiones finales para las probetas utilizadas en ensayos de corrosión (mm).	26
Figura 3-7. (a) Equipo Gamry 600®(b) Montaje de la celda electroquímica	27
Figura 4-1. Micrografía aleación Ti6Al4V. a) Sección transversal b) Sección longitudinal	29
Figura 4-2. Anodizado y oxidación térmica de muestras de Ti6Al4V	30
Figura 4-3. Potencial de corrosión de muestras modificadas vs el metal desnudo	31
Figura 4-4. Curvas Potenciodinámicas de las aleaciones de Ti6Al4V tratadas térmicamente a 520°C.....	32
Figura 4-5. Curvas Potenciodinámicas de las aleaciones de Ti6Al4V tratadas térmicamente a 560°C.....	33
Figura 4-6. Curvas Potenciodinámicas de las aleaciones de Ti6Al4V tratadas térmicamente a 600°C.....	34
Figura 4-7. Curvas Potenciodinámicas de las aleaciones de Ti6Al4V tratadas térmicamente en las diferentes temperaturas.....	35
Figura 4-8. Análisis tafel de las probetas ensayadas potencio dinamicamente	36

Figura 4-9. Grafica de barras del potencial de corrosión de las diferentes condiciones vs el metal base.....	38
Figura 4-10. Grafica de barras de la velocidad de corrosión vs el metal base	39

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 2-1. Composición química del Ti6Al4V	5
Tabla 2-2. Propiedades mecánicas mínimas del Ti6Al4V forjado para aplicaciones biomédicas.....	5
Tabla 2-3. Tipos de corrosión.....	12
Tabla 3-1. Condiciones de anodizado.	24
Tabla 3-2. Proceso de oxidación térmica	25
Tabla 3-3. Parámetros de ensayos de las muestras modificadas superiormente	27
Tabla 4-1. Valores del análisis tafel.....	37
Tabla 4-2. Datos del potencial de corrosión e intensidad de corriente de la aleación Ti6Al4V	37
Tabla 4-3. Prueba t para dos muestras suponiendo varianzas desiguales: METAL BASE Ti6Al4V - PROBETA 520°C	41
Tabla 4-4. Prueba t para dos muestras suponiendo varianzas desiguales: PROBETA 560°C - PROBETA 520°C.....	41
Tabla 4-5. Prueba t para dos muestras suponiendo varianzas desiguales: PROBETA 600°C - PROBETA 520°C.....	41

Introducción

El Titanio es el cuarto metal estructural más abundante y sus propiedades lo han convertido en el material de elección en muchas industrias tales como la aeroespacial (alabes), biomédica (prótesis), automovilística (bielas, muelles) debido a su excelente resistencia mecánica y su resistencia a la corrosión en una amplia variedad de entornos. La formación de una fina película de óxido pasivo auto adherente sobre sus superficies se considera responsable de este atributo. Sin embargo, la velocidad de corrosión del titanio y sus aleaciones es significativa cuando se expone a medios agresivos (Hernandez Lopez, 2015; Guleryuz & Cimenoglu, 2004)

El rápido aumento del uso del titanio y sus aleaciones ha llevado a la investigación sobre su comportamiento a la corrosión, dado que la película pasiva es la responsable de la excelente resistencia, por lo tanto, cualquier tratamiento o modificación que facilite su formación y engrosamiento ofrecerá un mejor comportamiento a la corrosión (Guleryuz & Cimenoglu, 2004).

La modificación superficial es un método prometedor para aumentar la dureza superficial, la resistencia a la corrosión y la resistencia al desgaste del titanio y sus aleaciones (Concha-Guzman, Reynaud Morales, & Cuevas-Arteaga, 2010). Hoy en día existen muchos métodos entre los cuales se encuentran el proceso sol-gel, las técnicas hidrotérmicas y la anodización para mejorar el crecimiento de la capa de óxido del titanio y dependiendo de su tamaño y área superficial será su eficiencia, por ello la importancia del estudio del procedimiento experimental en el crecimiento auto-organizado de nano estructuras. De los procesos mencionados anteriormente la anodización electroquímica es el método más usado para obtener estructuras nanoporosas o nanotubulares (Concha-Guzman, Gonzalez, & Cuevas-Arteaga, 2012; Concha-Guzman, Reynaud Morales, & Cuevas-Arteaga, 2010)

Estudios recientes demuestran que la formación de nanotubos de TiO_2 mejora la eficiencia de las celdas solares permitiendo una mayor percolación electrónica, necesaria para la transferencia de cargas (Pereyra & Méndez, 2011). Por otro lado se ha demostrado la importancia de los nanotubos en el campo biomédico debido que la adhesión celular, la proliferación y la migración son significativamente afectados por el tamaño de los nanotubos (Macak, y otros, 2007).

El uso progresivo de las nanoestructuras de TiO_2 en los diferentes sectores productivos ha provocado el aumento de nuevos métodos y técnicas con el fin de mejorar las propiedades mecánicas tales como la dureza y en especial la resistencia a la corrosión.

Esta propiedad es vital en el uso y aplicación de las nanoestructuras de TiO₂ debido a que la mayor demanda de estas se da en implantes óseos y dentales, lo cual requiere una alta resistencia a la corrosión.

Asumiendo la importancia de las nanoestructuras TiO₂ centramos el enfoque en un proceso complementario conocido como oxidación térmica el cual se considera como un método rentable para generar deliberadamente una capa de óxido de barrera de espesor relativamente mayor sobre titanio en comparación con la capa de óxido formada naturalmente. La oxidación térmica del titanio tiene como objetivo producir recubrimientos cerámicos, principalmente a base de rutilo, en forma de una película de óxido cristalino, que se acompaña de la disolución del oxígeno debajo de ellos. La capa de óxido formada térmicamente permite un aumento de la dureza, resistencia al desgaste y resistencia a la corrosión (Roy, Berger, & Schmuki, 2011).

Las nanoestructuras de titanio oxidadas térmicamente muestran un mayor contenido de rutilo y una mayor resistencia a la corrosión debido al aumento de la superficie de la matriz de las nanoestructuras, se presenta además una mayor estabilidad de la estructura cristalina y se forma una capa pasiva de óxido debajo de la matriz de la nanoestructura (Roy, Berger, & Schmuki, 2011).

Por todo lo anterior este trabajo busca evaluar la resistencia a la corrosión del titanio tratadas térmicamente de la aleación Ti6Al4V.

1 Capítulo 1 – Planteamiento del problema, justificación y objetivos

1.1 Planteamiento del problema

El titanio y sus aleaciones tienen gran uso en la industria debido a su resistencia a la corrosión y a su baja densidad. Sin embargo, su resistencia a la corrosión puede verse afectada por diferentes agentes externos, provocando la liberación de iones al entorno causando inflamaciones, esto en el ámbito biomédico o disminuyendo la eficiencia de cualquier dispositivo electromecánico del cual haga parte el titanio (Cely, Castellar, Pereira, & Ángel, 2018; Gil & Planell, 1993).

En estos últimos años la fabricación de piezas mecánicas, electrónicas y biomédicas con aleaciones de titanio han venido en aumento y paralelamente el crecimiento de las investigaciones de cómo mejorar las propiedades de dicho metal. Las aplicaciones del titanio son muchas y por ese motivo se ha buscado la forma de aplicar tratamientos fisicoquímicos con el fin de optimizar su superficie y modificar su capa de óxido para un mejor comportamiento a la corrosión. La formación de nanoestructuras en la capa de óxido de titanio ha sido una alternativa notable en el comportamiento de diversos dispositivos tales como los implantes médicos, celdas solares, dispositivos electrocrómicos etc.

Para muchas de estas aplicaciones, es crucial maximizar el área superficial específica (que es, por ejemplo, obvia para cualquier reacción catalítica) para lograr una eficiencia global máxima. En la formación de nanotubos se genera una película de óxido que mejora la resistencia a la corrosión del titanio, pero si se quiere aumentar el espesor de dicha capa existe un tratamiento superficial complementario llamado oxidación térmica (Roy, Berger, & Schmuki, 2011; Gil & Planell, 1993).

Revisando la literatura se encuentran distintos valores de la resistencia a la corrosión en las aleaciones de titanio, pero normalmente emplean extensas horas de sostenimiento en el tratamiento y con diferentes temperaturas, debido a esto se requiere estudiar este tratamiento con variaciones en la temperatura y tiempo (Cely, Castellar, Pereira, & Ángel, 2018).

En el afán de mejorar la resistencia a la corrosión de las nanoestructuras de óxido de titanio genera como pregunta:

¿En qué condiciones en el proceso de oxidación térmica se puede mejorar la resistencia a la corrosión de las nanoestructuras de TiO₂?

1.2 Justificación

Las aleaciones de titanio – aluminio – vanadio Ti6Al4V respecto a los aceros inoxidable y las aleaciones de cobalto también utilizadas en aplicaciones biomédicas, poseen mayor resistencia a la corrosión ante sustancias propias del cuerpo humano. Mejor biocompatibilidad, lo cual reduce el periodo de recuperación al permitir un mayor crecimiento de células para recuperar órganos y unir el material artificial con el del cuerpo humano. Por ello, se elaboran articulaciones, partes de cadera, partes dentales y otras con este material. Incluso se utiliza profusamente en la industria de la aviación por su alta relación resistencia peso en componentes críticos de las aeronaves (Longhitano, y otros, 2018).

El ámbito de sistemas que aumenten la resistencia a la corrosión de los materiales utilizados en diferentes ámbitos industriales ha aumentado de manera vertiginosa. En este caso las aleaciones de Titanio tienen una aplicación biomédica importante la cual ha hecho imperante el uso de técnicas de protección de diferentes formas con el objeto de mejorar esa resistencia a la corrosión y beneficio biológico.

Así mismo, pretende reforzar los temas de resistencia a la corrosión, tratamientos térmicos y procesos electroquímicos de protección como el anodizado en el grupo de investigación FOURIER y la línea de investigación de Diseño de materiales.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo general

Determinar la resistencia a la corrosión de la aleación Ti₆Al₄V anodizada y oxidada térmicamente para aplicaciones biomédicas

1.3.2 Objetivos específicos

- Caracterizar el Ti₆Al₄V para obtener su comportamiento inicial
- Caracterizar las nanoestructuras de óxido de titanio mediante técnicas electroquímicas de potencial de corrosión y curvas potenciodinámicas
- Establecer la relación de la respuesta a la corrosión de las nanoestructuras de TiO₂ tratadas y no tratadas térmicamente

2 Capítulo 2 – Marco referencial

2.1 Marco teórico

2.1.1.1 Aleación Ti6Al4V

La aleación de Ti6Al4V que más se usa comercialmente. El porcentaje se divide de esta forma; 6% de porcentaje en peso del Al, el otro 4% se asocia al contenido de V y el resto se distribuye en otros elementos y el balance lo da el Ti tal como se muestra en la Tabla 2-1.

Tabla 2-1. Composición química del Ti6Al4V

	Composición química [wt%]							
	Al	V	Fe	C	O	N	H	Ti
UNE-7301	5,5 – 6,50	3,5 – 4,50	0,25	0,08	0,13	0,05	0,01	Bal
ISO 5832-3	5,5 – 6,75	3,5 – 4,50	0,30	0,08	0,20	0,05	0,01	Bal
ASTM F136	5,5 – 6,50	3,5 – 4,50	0,25	0,08	0,13	0,05	0,01	Bal

Fuente: (Romero & Rodríguez, 2012)

El Ti6Al4V es usado con una microestructura mill annealed, la cual genera altas propiedades mecánicas como disminución en la tenacidad, alta conformabilidad y buena resistencia a la fatiga. El módulo de Young presentado por esta aleación oscila en 760 a 895 MPa. Cuando el material es enfriado de manera lenta y se encuentra con mayor presencia de la fase B es posible generar estructuras Widmanstatten, lo cual me aumenta la tenacidad en fractura y genera un comportamiento noble respecto a la corrosión, lo cual disminuye la propagación de grietas a altas velocidades (García-Minguillán, 2009). Las propiedades de la aleación de titanio se evidencian en la Tabla 2-2.

Tabla 2-2. Propiedades mecánicas mínimas del Ti6Al4V forjado para aplicaciones biomédicas

	Resistencia a la tracción (MPa)	Limite elástico (MPa)	Elongación (%)	Estricción (%)
ASTM F136	860	795	10	25
ASTM F1472	930	860	10	20-25
BS7252	860	780	10	25
ISO 5832-3	860	780	10	-

ASTM F1108	860	758	8	14
-------------------	-----	-----	---	----

Fuente: (Romero & Rodríguez, 2012)

Ti₆Al₄V es una de las aleaciones de titanio más importantes, representa aproximadamente el 45% del peso total de todas las aleaciones de titanio producida y más del 80% de las aleaciones de titanio utilizadas en la industria aeroespacial. Ti₆Al₄V es también utilizada en implantes médicos, en la industria automotriz, marina y química. Ti₆Al₄V es una aleación $\alpha + \beta$ que combina propiedades mecánicas atractivas con buena resistencia a la corrosión (Tolvanen, 2016).

2.1.2 Modificación superficial en la aleación Ti₆Al₄V

En términos de modificar se manera superficialmente a un material y especial los realizados en el titanio y las variantes, han conseguido mejorar sus propiedades mecánicas y fisicoquímicas desde la tenacidad cuando es sometido a desgaste, dureza y aumento en la nobleza en términos de corrosión. En la actualidad existen numerosos métodos de modificación superficial, entre los cuales se encuentra el electropulido el cual es la combinación de ácidos y alcoholes con el fin de obtener un mejor acabado de la superficie sin alterar las propiedades mecánicas.

Métodos como la nitración, implantación iónica, tratamientos térmicos, PVD crean una película oxido sobre la superficie mejorando la resistencia a la corrosión de la aleación (Cely M. , 2013).

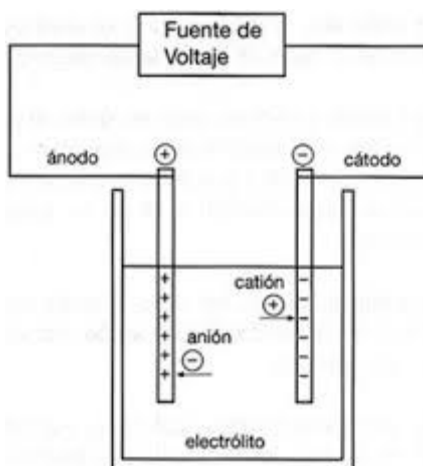
- **Anodizado**

La oxidación anódica o anodizado es un método electroquímico para la producción de una película de óxido sobre un sustrato metálico. Elimina electrones de una sustancia y oxida el ánodo. La oxidación anódica aumenta la resistencia a la corrosión y al desgaste, y proporciona una mejor adherencia para imprimaciones de pintura y pegamentos que el metal desnudo. Las películas anódicas también pueden utilizarse para una serie de efectos cosméticos, ya sea con revestimientos gruesos y porosos que pueden absorber colorantes o con capas finas y transparentes que añaden efectos de interferencia a la luz reflejada [20].

El oxígeno y de titanio tienden a formar iones en las reacciones cuando son canalizados mediante el electrolito, resultando en la formación de una película de óxido. Si se tiene un campo eléctrico alto los que se conducen los iones a través de una capa oxidada debido al diferencial de corriente, generando un aumento en el espesor de la película formada. El voltaje es la principal variable del crecimiento de dichas películas, pero si el proceso se realiza con voltajes superiores al rompimiento de la película, no genera la resistencia a la

corriente, generando gases y pequeñas descargas, que da como resultado espesores con poca uniformidad y con mayor porosidad en los espesores de película (Cely M. , 2013).

Figura 2-1. Esquema de proceso de anodizado.



Fuente: (Hernandez, 2017)

- **Oxidación térmica**

La oxidación térmica hace referencia a un tratamiento termoquímico donde se busca generar una capa de óxido de manera superficial. Tiene como intención inducir un capa o recubrimiento de tipo cerámico, con base en rutilo en mayor instancia, lo que da como resultado una capa de óxido ordenada cristalinamente, gran espesor, con una pequeña cantidad diluida de oxígeno. Se hacen investigaciones y aplicaciones en aplicaciones biomédicas debido a su aumento en la resistencia a la penetración (dureza) y mejor resistencia al desgaste (Cely M. , 2013; Kumar, Narayanan Tsn, Sundara Raman, & Seshadri, 2010).

Esta tiene una tendencia a aumentar las propiedades subsuperficiales de la aleación Ti6Al4V. La oxidación, particularmente a una temperatura superior a 200°C, favorece la propagación de una película de cerámica oxidada cristalina. El aumento de la temperatura promueve la generación de capas de óxido mayormente gruesas, que se acompaña de la disolución del oxígeno por debajo de ella. La formación de capas de óxido mecánicamente estables y químicamente resistentes es un buen augurio para la corrosión y el comportamiento de desgaste del titanio y sus aleaciones (M, Sankara-Narayanan, & Chu, 2013).

2.1.3 Nanoestructuras de TiO₂

El TiO₂ es uno de los compuestos más estudiados en la ciencia de los materiales. Debido a algunas propiedades sobresalientes, se utiliza, por ejemplo, en fotocatalisis, células

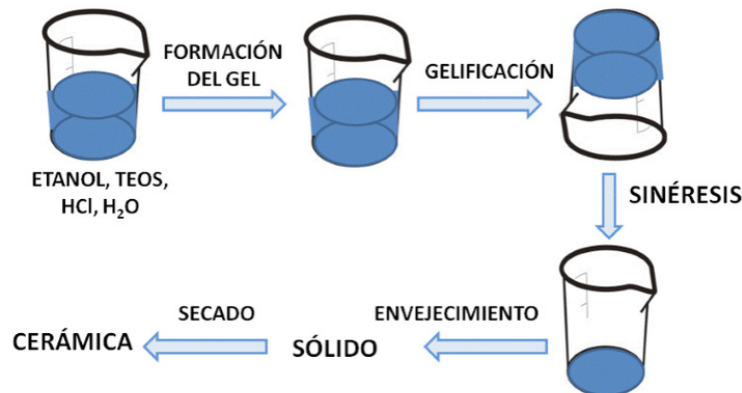
solares sensibilizadas por colorantes y dispositivos biomédicos. En 1999, los primeros informes mostraron la viabilidad de hacer crecer ordenamientos altamente ordenados de nanotubos de TiO₂ mediante una simple pero optimizada anodización electroquímica de una chapa de titanio. Este hallazgo estimuló intensas actividades de investigación centradas en el crecimiento, la modificación, las propiedades y las aplicaciones de estas nanoestructuras unidimensionales (Roy, Berger, & Schmuki, 2011).

2.1.4 Método para la obtención de nanoestructuras de TiO₂

- **Sol-Gel**

El método sol-gel es un método atractivo para la síntesis de titanio. Dado que este método se lleva a cabo en solución, es posible adaptar determinadas características estructurales tales como homogeneidad de composición, tamaño de grano, morfología de partícula y porosidad. Una distribución uniforme de las partículas es importante para el control óptimo del tamaño del grano y la microestructura para mantener una alta fiabilidad (Sharmila Devi, Rajendran, & Sivaraj, 2014).

Figura 2-2. Esquema del proceso Sol-Gel



Fuente: (Del Hierro & Pérez, 2015)

- **Método hidrotérmico**

El método hidrotérmico es el más implementado cuando se trata de la preparación de sólidos con poros microscópicos. Normalmente, son realizados en condiciones solvotérmicas (80 y 200 °C y una presión autógena entre 30 y 910 bar) en autoclaves que son realizados con AISI 430, 316L o 304 que por dentro poseen teflón y con tiempos aproximados a los 28-31 días. Cuando las temperaturas son menores a las determinadas en el proceso de oxidación cerámica y en el proceso sol-gel (Palacio, 2004).

- **Oxidación directa**

Los nanomateriales de TiO₂ se pueden obtener por oxidación de titanio metálico usando oxidantes o bajo anodización. Se han obtenido nanorodios de TiO₂ cristalino por oxidación directa de una placa metálica de titanio con peróxido de hidrógeno. Se encontró que la fuente de oxígeno desempeñaba un papel importante. Se formaron matrices de nano partículas de TiO₂ altamente densas y bien alineadas cuando se utilizó acetona como fuente de oxígeno y solo se obtuvieron películas de grano cristalino o granos con nano fibras al azar que crecen desde los bordes con oxígeno puro o argón mezclado con oxígeno (Chen & Mao, 2007).

- **Electrodeposición**

La electrodeposición se emplea comúnmente para producir un recubrimiento, usualmente metálico, sobre una superficie por la acción de Reducción en el cátodo. El sustrato a recubrir se utiliza como cátodo y se sumerge en una solución que contiene una sal del metal a depositar. Los iones metálicos son atraídos al cátodo y reducidos a la forma metálica. Con el uso de la plantilla de un AAM, los nanocables de TiO₂ se pueden obtener por electrodeposición. En un procedimiento típico, la electrodeposición se lleva a cabo en solución de TiCl₃ 0,2 M con pH 2 con un método de electrodeposición pulsada, y el titanio y / o su compuesto se depositan en los poros de la AAM. Al calentar la plantilla depositada anteriormente a 500°C durante 4 h y retirar la plantilla, pueden obtenerse nanocables de anatasa pura de TiO₂ (Chen & Mao, 2007).

- **TiO₂ Aerogels**

Los aerogeles son materiales nanoestructurados complejos con estructura extremadamente porosa, baja densidad, superficie muy grande y grandes poros. Los materiales altamente porosos tienen una morfología y estructura interna generalmente complejas y su red porosa, consiste en poros abiertos y cerrados con una distribución de tamaños más o menos nítida. Además, una variedad de formas y conectividad de los poros, así como una gran diversidad de grados de ordenación. Estas características son de suma importancia para el desarrollo de materiales con propiedades específicas, la comprensión de las peculiaridades morfológicas que tienen como consecuencia primaria su uso eficiente para aplicaciones de destino (Shajesh, 2009).

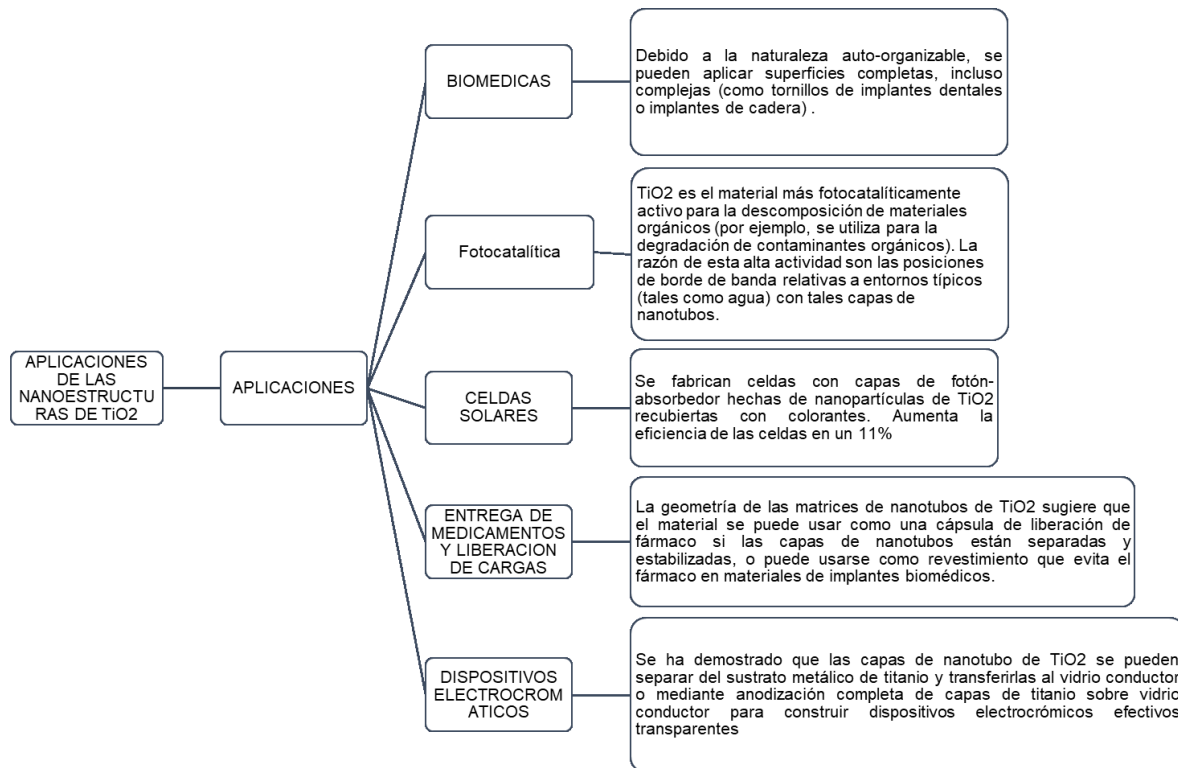
2.1.5 Aplicación de nanoestructuras de TiO₂

Las aplicaciones de nanoestructuras de TiO₂ usualmente implican la explotación de alguna característica única de TiO₂ (propiedades electrónicas, iónicas o de biocompatibilidad) y una mejora significativa de algunas velocidades de reacción o transporte que se obtiene

usando dimensiones de pequeña escala (gran área superficial, O el tamaño de los efectos de confinamiento). El uso de conjuntos nanotubulares también proporciona una dimensionalidad preferida al sistema. Los tubos crecidos sobre un sustrato metálico están alineados verticalmente con un contacto posterior; Es decir, se establece una dirección para la transferencia de carga hacia el electrodo.

Las capas de nanotubo proporcionan aberturas superiores bien definidas y, por lo tanto, son adecuadas para aplicaciones selectivas de tamaño (filtros) o para plantilla de material secundario. El volumen interior está bien definido y regular, por lo que las aplicaciones, como los tubos de ensayo nano, son prometedoras.

Figura 2-3. Mapa conceptual de las aplicaciones de las nanoestructuras de TiO₂



Fuente: Autores

2.1.6 Corrosión

El proceso de corrosión puede definirse como la destrucción del material debido al ataque químico entorno circundante. Debido que se da por medio de reacciones químicas, la rata o la pedida de masa en función de tiempo ($V_{Cor} = \text{mm/y}$) que cual ocurre, es netamente dependiente de la concentración de los químicos o productos que reaccionen y en menor

medida de la temperatura a la cual ocurra. La resistencia dada por los materiales y la erosión presentada contribuye al aumento a las fracturas por corrosión (Davis, 1999).

2.1.6.1 Corrosión electroquímica

El fenómeno corrosivo de mayor frecuencia es el electroquímico y se da debido a la conformación presente de las zonas con comportamiento anódico y zonas con comportamientos catódicos; los sistemas electrolíticos determinan ese comportamiento ya que, puede no estar en contacto con el metal o insertado dentro de él, la condensación del agua, dado lo anterior la humedad de relativa del electrolito o el agua circundante debe ser del 68-72% o mayor. La estructura y la composición química de los metales importantes para determinar qué tipos de corrosión se darán y así mismo como se llevará a cabo en cualquier proceso. Debido a lo anterior, su conformación atómica en redes cristalinas, la aleación escogida y los tratamientos térmicos realizados cumplen un rol especial en el comportamiento frente a la corrosión (Smith F & Hashemi, 2010; Davis, 1999; Caballis-Caballero & Rodriguez-Cespedes, 2015).

Estructura cristalina: Es el ordenamiento y empaquetamiento atómico de los materiales. En los metales tenemos diferentes agrupamientos cristalinos tales como (Cubica centrada en el Cuerpo, Cubica centrada en las caras, Hexagonal Compacta), donde se presentan fallas en las secuencias de apilamientos, es decir, una interrupción en la secuencia de las distintas capas atómicas (Caballis-Caballero & Rodriguez-Cespedes, 2015).

Aleación: Las aleaciones son mezclas estequiométricas de materiales ya sean metales con metales o metales con cerámicos teniendo como objetivos aumentar propiedades mecánicas, químicas y en especial la resistencia a la corrosión debido a que con la adición algunos elementos de aleación que mejoren estas propiedades (Caballis-Caballero & Rodriguez-Cespedes, 2015).

Tratamientos térmicos: Las propiedades de los materiales en ciertas ocasiones son modificadas mediante algunos tratamientos térmicos para cumplir un fin especial. Pero, en el tema de la resistencia se consiguen mejorar o empeorar la resistencia a la corrosión (Caballis-Caballero & Rodriguez-Cespedes, 2015).

Además, tienen como referencias los siguientes ítems reglamentarios:

- a) Las reacciones de tipo anódica oxidan el metal y las reacciones de tipo catódica generan una reducción en el metal.

- 1 Evaluación de la resistencia a la corrosión de la aleación Ti6Al4V modificadas
- 2 mediante oxidación térmica

b) Los aniones tienden a viajar a favor del anodo y los cationes viajan a favor del cátodo.

Algunos puntos importantes acerca de las reacciones de media celda de la oxidación-reducción son:

Reacciones electroquímicas: Tienen como factor de importancia implicar la oxidación generando la producción de electrones y reacciones de reducción que los destruyen. Para las reacciones de oxidación y las de reducción se debe tener en cuenta que ocurran a una velocidad y tiempos similares que evite (Smith F & Hashemi, 2010).

Reacción de reducción: La de reducción se da cuando se disminuye la carga de valencia dando como resultado la reacción catódica. Las regiones locales de la superficie metálica donde se produce el efecto antes mencionado se llaman cátodos locales. En esta reacción se da un consumo de electrones (Smith F & Hashemi, 2010).


Reacción de oxidación: La de oxidación es cuando los metales conforman iones que se transforman en solución acuosa es denominado reacción anódica y al igual que en las reacciones de reducción las regiones donde ocurren se denominan ánodos locales (Smith F & Hashemi, 2010).

Cuando se habla de dos electrodos en una celda galvánica o electroquímica se puede hablar de las siguientes definiciones:

- El ánodo es el electrodo por donde la corriente positiva se transfiere hacia el electrolito (Caballis-Caballero & Rodriguez-Cespedes, 2015).
- El cátodo es el electrodo por donde la corriente positiva es transferida desde el electrolito (Caballis-Caballero & Rodriguez-Cespedes, 2015).

Además de la corrosión electroquímica es posible identificar muchas formas de corrosión en los aluminios, aunque todas ellas se interrelacionan en diversos grados como lo muestra la Tabla 2-3:

Tabla 2-3. Tipos de corrosión

Tipo de corrosión	Descripción
Corrosión uniforme 	El ataque corrosivo uniforme es característico debido a la reacción electroquímica que avanza de manera uniforme en la superficie total del metal en exposición. Con base en el peso, este tipo de corrosión muestra mayor deterioro en los metales, particularmente en el acero.

	<p>Sin embargo, es fácilmente controlarlo con la ayuda de recubrimientos que lo protejan, inhibidores y métodos de protección catódica (Caballis-Caballero & Rodriguez-Cespedes, 2015).</p>
<p>Corrosión galvánica</p> 	<p>El ataque corrosivo galvánico se da cuando dos materiales metálicos con diferentes potenciales electroquímicos entran en contacto por un electrolito líquido o gaseoso, por ejemplo, la atmosfera (Smith F & Hashemi, 2010).</p>
<p>Corrosión por picaduras</p> 	<p>Es un tipo de corrosión localizada; produce pequeños hoyos en la superficie del metal y puede llegar a ser muy destructiva para estructuras de ingeniería si se produce una perforación profunda o grande en el material. Suelen propagarse en grietas y en zonas con imperfecciones en los materiales (Smith F & Hashemi, 2010).</p>
<p>Corrosión por grietas</p> 	<p>El tipo de corrosión por grietas o por hendiduras es un tipo de corrosión localizada que puede presentarse en zonas donde se estancan soluciones. Se puede definir como el ataque que ocurre cuando una parte de la superficie del metal está expuesto a un ambiente restringido o protegido y el resto del metal a un gran volumen de electrolito o solución (Caballis-Caballero & Rodriguez-Cespedes, 2015).</p>
<p>Corrosión intergranular</p> 	<p>El tipo de corrosión localizada o adyacente a los límites de grano que experimenta un deterioro. Los límites de grano de un material son por lo general un poco más reactivos que su matriz y en determinadas circunstancias la reactividad aumenta provocando la corrosión intergranular (Caballis-Caballero & Rodriguez-Cespedes, 2015).</p>
<p>Corrosión selectiva</p> 	<p>La corrosión selectiva se da por la eliminación puntual de un elemento aleante por medio de un proceso corrosivo. Se da en mayor instancia cuando el zinc se fuga selectivamente en el cobre provocando una cavitación por falta de zinc el cual es cátodo de protección (Caballis-Caballero & Rodriguez-Cespedes, 2015).</p>
<p>Corrosión bajo tensión</p> 	<p>La corrosión bajo tensión se da efecto de las grietas provocadas por el esfuerzo en los metales y el medio actuando sobre él metal. Durante las GCE la superficie del metal suele ser atacada muy poco mientras las grietas localizadas se propagan a través de la sección metálica (Smith F & Hashemi, 2010).</p>
<p>Corrosión por erosión</p> 	<p>La corrosión por erosión se da efecto de la aceleración de la velocidad de corrosión el cual se debe a la interacción del fluido con el metal en la parte superficial. Este movimiento es rápido donde la abrasión y desgaste son agresivos (Smith F & Hashemi, 2010).</p>

2.1.6.2 Corrosión a altas temperaturas

Cuando ciertos materiales metálicos son expuestos a gases que oxiden y con altas temperaturas reaccionan de manera directa sin la presencia de electrolitos en un medio circundante. A lo anterior se le conoce como corrosión por altas temperaturas o empañamiento (Osorio, 2017).

Este tipo de corrosión es directamente dependiente de la temperatura. Su método de propagación es la siguiente: La exposición del material a los gases que oxiden, da la formación de una capa sobre el metal, que se genera por el producto de la combinación entre un gas y un metal en altas temperatura. Dicha capa tiene la forma de un electrolito sólido, permitiendo así que se genere la corrosión en un metal por el movimiento iónico sobre la superficie (Osorio, 2017). Los mecanismos para mitigar este tipo de corrosión son los siguientes:

- Estabilidad termodinámica elevada, lo cual genere diversos productos diferentes y así reacciones diferentes.
- Presión de vapor con bajos índices, para garantizar que los productos que se generen sean sólidos y no gases reactivos que se mezclen con el ambiente circundante.

Debido a lo anterior la corrosión por altas temperaturas incluye otros tipos de corrosión, tales como la carburización, sulfatación y provocadas por efecto del hidrogeno (Osorio, 2017).

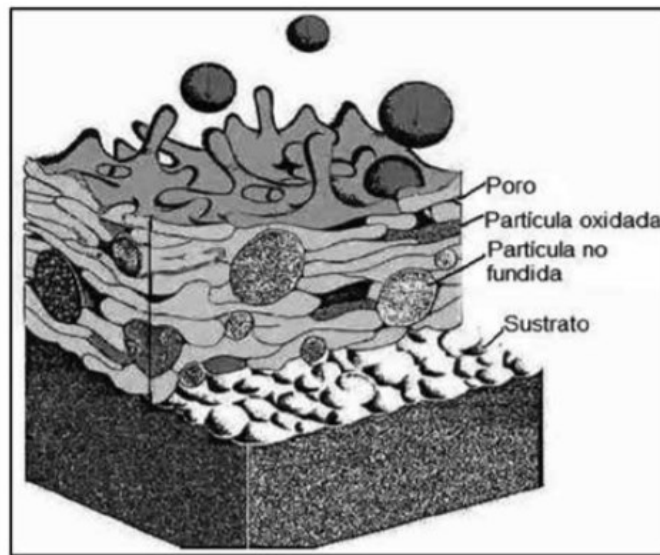
Oxidación a altas temperaturas: Esta se da efecto de la interacción de los metales y el oxígeno circundante en el medio. Cuando los metales reaccionan a altas temperaturas se da por la interacción con la atmosfera gaseosa. Las capas generadas por procesos de oxidación y que funcionan como protectoras que se generan por elevadas temperaturas en los metales tienden a tener propiedades como, estabilidad termodinámica, estructura de defecto iónico y una morfología puntual. Lo anterior mencionado, tiene un rol de gran importancia que ayuda a determinar cuánto resiste un material metálico a la oxidación (Tristancho, Holguín, & Ramirez, 2015).

En un material determinado, la temperatura en la cual se opere tiene un rol importante en la obtención del índice de oxidación. A medida que la temperatura aumenta, el índice de oxidación aumenta. Las variaciones de temperatura generan fallas en formas de grieta y daños asociados a la escala de la capa oxidada que lo protege, teniendo como finalidad temperaturas para operar más bajas. Algunas aleaciones tienen un comportamiento diferente al mencionado anteriormente. Un ejemplo claro son los Aceros Inox. Austeníticos donde la adición de cromo aumenta la resistencia a la corrosión y la adición de aluminio, silicio y otros elementos aleantes aumentan la resistencia a la oxidación (Tristancho, Holguín, & Ramirez, 2015).

2.1.6.3 Estructura de los recubrimientos por proyección térmica (RPT)

Los ítems más distintivos del RPT donde la combinación es el factor determinante de las propiedades de tal recubrimiento, incluyen dentro de sí las estructuras laminares y resolidificadas, porosidad, inclusiones no metálicas, límites de granos y granos, fases presentes en el material, grietas e intercaras de la adhesión. Se observa en la Figura 2-4 las características de un RPT y así mismo la representación de la microestructura de esta.

Figura 2-4. Estructura del recubrimiento por proyección térmica



Fuente: (Tristancho, Holguín, & Ramirez, 2015)

Propiedades del RPT:

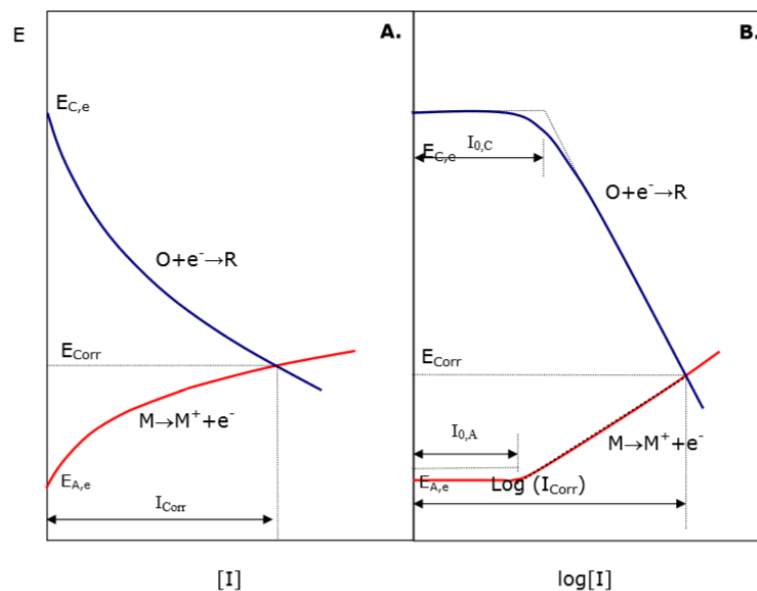
- Adherencia con el sustrato.
- Dureza.
- Resistencia a la corrosión-oxidación.
- Propiedades térmicas.
- Propiedades eléctricas: conductividad, resistividad y resistencia dieléctrica.
- Maquinabilidad.

Es importante saber que la base de estas propiedades se da en función del objeto de diseño de este. Se caracteriza o por tener porosidad, cohesión de los óxidos, y esto tiene una gran importancia en las propiedades antes mencionadas (Tristancho, Holguín, & Ramirez, 2015).

2.1.6.4 Técnicas electroquímicas de estudio de la corrosión: Curvas de polarización

La velocidad de corrosión puede evaluarse de muchas formas y una de ellas es la electroquímica que representa la mayor incidencia en los últimos años. Podemos encontrar las curvas de potencial abierto, curvas potenciodinámicas donde se observan diferentes datos importantes de la velocidad. Teniendo en cuenta lo cinético, un sistema donde se esté dando el fenómeno de corrosión hay un balance de manera perfecta entre las reacciones de tipo anódico y de tipo catódico, dando así un equilibrio electroquímico. Inicialmente tenemos el fenómeno de polarizar la corriente donde ocurre un movimiento del potencial de equilibrio. Una forma de representarla es mediante los diagramas de Evans como muestra la Figura 2-5 en la que la línea de intersección hace referencia al potencial y corriente de corrosión, en los que se produce una relación entre la densidad del flujo de corriente con el potencial introducido y viceversa. De igual forma es capaz de obtenerse una curva determinada para cada proceso pudiendo ser con tendencia más catódica o anódica (Torregrosa & Villareal, 2008).

Figura 2-5. Esquema de los Diagrama de Evans: (A) Potencial vs Intensidad de corriente. (B) Potencial vs Logaritmo de la intensidad de corriente.



Fuente: (Torregrosa & Villareal, 2008)

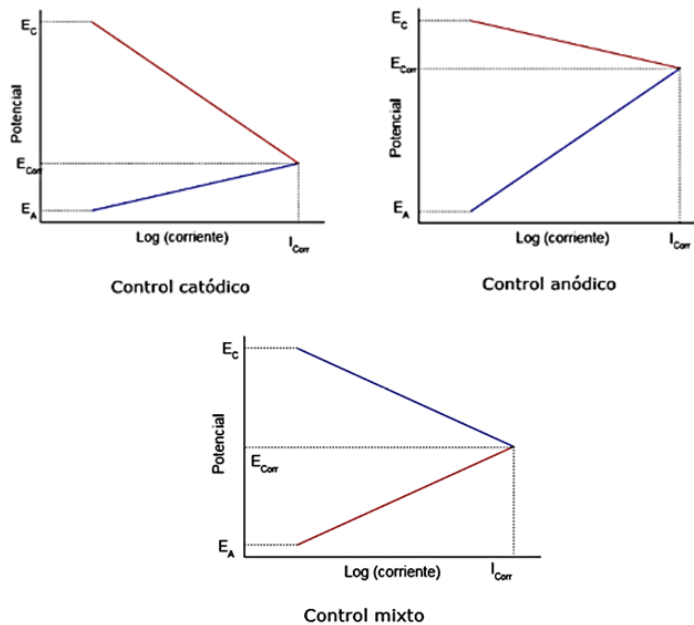
Factores que intervienen en el comportamiento de un material entorno a la corrosión (Torregrosa & Villareal, 2008):

- a) Influencia de la corriente de intercambio catódico o anódico: Se desplaza el potencial de corrosión y paralelamente se genera un aumento en la corriente corrosiva.
- b) Influencia de la pendiente de Tafel: El movimiento de crecimiento de la pendiente tafel genera un potencial de corrosión de manera negativa dando como resultado una disminución en la velocidad de corrosión.
- c) Influencia del potencial de equilibrio: Además de los factores señalados con anterioridad hay que tener en cuenta la resistencia del electrolito o solución.

Existen formas de categorizar los comportamientos que presenta la corrosión, ya sea anódico, catódico o mixto mostrados en la Figura 2-6.

- a) Comportamiento anódico: Para el comportamiento la velocidad de corrosión es dependiente la rama anódica.
- b) Comportamiento catódico: Para el comportamiento la velocidad de corrosión es dependiente la rama catódica.
- c) Comportamiento mixto: Se da una mezcla de los comportamientos catódicos y anódicas donde se genera igualdad en la corriente de corrosión.

Figura 2-6. Tipos de comportamientos de la velocidad de corrosión.



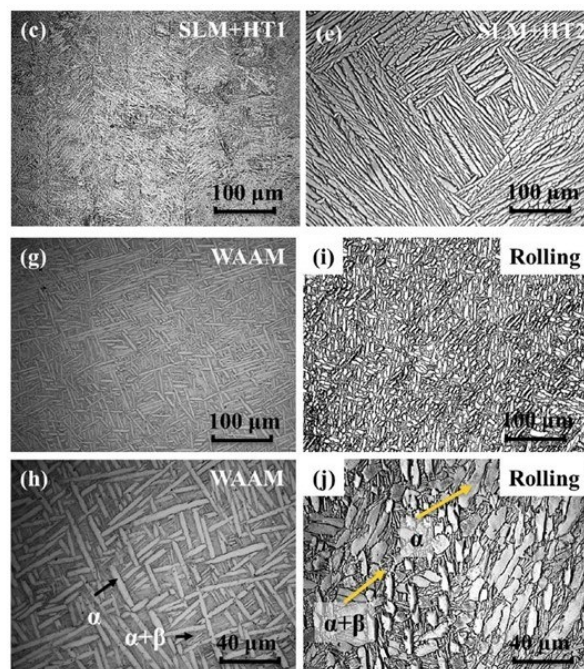
Fuente: (Torregrosa & Villareal, 2008)

2.2 Estado del arte

Las investigaciones de las aleaciones de Ti6Al4V es muy alta, sin embargo, las combinaciones de procesos son diferentes en todos teniendo en cuenta muchos o pocos factores o subprocesos que generen un aumento en la resistencia a la corrosión. Teniendo en cuenta lo anterior se han tomado en cuenta trabajos de investigación realizados anteriormente para abrir ventanas de procesos de trabajo y enriquecer la información que se tiene del comportamiento de la resistencia a la corrosión de las aleaciones de Ti6Al4V modificadas superficialmente.

En el trabajo “Corrosion Behavior of Additive Manufactured Ti-6Al-4V Alloy in NaCl Solution” realizado por Yang Jingjing et al (Yang, Yang, Yu, Zeming, & Zeng, 2017) investigaron acerca de la microestructura, las curvas potenciodinámicas y la espectroscopía de impedancia electroquímica de las muestras Ti6Al4V producidas por fusión láser selectiva (SLM), seguido de tratamiento térmico (HT), fabricación de aditivos de alambre y arco (WAAM). Inicialmente observaron el comportamiento microestructural antes y después de las modificaciones superficiales hechas. En ese análisis los investigadores encontraron que a diferentes temperaturas había formaciones distintas de martensita con los diferentes procesos presentados en el proyecto como se muestra en Figura 2-7. Esto se vio reflejado en la morfología del grano la cual es incidente en el comportamiento a la corrosión.

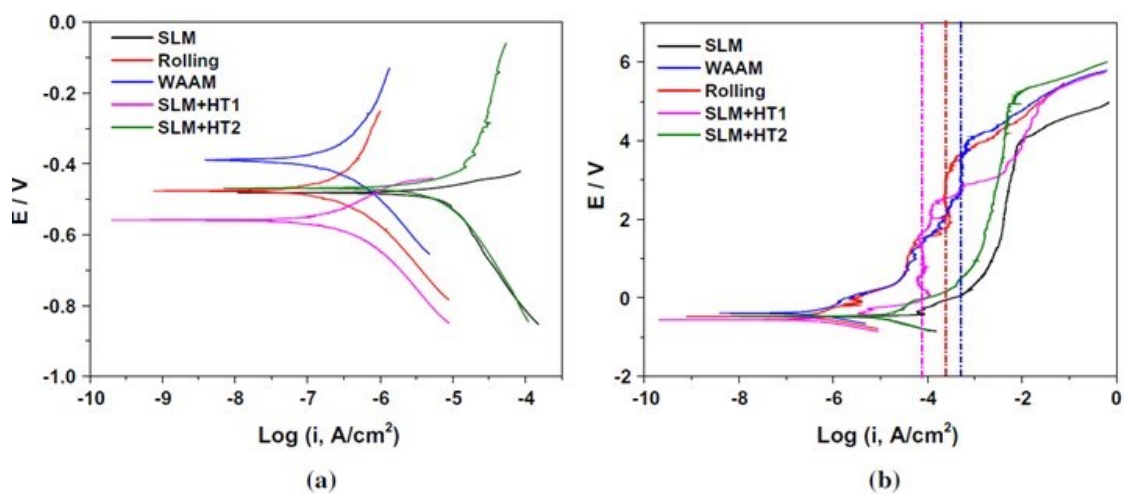
Figura 2-7. Formación martensítica de los diferentes tratamientos superficiales.



Fuente: (Yang, Yang, Yu, Zeming, & Zeng, 2017)

Por otra parte, el comportamiento a la corrosión el cual fue evaluado mediante técnicas de polarización se muestra en la Figura 2-8. Se observa que el comportamiento de la resistencia a la corrosión es mayor en la muestra modificada por SLM ya que su comportamiento anódico y catódico es superior y casi cercano a cero lo cual indica que se comporta mejor.

Figura 2-8. Curvas tafel (a) y curvas potenciodinámicas (b) de la aleación Ti6Al4V modificada superficialmente y evaluada en NaCl al 3,5%



Fuente: (Yang, Yang, Yu, Zeming, & Zeng, 2017)

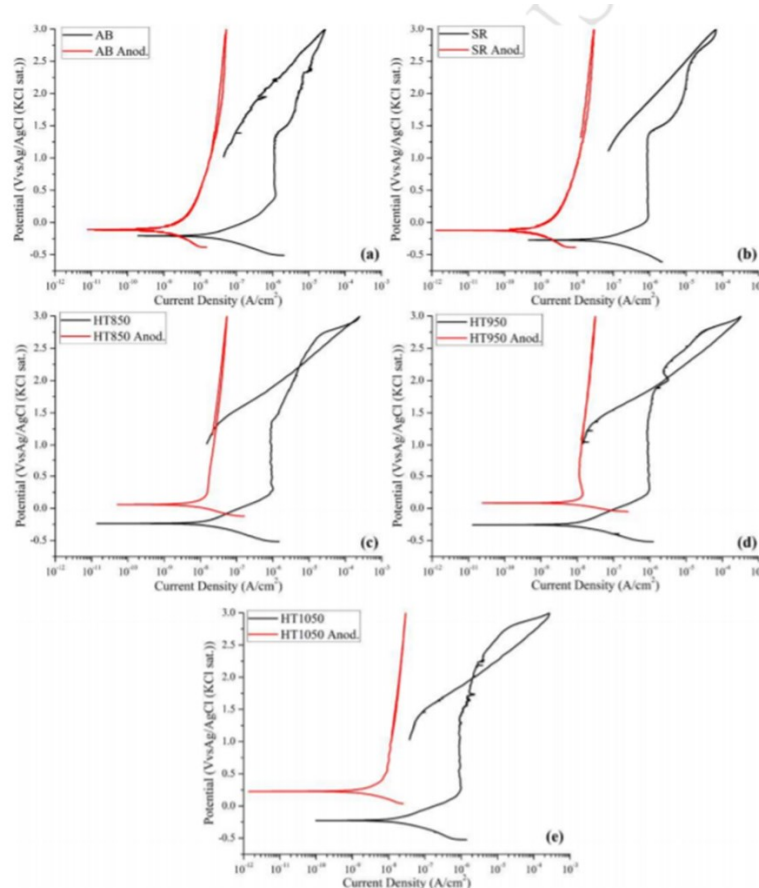
Finalmente, los autores concluyeron que la resistencia a la corrosión fue en decrecimiento desde la SLM < SLM + HT2 < WAAM Laminado < SLM + HT1 teniendo como la SLM es la que presenta el mejor comportamiento y la baja resistencia a la corrosión la SLM+HT1. También, relacionaron los comportamientos de corrosión de las muestras de Ti-6Al-4V a los efectos combinados de las microestructuras, incluido el tipo, el tamaño y la morfología de las fases constituyentes.

En el trabajo *“Heat treatments effects on functionalization and corrosion behavior of Ti-6Al-4V ELI alloy made by additive manufacturing”* realizado por (Longhitano, y otros, 2018) se llevó a cabo un estudio del cambio de la microestructura en muestras de Ti6Al4V mediante la sinterización directa por láser en metales. Estas muestras modificadas fueron tratadas térmicas posteriormente a temperaturas que iban de 650 a 1050°C.

Inicialmente realizaron un estudio microestructural mediante diferentes técnicas avanzadas, sin embargo, mediante la microscopía óptica se observaron que las aleaciones

tenían un comportamiento inicial de las capas de óxido anódico reducen la densidad de corriente pasiva en dos órdenes de magnitud para todas las condiciones de tratamiento térmico y mejoran la resistencia a la corrosión por picaduras.

Figura 2-9. Curvas de polarización potenciodinámica para todas las muestras antes y después del proceso de anodización.



Fuente: (Longhitano, y otros, 2018)

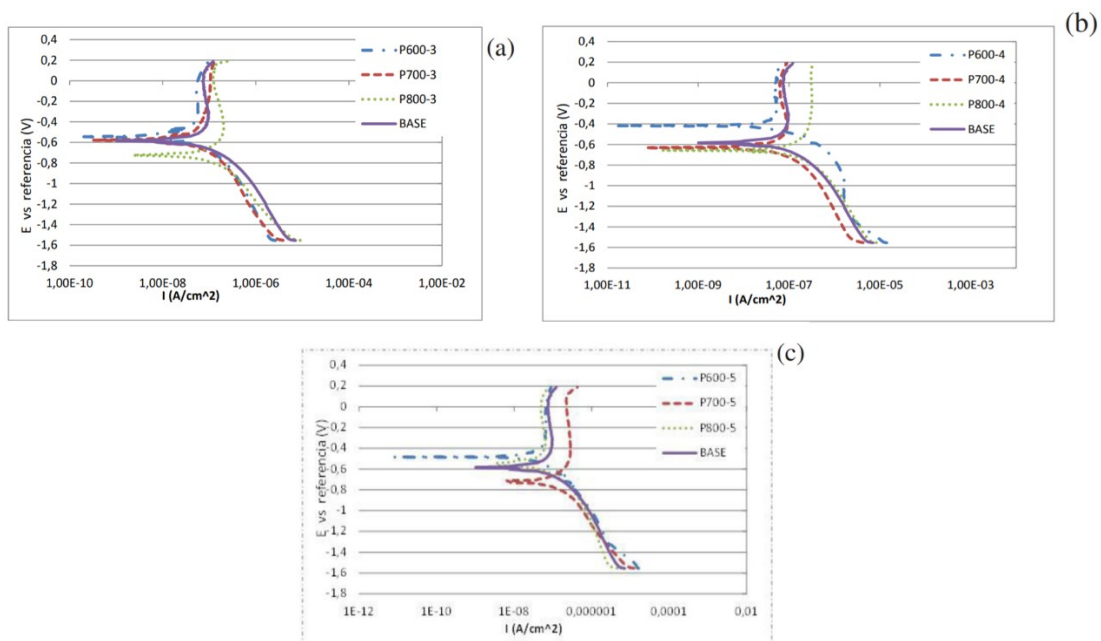
Finalmente, en términos de corrosión tal como se presenta en la Figura 2-9 se muestra la disminución en dos órdenes de magnitud de la cinética de corrosión la cual reduce el riesgo asociado a la liberación de iones, que es un factor clave en las aplicaciones biomédicas. Además, la incorporación de fluoruros en la capa de óxido anódico proporciona propiedades antibacterianas y osteogénicas complementarias de interés en aplicaciones de biomateriales.

En el trabajo realizado por J. Pereira et al. (Cely, Castellar, Pereira, & Ángel, 2018) analiza en el trabajo la “Efecto de la velocidad de calentamiento sobre las propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión de aleaciones de titanio modificadas” las aleaciones de titanio

fueron sometidas a oxidación térmica a 600, 700 y 800°C con velocidad de calentamiento de 3, 4 y 5 °Cmin-1 y enfriamiento isotérmico en horno. En este trabajo se hicieron evaluaciones de microestructura, microdureza y ensayos de corrosión, puntualmente en curvas potenciodinámica para determinar la resistencia a la corrosión de las muestras.

El comportamiento de la resistencia a la corrosión de las muestras modificadas mejoró en la resistencia respecto al metal no modificado. La Figura 2-10 muestra que las ramas anódicas y catódicas de los valores de a 800°C presentan una mayor resistencia a la corrosión.

Figura 2-10. Curvas potenciodinámicas de las muestras modificadas superficialmente



Fuente: (Cely, Castellar, Pereira, & Ángel, 2018)

Los valores de potencial de corrosión (E_{corr}) y la intensidad de corriente de corrosión (I_{corr}), están influenciados por la temperatura utilizada en el proceso de oxidación térmica. La respuesta a la corrosión en las muestras con tratamiento isotérmico mejora a la condición de 600°C con velocidades de calentamiento de 3, 4 y 5°C/min. La temperatura, la velocidad de calentamiento y enfriamiento son incidentes en la respuesta a la corrosión de las muestras oxidadas térmicamente.

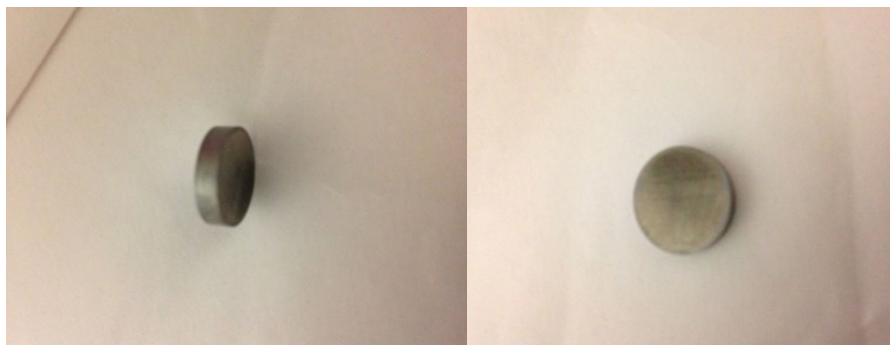
Finalmente, Los valores de potencial de corrosión (E_{corr}) que presentaron mejores condiciones se encontraron a temperaturas de 600°C para las 3 velocidades de calentamiento, sin embargo, no hay diferencias significativas respecto a estos tratamientos.

3 Capítulo 3 - Metodología

3.1 Selección del metal base

Se eligió material base la aleación Ti6Al4V debido a sus propiedades mecánicas y a sus diferentes aplicaciones en el campo ingenieril y biomédico. Adicionalmente, esta aleación puede ser modificada superficialmente mediante distintos tratamientos térmicos. Se trabajaron 8 unidades de material con dimensiones de 3mm x 13 mm de diámetro como se muestra en la figura 3.

Figura 3-1. Muestra con dimensiones predeterminadas



Fuente: Autores

3.2 Caracterización microestructural y preparación de probetas

A las muestras suministradas se les realizó el proceso de desbaste y pulido de acuerdo con la norma ASTM E3-01 para los ensayos metalográficos y de corrosión. Se inició con el desbaste con lija de granulometría ASTM 100, 240, 320, 400, 600, 1500 y el pulido se realizó con pasta de diamante de 1 micrómetro según la norma. Posteriormente, se realizó una limpieza ultrasónica en un equipo marca *Elma* (E 30 H Elmasonic technologies ®) por espacio de 10 minutos con etanol como se muestra en la Figura 3-2. Luego se le aplicó un proceso de decapado en solución de 20%vol HNO₃ y 3%vol HF durante 60 segundos.

Figura 3-2. Proceso de ultrasonido en maquina



Fuente: Autores

3.3 Modificación superficial mediante anodizado

En la Figura 3-3 se muestra el proceso de anodizado para la obtención de las nanoestructuras que permitiera un proceso de oxidación térmica posterior. Para realización del proceso de anodizado que logro modificar la superficie de las probetas, primero se hizo un ataque químico con ácido nítrico diluido al 3% para decapar o quitar la capa superficial de óxido en las probetas que se forma espontáneamente antes de aplicar el proceso electroquímico mencionado, utilizando la composición química: 20% HNO_3 + 3% HF aplicada durante un tiempo de 60 segundos. De igual manera, al referir el caso del proceso electroquímico de anodizado, se empleó un equipo de tipo potencioestático extraído de la Universidad del Norte mostrado en la Figura 3-3. Este se basó en la aplicación de dos electrodos con una fuente eléctrica de corriente continua (Cely M. , 2013).

Figura 3-3. Montaje del anodizado de las muestras



Fuente: Autores

Tabla 3-1. Condiciones de anodizado.

Tipo	Potenciostático
Electrolito	1M H ₃ PO ₄ + 0.2wt%HF
Temperatura	Ambiente
Ánodo	Ti6Al4V
Cátodo	Acero inoxidable 304
Voltaje	14V
Tiempo	1 hora
Distancia entre electrodos	20 mm

Fuente: Autores

3.4 Proceso de oxidación térmica

El proceso de oxidación térmica fue realizado en el horno de inducción eléctrica Terrígeno serie 503, el cual se encuentra en las locaciones del laboratorio de soldadura y tratamientos térmicos la Universidad Autónoma del Caribe como se muestra en Figura 3-4.

Las probetas se sometieron a temperaturas de 520°C, 560°C y 600°C rata de calentamiento de 5°C/min y un tiempo de sostenimiento de 2 horas con enfriamiento lento dentro del horno de 2°C/min. Las probetas fueron retiradas del horno aproximadamente 24 horas después de iniciado el proceso.

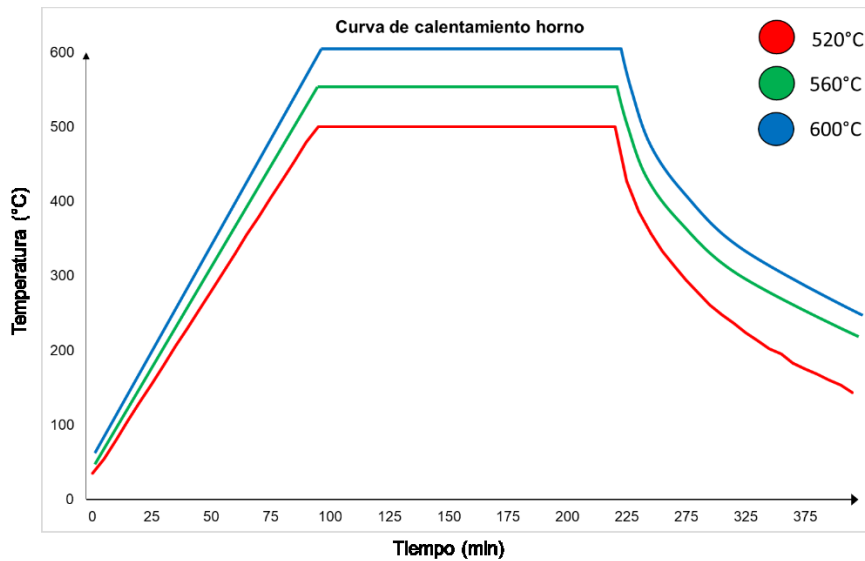
Figura 3-4. Horno Terrígeno serie 503.



Fuente: Autores

En la Figura 3-5 se observa el diagrama del proceso de oxidación térmica realizada a las diferentes temperaturas que en el debido caso estarán denominadas por colores.

Figura 3-5. Diagrama proceso oxidación térmica.



Fuente: Autores

La Tabla 3-2 muestra los datos de seguimiento del proceso de oxidación térmica de la probeta previamente anodizada.

Tabla 3-2. Proceso de oxidación térmica

Probeta	Temperatura	Tiempo de Sostenimiento	Velocidad de Calentamiento	Velocidad de enfriamiento
1	520°C	2H	5°C/min	2°C/min
2	520°C	2H	5°C/min	2°C/min
3	560°C	2H	5°C/min	2°C/min
4	560°C	2H	5°C/min	2°C/min
5	600°C	2H	5°C/min	2°C/min
6	600°C	2H	5°C/min	2°C/min

Fuente: Autores

3.5 Ensayos de corrosión

Las pruebas se realizaron con el potencióstato ubicado en la Universidad del Norte para evaluar la resistencia a la corrosión de las pruebas anodizadas y oxidadas térmicamente.

Antes de realizar los ensayos de anodizado y oxidación térmica las muestras fueron desbastadas con papel de carburo de silicio de diferentes grados (120 – 1500) y posteriormente se limpiaron en baño ultrasónico durante 15 minutos en etanol antes de realizar los montajes en la resina epóxica para controlar el área de exposición. La solución de NaCl 3,5% p/v se preparó disolviendo NaCl de grado analítico (MERCK) en agua desionizada. Para todos los ensayos se mantuvo un área de exposición de 0,1 cm² como se muestra en la Figura 3-6. Para la realización de este ensayo fueron utilizadas las normas ASTM G1, G5 y G102.

Figura 3-6. Dimensiones finales para las probetas utilizadas en ensayos de corrosión (mm).



Fuente: Autores

En el ensayo de corrosión realizado se utilizaron 8 muestras extraídas dos del metal base sin ninguna modificación superficial y seis las cuales fueron modificadas mediante anodizado y oxidación térmica como se mencionó anteriormente. Para llevar a cabo los ensayos en el potencióstato se seleccionaron parámetros mostrados en la Tabla 3-3 basándonos en la norma ASTM G5 y en investigaciones anteriores (Davoodia, Esfahanib, & Sarvghadc, 2016; Sinhmar & Dheerendra, 2018; Yong, Changbin, Yadong, & Ying, 2017) para obtener graficas de curvas de polarización.

Figura 3-7. (a) Equipo Gamry 600®(b) Montaje de la celda electroquímica



Fuente: Autores

El montaje de las probetas en la celda electroquímica se realizó con electrodo de referencia de Ag/AgCl a 3M KCl y contra electrodo de platino.

Tabla 3-3. Parámetros de ensayos de las muestras modificadas superiormente

Solución	Cantidad utilizada (ml)	pH de la solución	Potencial inicial (V)	Potencial final (V)	Velocidad de corrida (mV/s)
NaCl 3,5 %	200 por prueba	7 – 7,5	-0,3	1,3	0,16

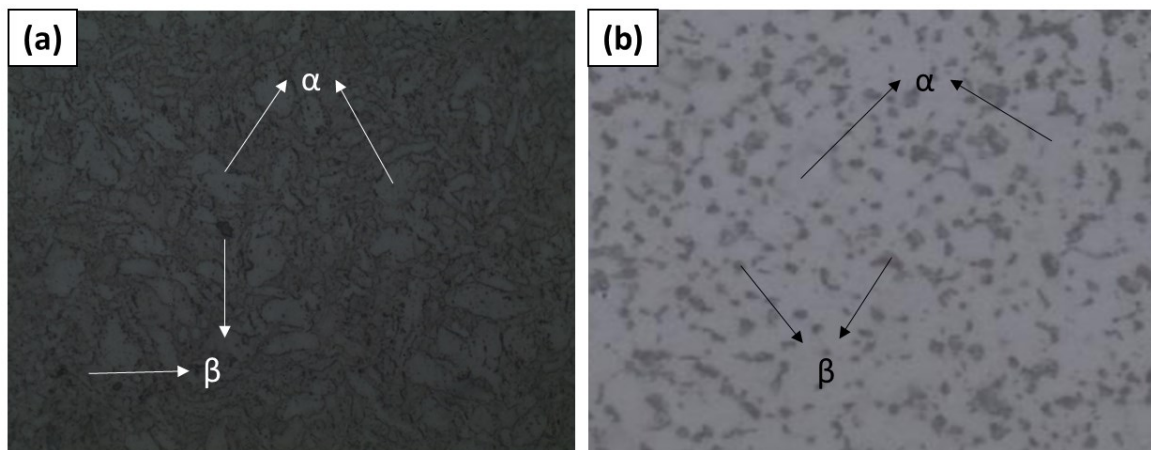
Las curvas comenzaron desde -0.3V (vs OCP) a + 3V (vs. Ag / AgCl, KCl saturado), y el escaneo inverso de +3 V (vs. Ag / AgCl, KCl saturado) a + 1.3V (vs Ag / AgCl, KCl saturado) a una velocidad de exploración constante de 0,16 mV/s. Se usó la densidad de corriente de corrosión (A / cm²) para determinar la cinética de corrosión de las diferentes muestras.

4 Capítulo 4 – Resultados y discusión

4.1 Microscopía óptica

En la Figura 4-1 la parte (a) muestra la sección longitudinal de la micrografía tomada a la probeta en su caracterización microestructural y la parte (b) se observa la sección transversal de la aleación de titanio donde se definieron las respectivas microestructuras. En estas se evidenciaron diferencias significativas conforme a las características que se presentaron y que dependieron según el tipo de corte realizado, se distinguió una matriz α (alfa) de color blanco y la fase β (beta) contenida de color gris oscuro, donde las partes menos claras integran la sección β de la estructura y las partes más iluminadas hacen referencia a la sección α .

Figura 4-1. Micrografía aleación Ti6Al4V. a) Sección transversal b) Sección longitudinal



En la micrografía en la sección longitudinal (a) se puede apreciar unos granos de forma alargada, debido a la deformación a la que se ve sometida el material en su proceso de fabricación, mientras que en la micrografía de la sección transversal (b) se presenta una forma de grano estándar (paralelo) siendo este un grano asemejado a la morfología

equiaxial y con una estructura uniforme durante todo su proceso en forma de dendritas con límites de granos lo bastante gruesos en sus terminaciones. Esto permite generar una relación entre los resultados con la microestructura de esta misma aleación que se encuentra en investigaciones (Yang, Yang, Yu, Zeming, & Zeng, 2017)

La importancia de tal material seleccionado dentro de la investigación, en comparación con otros que se encuentren en su misma categoría, se muestra relevante tal aspecto debido al análisis de sus principales características a nivel microestructural, destacando que la estructuras cristalinas α y β tienen una excelente resistencia mecánica y propiedades favorables a temperaturas elevadas, donde no solo pueda evaluarse este factor, sino también a otros posibles factores que involucren su resistencia a la corrosión y biocompatibilidad para posteriores investigaciones.

4.2 Modificación superficial – Anodizado y oxidación térmica

La modificación superficial inicio con el proceso de Modificación superficial mediante anodizado y Proceso de oxidación térmica en el capítulo de metodología. Como resultado se obtuvieron diferentes muestras como se observa en la Figura 4-2 las cuales presentaron texturas y colores similares debido a que el anodizado fue bajo las mismas condiciones. La oxidación térmica generó una capa observable con técnicas avanzadas de caracterización, sin embargo, la idea es evaluar esa capa en ámbitos corrosivos.

Figura 4-2. Anodizado y oxidación térmica de muestras de Ti6Al4V

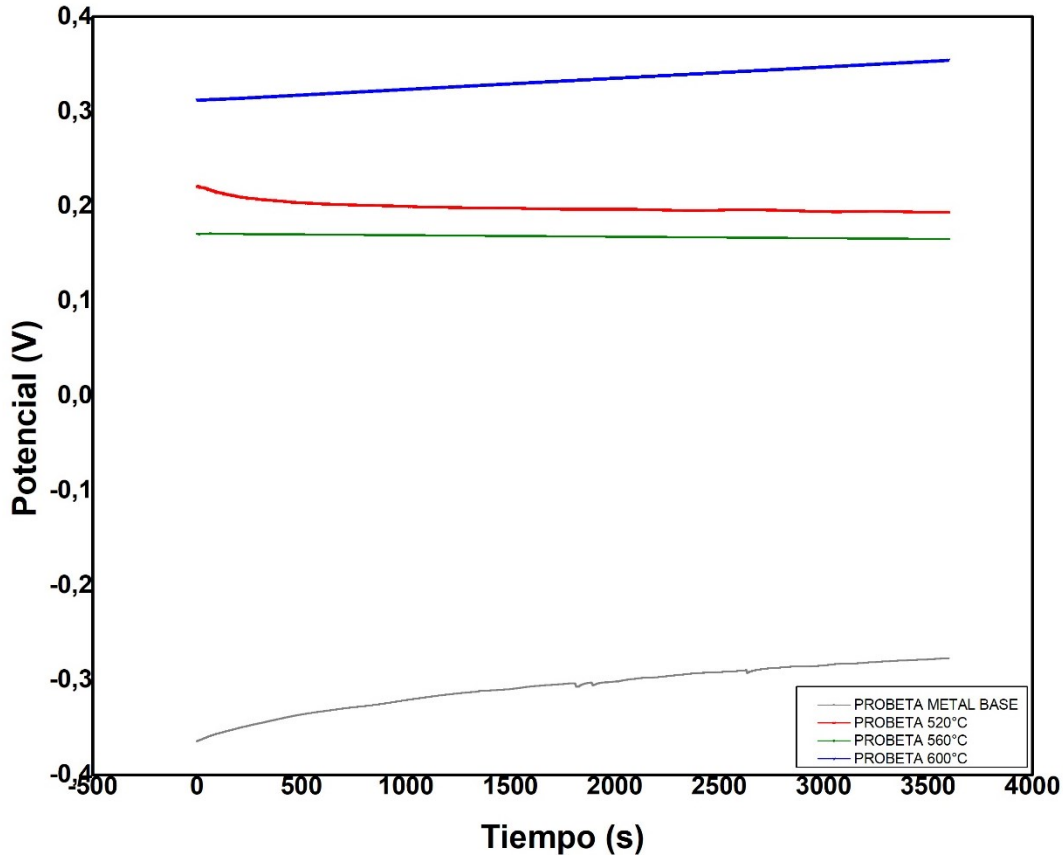


4.3 Ensayos de corrosión

4.3.1 Potencial de corrosión

En la medida de potencial de circuito abierto (OCP) se observa la Figura 4-3 de la variación de los potenciales para el metal base y cada condición de modificación superficial.

Figura 4-3. Potencial de corrosión de muestras modificadas vs el metal desnudo



Inicialmente la condición que mayor aumento su potencial fue la PROBETA 600°C, por otro lado, se observan valores estables de los potenciales a circuito abierto de los materiales modificados (520°C, 560°C y 600°C) que van entre 0,167V y 0,332V para las diferentes condiciones. Los valores inician con el METAL BASE que presentó un valor de -0,308V promedio similar al estudiado por (Longhitano, y otros, 2018) que fue promedio de -0,30V.

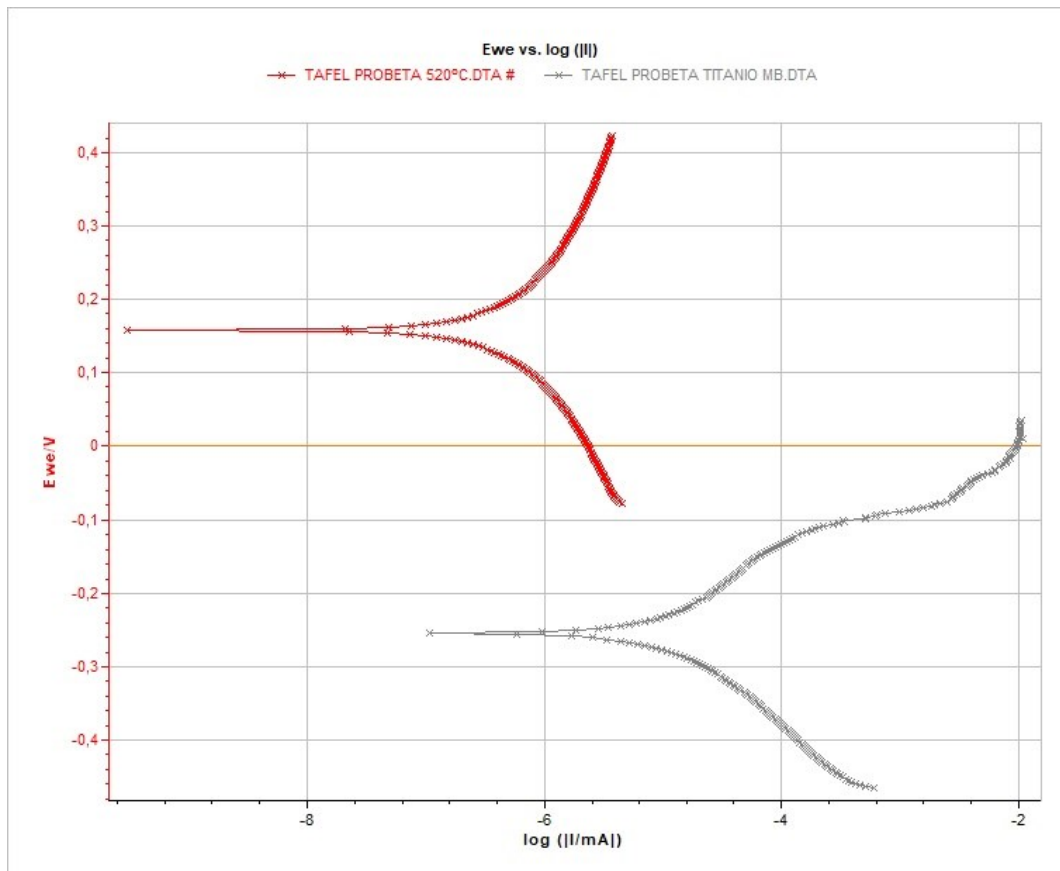
Por otra parte, los valores de potencial de circuito abierto en los materiales modificados superficialmente disminuyeron ampliamente respecto al metal base como se muestra en la Figura 4-3 lo que representa una gran mejora en el comportamiento a la corrosión respecto al metal base. Estos valores presentan un comportamiento que va en aumento en función las superficies, es decir, al realizar modificaciones superficiales tales como

anodizado y oxidación térmica van mejorando los potenciales, similar a lo presentado por Yang en su trabajo de investigación (Yang, Yang, Yu, Zeming, & Zeng, 2017).

4.3.2 Curvas de potenciodinámicas

Se inició el análisis de las muestras comparando las curvas potenciodinámicas de los metales modificados superficialmente a diferentes temperaturas con la del metal base con el fin de encontrar similitudes o tendencias parecidas en los comportamientos.

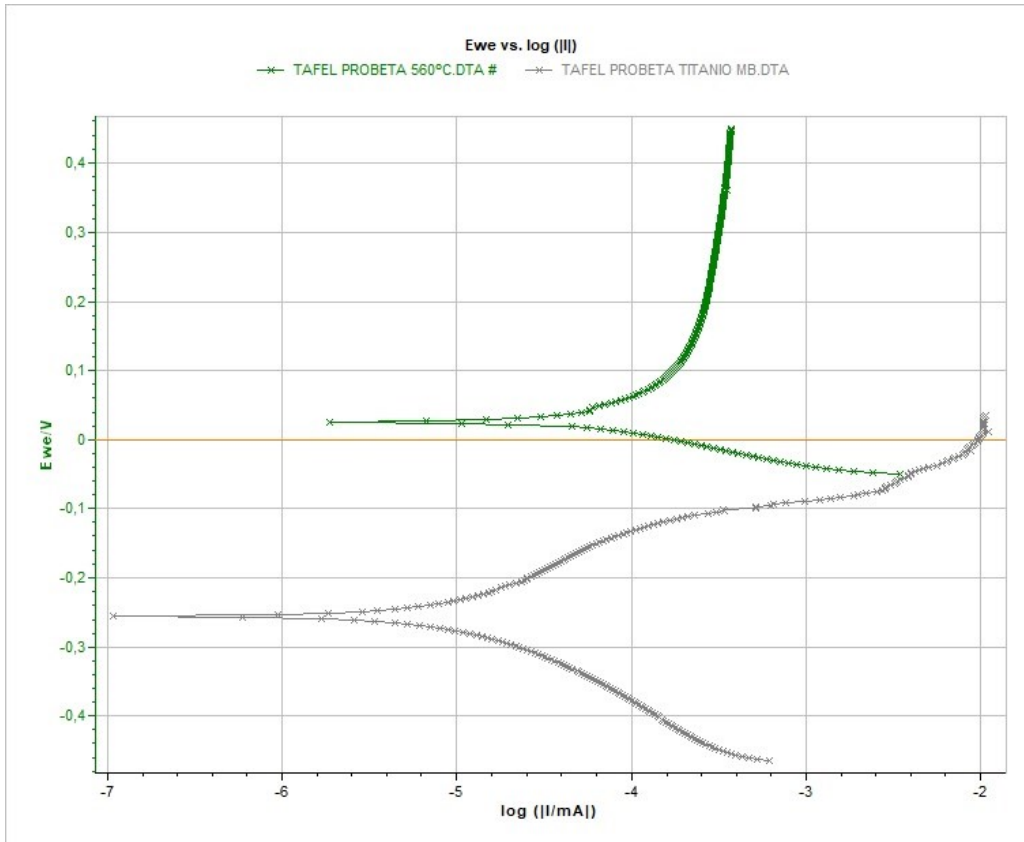
Figura 4-4. Curvas Potenciodinámicas de las aleaciones de Ti6Al4V tratadas térmicamente a 520°C



La Figura 4-4 muestra el comportamiento a la corrosión mediante curvas potenciodinámicas en la temperatura de PROBETA 520°C y el METAL BASE. Inicialmente podemos observar que la probeta modificada superficialmente mediante anodizado y luego tratada a 520°C presenta una mejora sustancial en el comportamiento a la corrosión. Podemos observar que las ramas anódica y catódica tienen comportamientos parecidos en el crecimiento, sin embargo, la probeta modificada superficialmente presenta un

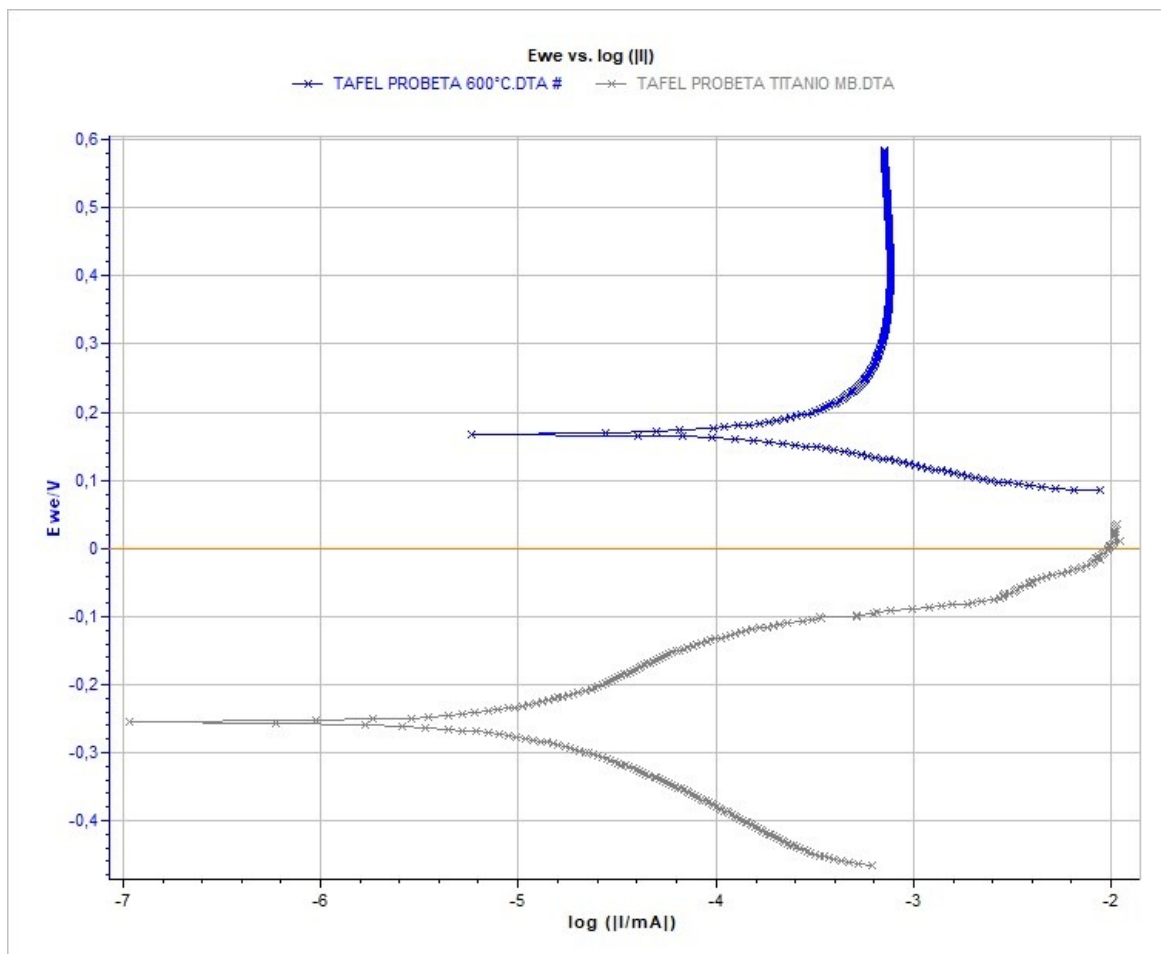
crecimiento más sincronizado en las 2 ramas. A lo anterior (crecimiento sincronizado) podemos atribuirle un buen comportamiento a la corrosión, baja reactividad en ácidos u otros medios biológicos y buena cohesión de las capas durante el tratamiento.

Figura 4-5. Curvas Potenciodinámicas de las aleaciones de Ti6Al4V tratadas térmicamente a 560°C



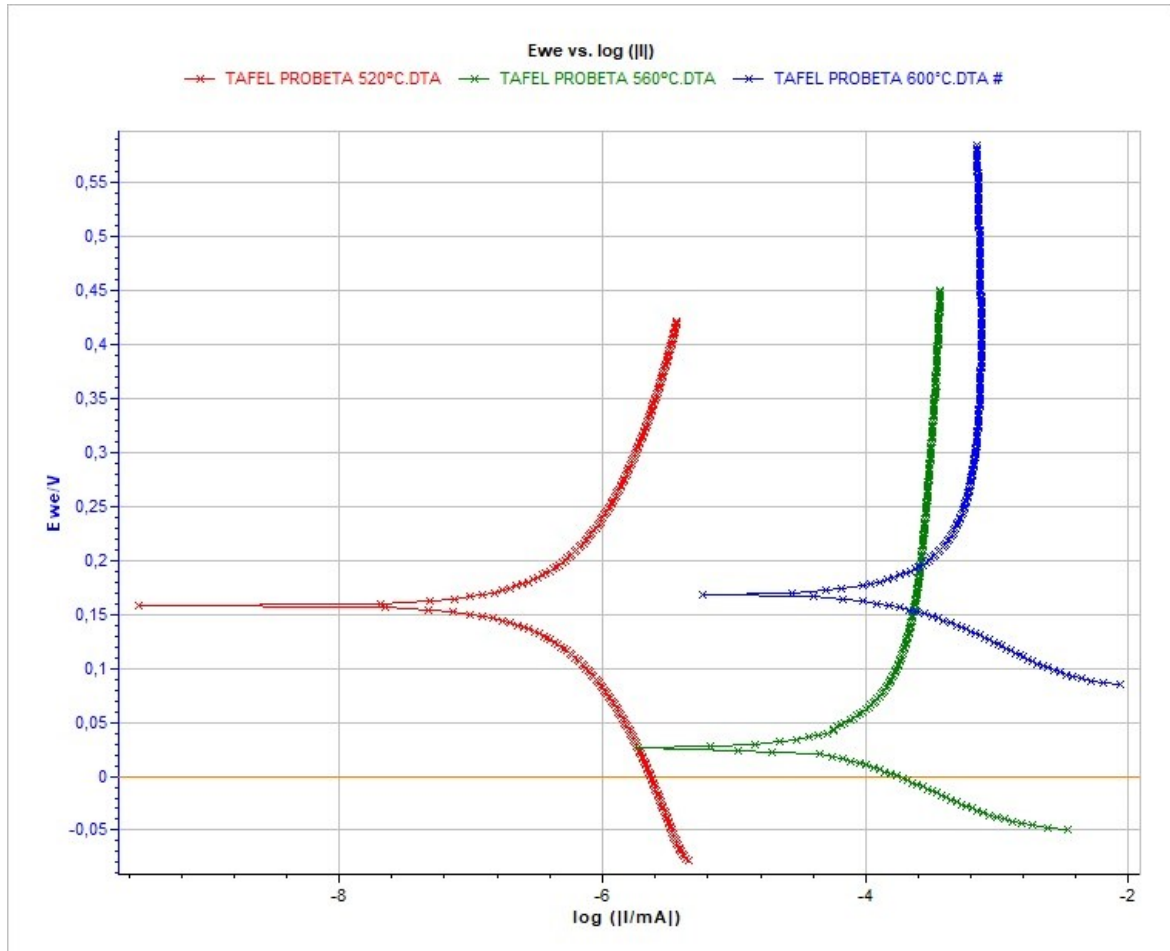
La Figura 4-5 muestra el comportamiento a la corrosión mediante curvas potenciodinámicas en la temperatura de PROBETA 560°C y el METAL BASE. En la figura podemos observar que esta presenta un comportamiento más cercano al metal desnudo, lo cual nos dice que la mejora superficial a esta temperatura no se considera tan eficaz para la resistencia a la corrosión, sin embargo, en el crecimiento de la rama anódica se distingue un crecimiento más recto lo que lo hace más resistente a la corrosión. El potencial de corrosión potenciodinámico de la muestra es 0,167V respecto al del metal base que es -0,308V lo que nos reafirma lo discutido en las curvas de potencial a circuito abierto.

Figura 4-6. Curvas Potenciodinámicas de las aleaciones de Ti6Al4V tratadas térmicamente a 600°C



La Figura 4-6 muestra el comportamiento a la corrosión mediante curvas potenciodinámicas en la temperatura de PROBETA 600°C y el METAL BASE. Se puede observar en la imagen que al igual que a probeta tiene un comportamiento recto en la rama anódica, sin embargo, esta intenta levemente realizar una “reprotección” como se señala en la gráfica. El potencial de la gráfica de la protegida con la modificación (PROBETA 600°C) se muestra un comportamiento más noble que el metal base. Lo anterior reafirma el comportamiento que se viene presentando en las anteriores muestras, hay una mejora considerable en la resistencia a la corrosión ya que los potenciales de corrosión aumentan respecto al metal base.

Figura 4-7. Curvas Potenciodinámicas de las aleaciones de Ti6Al4V tratadas térmicamente en las diferentes temperaturas



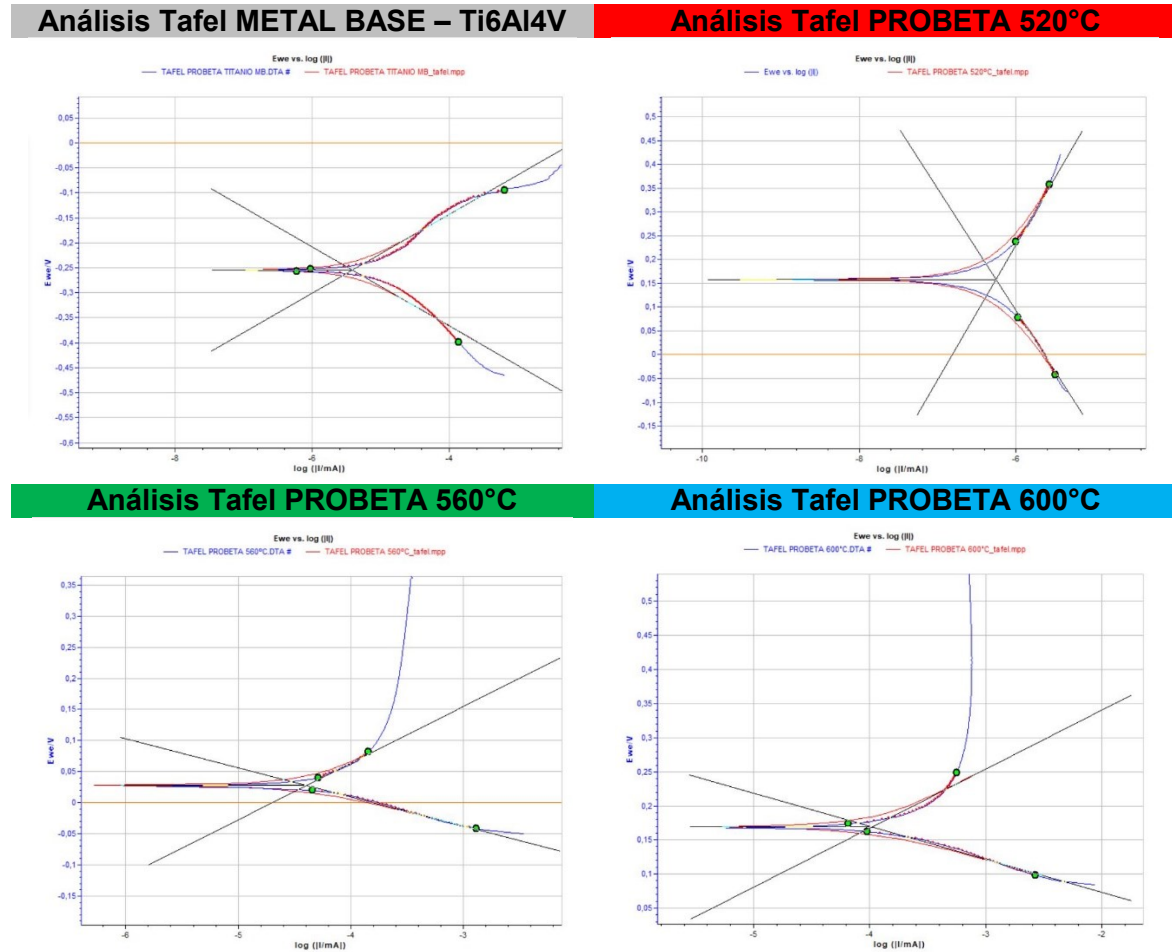
En la Figura 4-7 podemos observar las diferentes superficies modificadas a las diferentes temperaturas. Inicialmente podemos observar que los potenciales de las probetas son variados respecto a las temperaturas de modificación, sin embargo, están por encima de la línea 0 lo que da a entender una mejora considerable respecto a la corrosión del metal base como lo muestra Longhitano y Yang (Longhitano, y otros, 2018; Yang, Yang, Yu, Zeming, & Zeng, 2017). Los mejores potenciales lineales son los presentados son los de las PROBETA 520°C y PROBETA 600°C, pero la 520°C presenta un mejor potencial potenciodinámico, es decir, las reacciones en función anódica y catódica mejoran al ubicarse más arriba (mayores potenciales) y a la izquierda (menores densidades de corriente). Lo anterior reafirma que la temperatura idónea para la implementación del crecimiento de la capa de TiO₂ ideal es la de 520°C. Trabajos como el realizado por (Cely, Castellar, Pereira, & Ángel, 2018) muestran que las temperaturas bajas para la modificación de las capas de TiO₂ en Ti6Al4V son más idóneas. Lo anterior se corroboró mediante el proyecto realizado ya que se mejoraron las propiedades de las muestras a medida se disminuía la temperatura de la oxidación térmica realizada.

4.3.3 Análisis tafel

En el siguiente conjunto de imágenes se muestran los cálculos de tafel que nos permitirán halla valores tales como las velocidades de corrosión o tasa de pérdida de masa.

Figura 4-8. Análisis tafel de las probetas ensayadas potencio dinámicamente

ANÁLISIS TAFEL DE LAS PROBETAS MODIFICADAS TÉRMICAMENTE



En la Figura 4-8 se observan los análisis de las curvas potenciodinámicas mediante el método tafel. La grafica nos muestra como aumenta o disminuye la circulación de corriente cuando se le aplica un determinado potencial (E_{cor}) que esta dado por la resistencia a la corrosión del material. La intersección es el punto central (I_{cor}) donde se da la confluencia de las ramas catódicas y anódicas del material, ya que este es un potencial mixto tal que los materiales tiene comportamientos mixtos como los mostró Evans en su diagrama de potencial mixto (Torregrosa & Villareal, 2008). Finalmente podemos observar que las

intersecciones de las muestras que se trabajaron a diferentes temperaturas son diferentes mostrando las siguientes condiciones que se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 4-1. Valores del análisis tafel

Condición de oxidación térmica	Potencial de corrosión Ecor (V)	Intensidad de corriente Icor (uA/cm ²)
N/A	-0,2546	0,004
520°C	0,1579	0,000557
560°C	0,0265	0,040
600°C	0,1680	0,104

Como en la gráfica de potencial a circuito abierto (Figura 4-3) se notan los potenciales de corrosión variados con una mejor resistencia a la corrosión de las diferentes oxidaciones térmicas. En la Tabla 4-1 también podemos observar que la intensidad de corriente varía, dando como resultado que la PROBETA 520° la cual muestra bajas intensidades presenta en conjunto con su potencial de corrosión una alta resistencia a la corrosión.

4.3.4 Potencial de corrosión, intensidad de corrosión y velocidad de corrosión

En la se muestran los resultados obtenidos de las pruebas de potencial a circuito abierto y potenciodinámicas donde se evaluó el comportamiento de las muestras frente a la corrosión. Obteniendo las curvas y los datos se realizó un análisis riguroso de estos para comparar que comportamiento que cada temperatura del tratamiento de oxidación térmica tiene frente a la corrosión evaluado bajo la norma ASTM G102.

Tabla 4-2. Datos del potencial de corrosión e intensidad de corriente de la aleación Ti6Al4V

Datos finales de las pruebas		
Identificación probetas	Potencial de corrosión (V)	Velocidad de corrosión (mm/año)
METAL BASE Ti6Al4V - Prueba 1	-0,2546	2,71558x10 ⁻³
METAL BASE Ti6Al4V - Prueba 2	-0,2490	2,87538x10 ⁻³
PROBETA 520°C	0,1579	0,37815x10 ⁻³

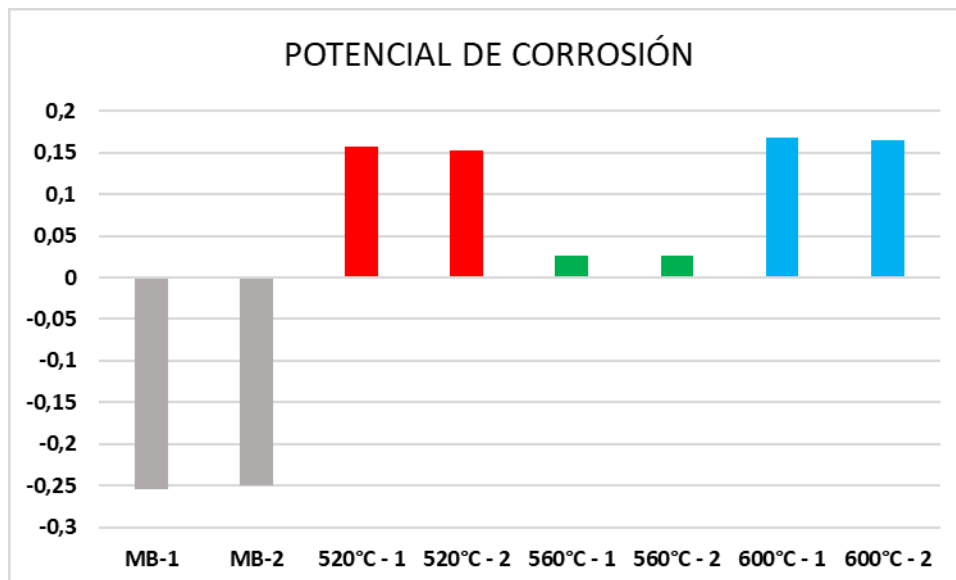
	2	0,1520	$0,39895 \times 10^{-3}$
PROBETA 560°C	1	0,0265	0,02715
	2	0,0260	0,03515
PROBETA 600°C	1	0,1680	0,07006
	2	0,1653	0,08091

4.3.5 Análisis estadístico de los datos

Mediante los datos mostrados en la Tabla 4-2 se observan los potenciales de corrosión la velocidad de corrosión en los diferentes parámetros seleccionados. En la 600°C, los valores de los potenciales del metal base se encuentra muy por debajo de los modificados lo que nos evidencia claramente que los efectos de la modificación superficial son beneficiosos en el comportamiento a la corrosión.

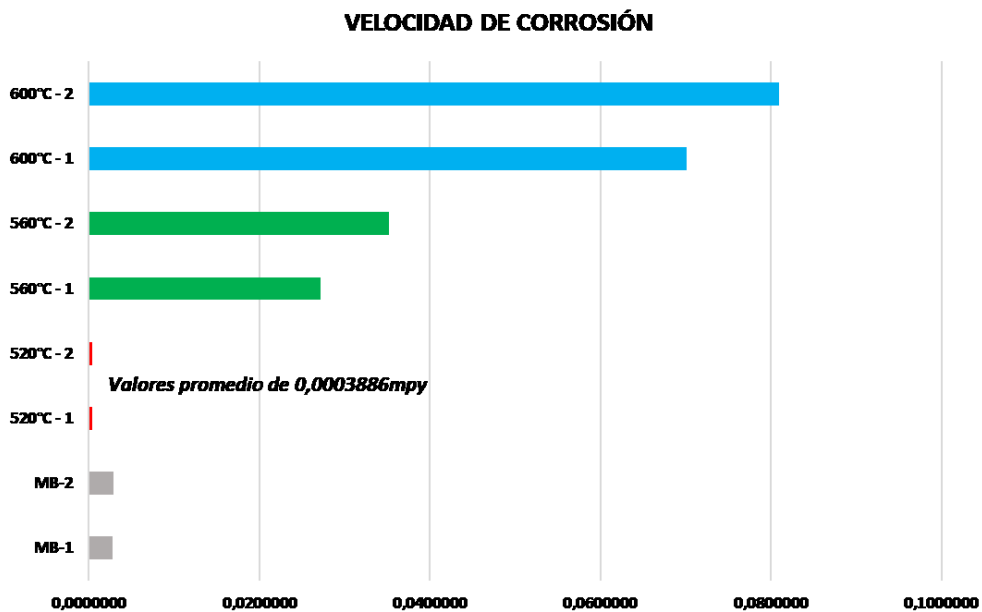
Figura 4-9 se muestran las gráficas de barras de los potenciales de corrosión donde se validaron los datos anteriormente mostrados. Finalmente en la grafica se pueden observar los valores promedio de los potenciales de corrosión de las muestras analizadas de forma que los valores más altos de dichos potenciales son mostrados por las muestras de 520°C y 600°C, los valores de los potenciales del metal base se encuentra muy por debajo de los modificados lo que nos evidencia claramente que los efectos de la modificación superficial son beneficiosos en el comportamiento a la corrosión.

Figura 4-9. Grafica de barras del potencial de corrosión de las diferentes condiciones vs el metal base



Por su parte la Figura 4-10 muestra las velocidades de corrosión de las muestras ensayadas y analizadas anteriormente. Se observa que al igual que en los potenciales de corrosión la muestra con menor velocidad de corrosión es la de temperatura 520°C con valores significativamente bajos respecto a los mostrados por las otras muestras. Lo anterior quiere decir que las pérdidas de masa de la muestra expuesta a ambientes salinos son bajas respecto a metal base y las otras condiciones ensayadas.

Figura 4-10. Grafica de barras de la velocidad de corrosión vs el metal base



Adicionalmente, para confirma lo anterior y darle una robustez mayor al análisis estadístico, fue un realizado una **Prueba t para dos muestras suponiendo varianzas desiguales**. Para este análisis fue comparado el valor medio de la Probeta a 520 °C con las otras tres probetas analizadas. El objetivo fue realizar una comparación par a par con el propósito de determinar, para un nivel de confianza de 95,0% si la Velocidad de corrosión (mm/año) de la probeta a 520 °C puede ser considerada estadísticamente inferior a la Velocidad de corrosión (mm/año) de las otras tres probetas estudiadas. La hipótesis de suponer varianzas desiguales entre las variables, resulta conveniente una vez que no es posible conocer (estadísticamente) la varianza real. Para esto, según la teoría clásica de la

estadística, es necesario una muestra infinita, lo cual resulta poco práctico para el objetivo de esta investigación.

En primer lugar, fue considerada una hipótesis nula (H_0) y una hipótesis alternativa (H_a). La hipótesis nula considera que el valor medio de la Velocidad de corrosión (mm/año) de una de las tres probetas (METAL BASE Ti6Al4V; PROBETA 560°C; PROBETA 600°C) es estadísticamente igual al valor medio de la Velocidad de corrosión (mm/año) de la PROBETA 520°C.

Seguidamente fue definida una hipótesis nula que consiste en que el valor medio de la Velocidad de corrosión (mm/año) de una de las tres probetas (METAL BASE Ti6Al4V; PROBETA 560°C; PROBETA 600°C) es estadísticamente mayor al valor medio de la Velocidad de corrosión (mm/año) de la PROBETA 520°C.

La formulación matemática de las hipótesis anteriormente descritas está dada por la siguiente expresión:

$$H_0: \mu_k = \mu_{P520}$$

$$H_a: \mu_k > \mu_{P520}$$

En las expresiones anteriores μ_k denota el valor medio de la Velocidad de corrosión (mm/año) de una de las tres probetas (METAL BASE Ti6Al4V; PROBETA 560°C; PROBETA 600°C). Por otro lado, μ_{P520} denota el valor medio de la Velocidad de corrosión (mm/año) de la PROBETA 520°C.

Utilizando la herramienta de análisis de datos de Microsoft Excel, para una comparación par a par, fue posible obtener los resultados que se describen a continuación:

Tabla 4-3. Prueba t para dos muestras suponiendo varianzas desiguales: METAL BASE Ti6Al4V - PROBETA 520°C

<i>Parámetro estadístico</i>	<i>Variable 1</i>	<i>Variable 2</i>
	METAL BASE Ti6Al4V	PROBETA 520°C
Media	0,00281048	0,00038855
Varianza	8,42402E-09	2,1632E-10
Observaciones	2	2
Diferencia hipotética de las medias	0	
Grados de libertad	1	
Estadístico t	36,84776648	
P(T<=t) una cola	0,008636393	
Valor crítico de t (una cola)	6,313751515	

Tabla 4-4. Prueba t para dos muestras suponiendo varianzas desiguales: PROBETA 560°C - PROBETA 520°C

<i>Parámetro estadístico</i>	<i>Variable 1</i>	<i>Variable 2</i>
	PROBETA 560°C	PROBETA 520°C
Media	0,03	0,00038855
Varianza	0	2,1632E-10
Observaciones	2	2
Diferencia hipotética de las medias	0	
Grados de libertad	1	
Estadístico t	7,69	
P(T<=t) una cola	0,04	
Valor crítico de t (una cola)	6,31	

Tabla 4-5. Prueba t para dos muestras suponiendo varianzas desiguales: PROBETA 600°C - PROBETA 520°C

<i>Parámetro estadístico</i>	<i>Variable 1</i>	<i>Variable 2</i>
	PROBETA 600°C	PROBETA 520°C
Media	0,075485	0,00038855
Varianza	5,8861E-05	2,1632E-10
Observaciones	2	2
Diferencia hipotética de las medias	0	
Grados de libertad	1	
Estadístico t	13,8426382	
P(T<=t) una cola	0,02295501	
Valor crítico de t (una cola)	6,31375151	

En las tablas anteriores se muestran parámetros estadísticos asociados a la Prueba t para dos muestras suponiendo varianzas desiguales. Se destaca, especialmente, el **Estadístico t**, así como el valor de *t-student* para un nivel de confianza de 95,0%. En todos los casos se confirma que el valor **Estadístico t** es mayor que el **Valor crítico de t (una cola)**. De esta forma, se puede confirmar que no existe evidencia estadística para rechazar la hipótesis alternativa inicialmente planteada. Así, para los todos los casos comparados, el valor medio de la Velocidad de corrosión (mm/año) de la PROBETA 520°C es menor. Lo que confirma que las pérdidas de masa de la muestra expuesta a ambientes salinos son bajas respecto a metal base y las otras condiciones ensayadas .

5 Conclusiones y recomendaciones

5.1 Conclusiones

- La microestructura mostró que aleación Ti6Al4V presentó las fases α y β con una orientación definida, con granos equiaxiales y eso se transmite en el comportamiento de la aleación respecto a la resistencia a la corrosión. Lo anterior no solo representa un aumento en la resistencia a la corrosión, sino que estas fases aumentan las propiedades mecánicas de las muestras, trabajos a altas temperaturas (alto grado de tratarlas mediante oxidación térmica) y excelente biocompatibilidad debido a que propagan el crecimiento de capas de TiO_2 .
- Los ensayos de corrosión de mostraron que la resistencia la corrosión de las muestras modificadas superficialmente respecto al metal base tuvo una mejora considerablemente buena. Lo anterior se debe directamente a la oxidación térmica ya que propagó el crecimiento de las capas de oxido protectoras sobre toda la superficie de la muestra y así mismo elevó su resistencia a la corrosión. La muestra que se trabajó a temperatura de 520°C presentó una mejor resistencia a la corrosión y una baja tasa de corrosión.
- El análisis estadístico básico realizado corroboró los ensayos de corrosión ya que los datos se mostraron de manera mas clara y así evidenciar que las muestras oxidadas térmicamente presentaron una mejora en la resistencia a la corrosión. Paralelo a lo anterior, los valores de velocidad de corrosión mostraron que la muestra oxidada a 520°C presenta una perdida de masa por año baja respecto a las otras muestras.

5.2 Recomendaciones

- Se recomienda aplicar el proceso correspondiente a la oxidación térmica en intervalos de temperatura más cortos, donde se puede identificar a manera detallada la influencia que tiene la temperatura en el cambio microestructural que pueda presentar la aleación.
- Analizar el comportamiento en los cuales se presenten diversos medios y velocidades, que permita caracterizar la incidencia en el incremento de la película de óxido.
- Se recomienda otros tipos de modificación superficial, que en términos de costo y facilidad proporcionan buenos resultados para el estudio de la dureza en un material, por ejemplo, el caso de la Nitruración gaseosa, que presenta alta dureza bajo elevadas temperaturas, elevada resistencia al desgaste, buena biocompatibilidad, entre otros.
- Implementación de técnicas de observación de la afectación morfología después de los ensayos de corrosión que nos permita observar el comportamiento de las muestras como SEM, EDS u otras.

6 Bibliografía

- Al-Mayman, S. I., Al-Abbadi, N. M., & Muataz, A. A. (2014). Thermal Oxidation Kinetic of Carbon Nanotubes (CNTs). *Chemical Engineeing*, 621–630.
- Biswas, A., Manna, I., Chatterjee, U., Bhattacharyya, U., & Dutta-Majumdar, J. (2009). Evaluation of electrochemical properties of thermally oxidised Ti–6Al–4V for bioimplant application. *Surface Engineering*, 141-145.
- Caballis-Caballero, C., & Rodriguez-Cespedes, R. (2015). *Determinación del comportamiento a la corrosion bajo ambiente salino de las juntas soldadas por fricción y agitacion y fusion de aluminio AA1100-O*. Barranquilla: Universidad Autónoma del Caribe.
- Cely, M. (2013). *Efecto de la modificación superficial de la aleación Ti6Al4V En condición de contacto lubricado con polietileno de ultra alto peso molecular (uhmwpe)*. Medellín: Universidad Nacional de Colombia.
- Cely, M.-M., Castellar, G., Pereira, J., & Ángel, R. (2018). Efecto de la velocidad de calentamiento sobre las propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión de aleaciones de titanio modificadas. *Ingeniare. Revista chilena de ingeniería*, 577-584.
- Chen, X., & Mao, S. (2007). *Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications*. California: American Chemical Society.
- Concha-Guzman, M.-O., Gonzalez, R., & Cuevas-Arteaga, C. (2012). Comparación de técnicas electroquímicas dinámicas y estáticas en la elaboración de nanoestructuras de TiO₂ a bajo potencial. *Superficie y Vacío*, 25, 1-13.
- Concha-Guzman, M.-O., Reynaud Morales, A., & Cuevas-Arteaga, C. (2010). Crecimiento De Nanoestructuras De TIO₂ Obtenidas Por Reacción Anódica En Soluciones Ácidas H₂SO₄/HF. *Superficies y Vacío*, 183-187.
- Davis, J. (1999). *ASM Specialty Handbook: Heat-Resistant Materials*. United States of America: ASM International.
- Del Hierro, I., & Pérez, Y. (2015). Alcoxisilanos en la consolidación de materiales pétreos. *Otras ciencias y técnicas aplicadas en arqueología*, 171-180.

- Familiant, Y., Corzine, K., Huang, J., & Belkhat, M. (2005). AC Impedance Measurement Techniques. *IEEE International Conference on Electric Machines and Drives*, 1850-1857.
- Fernandes, J. A., Kohlrausch, E. C., Khan, S., Brito, R. C., Machado, R. C., Teixeira, S. R., . . . Leite Santos, M. J. (2017). Effect of anodisation time and thermal treatment temperature on the structural and photoelectrochemical properties of TiO₂ nanotubes. *Journal of Solid State Chemistry*, 1-21.
- García-Minguillán, D. (2009). *Nitruración de la aleación Ti6Al4V en capas superficiales usando energía solar concentrada mediante una lente de fresnel para obtener recubrimientos protectores de características superconductoras*. Ciudad Real: Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales de Ciudad Real .
- Gil, F., & Planell, J. (1993). Aplicaciones biomédicas del titanio v sus aleaciones . *Biomecánica-Originales*, 34-42.
- Guleryuz, H., & Cimenoglu, H. (2004). Effect of thermal oxidation on corrosion and corrosion–wear behaviour of a Ti–6Al–4V alloy. *Biomaterials*, 3325–3333.
- Hernandez Lopez, J. M. (2015). *Funcionalización superficial de aleaciones de titanio mediante anodizado para aplicaciones biomédicas*. Madrid: Universidad Autónoma de Madrid.
- Hernandez, G. (2017). *Desarrollo de Películas Hidrofóbicas en Aluminio Mediante la Técnica de Anodizado*. México: Universidad Nacional Autónoma de México .
- Khidhir, B. A., Mustafa Ahmed, Y., Sahari, K., & Ishak, M. (2014). Titanium and its Alloy. *International Journal of Science and Research (IJSR)*, 1351-1361.
- Kumar, S., Narayanan Tsn, S., Sundara Raman, S. G., & Seshadri, S. K. (2010). Surface modification of CP-Ti to improve the fretting-corrosion resistance: Thermal oxidation vs. anodizing. *Materials Science and Engineering C*, 921-927.
- Lijima, S. (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 56–58.
- Longhitano, G., Maria-Angeles, A., Conde, A., Larosa, M., André, J., Jardini, A., . . . Damborenea, J. (2018). Heat treatments effects on functionalization and corrosion behavior of Ti-6Al-4V ELI alloy made by additive manufacturing. *Alloys and Compounds*, 961-968.
- M, J., Sankara-Narayanan, T., & Chu, P. K. (2013). Thermal oxidation of titanium: Evaluation of corrosion resistance as a function of cooling rate. *Materials Chemistry and Physics* , 1-8.

- Macak, J., Tsuchiya, H., Ghicov, A., Yasuda, K., Hahn, R., Bauer, S., & Schmuki, P. (2007). TiO₂ nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications. *Solid state and material science*, 3-18.
- Osorio, D. (2017). *Estudio de la corrosión sufrida a altas temperaturas por sales fundidas en aceros para caldera tipo ASTM A193 y ASTM A53*. Pereira: Universidad tecnológica de Pereira.
- Palacio, L. A. (2004). Métodos de síntesis de nuevos materiales basados en metales de transición. *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, 51-61.
- Pereyra, M., & Méndez, E. (2011). Nanotubos de orientación vertical autoensamblados por método electroquímico: síntesis y caracterización. *Universidad de la República*, 45-49.
- Romero, R., & Rodríguez, J. (2012). *Evaluación del efecto de la temperatura de anodizado sobre la respuesta tribológica de recubrimientos anódicos sobre la aleación Ti6Al4V*. Santander: Universidad Industrial de Santander.
- Roy, P., Berger, S., & Schmuki, P. (2011). TiO₂ Nanotubes: Synthesis and Applications. *NanoScience*, 2904-2939.
- Shajesh, P. (2009). *Organically Modified Sol-Gel Derived Organically Modified Sol-Gel Derived Aerogels Through Ambient Pressure Drying*. Cochín: Cochín University of Science and Technology, Cochín.
- Sharmila Devi, R., Rajendran, V., & Sivaraj, R. (2014). Synthesis of Titanium Dioxide Nanoparticles by Sol-Gel Technique. *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology*, 15206-15211.
- Smith F, W., & Hashemi, J. (2010). *Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales*. Mexico DF: McGraw-Hill .
- Tolvanen, S. (2016). Microstructure and mechanical properties of Ti-6Al-4V welds produced with different processes. *Materials Science*, 50-62.
- Torregrosa, R., & Villareal, L. (17 de Febrero de 2008). *Fundamentos de cinética de la corrosión y los diagramas de Evans*. Obtenido de <http://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/8231/1/CorrTema5.pdf>
- Tristancho, J., Holguín, M., & Ramirez, L. (2015). Corrosión a alta temperatura de los recubrimientos metálicos NiCr y NiCrBSiFe depositados mediante proyección térmica. *Prospectiva* , 32-38.

- Wang, S., Liao, Z. L., Liu, Y., & Liu, W. (2015). Influence of thermal oxidation duration on the microstructure and fretting wear behavior of Ti6Al4V alloy. *Materials Chemistry and Physics*, 1-13.
- Wang, S., Liao, Z., Yuhong, L., & Weiqiang, L. (2014). Influence of thermal oxidation temperature on the microstructural and tribological behavior of Ti6Al4V alloy. *Surface & Coatings Technology*, 470-477.
- Yang, J., Yang, H., Yu, H., Zeming, W., & Zeng, X. (2017). Corrosion Behavior of Additive Manufactured Ti-6Al-4V Alloy in NaCl Solution. *Metallurgical and materials transactions A*, 1-11.