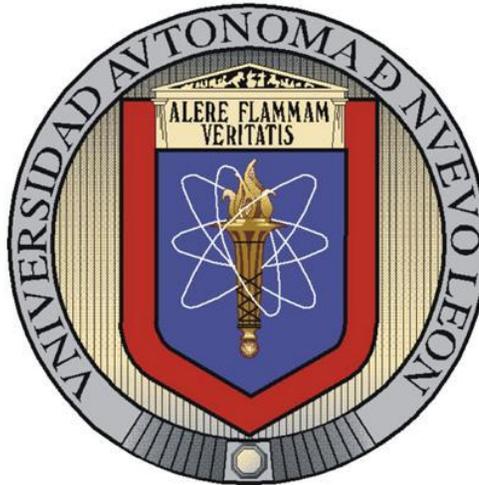


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**RECUBRIMIENTOS DE Ti-Al-O-C POR UNA
NUEVA TÉCNICA: DEPOSICIÓN POR FRICCIÓN
Y OXIDACIÓN TÉRMICA (DFOT) APLICADO EN
LA ALEACIÓN Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo.**

PRESENTA:

M.C. JOSÉ MANUEL DIABB ZAVALA

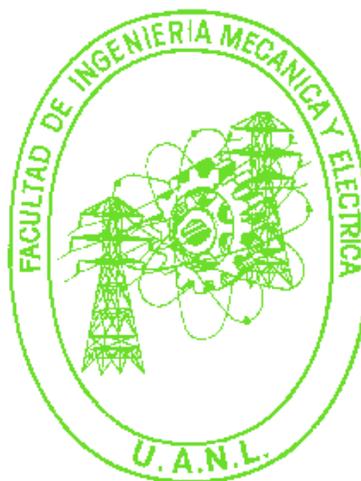
TESIS

**EN OPCIÓN AL GRADO DE DOCTOR EN INGENIERÍA DE
MATERIALES**

CD. UNIVERSITARIA

NOVIEMBRE 2012

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**RECUBRIMIENTOS DE Ti-Al-O-C POR UNA
NUEVA TÉCNICA: DEPOSICIÓN POR FRICCIÓN
Y OXIDACIÓN TÉRMICA (DFOT) APLICADO EN
LA ALEACIÓN Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo.**

P R E S E N T A:

M.C. JOSÉ MANUEL DIABB ZAVALA

T E S I S

**EN OPCIÓN AL GRADO DE DOCTOR EN INGENIERÍA DE
MATERIALES**

CD. UNIVERSITARIA

NOVIEMBRE 2012

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

Los miembros del comité de tesis recomendamos que la tesis **Recubrimientos de Ti-Al-O-C por una nueva técnica: deposición por fricción y oxidación térmica (DFOT) aplicada en la aleación Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo**, realizada por el alumno **José Manuel Diabb Zavala**, con número de matrícula **1474025**, sea aceptada para su defensa como opción al grado de Doctor en Ingeniería de los Materiales.

El comité de tesis

Dr. Marco A.L. Hernández Rodríguez
Asesor

Dr. Arturo Juárez Hernández
Coasesor

Dr. Rafael Colás Ortiz
Revisor

Dr. Juan Genescá Llongueras
Revisor

Dr. J. D. Oscar Barceinas Sánchez
Revisor

Vo. Bo.

Dr. Moisés Hinojosa Rivera
Subdirector de Estudios de Posgrado

Ciudad Universitaria, San Nicolás de los Garza, N. L. a Noviembre del 2012

DEDICATORIA

A “**JESUCRISTO**” por todo lo que me ha dado y su misericordia así a mi vida

A MI ESPOSA

Yanet, por ser el soporte principal de mi vida, por su apoyo incondicional cariños y cuidados. Por ser parte de todos mis logros.

A MIS PADRES

José y Teodora, por su ejemplo de entrega, valor y fortaleza. Por su amor sin esperar nada a cambio. Por se los mejores PADRES.

A MIS HERMANAS

Elisa, Carolina y Nora por todos los momentos de alegría y tristeza compartidos. Por ser parte de mí.

AGRADECIMIENTOS

A “**Dios**” por haber cumplido el sueño de terminar este trabajo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo económico brindado, el cual es una motivación para el desarrollo de la investigación en el México.

A la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica y la Universidad Autónoma de Nuevo León.

Al Dr. Marco Hernández Rodríguez por su tiempo, asesoría y revisión de este trabajo de investigación y por su gran amistad.

Al Dr. Arturo Juárez Hernández por el apoyo que siempre mostró en el desarrollo del proyecto y por su gran amistad.

Al Dr. Rafael Colás Ortiz, Dr. Juan Genescá Llongueras y Dr. Oscar Barceinas Sánchez por su ayuda, consejos y revisiones.

A mis compañeros del DIMAT. Roberto, Hilario, Melvyn, Yaneth, Geo y Edgar por su amistad y ánimos.

A mis compañeros del UPAPNL. Juan Luna, Diana, Aurelio, Ciro, Mónica y Jesús por su amistad.

ÍNDICE

RESUMEN

| | |
|--|-----------|
| CAPITULO 1 INTRODUCCIÓN | 1 |
| CAPITULO 2 | 4 |
| ANTECEDENTES | 4 |
| 2.1 Historia de la triboadhesión | 4 |
| 2.2 Oxidación inducida por flama | 6 |
| 2.3 Titanio y óxidos de titanio | 7 |
| 2.4 Corrosión electroquímica | 19 |
| 2.5 Lubricación | 22 |
| 2.5.1 Lubricación hidrodinámica | 23 |
| 2.5.2 Lubricación elastohidrodinámica | 23 |
| 2.5.3 Lubricación de capa límite | 23 |
| 2.5.4 Lubricación sólida | 24 |
| 2.5.5 Lubricación mixta | 24 |
| 2.6 Mecanismo de desgaste | 25 |
| CAPITULO 3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL | 28 |
| 3.1 Introducción | 28 |
| 3.2 Diseño Experimental | 29 |
| 3.3 Plan experimental | 30 |
| 3.4 Obtención de muestras | 31 |
| 3.5 Desarrollo del proceso DFOT | 32 |
| 3.6 Equipo que para la deposición por fricción seca | 36 |
| 3.7 Caracterización de muestras | 46 |
| 3.7.1 Análisis químico | 46 |
| 3.7.2 Microscopía óptica (MO) | 46 |
| 3.7.3 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) | 47 |
| 3.7.4 Difracción de rayos X (DRX) | 48 |
| 3.7.5 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) | 48 |
| 3.7.6 Pruebas de rayado | 50 |
| 3.7.7 Microdureza | 50 |
| 3.7.8 Análisis de superficies | 51 |
| 3.7.9 Pruebas electroquímicas | 51 |

| | |
|--|------------|
| CAPITULO 4 RESULTADOS | 56 |
| 4.1 Análisis químico _____ | 56 |
| 4.2 Análisis microestructural _____ | 57 |
| 4.3 Microscopia electrónica de barrido (MEB) _____ | 58 |
| 4.4 Difracción de Rayos X (DRX) _____ | 62 |
| 4.5 Microscopía electrónica de transmisión en muestras _____ | 67 |
| 4.6 Microdureza _____ | 71 |
| 4.7 Pruebas de rayado _____ | 72 |
| 4.8 Rugosidad _____ | 74 |
| 4.9 Resultados de caracterización electroquímica _____ | 75 |
| 4.10 Resultados de pruebas tribológicas _____ | 85 |
| CAPITULO 5 DISCUSIÓN | 102 |
| 5.1 Análisis químico _____ | 102 |
| 5.2 Análisis de microestructura _____ | 102 |
| 5.3 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) _____ | 103 |
| 5.4 Difracción de Rayos X (DRX) _____ | 104 |
| 5.5 MET en el sustrato y la muestra M/3 _____ | 105 |
| 5.6 Microdureza _____ | 106 |
| 5.7 Pruebas de rayado _____ | 106 |
| 5.8 Caracterización electroquímica _____ | 107 |
| 5.9 Pruebas tribológicas _____ | 110 |
| CAPITULO 6 CONCLUSIONES | 114 |
| BIBLIOGRAFÍA | 118 |
| LISTA DE TABLAS | 133 |
| LISTA DE FIGURAS | 134 |
| ANEXOS A | 138 |

RESUMEN

La modificación de las características superficiales de titanio se encuentran entre las líneas de investigación con mayor desarrollo alrededor del mundo, ejemplo de esto, son las tecnologías de recubrimientos como: deposición química de vapor, deposición física de vapor, deposición química de vapor asistida por plasma, implantación iónica y proyección térmica. Entre éstas, se encuentra el proceso de deposición por triboadhesión o fricción seca, que más que un recubrimiento es un tratamiento superficial para metales. Este aprovecha el calor generado por fricción para depositar partículas con propiedades diferentes. En la presente investigación, se desarrolló un proceso denominado deposición por fricción seca y oxidación térmica (DFOT), para obtener recubrimientos sobre titanio. Se utilizan dos etapas para desarrollar los recubrimientos: la primera consiste en aprovechar los efectos mecánicos para depositar partículas de alúmina y grafito, por medio de triboadhesión; en la segunda las películas pasan por un tratamiento térmico con una flama rica en oxígeno, para fusionar los polvos. Para fabricar los recubrimientos, se diseñó y construyó una máquina para depositar los polvos y los accesorios para realizar los tratamientos térmicos. Un total de tres recubrimientos fueron desarrollados mediante la técnica DFOT. En su procesamiento se varió el contenido de grafito y alúmina. Los recubrimientos fueron caracterizados por Microscopia Óptica (MO), Microscopia Electrónica de Barrido (MEB), Difracción de Rayos X (DRX), Microscopia Electrónica de Trasmisión (MET) y pruebas de rayado y dureza. Los resultados muestran que este proceso le confiere mejores propiedades tribológicas y de resistencia a la corrosión.

CAPITULO 1

INTRODUCCIÓN

En la última década, las aleaciones de titanio se han utilizado en prótesis, tuberías, equipos aeroespaciales, válvulas y dispositivos utilizados en la industria química. El titanio es un metal reactivo y tiene bajas propiedades tribológicas [1-4]. Por esta razón, los diseñadores de maquinaria han tratado de evitar el uso de sistemas tribológicos, pero a veces esto es inevitable, debido a que presenta buena resistencia a la corrosión y es un material biocompatible.

La fricción y el desgaste son fenómenos que se presentan durante la interacción de superficies en movimiento relativo. Estos se asocian principalmente con elementos mecánicos, lo que da pauta al crecimiento comercial de diversas tecnologías para su uso a un costo accesible [5]. El desafío por mejorar la calidad y seguridad de los productos, motiva el surgimiento global en el diseño y manufactura de superficies que posean propiedades superficiales de acuerdo a la aplicación destinada. La solución en la ingeniería avanzada de superficies, consiste en modificar la composición y estructura superficial de los materiales.

Esto puede ser mediante la formación de recubrimientos delgados, o por la adición de otros materiales al interior de la superficie. El control de estos procesos requiere de equipos que trabajan en alto vacío, fuentes de iones, evaporadores o reactores asistidos por plasma.

La optimación de los tratamientos superficiales y en especial los procesos de recubrimiento se encuentran dentro de las principales tendencias de estudio en tribología [6]. Propiedades como dureza, tenacidad, resistencia a la oxidación, se combinan para obtener en cada caso un recubrimiento que mejor se adapte a las condiciones de trabajo.

En éste sentido, Ernst Nagy desarrolló una técnica llamada triboadhesión. Que se basa en mecanismos de fricción. Inicialmente Nagy aplicó esta técnica para deposición en polímeros y vidrios. Posteriormente, el proceso se utilizó en metales, donde obtuvo partículas ancladas en la superficie en forma aleatoria [7].

El presente estudio, forma parte de una nueva línea de investigación en el área de recubrimientos en la Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL). Se ha demostrado experimentalmente que la técnica DFOT favorece a la técnica de triboadhesión.

Objetivo general

Desarrollar un proceso para obtención de recubrimiento que optimice las propiedades tribológicas y corrosivas en la superficie de la aleación Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo (Ti6246).

Una de las metas de este trabajo es generar el conocimiento y la tecnología para desarrollar recubrimientos, con propiedades que beneficien la vida útil de las aleaciones de titanio. Así mismo, que el desarrollo tecnológico esté disponible en nuestro país.

Hipótesis.

1. La aleación Ti6246 es susceptible a cambiar sus propiedades superficiales por la técnica DFOT.
2. La deposición de recubrimientos por la técnica DFOT cambian las propiedades tribológicas y corrosivas en la superficie esto es por:
 - La fricción producida en la superficie mejora el anclaje en los recubrimientos
 - El tratamiento térmico con antorcha, favorece la formación de un compuesto que supera la dureza del Ti6246 y que sirve como barrera contra la corrosión.

Metodología.

La metodología empleada para el desarrollo de este trabajo consistió básicamente en un análisis del estado del arte y el desarrollo de las siguientes etapas:

- Obtención de recubrimientos.
- Caracterización de recubrimientos.
- Pruebas electroquímicas.
- Pruebas tribológicas.

Limitaciones

Las limitaciones de este trabajo son principalmente: falta de infraestructura para la implementación de subprocesos especiales para el desarrollo de recubrimientos. Esto se debe a que en nuestro país no hay ninguna compañía que fabrique este tipo de películas por lo cual no se ha promovido el desarrollo de subproceso especiales para este tipo de tecnología.

CAPITULO 2

ANTECEDENTES

2.1 Historia de la triboadhesión

Gansheimer J. y Holinski R. [8], sometieron a fricción un par acero – acero inmerso en un aceite mineral. El aceite utilizado contenía bisulfuro de molibdeno (MoS_2) 3% en peso. Se demostró, que bajo condiciones de fricción moderada, se forma una película de MoS_2 en la superficie del material. Por otra parte, en condiciones de fricción severa, el bisulfuro de molibdeno se difunde al interior de la superficie del acero, lo que genera la formación de carburos y compuestos intermetálicos. Gansheimer J. et al. concluyeron que el porcentaje de sulfuro y molibdeno detectado, no corresponden a la relación 2:1 de la molécula de MoS_2 , debido a que éste reacciona químicamente con el hierro. Las reacciones químicas del MoS_2 , han sido reportadas por Godfrey D. y Bisson E. E. [9].

J. Ferrante y D. H. Buckley [10] demostraron que posterior al calentamiento, la aleación de Cu-Al presenta una segregación de Al sobre la superficie. Ellos sugieren, que superficies similares, pueden obtenerse bajo exposición a temperatura y esfuerzos superficiales, tal y como ocurre en condiciones de fricción.

Por su parte, Bowden F. y Tabor D. [11] analizaron los efectos que el deslizamiento causa a una superficie, entre éstos se encuentra el flujo de material, calentamiento de la superficie, generación de defectos sobre la superficie y difusión. Concluyeron, que los efectos se extienden por debajo de la superficie hasta cierta profundidad del material, por lo que las propiedades mecánicas del par de superficies en interacción contribuyen a la naturaleza de las fuerzas interfaciales. Los experimentos muestran que el flujo y transferencia de partículas, depende de los puntos de fusión de los materiales.

Entre los estudios orientados a comprender la física del estado sólido, se encuentran los trabajos realizados por J. Frenkel [12] y Walter Hans Schottky [13] Frenkel predijo la formación de defectos puntuales en sólidos. Demostró que a temperaturas elevadas los átomos en las retículas cristalinas obtienen la energía suficiente para abandonar sus sitios y ocupar posiciones intersticiales. Lo anterior genera un par de defectos puntuales, vacíos o intersticios, llamado el par de Frenkel. Asimismo, reporta que la fusión de los sólidos resulta del debilitamiento por defectos puntuales de la red cristalina. Estos defectos a alta temperatura influyen en las propiedades físicas de los metales, como son: dureza, módulo de elasticidad, entalpía, calor específico, expansión térmica, resistividad eléctrica, entre otras. De igual manera, Walter H. Schottky demostró la forma en que los vacíos pueden generarse. Concluye que los átomos salen de sus posiciones para formar: 1) nuevos sitios reticulares sobre la superficie, y 2) imperfecciones internas dentro del cristal. A los vacíos que se generan se les conoce como defectos Schottky. En los sólidos el movimiento de los átomos se facilita a causa de la existencia de vacíos y otras imperfecciones en la estructura cristalina [14].

Los dos trabajos anteriores fueron el punto de partida de estudios enfocados al comportamiento y empleo de materiales cristalinos; además, ayudan a comprender la manera en que el material de una superficie y al interior de ésta se comporta durante la fricción. Un fenómeno de la generación de vacíos e imperfecciones en la retícula cristalina es la difusión. Las leyes que la gobiernan fueron establecidas por Adolf Eugen Fick [15].

Por su parte, en 1993 el Físico E. Nagy, dio a conocer la técnica de deposición por fricción seca, la cual se conoce como triboadhesión. En principio, Nagy estableció la técnica para depositar capas poliméricas. En 1989 experimentó con recubrimientos metálicos y cerámicos sobre superficies de vidrio y metales. Más tarde, en 1991 en la Universidad de Cambridge, se experimentó con recubrimientos con polvo de diamante, éste se depositó, sobre superficies de vidrio, acero inoxidable y carburo de tungsteno. La caracterización de los recubrimientos, se realizó mediante difracción de rayos-X, y microscopía electrónica de transmisión y de barrido. Reveló la presencia de áreas brillantes ricas en carbón sobre la superficie [7].

Con base en los trabajos desarrollados por E. Nagy, en 1997 Rodríguez L. J. M. en el Centro Nacional de Investigación y Desarrollo Tecnológico, inició estudios con respecto al proceso de deposición por triboadhesión. Con éstos, se demostró experimentalmente la viabilidad de esta técnica. Diseñó y construyó dispositivos para deposición en superficies planas y cilíndricas [16, 17].

2.2 Oxidación inducida por flama

Existen algunos tratamientos para oxidación de superficie tales como: anodizado, deposición física fase vapor (PVD), oxidación por láser y tratamientos por flama. Este último es utilizado comúnmente en temple de acero, y el proceso

es conocido como “shorter process”. Se puede utilizar la flama de oxiacetileno, gas del alumbrado, gas natural y otros gases derivados del petróleo. La exposición a una flama produce endurecimiento de la superficie acompañada por la formación de óxidos [18].

En particular, en la reacción de metales con el oxígeno aparecen una serie de mecanismos elementales que, en el caso de ser un proceso en estado sólido, son: (i) transporte de oxígeno en fase de gas hasta la superficie, (ii) descomposición de moléculas de O_2 en el gas o en la interfase sólido–gas, (iii) adsorción y desorción, (iv) difusión de varias especies (átomos de oxígeno y metal) a través del óxido y de las fronteras de grano, (v) reacción química, (vi) nucleación de óxidos, (vii) crecimiento de los cristales de óxido, (viii) descomposición de algunos óxidos y, finalmente, (ix) formación de grietas y otros defectos [19]. Los mecanismos de reacción química, nucleación y crecimiento de óxidos ocurren durante el enfriamiento, en el proceso de solidificación. En este caso, al alcanzarse gradientes de temperatura más elevados, responsables de los gradientes de dilatación de los materiales, se origina una mayor cantidad de defectos estructurales y, por lo tanto, se inducen mayores esfuerzos en el material.

2.3 Titanio y óxidos de titanio

2.3.1 Titanio

El titanio es un metal de transición de número atómico 22, peso atómico 47.88 g/mol y cuya configuración electrónica es $[Ar] 3d^2 4s^2$. La capa d incompleta hace del titanio un elemento muy reactivo, que puede adoptar las valencias +2, +3 y +4, además, forma soluciones sólidas con muchos elementos sustituciones. Este metal ocupa el noveno lugar entre los elementos más abundantes en la corteza terrestre (su concentración es del 0.8% en peso del total) y el cuarto entre los

metales más empleados habitualmente, siendo éstos Al, Fe y Mg. El titanio se encuentra diseminado en la Tierra en forma de dióxidos de titanio y diversas clases de titanatos en minerales como ilmenita, anosovita, rutilo y pseudobrookita. Las menas que contienen minerales de titanio están ampliamente distribuidas y son muchos los países que poseen depósitos explotables [20]. Los minerales ilmenita ($\text{FeO}\cdot\text{TiO}_2$) y rutilo (TiO_2) se encuentran en rocas y ciertas arenas de playa. Así, la ilmenita, frecuentemente se haya asociada a la magnetita, mientras que el rutilo, aparece en las rocas ígneas, metamórficas y sedimentarias. Otros minerales que aparecen junto al rutilo son la anatasa y la brookita, TiO_2 tetragonal y romboédrico, respectivamente, siendo el rutilo el más abundante de todos. Aunque estos minerales se encuentran dispersos, los depósitos de importancia comercial, es decir, con una gran concentración de titanio, son pocos y están limitados a ciertas localidades de Canadá, Estados Unidos, América del Sur, Noruega y sur de Australia. La transformación del mineral natural a titanio metálico puro consiste, en esencia, en la cloración de las menas de ilmenita o rutilo para formar tetracloruro de titanio (TiCl_4) y, posteriormente, la reducción de éste mediante magnesio fundido en una atmósfera de argón para evitar la oxidación (método de Kroll) [21]. Debido a las dificultades de extracción y transformación, el titanio metálico resulta caro comparado con otros metales de uso más extendido. Sin embargo, sus excelentes propiedades mecánicas lo convierten en uno de los metales más atractivos en un gran número de aplicaciones industriales.

También es frecuente alear el titanio con impurezas intersticiales y sustitucionales. Elementos como Al, Ga, Ge, C, O y N tienden a estabilizar la fase α . Hay otros que tienden a estabilizar la fase β , como son el Mo, V, Ta y Nb. Por último, también existen aleantes eutectoides como el Mn, Fe, Cr, Co, Ni, Cu y Si, que son solubles en las fases α y β , no estabilizan ninguna de ellas, pero mejoran su dureza. Por consiguiente, dependiendo de las impurezas disueltas en el titanio y sus concentraciones relativas, se podrán obtener aleaciones tipo α , tipo β o,

incluso, tipo $\alpha+\beta$. Si la fase α , β , o ambas coexisten a temperatura ambiente se obtiene un gran variedad de propiedades mecánicas, ver tablas 2.1 y 2.2 [22].

Tabla 2.1. Comparación entre especificaciones para el titanio cp: concentración máxima de aleantes, tensión de ruptura (σ_r), límite elástico (σ_e) y elongación máxima (ϵ) [22].

| ASTM-Ti (cp) | C (%) | H (%) | O (%) | N (%) | Fe (%) | Otros | σ_r (Mpa) | σ_e (MPa) | ϵ % |
|-----------------|----------|----------|----------|----------|-----------|--------------------------|---------------------|---------------------|-----------------|
| Grado 1 | 0.010 | 0.015 | 0.18 | 0.03 | 0.20 | - - - | 240 | 170-310 | 24 |
| Grado 2 | 0.010 | 0.015 | 0.25 | 0.03 | 0.30 | - - - | 343 | 275-410 | 20 |
| Grado 3 | 0.010 | 0.015 | 0.35 | 0.03 | 0.30 | - - - | 440 | 377-520 | 18 |
| Grado 4 | 0.010 | 0.015 | 0.40 | 0.03 | 0.50 | - - - | 550 | 480 | 20 |
| Grado 7 | 0.010 | 0.015 | 0.25 | 0.03 | 0.30 | 0.12-0.25Pd | 343 | 275-410 | 20 |
| Grado 12 | 0.010 | 0.015 | 0.25 | 0.03 | 0.30 | 0.2-0.4 Mo 0.6-0.9 Ni | 480 | 380 | 12 |

Tabla 2.2. Aleaciones de titanio con su respectivas composición, estructura cristalina, resistencia a tracción (σ_t), límite elástico (σ_e) y elongación máxima (ϵ).

| Aleación | Composición (%) | Estructura | σ_t (MPa) | σ_e (MPa) | ϵ (%) |
|-------------|------------------------|------------------|------------------|------------------|----------------|
| Ti cp | 99 Ti | α | 262-686 | 151-585 | 17-30 |
| Ti-Al- Sn | 5 Al, 2.5V | α | 860 | 806 | 18 |
| Ti-Al-V | 6 Al, 4 V | $\alpha + \beta$ | 1171 | 1067 | 8 |
| Ti-Al-Zn-Mo | 6 Al, 2 Sn, 4 Zn, 6 Mo | $\alpha + \beta$ | 1098-1166 | 1029-1098 | 20 |
| Ti-V-Cr-Al | 13 V, 11 Cr, 3 Al | β | 85-1166 | 804-1098 | 10-25 |

Las excelentes propiedades mecánicas del titanio y sus aleaciones, así como su baja densidad (el 55% de la del acero) y elevado punto de fusión lo convierten en un material de gran interés tecnológico [23]. Además, éste es biocompatible [24] y presenta una elevada resistencia a la corrosión en ambientes químicos reactivos [25]. Pocas son las sustancias capaces de alterarlo, como pueden ser altas concentraciones de HCl, H₂SO₄, NaOH o HF en caliente. En conjunto, estas propiedades han otorgado al titanio una situación preferente en diversas aplicaciones industriales [26]:

- Ingeniería aeroespacial: piezas estructurales, componentes de reactores, tanques de combustible y fuselaje de aviones, cohetes y satélites espaciales.
- Industria química: tanques de almacenamiento, válvulas, filtros, rotores e intercambiadores de calor.
- Industria naval: componentes de radar, equipos de bombeo, casco y estructura de submarinos y barcos.
- Biomedicina: implantes protésicos, tornillos y clavos, válvulas cardíacas, instrumentos, prótesis dentales, bombas de insulina.
- Automoción: diversos componentes del motor y carrocería.
- Maquinaria industrial y de prospección geológica: piezas estructurales y herramientas.
- Productos de arte y consumo: joyería, decoración.

2.3.2 Microestructura

Al igual que en todas las aleaciones monofásicas, la microestructura del titanio comercialmente pura (cp), depende del trabajado en frío y tratamientos térmicos. Estos factores hacen posible la obtención tres microestructuras diferentes del titanio [27].

En las aleaciones α/β , como Ti64 y Ti6246, pueden presentarse diferentes composiciones de fases α (HC) y β (BCC), dependiendo del tratamiento térmico y contenido de elementos de la aleación, ver figura 2.1. Estas aleaciones pueden adquirir gran variedad de microestructuras, según el tratamiento termomecánico empleado. La microestructura se puede clasificar en varias categorías, destacando la equiaxial, la martensítica, la laminar y la bimodal (mezcla de equiaxial y laminar) [27, 28].

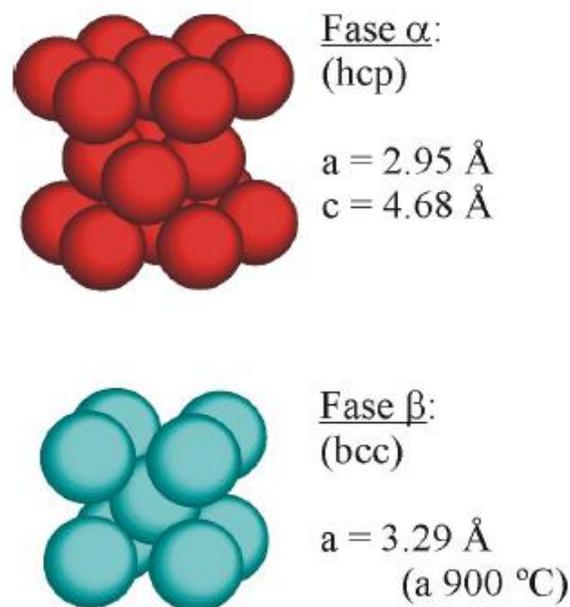


Figura 2.1 Estructuras cristalinas del titanio (fases α -Ti y β -Ti).

2.3.2.1 Microestructura equiaxial

Las estructuras equiaxiales se obtienen tras trabajar mecánicamente el material en el rango de temperaturas $\alpha+\beta$. Un recocido posterior a temperaturas menores a la de inicio de transformación martensita (por ejemplo 700° C) produce una microestructura formada por granos finos de α y β , denominada mill-annealed (figura 2.2); esta estructura depende del trabajado previo del material. Durante el proceso de recocido, la microestructura consta de fase α primaria y de fase β . Al enfriar el material, la fase α primaria no transforma, por lo que mantiene su morfología original, pero la fase β sí que se transforma, con la estructura final dependiente de la velocidad de enfriamiento desde la temperatura de recocido [28].

Si la temperatura de recocido es más alta, la fase β transforma a α secundaria con estructura laminar, y se obtiene una estructura formada por granos α y regiones laminares finas, denominadas como 'β-transformada'; este término se refiere a paquetes laminares de α secundaria. La estructura así obtenida se denomina microestructura dúplex (figura 2.3).

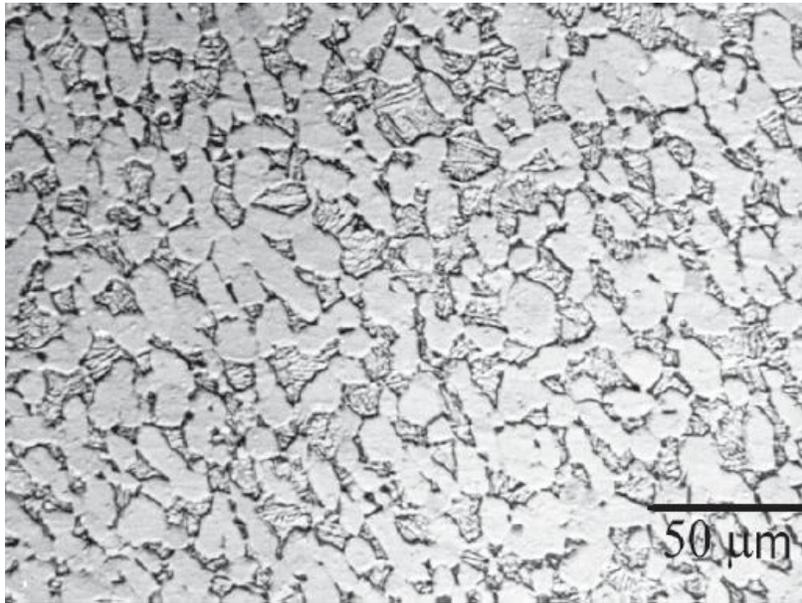


Figura 2.2 Microestructura mill-annealed de la aleación Ti64 [28].

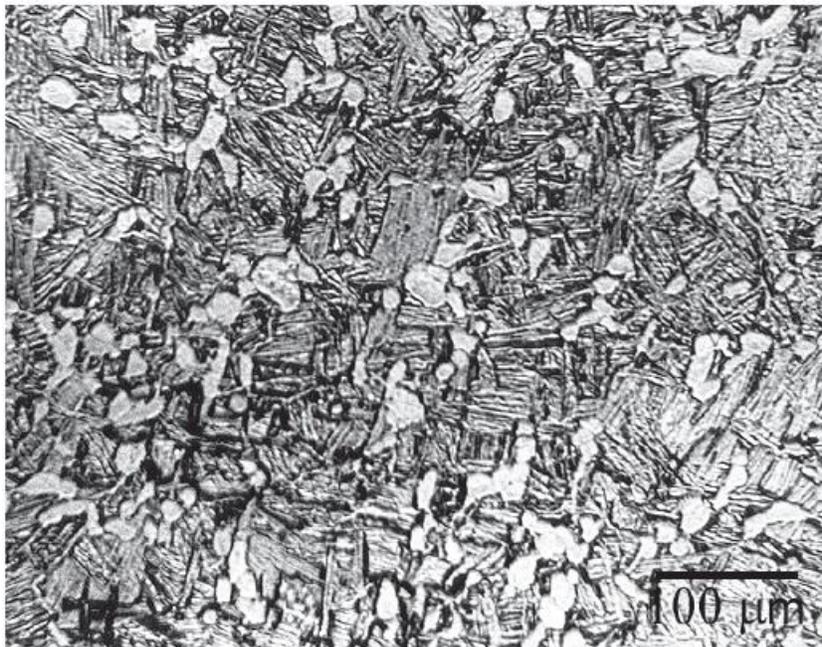


Figura 2.3 Microestructura dúplex de la aleación Ti6246 [28].

2.3.2.2 Microestructura martensítica

La estructura martensítica se obtiene por enfriamiento rápido o temple desde temperaturas superiores a β -transus, lo que genera la estructura de transformación masiva martensita o fase α' . Esta microestructura, mostrada en la figura 2.4, es acicular o finamente laminar.

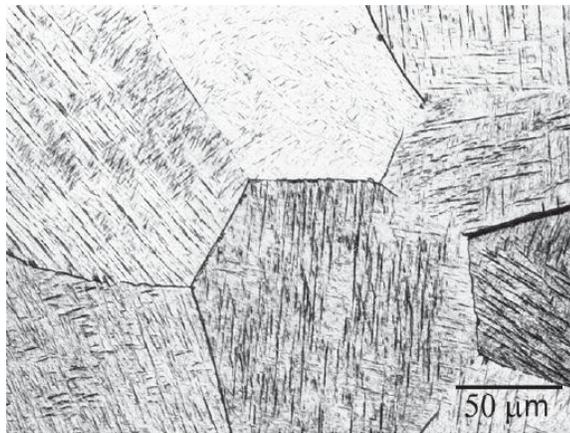


Figura 2.4. Microestructura martensítica del titanio [29].

2.3.2.3 Microestructura laminar o de Widmanstätten

Las estructuras laminares o Widmanstätten se obtienen por enfriamiento lento desde temperaturas superiores a β -transus hasta la región bifásica mostrada en el diagrama de la figura 2.5b. La ralentización del proceso de enfriamiento permite una difusión controlada entre las fases α y β cuando la temperatura disminuye por debajo de β -transus y la fase α comienza a nuclear en los bordes de grano β , produciéndose un crecimiento de la fase α en forma de láminas, como puede observarse en la figura 2.5a. La estructura laminar resultante se compone

de gruesas placas de fase α y finas placas de fase β , unidas formando paquetes o colonias. Esta estructura es llamada fase α laminar, estructura de Widmanstätten o bien tipo cesta.

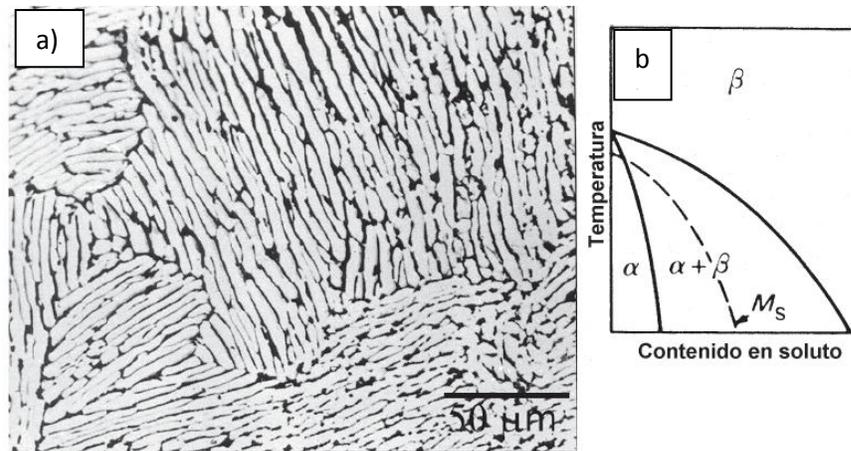


Figura 2.5. a) Microestructura Widmanstätten de la aleación Ti64 y b) sección del diagrama de fase del titanio con un elemento β -estabilizante. [29].

2.3.2.4 Microestructura bimodal

Las microestructuras bimodales consisten en granos de α aislados en una matriz de β transformada, figura 2.6. Esta se obtiene con un recocido a 950°C , seguido de un temple en agua, y un envejecimiento a 600°C . Se consigue entonces un grano α de 15–20 μm de diámetro aislado por fase β retransformada. Sin embargo, si se envejece a 650°C se produce la descomposición de precipitados de la fase β en granos de α .



Figura 2.6. a) Microestructura bimodales de la aleación Ti64. [29].

2.3.3 Óxidos de titanio

El titanio existe en varios estados de oxidación debido a su elevada reactividad con el oxígeno, hasta el extremo que puede formar óxidos al ser expuesto a casi cualquier especie que contenga oxígeno, incluso, en condiciones de alto vacío [30, 31, 32, 33, 34]. Además, hay que destacar la gran solubilidad que presenta el oxígeno en titanio que, como consecuencia, puede dar lugar a la formación de óxidos con una relación O/Ti extensa en el rango de 0 - 2. Estas propiedades específicas del titanio dan lugar a una gran cantidad de especies [36, 37], como se puede observar en el diagrama de fases Ti-O (Figura 2.7), que presentan una gran variedad de propiedades físicas [36, 38, 39]. En general, los óxidos de titanio, que poseen estabilidad termodinámica, presentan energías libres de formación muy negativas ya que se forman dichos compuestos en una gran variedad de medios oxidantes, como el oxígeno, agua o moléculas orgánicas que contengan oxígeno [40, 41, 42]. Por lo tanto, para la mayoría de oxidantes, el proceso de oxidación del titanio es exotérmico. A continuación se describen brevemente algunos de los óxidos más relevantes.

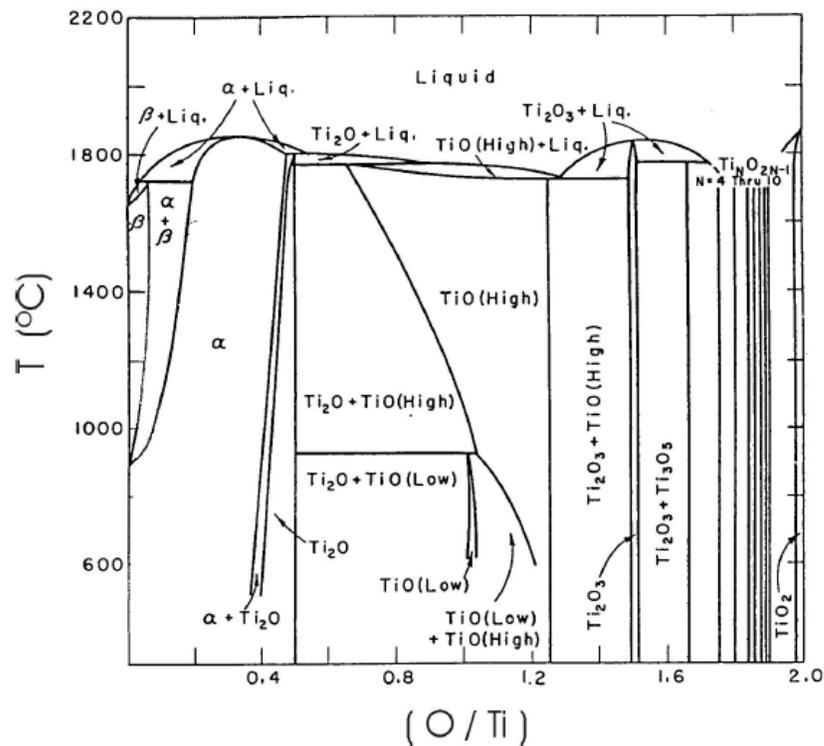


Figura 2.7. Diagrama de fases del sistema binario Ti-O [35].

2.3.3.1 Dióxido de titanio (TiO_2)

El TiO_2 , debido al amplio espectro de aplicaciones tecnológicas en el que es empleado, es el óxido de titanio por excelencia. Este óxido, también alotrópico, se encuentra de forma natural en tres fases cristalinas: brookita (romboédrica), anatasa y rutilo (ambas tetragonales). La brookita y la anatasa son fases metaestables, mientras que el rutilo es termodinámicamente estable. A estas fases hay que añadir otras dos, el TiO_2 -II (ortorrómbico) y el TiO_2 -III (hexagonal), obtenidas sintéticamente en condiciones de muy alta presión, que presentan durezas extremadamente elevadas [43, 44, 45]. La Tabla 2.3 muestra los

parámetros de red, así como algunas de las propiedades físicas de la brookita, anatasa y rutilo. Estas fases presentan elevada resistividad eléctrica [46], considerable dureza, estimada en el rango 5 - 6.5 en la escala de Mohs, son transparentes en el espectro visible (ancho de banda prohibida en torno a 3 eV), birrefringentes y con los mayores valores de índice de refracción de los óxidos conocidos [47, 48]. La brookita es difícil de obtener de forma artificial. Recientemente se ha conseguido sintetizarla en forma de capa fina [49]. Es también conocido que entre 750 y 1000°C, la anatasa sufre una transición de fase irreversible a rutilo [50, 51]. La anatasa y el rutilo merecen una mención aparte dada la gran cantidad de propiedades físico-químicas que les confieren un enorme interés tecnológico. El TiO_2 presenta en forma volúmica un color gris. Debido al elevado valor de su índice de refracción, partículas sub-micrométricas de TiO_2 en dispersión proporcionan al material un color blanco mate que hace que sea utilizado como pigmento en prácticamente todo tipo de pinturas [52]. Igualmente, su uso es también muy extendido en la óptica de capas finas para obtener capas antirreflejantes, espejos dieléctricos para láseres y filtros interferenciales [53]. La elevada permitividad dieléctrica de este material ($\epsilon_r = 110 - 117$) [54] permite que, en forma de capa de pocos nanómetros de espesor, sea uno de los mejores candidatos a reemplazar el SiO_2 en la puerta de los transistores MOSFET [55]. A pesar de ser materiales no magnéticos, capas finas de anatasa y rutilo dopadas con una pequeña cantidad de Co son ópticamente transparentes, semiconductoras y ferromagnéticas a temperatura ambiente. Estas características las convierten en candidatas ideales para ser utilizadas en dispositivos electrónicos basados en el espín [55]. Capas finas de TiO_2 nanocristalino son también utilizadas en dispositivos electrocrómicos, por ejemplo, en espejos y displays [56]. El rutilo es de gran importancia en el proceso de osteointegración de implantes médicos de titanio [57, 58]. De modo natural, al exponer el titanio al oxígeno, se forma una capa continua de rutilo nativo de pocos nanómetros de espesor que lo recubre completamente [59]. Este óxido es muy estable, adherente, biocompatible [60, 61] y presenta buenas propiedades mecánicas [62, 63, 64].

Tabla 2.3. Algunas propiedades físicas del TiO₂.

| | Parámetro de red (Å) | | | Densidad (g/cm ³) | Temperatura de fusión (°C) | Resistividad eléctrica (Ωm) | Índice de refracción |
|----------|----------------------|------|------|----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|-------------------------|
| | a | b | c | | | | |
| Brookita | 9.18 | 5.45 | 5.15 | 4.14 | 1825 | 10 ¹³ | 2.58 |
| Anatasa | 3.79 | 3.79 | 9.51 | 3.89 | 1825 | 10 ¹³ | 2.55 |
| Rutilo | 4.59 | 4.59 | 2.96 | 4.25 | 1825 | 10 ¹³ | 2.62 |

2.4 Corrosión electroquímica

2.4.1 Comportamiento de las aleaciones de titanio a la corrosión electroquímica

La excelente resistencia a la corrosión mostrada por el titanio y sus aleaciones es una de las principales razones de su uso como biomaterial [65, 66]. A partir de los años sesenta, casi cualquier tipo de implante o prótesis hecha con acero inoxidable o aleaciones cromo-cobalto fue rediseñada con titanio o Ti6Al4V con gran éxito.

Gran parte de la excelencia del titanio se debe a la capa de pasivación que se forma en su superficie, la cual lo protege del ataque electroquímico. Dicha capa está compuesta por óxidos amorfos de titanio, desde Ti₂O hasta TiO₂, con un espesor variable entre 0,5 y 10 nm según el tratamiento, acabado superficial y medio expuesto. [65, 67, 68]. La capa de pasivación se forma de manera natural tras pocos milisegundos de contacto del titanio con un medio con oxígeno presente, aunque también se puede producir y hacer más gruesa mediante tratamientos químicos y electroquímicos [69].

La capa de pasivación del titanio proporciona una elevada estabilidad electroquímica, como muestra la comparación de sus curvas potencial–tiempo contra las del acero inoxidable o aleaciones base níquel [69]. Lamentablemente, la capa natural de pasivación de óxido de titanio posee pobres propiedades mecánicas, que la hacen susceptible a la fractura por pequeñas abrasiones superficiales [69]. Esto dificulta el uso del titanio y sus aleaciones en aplicaciones en presencia de fricción o micromovimientos. Para solventar este problema, se han estudiado métodos para estabilizar mecánicamente la capa de óxido de titanio, generalmente mediante un crecimiento controlado de ésta por anodización [69].

2.4.2 Pruebas electroquímicas

2.4.2.1 Pruebas potenciodinámica

Estas técnicas pueden proporcionar información útil con respecto a los mecanismos de corrosión, velocidad de corrosión y susceptibilidad de los materiales específicos a la corrosión en ambientes designados.

La polarización potenciodinámica es una técnica donde se varía el potencial del electrodo a una velocidad seleccionada mediante la aplicación de un potencial al electrodo de trabajo. Es probablemente el método de polarización de pruebas más comúnmente utilizado para medir la resistencia a la corrosión y se utiliza para una amplia variedad de funciones [70, 71].

2.4.2.2 Prueba de Impedancia

La técnica de espectroscopia de impedancias electroquímicas (EIS) es un método electroquímico utilizado en estudios de corrosión, el cual se basa en el uso de una señal de corriente alterna (CA) que se aplica a un electrodo (metal en corrosión) y determina la impedancia [72].

Si se aplica una señal pequeña de potencial (E) a un electrodo, se mide su respuesta en corriente (I) a diferentes frecuencias. No obstante en ciertas circunstancias, es posible aplicar una señal pequeña de corriente y medir la respuesta en potencial del sistema. Así, el equipo electrónico usado procesa las mediciones de potencial-tiempo y corriente-tiempo, dando como resultado una serie de valores de impedancia y frecuencia se denomina espectro de impedancia [72].

Los espectros de impedancia obtenidos suelen ser analizados mediante circuitos eléctricos, compuestos por componentes tales como resistencias (R), capacitancias (C) e inductancias (L), combinados de tal manera que reducen los espectros de impedancias medidos. Estos circuitos eléctricos son denominados como circuitos eléctricos equivalentes [72]. La impedancia de circuitos de CA dependen de la frecuencia de la señal sea aplicada. La frecuencia (f) de dicho sistema se expresa en unidades de Hertz (Hz) o en el número de ciclos por segundo (s^{-1}) [72].

La técnica de impedancia es una herramienta poderosa que ha mostrado ser útil en sistemas donde otras técnicas han tenido limitaciones. El uso dela

impedancia en corriente alterna ya se conocía y aplicaba en el área de ingeniería eléctrica [73].

Se comenzó a utilizar para el estudio y caracterización de materiales, en la década de los '70, y alcanzó gran aceptación por su característica de señales en función de la frecuencia, lo que permite analizar un sistema y sus componentes. En el principio su uso estuvo muy limitado debido a lo tedioso que era la recolección y tratamiento de la información, que se llevaba a cabo de manera manual y se trazaban las gráficas en papel polar. Este problema fue superado con el avance de los sistemas computarizados que facilitan la captura y organización de los datos obtenidos [72, 73].

2.5 Lubricación

Una variedad de lubricantes como grasas, aceites o sólidos pueden utilizarse con el objeto de disminuir el coeficiente de fricción entre dos cuerpos deslizándose entre si, de tal forma que el lubricante interviene en la interfase y disminuye el esfuerzo tangencial o de corte, lo cual a su vez disminuye el desgaste. En algunos casos, el lubricante forma una película evitando por completo el contacto entre las superficies; sin embargo en otros casos el lubricante actúa parcialmente, es decir, solo reduce el contacto entre algunas asperezas. En términos generales puede haber varios regímenes de lubricación, entre los más importantes pueden citarse los siguientes: hidrodinámica, elastohidrodinámica, capa límite (de frontera), lubricación sólida y lubricación mixta. En los siguientes puntos se describirán cada uno de los regímenes mencionados.

2.5.1 Lubricación hidrodinámica

En el régimen de lubricación hidrodinámica las superficies están separadas por una película gruesa con respecto al tamaño de las asperezas, para esto la carga es soportada por la presión generada en forma hidrodinámica mediante un acuñaamiento del lubricante. La condición es que las dos caras tienen que tener una velocidad relativa mínima, además de ser conformes y tener un cierto ángulo entre ellas, ya que si estas son paralelas no se formará la presión en la película y por ende habrá contacto entre asperezas [73].

2.5.2 Lubricación elastohidrodinámica

En esta condición, no todas las asperezas están separadas por la película lubricante y la condición para este régimen es, que la deformación entre aquellos puntos de contacto es del tipo elástico. La presión local entre los componentes se eleva a valores en el rango de gigapascales (GPa). Bajo estas condiciones la dependencia de la viscosidad del lubricante con respecto a la presión, juega un papel importante para mantener la presión hidrodinámica del sistema tribológico [73].

2.5.3 Lubricación de capa límite

Cuando las velocidades de deslizamiento son bajas no se genera la suficiente presión en la película para separar las superficies, en este caso las asperezas están en contacto, lo cual promueve alta fricción y desgaste, al menos que exista la adsorción de moléculas del lubricante en las superficies en contacto [73]; a esto se le conoce como lubricación de capa límite. Los lubricantes en este régimen actúan con base en sus fuerzas repulsivas entre las películas moleculares que soportan gran parte de la carga, y si bien la interacción entre asperezas es

considerable, se inhibe la soldadura entre éstas. El desgaste se reduce debido al menor contacto entre asperezas y el coeficiente de fricción se reduce debido a que la película de lubricante adsorbida tiene una resistencia al corte menor que la superficie del material sólido [74].

2.5.4 Lubricación sólida

En este régimen, existen partículas sólidas entre las contraparte. Estas partículas tienen un bajo coeficiente de fricción. Algunas de las ventajas de esta lubricación son: auto mantenimiento y en algunos casos, soportan altas temperaturas a diferencia de los líquidos lubricantes, los cuales pierden sus propiedades al incrementar la temperatura de trabajo [73].

2.5.5 Lubricación mixta

En este régimen de lubricación el comportamiento del contacto está gobernado principalmente por una mezcla de lubricación elastohidrodinámica, hidrodinámica y capa límite. Aún cuando las superficies de contacto están separadas por una película delgada de lubricante y el contacto entre asperezas puede presentarse, se considera que la carga total aplicada es soportada parcialmente por el contacto entre asperezas y parcialmente por la acción hidrodinámica. La fricción total, resulta parcialmente por el contacto entre asperezas y parcialmente por las fuerzas de arrastre del lubricante (dragging force) [75].

2.6 Mecanismo de desgaste

El desgaste es un daño progresivo que involucra la pérdida de material entre dos cuerpos en contacto, con movimiento relativo. Es difícil correlacionar la fricción con el desgaste, sin embargo, una expectativa razonable es que a altos valores de fricción existen altos desgastes, aunque, en muchas combinaciones de materiales esto no sucede. En las siguientes subsecciones se describirán los mecanismos de desgaste más importantes desde la perspectiva del presente trabajo.

2.6.1 Desgaste abrasivo

Es una pérdida de material por el paso de partículas duras sobre una superficie de menor dureza. Este ocurre cada vez que una superficie sólida es presionada contra partículas de un material de igual o mayor dureza. De manera general puede decirse que existe dos modos de desgaste abrasivo: por segundo cuerpo y tercer cuerpo. El modo de dos cuerpos se presenta en el inciso a) de la figura 2.8 y se puede ejemplificar con la acción de una lija sobre una superficie; es decir, asperezas duras o partículas rígidamente sujetas pasan sobre la superficie como una herramienta de corte. En el desgaste abrasivo de tres cuerpos presentado esquemáticamente en el inciso b) de la misma figura, existen partículas entre las dos superficies las cuales actúan deslizándose o rodando entre las dos superficies lo cual genera este tipo de desgaste [73].

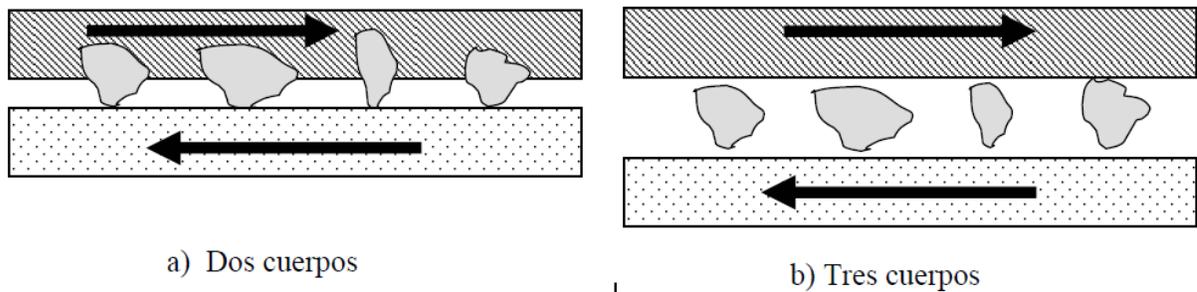


Figura 2.8 Esquema ilustrativo del mecanismo de abrasión entre a) dos cuerpos y b) tres cuerpos [73].

2.6.2 Desgaste adhesivo

La adhesión entre las superficies de dos materiales es promovida por las fuerzas de atracción de los átomos que se encuentran en contacto. Para el caso de contacto metal sobre metal donde no hay una película (óxido, lubricante, etc.) en la interfase, se reúnen las condiciones necesarias para promover la adhesión entre asperezas, esto propicia un sistema caracterizado por una alta velocidad de desgaste y por un coeficiente de fricción variable. Las superficies de las contrapartes se deterioran rápidamente y en casos extremos, el movimiento deslizante puede ser interrumpido por altos coeficientes de fricción que se generan por el rápido daño superficial.

El mecanismo de adhesión puede explicarse de la siguiente manera: la aspereza más suave o aguda es deformada plásticamente en una serie de bandas de cizallamiento, cuando cada banda alcanza cierto límite, se inicia una grieta, progresa una ya existente hasta formar una nueva banda o hasta que la grieta se extiende por toda la aspereza y eventualmente se desprende una partícula. Esto nos indica que el desgaste adhesivo se promueve debido a que las fuerzas de adhesión son mayores a las promovidas por la deformación correspondiente al deslizamiento relativo entre las superficies.

2.6.3 Desgaste por fatiga superficial

El desgaste por fatiga se genera por el deslizamiento cíclico entre dos cuerpos, con lo cual se deforman elásticamente las asperezas que sostienen el contacto. En la figura 2.9 se puede observar el proceso de iniciación, crecimiento y propagación de grieta en una subsuperficie de contacto, la cual finalmente resulta en la formación de una partícula de desgaste.

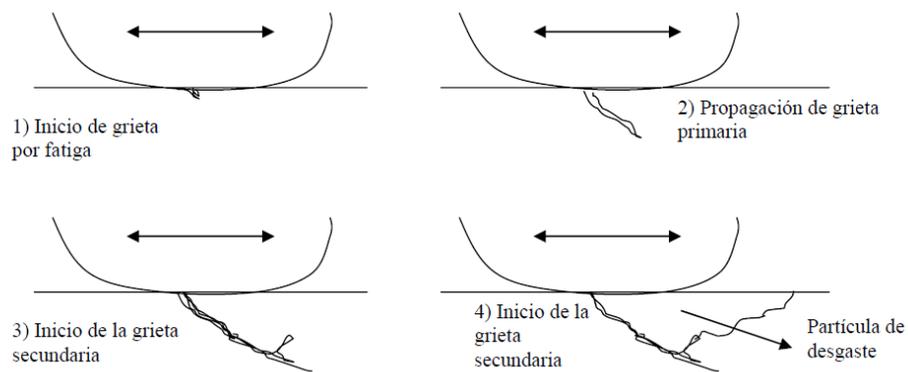


Figura 2.9 Esquema del proceso de desgaste por fatiga superficial [74].

CAPITULO 3

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1 Introducción

La experimentación básicamente consistió de dos etapas: la primera fue la obtención de parámetros y desarrollo del nuevo proceso, “deposición por fricción seca y oxidación térmica” llamado por sus siglas DFOT; la segunda fue la evaluación tribológica y comportamiento electroquímico de los recubrimientos desarrollados por esta técnica.

Al inicio del proyecto se realizó un estudio de factibilidad previo a la experimentación, con el objeto de conocer el alcance de la técnica. En este estudio se obtuvo el conocimiento para la modificación de parámetros, generando los fundamentos para el desarrollo de esta tecnología propuesta en esta tesis. En este estudio se desarrolló una máquina, la cual sirvió para generar los recubrimientos que se estudiaron en esta tesis.

3.2 Diseño Experimental

La primera parte experimental consistió en la obtención de muestras de Ti6246, para posteriormente depositar una mezcla de polvos con bajo, medio y alto contenido de alúmina, mediante una máquina que se explicará más adelante. Después las muestras fueron tratadas térmicamente por medio de una antorcha oxidante durante 35 segundos, esto se realizó con el objeto de fusionar los polvos depositados al sustrato. En la tabla 3.1 se muestra la matriz de experimentos, la cual contiene las tres composiciones de los recubrimientos. Las muestras fueron sometidas a ensayos de dureza, rugosidad, pruebas de desgaste y corrosión.

Tabla 3.1. Matriz de diseño experimental

| %Wt. Al ₂ O ₃ | %Wt. C (grafito) | Identificación de las muestras |
|-------------------------------------|------------------|--------------------------------|
| 80 | 20 | M/1 |
| 60 | 40 | M/2 |
| 20 | 80 | M/3 |
| * | * | Ti (sustrato) |

3.3 Plan experimental

En la figura 3.1 se muestra de forma esquemática los pasos que se siguieron durante la experimentación.

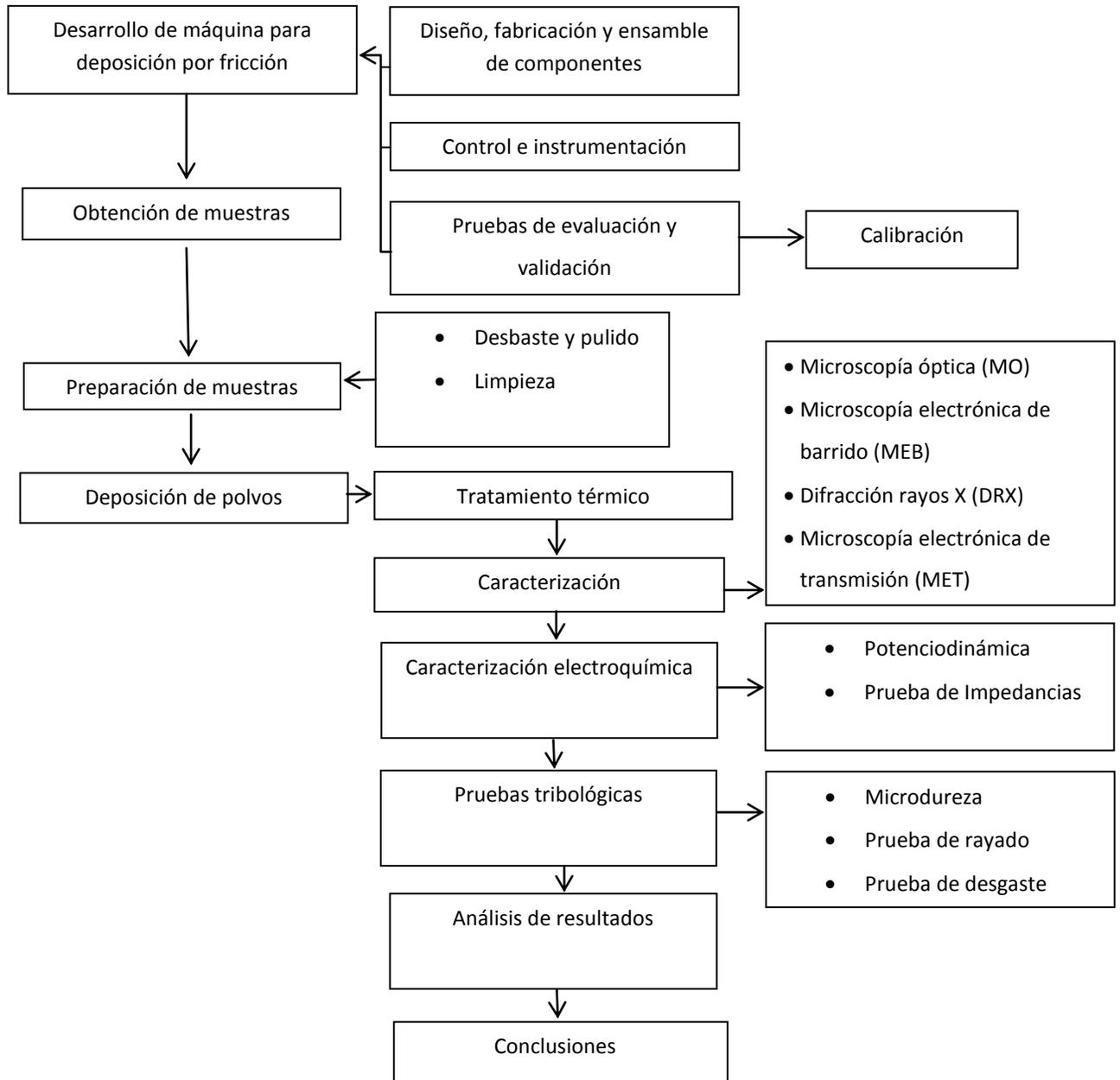


Figura 3.1 Esquema del plan experimental

3.4 Obtención de muestras

Las muestras se obtuvieron a partir de un trozo de titanio para uso aeroespacial, suministrado por cortesía de la empresa FRISA, del que se cortaron secciones en forma de barras cuadradas, para posteriormente maquinarse y obtener barras cilíndricas, ver figura 3.2.

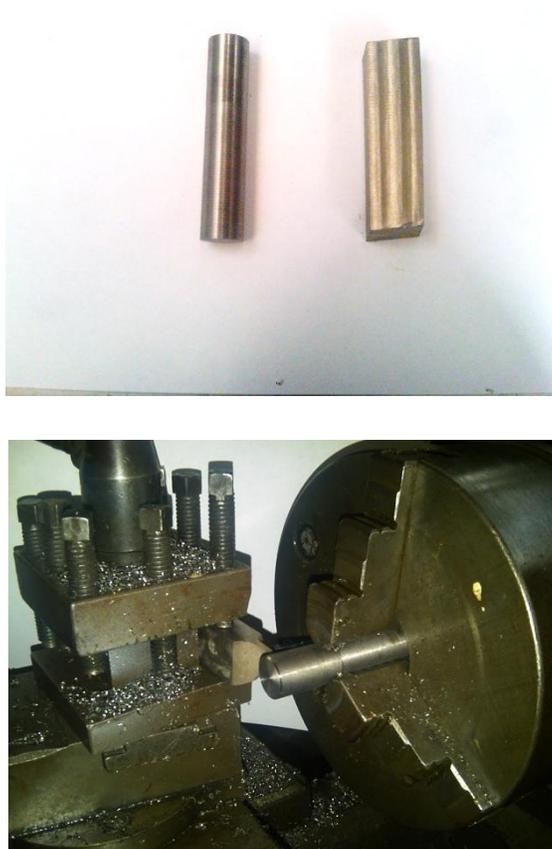


Figura 3.2 a) Barras de titanio, mecanizadas.

En la figura 3.3 se observa una muestra final de titanio. Las barras fueron maquinadas hasta obtener un diámetro de 25 mm, para posteriormente ser cortadas a un espesor de 13 mm. Los cortes se realizaron con un disco de diamante, con enfriamiento, para no alterar la microestructura por el calentamiento.



Figura 3.3 Muestra cortadas y pulidas de Ti6246

3.5 Desarrollo del proceso DFOT

3.5.1 Análisis de factibilidad

Estudios de Nagy que se mostraron en el capítulo 2, describen que el depósito de partículas por triboadhesión depende de dos variables principalmente,

la temperatura en la superficie y la carga entre dos cuerpo friccionado. Para conocer estas variables, fue necesario el diseño y la construcción del “Modulo para medición de parámetros” (MOD1), figura 3.4.

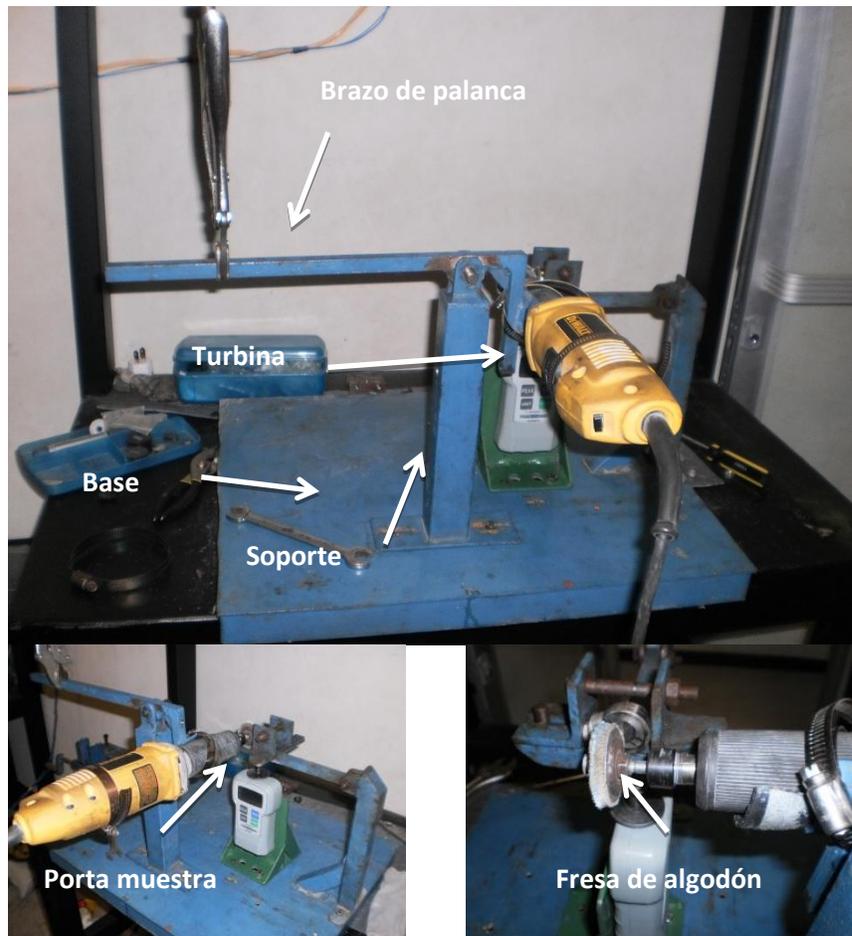


Figura 3.4. Fotografías de los accesorios de MOD1.

Para medir la temperatura y fuerza de fricción se realizaron los siguientes pasos:

1. Calibración del equipo. Se aplicó una carga al mecanismo tipo palanca hasta alcanzar una carga en el dinamómetro de 4 N. Este valor se utilizó debido a que al incrementar la fuerza en a la fresa ésta se deterioraba rápidamente, figura 3.5.

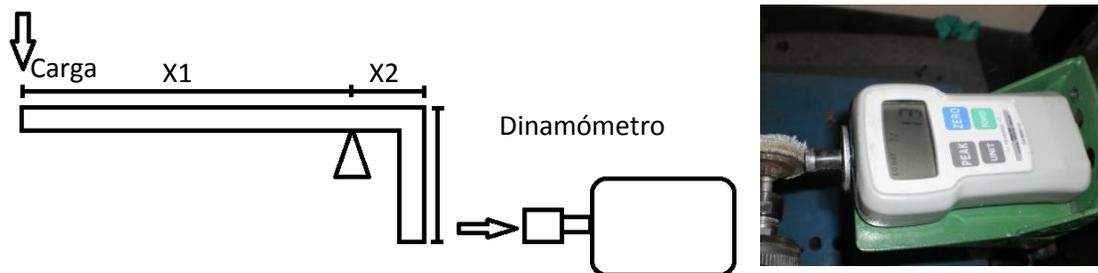


Figura 3.5 Esquema para calibración de fuerza aplicada en el MOD1.

2. Medición de temperatura. La razón de esta prueba fue encontrar la temperatura puntual entre el sustrato (Ti6246) y la fresa de algodón utilizada para la deposición por fricción seca. Para esta prueba se colocó un termopar tipo K con una separación de $30\ \mu\text{m}$ por debajo de la superficie del sustrato, como se muestra en la figura 3.6. Con la finalidad de adquirir y procesar las señales de temperatura en tiempo real durante la prueba, se empleó una tarjeta Labview controlada por una computadora.

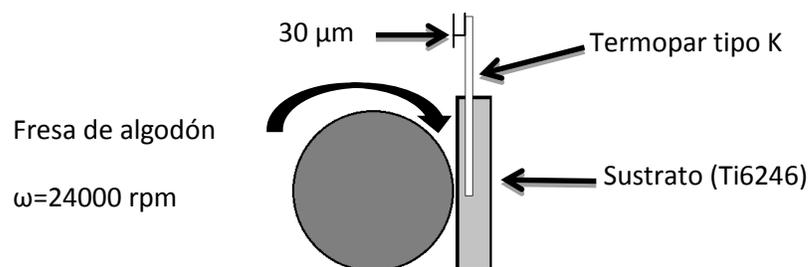


Figura 3.6. Esquema de configuración de medición de temperatura.

Por medio de la adquisición de datos se obtuvo la gráfica de la figura 3.7. Se puede observar en la curva de calentamiento la temperatura transitoria que se ubica entre 25 a 330 C, fue necesario medir este parámetro para definir las condiciones del proceso.

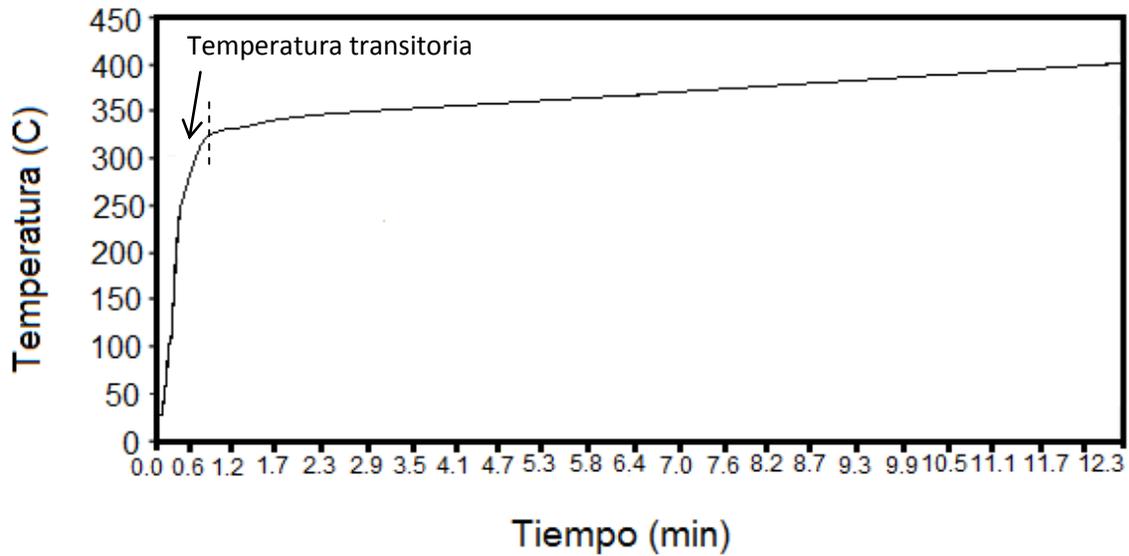


Figura 3.7. Curva de calentamiento de la superficie del sustrato y fresa de algodón.

3.6 Equipo que para la deposición por fricción seca

3.6.1 Obtención de parámetros

3. Medición de fricción. Para medir la fuerza generada se colocó el dinamómetro en la parte inferior de la muestra como se muestra en la figura 3.8.

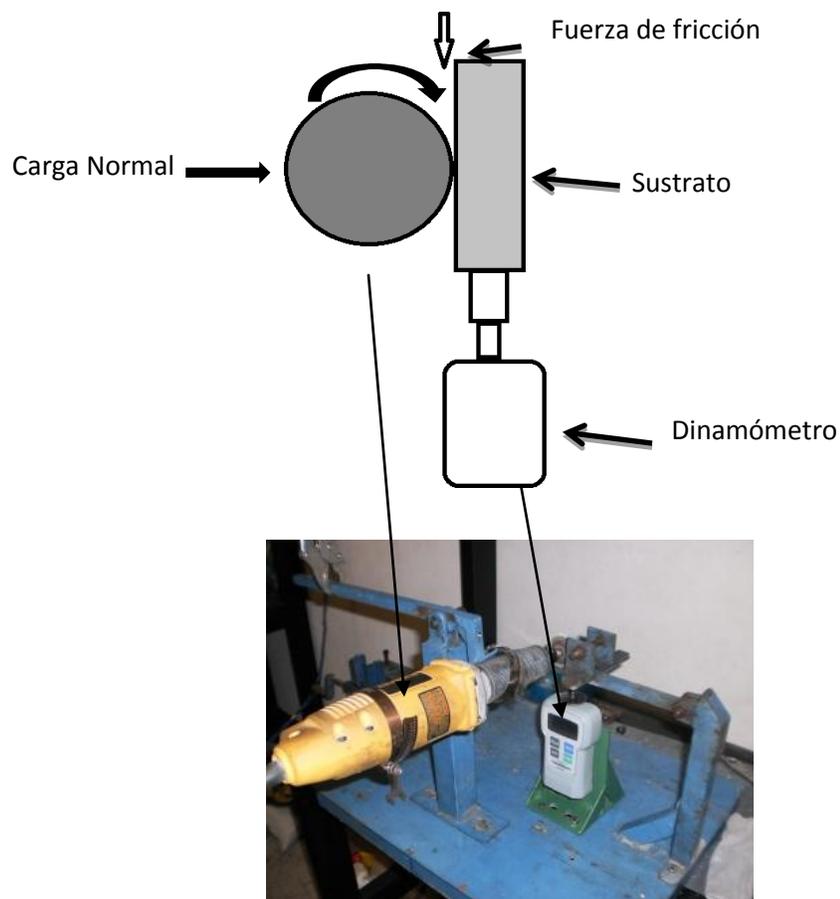


Figura 3.8. Esquema de la configuración empleada para medición de F_F .

Se realizaron 6 mediciones y los resultados de F_f se muestran en la tabla 3.2:

Tabla 3.2. Medición de fuerza de fricción en MOD1

| Numero de mediciones | Fuerza de fricción |
|----------------------|--------------------|
| 1 | 3.0 |
| 2 | 3.3 |
| 3 | 4.1 |
| 4 | 3.5 |
| 5 | 3.8 |
| 6 | 3.5 |

Por medio de las mediciones se encontró el valor promedio de 3.5 N con una desviación estándar (σ) de 0.382. Por otro lado, el coeficiente de fricción ($\mu = F_f/N$), calculado fue de $\mu = 0.875$.

3.6.2 Máquina para depósito de polvos por fricción seca

En el presente trabajo se realizaron pruebas de deposición y medición de temperaturas sobre superficies planas. El equipo de deposición por triboadhesión consta de los siguientes módulos. I sistema de rotación: a) control velocidad b) motor corriente continua c) rueda de algodón; II sistema sujeción: d) muestra, f) prensa; III sistema neumático: g) boquilla, h) dosificador de polvos, l) sistema de control neumático, j) compresor. Como se muestra en la figura 3.9.

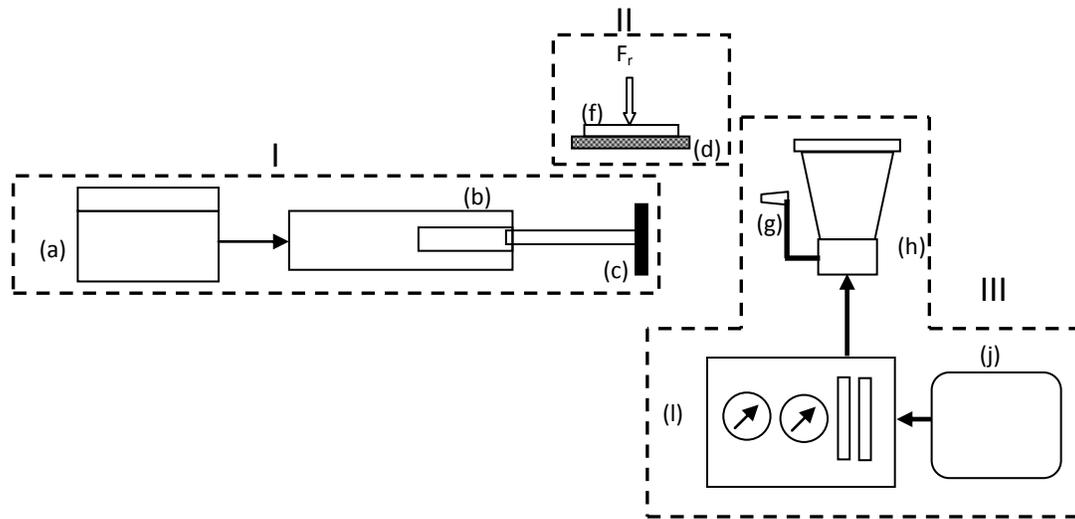


Figura 3.9. Esquema general de la máquina para depósito de polvos por fricción seca.

En la figura 3.10 se muestra una fotografía de la máquina para depósito de polvos por fricción seca.

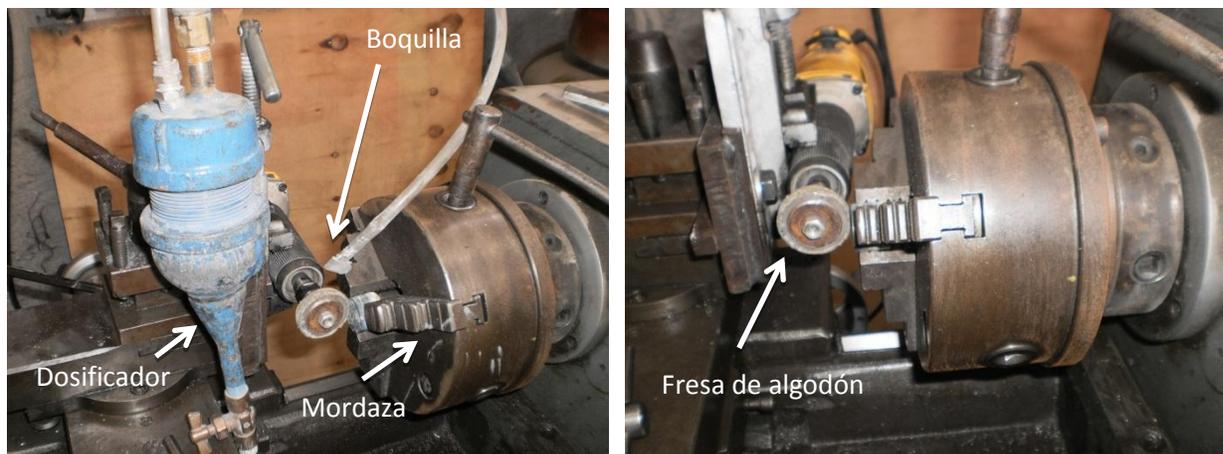


Figura 3.10. Máquina para depósito de polvos por fricción seca

Para la obtención de los tres recubrimientos estudiados se realizaron las siguientes etapas:

a) Preparación de muestra.

La superficie del elemento se pulió hasta obtener un acabado a espejo, para ello se uso papel lija de grados 380, 500, 800, 1200 y 2400, posteriormente se uso alúmina y paño de cuero. Después se lavó con agua y se limpió con alcohol y acetona para eliminar residuos de grasa. Posteriormente se sumergió la superficie con ácido HCl en un intervalo de 10 a 15 minutos para obtener una superficie rugosa uniforme.

b) Preparación de polvos

Se utilizaron dos tipos de polvo que fueron: Al_2O_3 y grafito, ambos con tamaño de partícula de $0.5 \mu m$ y 99.99 % de pureza. En esta etapa la combinan de polvos se realizó por medio de un mezclador del tipo tambor. Para la preparación de los polvos se mezclaron alúmina y grafito con los porcentajes que se muestran en tabla 3.1.

c) Deposición de polvos

Como se observa en la figura 3.11, el proceso de deposición por fricción seca consiste básicamente en hacer pasar material de aporte en polvo entre la fresa de algodón y la pieza por recubrir. El calor que se genera por la fricción, excita energéticamente la superficie del sustrato y permite que las partículas de polvo se incorporen y se adhieran.

El sustrato rota por un medio electromecánico, mientras la fresa se mantiene en rotación a una velocidad constante (24000 rpm) en una posición fija. La velocidad de avance de la muestra fue de 0.5 cm/s. El rango de carga normal (fresa de algodón contra el sustrato), fue de 0.2 a 0.35 N. Para el suministro de polvos se construyó un dosificador con un flujo de alimentación de 3.5 L/seg, figura 3.11.

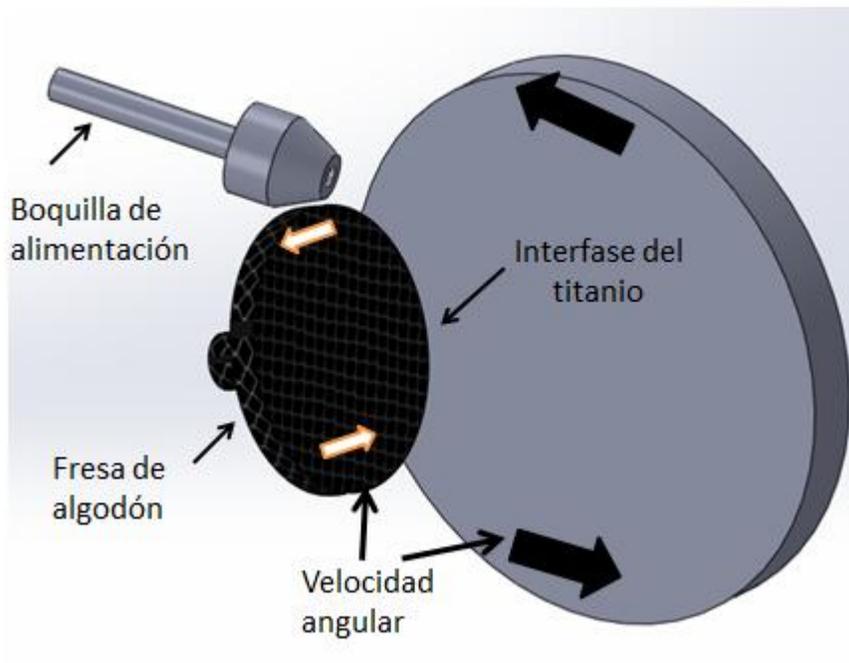


Figura 3.11. Esquema del depósito de polvos

d) Tratamiento térmico por antorcha.

Para la realización de los tratamientos térmicos fue necesaria la construcción de los diferentes accesorios (figura 3.12) con el objetivo de fusionar las tres composiciones que se presentan en la matriz experimental.

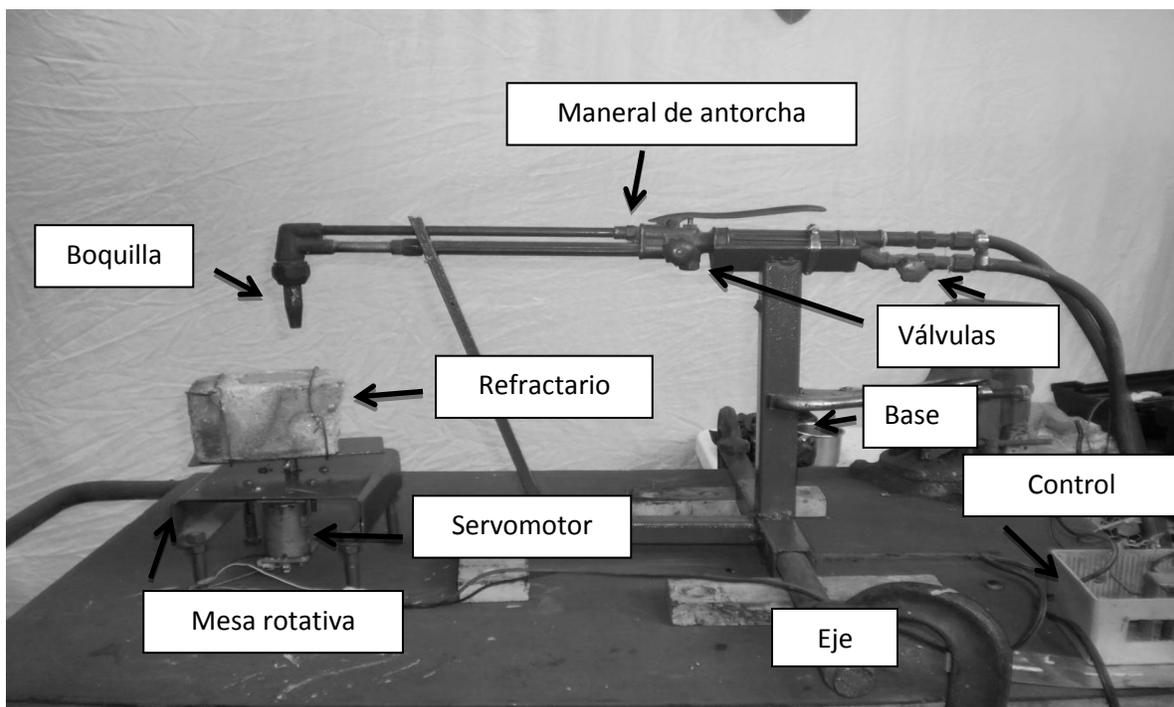


Figura 3.12. Sistema para tratamientos térmicos con antorcha.

Cuando se obtuvieron las piezas recubiertas de la mezcla de polvos (recubrimiento por fricción seca), fueron expuestas a una flama oxi-butano con un flujo de oxígeno de 4 L / seg y 2.29 L/ seg de butano con una relación de gas (1.75: 1), por 35 segundos. La distancia entre la flama de la boquilla y la muestra fue de 40 mm.

En esta etapa se realizaron diferentes pruebas tales como: variación de distancias sustrato-flama, diferentes velocidades en mesa rotatoria y diferentes

tiempos de exposición (sustrato-flama). Con respecto a lo mencionado se decidió, sólo variar el tiempo, donde se observó que a tiempos menores de 20 segundos presentaban poco efecto sobre las muestras, mientras que con tiempos superiores a 40 segundos, mostraba alta porosidad y desprendimiento de los recubrimientos.

Para determinar la energía suministrada al sistema fue necesario realizar un experimento que consistió en medir la temperatura en el sustrato como sistema adiabático (sistema aislado), para posteriormente realizar una simulación en programa ProCast ®. En la figura 3.13 se muestra la colocación de los tres termopares en el sustrato.

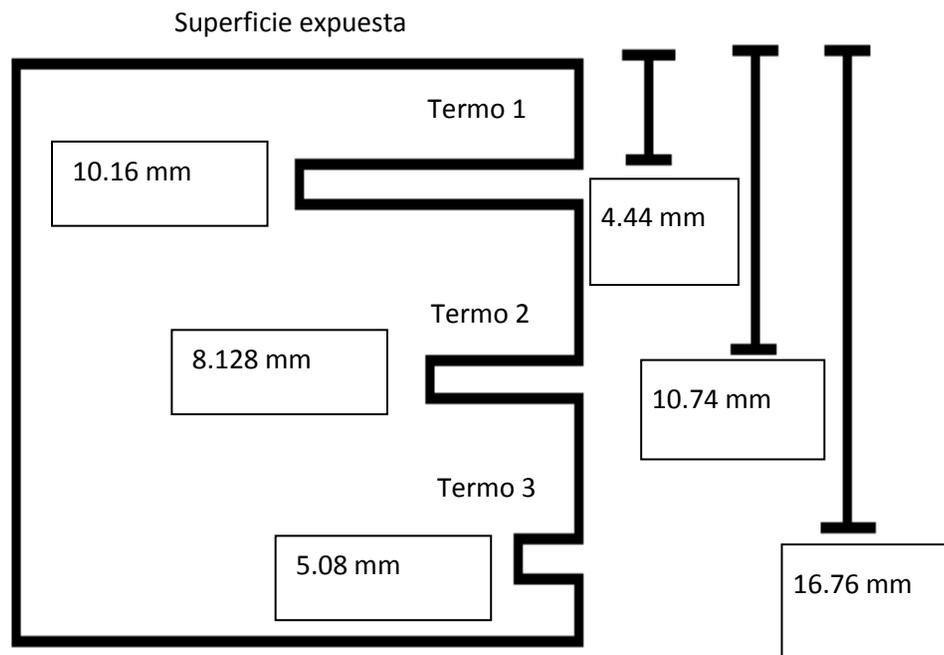


Figura 3.13. Esquema de colocación de termopares en los tratamientos térmicos.

Se utilizó una tarjeta de adquisición de datos labview, con la que se obtuvieron los siguientes datos de temperatura, figura 3.14.

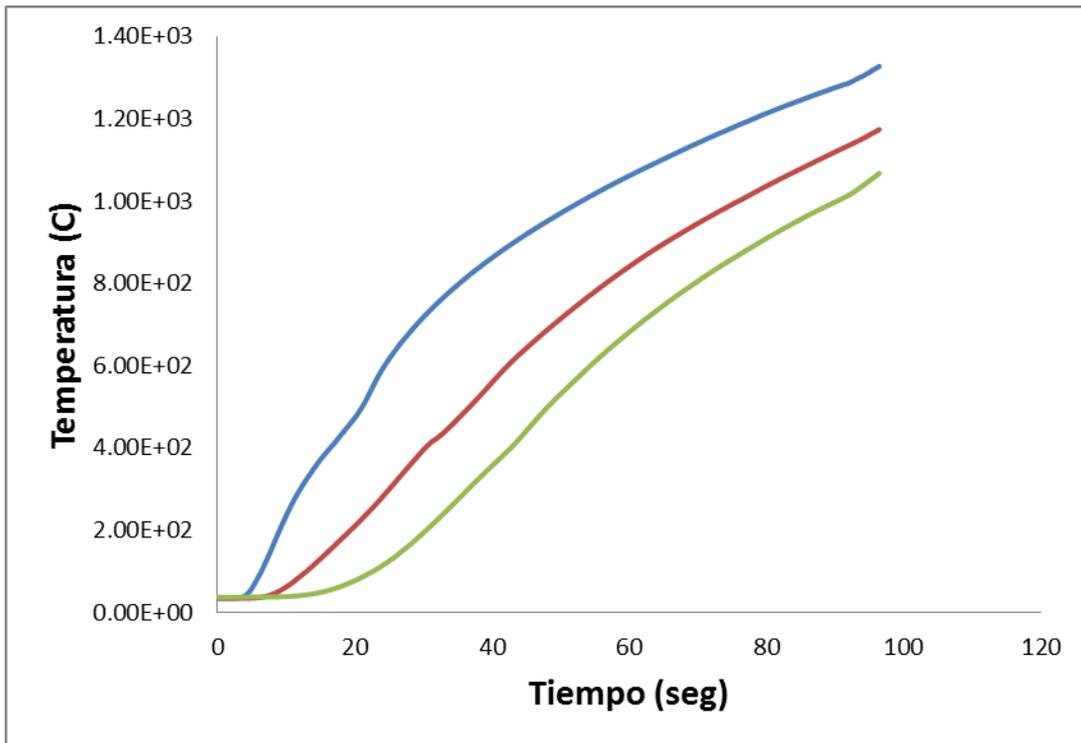


Figura 3.14. Curvas de calentamiento producido por la antorcha

Para determinar la energía suministrada al sistema, se utilizó el módulo inverso del programa ProCast, la cual consistió de los siguientes pasos:

1. Se realizó el modelado de la muestra con el programa solidworks, donde se dibujó un cilindro con 30.5 mm de diámetro y 22.2 de mm altura.
2. Se generó el mallado en MeshCast, donde se utilizó una malla de 2 mm, figura 3.15.

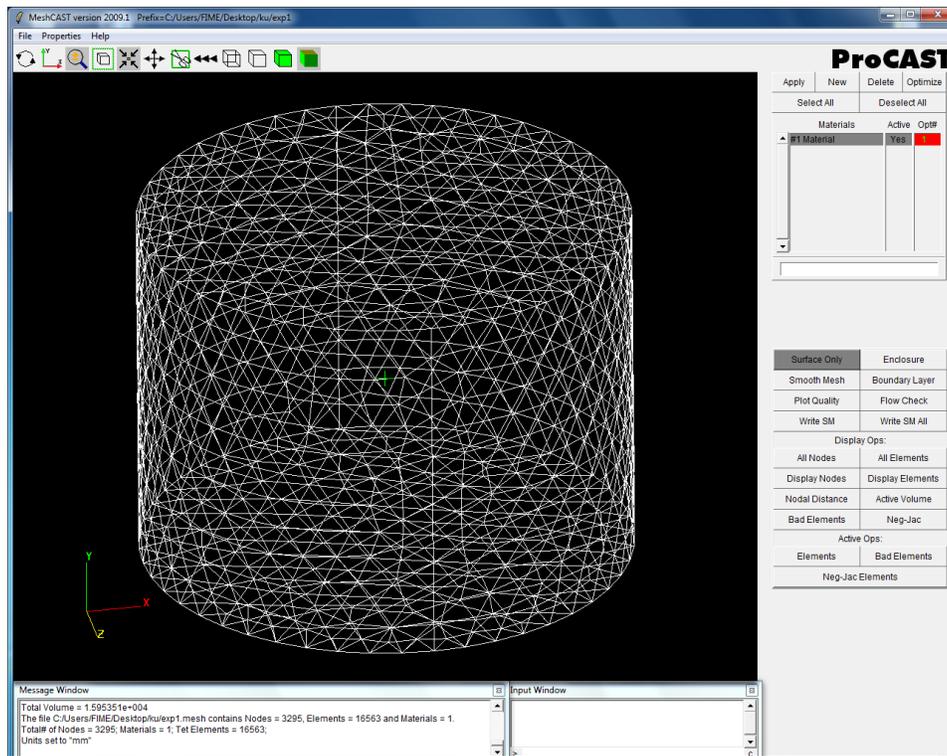


Figura 3.15. Generación de malla en MeshCAST

3. Después se suministraron las condiciones de frontera al modelo inverso del PROCAST.

4. Se seleccionaron los nodos con la ubicación del sistema real. Este paso es necesario debido a que la aproximación depende de la ubicación de los termopares reales.

5. Finalmente realizó la simulación se proceso.

A través de varias iteraciones se encontraron valores cercanos a la temperatura real, figura 3.16. En la simulación se encontró que el calor suministrado al sistema es de aproximadamente ($Q=763489.00 \text{ w/m}^2$).

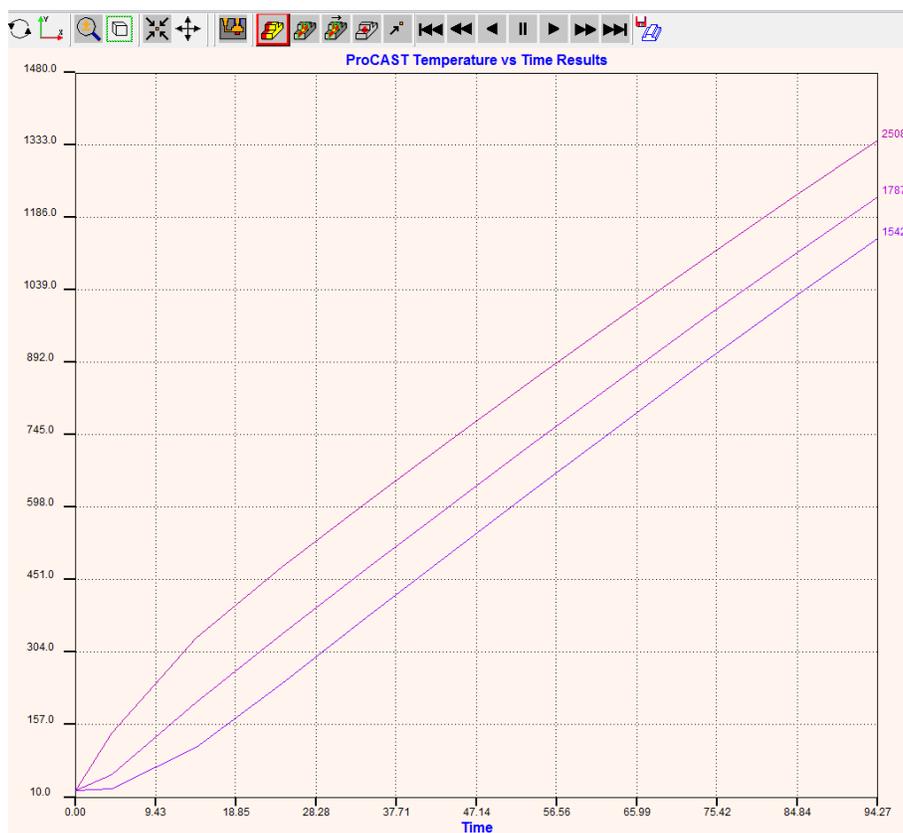


Figura 3.16 Curvas de calentamiento simuladas en ProCast.

e) Limpieza y acabado final de la pieza.

Al final del tratamiento térmico se enfría a temperatura ambiente, se pule ligeramente con agua y polvo de alúmina, se seca y se limpia con alcohol o acetona.

3.7 Caracterización de muestras

3.7.1 Análisis químico

Las muestras de titanio fueron analizadas por método de Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X (FRX) con dispersión de longitud de onda, para lo cual se utilizó un equipo Marca BRUKER Modelo S4 PIONNER, el cual está provisto de una fuente de excitación de 4kW. La interpretación de los datos se realizó utilizando el software SPECTRA plus. Se realizó un barrido al vacío de 71 elementos (Na-U) bajo las siguientes condiciones:

- Tubo de RX con ánodo de Rh
- Voltaje de excitación de 25 a 60 kv.
- Colimador de 0.46°
- Máscara de colimador de 34mm
- Cristales LIF200 (fluoruro de litio) y PET (pentaerithrit)

3.7.2 Microscopia óptica (MO)

El análisis metalográfico se realizó primero al sustrato Ti6246 y después a las tres muestras recubiertas. El corte del plano de la muestra, se realizó en la parte transversal de cada muestra, con la ayuda de una máquina desbastadora utilizando refrigerante a fin de no modificar la microestructura por sobrecalentamiento. Posteriormente al desbaste, se utilizaron lijas y paño con

alúmina de 1 μm , 0.3 μm , y 0.05 μm obteniendo un acabado a espejo con una rugosidad Ra de 0.035 μm . Las muestras fueron atacadas electrolíticamente con 10mL HF, 5mL HNO₃ y 85mL de agua destilada. Por último, se realizó la inspección de la muestra en un microscopio óptico marca Olympus modelo PMG3 registrando fotográficamente las estructuras representativas a diferentes aumentos.

3.7.3 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

En esta experimentación se utilizó el microscopios Jeol JSM 6490 LV ubicado en la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica de la UANL. El análisis de Microscopía Electrónica de barrido se realizó según el siguiente orden:

1. Muestras testigo Ti6246.
2. Muestras recubiertas con fricción seca (triboadhesión).
3. Muestras recubiertas con tratamiento térmico
4. Muestras antes de caracterización electroquímica.
5. Muestras sometidas a desgaste en condiciones en seco.
6. Muestras sometidas a desgaste en condiciones lubricadas.

3.7.4 Difracción de rayos X (DRX)

En este estudio se utilizó un equipo Bruker D8 ubicado en el Centro de Investigación en Química aplicada (CIQA). El análisis de DRX se realizó según el siguiente orden:

1. Muestras testigo Ti6246.
2. Muestras recubiertas con tratamiento térmico.
2. Muestras recubiertas con tratamiento térmico prolongado, para análisis de interfase.

3.7.5 Microscopia Electrónica de Transmisión (MET)

La caracterización por microscopio electrónico de transmisión de alta resolución se realizó con un equipo marca FEI, modelo Titán, el cual opera en un rango de 80 a 300 kV. Esta caracterización se realizó con el fin de observar morfología y estructura cristalina del sustrato y recubrimientos.

Debido a la dificultad para obtener muestras de MET, se decidió analizar la muestra M/3, debido a que ésta presenta menor espesor que facilita el análisis con esta técnica. La preparación consistió en adelgazar la muestra mecánicamente hasta 200 μm aproximadamente.

En una segunda etapa, la muestra pulida se desbastó hasta un espesor de 10 a 20 μm mediante el uso de un aparato de pulido cóncavo (dimple-grinder), siempre cuidando la cara recubierta de no desprenderla. En la etapa final, se

atacó electroquímicamente (electropulido) la muestra, siguiendo los siguientes pasos:

1. Limpieza de la muestra con alcohol y agua destilada.
2. Construcción de porta muestra para protección del recubrimiento, figura 3.17a.
3. Preparación de celda electroquímica con los siguientes reactivos: 30 cc ácido perclórico; 295 cc metanol; 175 cc alcohol butílico.
4. Construcción de una fuente CD de 0 a 30V (Anexo A).

Se expuso la muestra al reactivo entre 8 a 10 min con un potencial de 30 V de corriente directa, hasta producir un pequeño agujero en el centro de la muestra, como se observa en la figura 3. 17b. En la figura 3.17b se presenta el esquema (ver planos del dispositivo en Anexo A)

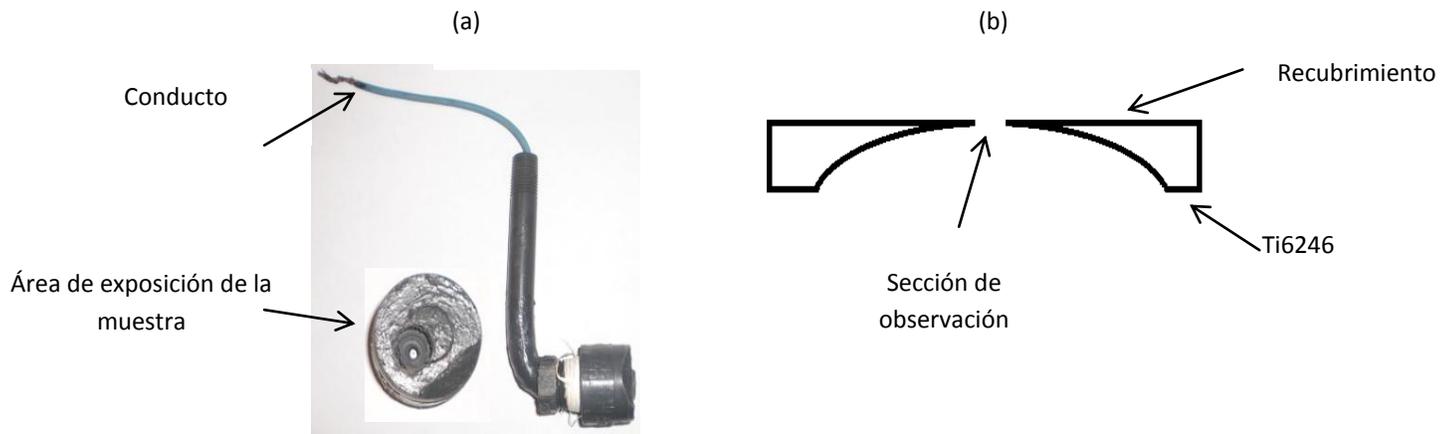


Figura 3.17. a) Porta muestra para aislar el recubrimiento del electrolito; b) esquema de pulido para observación por MET.

3.7.6 Pruebas de rayado

Las pruebas de rayado fueron realizadas de acuerdo a lo especificado en la norma ASTM C1624-05 [75]. Para la realización de estos ensayos fue necesario el diseño y construcción de un equipo, como se muestra en figura 3.18. Para esto se utilizó una punta de diamante Rockwell C y una carga de 0 a 100 N, con desplazamiento de 4 mm. Para el análisis de las huellas se utilizó un microscopio óptico marca Olympus modelo PMG3 registrando fotográficamente las huellas de rayado representativas a diferentes aumentos, pudiendo realizar mediante análisis de imagen los modos de falla con respecto a las cargas.

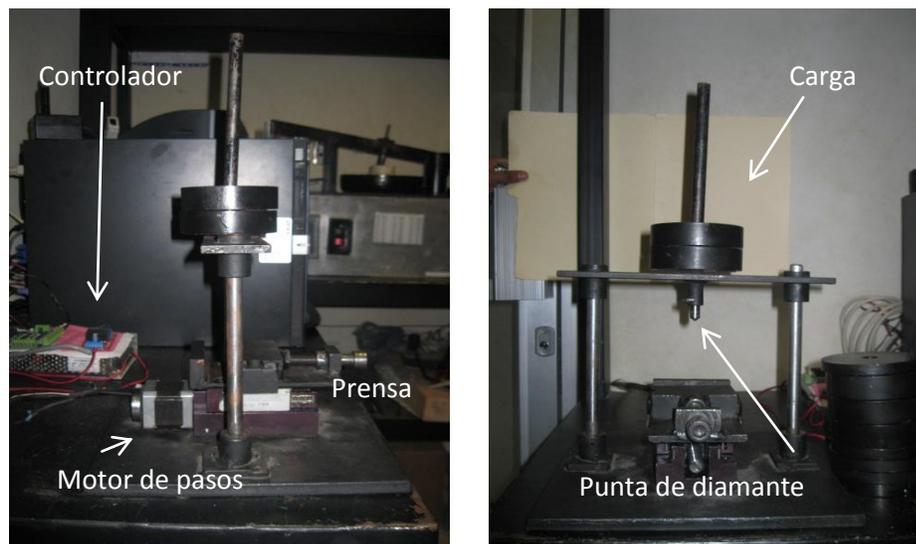


Figura 3.18. Dispositivo para realizar las pruebas de rayado.

3.7.7 Microdureza

Los ensayos de dureza Vickers fueron realizados de acuerdo a en la norma ASTM E92 [76] empleando un durómetro de banco marca Micromet 2100, Buehler. Se utilizó una carga de 500 g aplicada durante 15 segundos con un indentador de 2 mm de diámetro. A cada una de las probetas se les hicieron dos indentaciones y posteriormente el diámetro de las huellas se midió utilizando un estereoscopio marca Olympus modelo SZH10 y un programa analizador de imágenes (Clemex Vision).

3.7.8 Análisis de superficies

La rugosidad fue medida con un rugosímetro “Surfcom 480A” el cual se ajustó para realizar recorridos longitudinales de 3 mm en la superficie de los discos. El parámetro medido fue “Ra” que es un promedio de la suma de las alturas de los picos y valles con respecto a una línea media de referencia que establece el rugosímetro.

3.7.9 Pruebas electroquímicas

3.7.9.1 Pruebas potenciodinámicas

Se obtuvieron curvas polarización potenciodinámicas de los materiales estudiados siguiendo el estándar ASTM G5-94 (2011), mediante el sistema de esquematizado en la figura 3.19. Este ensayo se realizó mediante la imposición de un potencial eléctrico variable entre la muestra y el electrodo de referencia (Ag/AgCl), lo que genera el paso de una corriente entre la muestra y el contraelectrodo. La imposición del potencial eléctrico, así como la medida de la

corriente circulante, se realizaron mediante un potenciostato Solartron 1287A en una solución de NaCl al 3.5 % a temperatura ambiente.

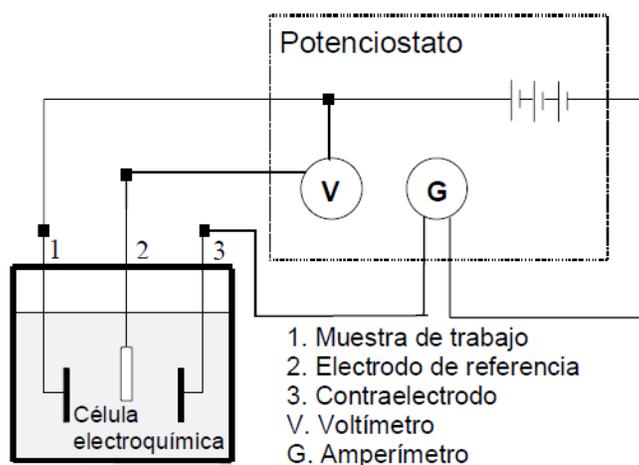


Figura 3.19. Esquema eléctrico de un ensayo de polarización.

Para aislar el sustrato, se construyó un dispositivo para sólo exponer el área (0.785 cm^2) con recubrimiento, ver figura 3.20. Posteriormente, se dejó estabilizar el sistema durante dos horas. Después de este tiempo, se aplicó un potencial de -0.5 a 1 V, a razón de 1 mV/seg [99].

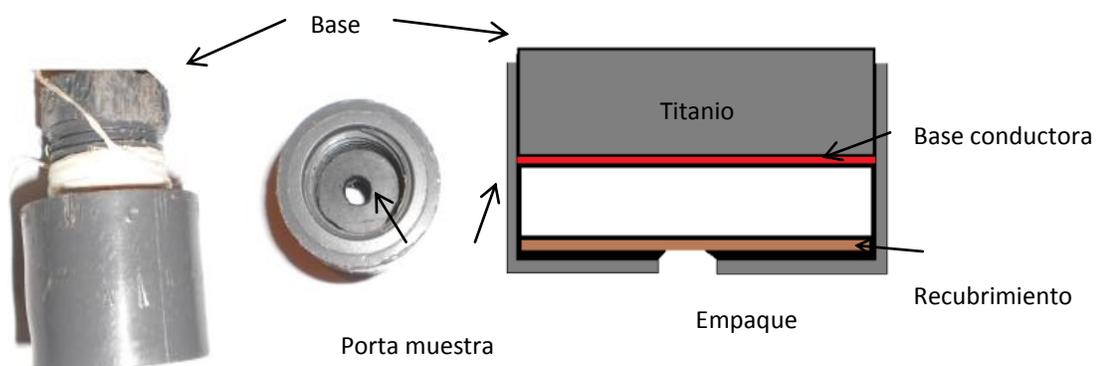


Figura 3.20 Porta muestras para pruebas electroquímicas.

3.7.9.2 Pruebas de impedancia electroquímica

El ensayo de espectroscopia de impedancias se realizó mediante la imposición de un potencial eléctrico sinusoidal entre la muestra y el electrodo de referencia con una amplitud de 10 mV, y con un barrido de repuesta en frecuencias desde 10^{-1} Hz a 10^{-5} Hz. Este potencial se aplicó utilizando un analizador de frecuencias Solartron 1250. La medición de la corriente generada entre la muestra estudiada y el contraelectrodo se realizó con un potenciostato marca Solartron 1287A controlado por computadora. Cada muestra se dejó 5 horas inmersas en NaCl al 3.5 %.

3.7.10 Pruebas tribológicas

3.7.10.1 Diseño de pruebas

El objetivo de las pruebas tribológicas fue evaluar el desgaste de las muestras, cuyas condiciones superficiales fueron modificadas durante su procesamiento. Las pruebas de deslizamiento fueron realizadas en una máquina de desgaste tipo “ball on disk” del grupo de biotribología de la Universidad Autónoma de Nuevo León, siguiendo la norma ASTM 699-05(2010) [93]. Las pruebas se realizaron en condiciones seco y lubricadas en agua con NaCl al 3.5%,

aplicando una carga de 40 N. Las distancias deslizadas de las muestras, secas y lubricadas, fueron de 1000 m y 2000 m, respectivamente. En la tabla 3.3 se observa la identificación de las muestras y bolas de alúmina utilizadas como par de contacto en las pruebas de desgaste.

Tabla 3.3. Identificación de las muestras.

| % wt. Al₂O₃-C | Muestras en condiciones seco y lubricado | Bolas Alúmina |
|--|---|----------------------|
| 80-20 | M/1 | B_M/1 |
| 60-40 | M/2 | B_M/2 |
| 20-80 | M/3 | B_M/3 |
| *** | Ti | B_Ti |

3.7.10.2 Mediciones gravimétricas

Las mediciones de peso se realizaron en una balanza gravimétrica. La preparación de las muestras antes de pesarse se estandarizo mediante un procedimiento que a continuación se describe mediante una sucesión de pasos.

1. Limpieza con Cepillo de fibras de Nylon.
2. Enjuague con agua destilada.
3. 15 minutos ultrasonido con agua destilada.
4. Limpieza con alcohol etílico.
5. Secado con aire (secadora).

6. Permanencia de 30 minutos en el área de mediciones antes de pesar.
7. Pesar 3 veces y promediar.
8. Registrar el peso en bitácora.

CAPITULO 4

RESULTADOS

4.1 Análisis químico

En la tabla 4.1 se muestran la composición química de la aleación de Titanio (Ti6246).

Tabla 4.1 Composición química de la aleación Ti6246.

| Composición química % en peso | | | |
|-------------------------------|-------------------------|----|-------|
| Ti | Resto de la composición | | |
| Al | 5.85 | Mo | 5.48 |
| Sn | 2.07 | Fe | 0.081 |
| Zr | 4.40 | | |

4.2 Análisis microestructural

4.2.1 Microscopía óptica (MO)

En la figura 4.1 se muestran las microestructuras de la aleación Ti6246 antes y después del tratamiento térmico realizado en el proceso DFOT.

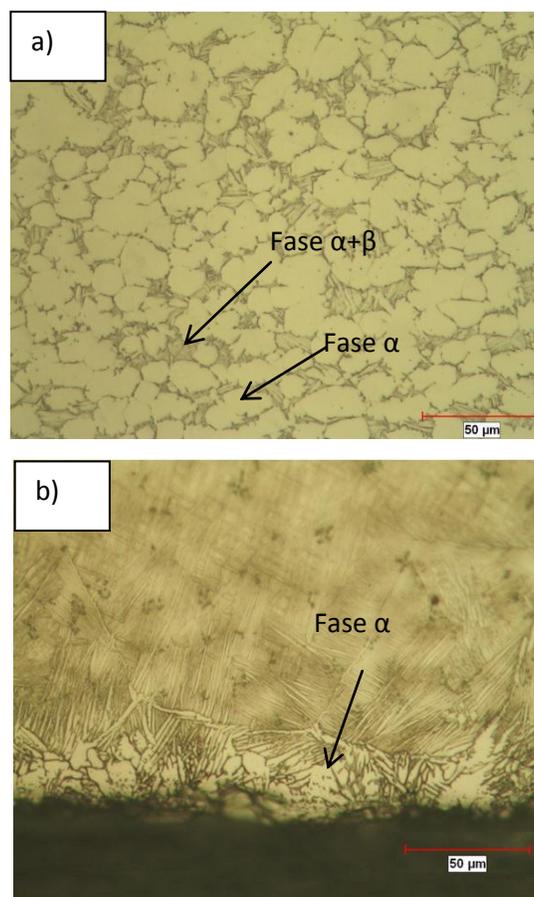


Figura 4.1 a) Microestructura de la aleación Ti 6246, b) microestructura de la aleación después del tratamiento térmico (400x).

4.3 Microscopia electrónica de barrido (MEB)

Se utilizó microscopía electrónica de barrido (MEB) para observar espesores y determinar los elementos presentes en los recubrimientos. En las figuras 4.2 y 4.3 se muestra los espectros obtenidos de la interfase y recubrimiento de la muestras M/1 y M/2.

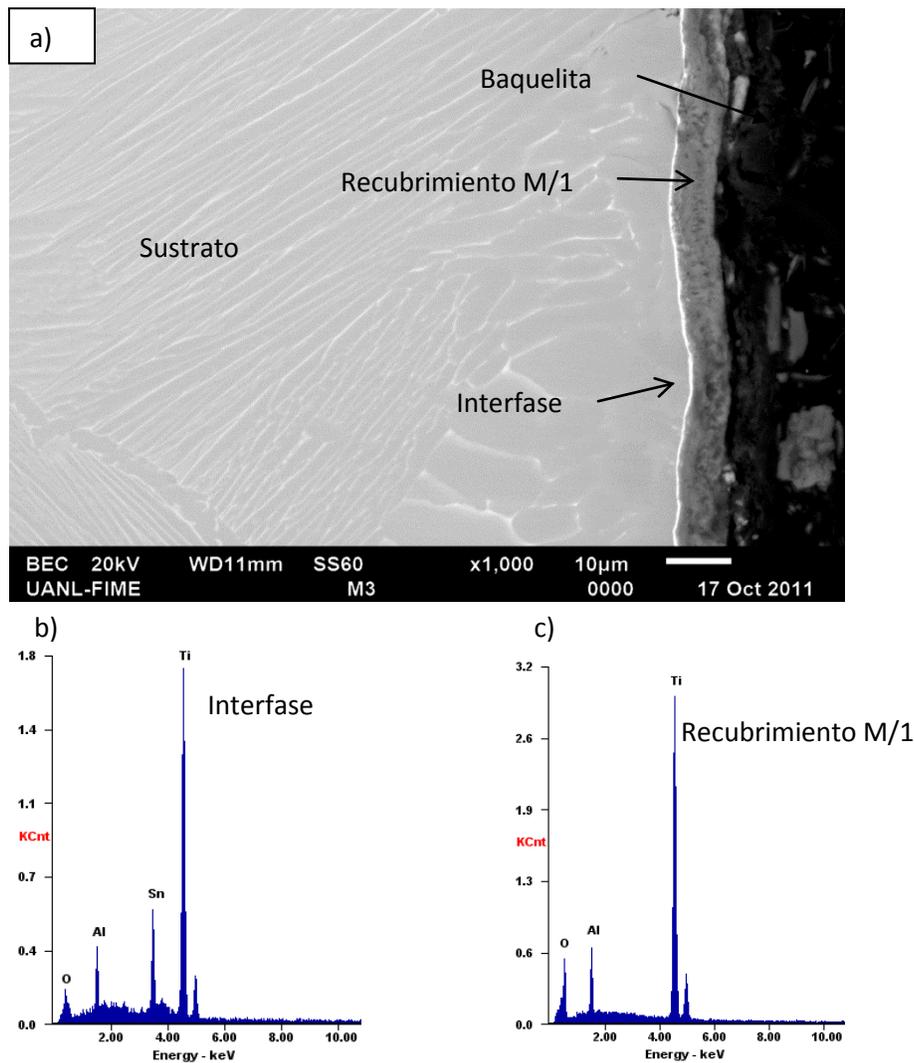


Figura 4.2 a) MEB de M/1, b) espectro atómicos de la interfase y c) espectro atómico del recubrimiento.

En la figura 4.3 se muestran los espectros atómicos obtenidos de la interfase y el recubrimiento de la muestra M/2.

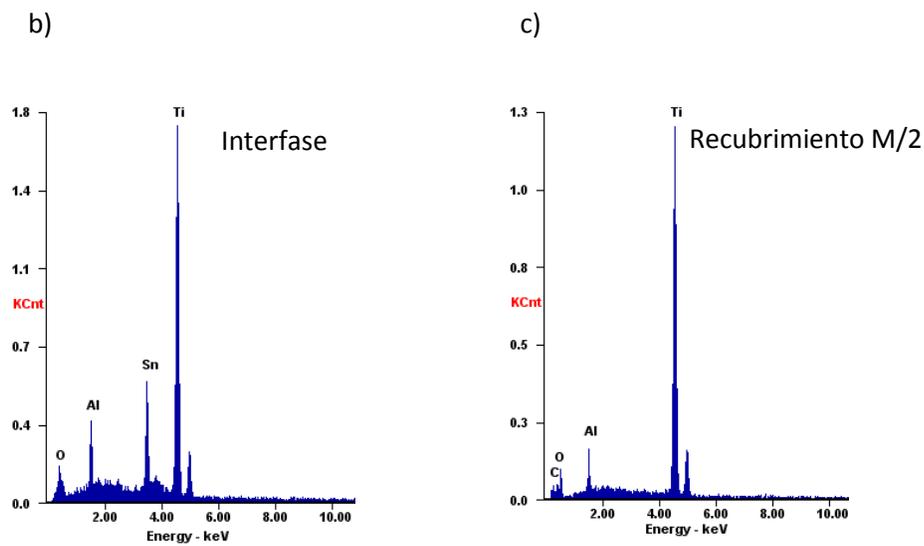
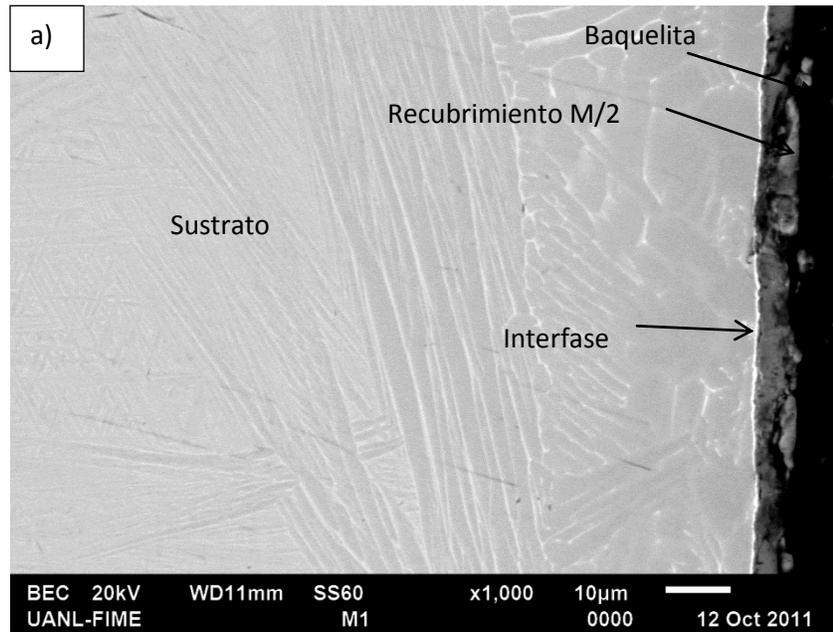


Figura 4.3 a) MEB de M/2, b) espectro atómico de la interface y b) espectro atómico del recubrimiento.

En la figura 4.4 se muestran los espectro atómico obtenidos de la interfase y recubrimiento de la muestra M/3.

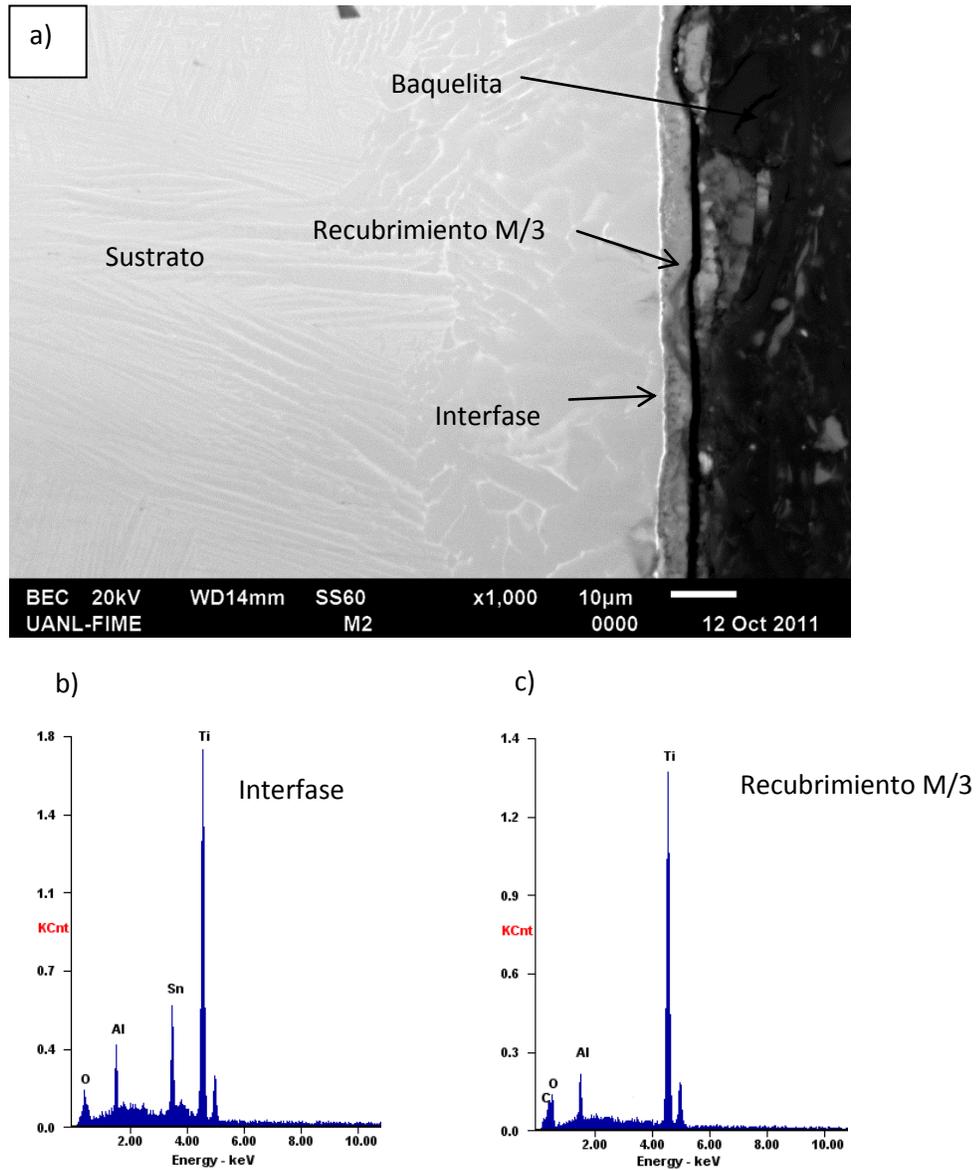


Figura 4.4 a) MEB de M/3, b) espectro atómico de la interfase y b) espectro atómico del recubrimiento.

Tabla 4.2 Valores de porcentaje en peso (%w) y atómico (%At) de los recubrimientos.

| Muestras | w% Ti | At% Ti | w% Al | At% Al | w% O | At% O | w% C | At% C |
|-----------------|--------------|---------------|--------------|---------------|-------------|--------------|-------------|--------------|
| M/1 | 56.13 | 39.22 | 7.22 | 7.71 | 26.65 | 53.07 | - | - |
| M/2 | 71.13 | 48.06 | 5.65 | 5.64 | 17.51 | 32.63 | 5.71 | 13.67 |
| M/3 | 68.98 | 39.98 | 4.15 | 5.64 | 20.68 | 37.27 | 07.15 | 17.17 |

Tabla 4.3 Valores de porcentaje en peso (%w) y atómico (%At) de la interfase

| Elementos | %w | %At |
|------------------|-----------|------------|
| Ti | 46.54 | 54.17 |
| Sn | 26.80 | 15.97 |
| Al | 9.88 | 15.52 |
| O | 10.58 | 22.68 |

4.4 Difracción de Rayos X (DRX)

La técnica de Difracción de Rayos X (DRX) reveló las estructuras cristalinas de las fases presentes. En la figura 4.5 se observa el patrón de difracción en la aleación de titanio (Ti6246). Este espectro se puede relacionar con los resultados de microscopía óptica, figura 4.1, donde se muestra la fase α y β .

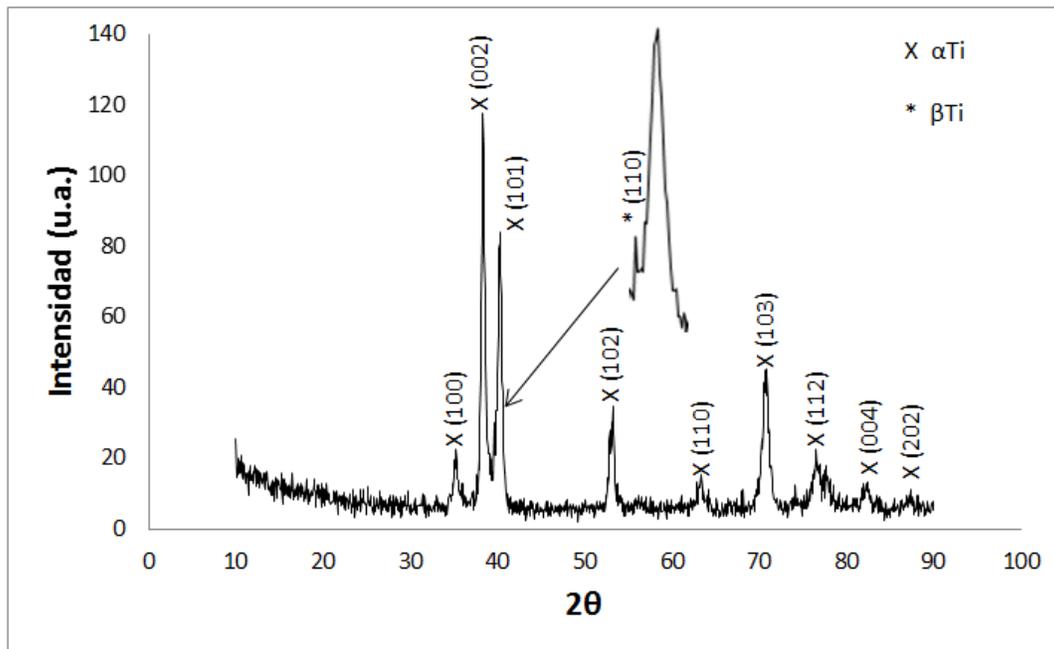
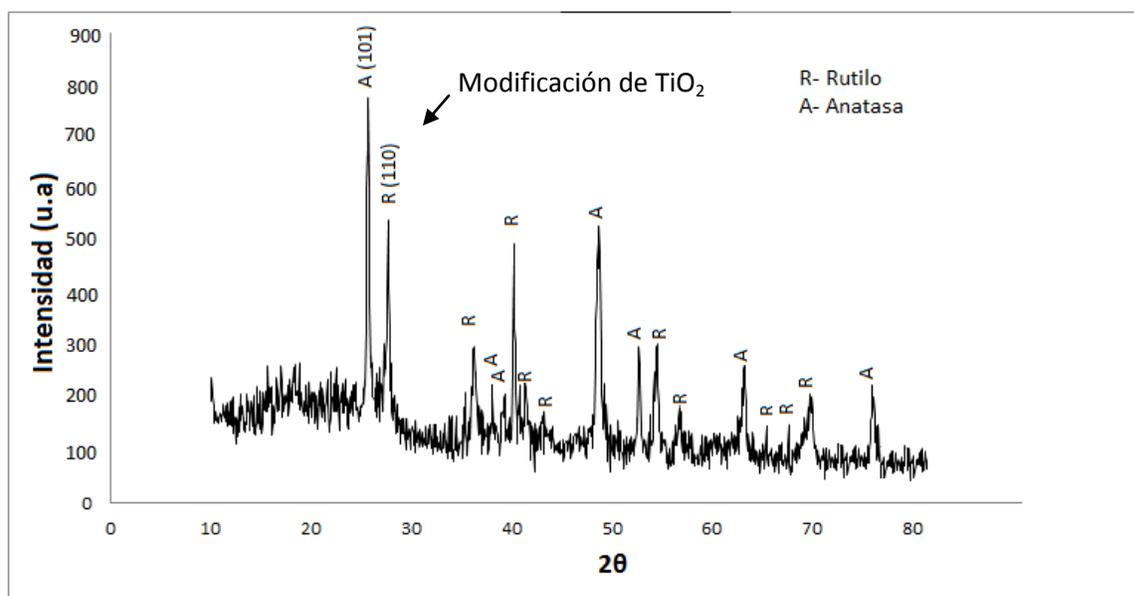


Figura 4.5 Patrón de DRX del sustrato (Ti6246).

En las figuras 4.6, 4.7 y 4.8 se muestran los patrones de difracción de los recubrimientos correspondientes a las muestras M/1, M/2 y M/3. Se observó que los tres recubrimientos presentaban desplazamiento en los picos característicos del rutilo y anatasa, tabla 4.4. Estos resultados fueron corroborados con la ayuda del programa Fullprof.

Tabla 4.4 Datos de los compuestos presentes en los recubrimientos [22,23].

| Compuesto | Estructura cristalina | Cte. de red (Å) | Cte. de red (Å) modificadas |
|---------------------------------|-----------------------|---------------------|--------------------------------|
| Rutilo | Tetragonal | a=b=4.593, c=2.9592 | a=b=4.607, c=2.966 |
| Anatasa | Tetragonal | a=b=3.785, c=9.5139 | a=b=3.757, c=9.471 |
| Sn ₅ Ti ₆ | Hexagonal | a=8.460, b=5.160 | a=8.471, b=5.163 |



.Figura 4.6 Patrón de DRX de la muestra con 80% de alúmina (M/1).

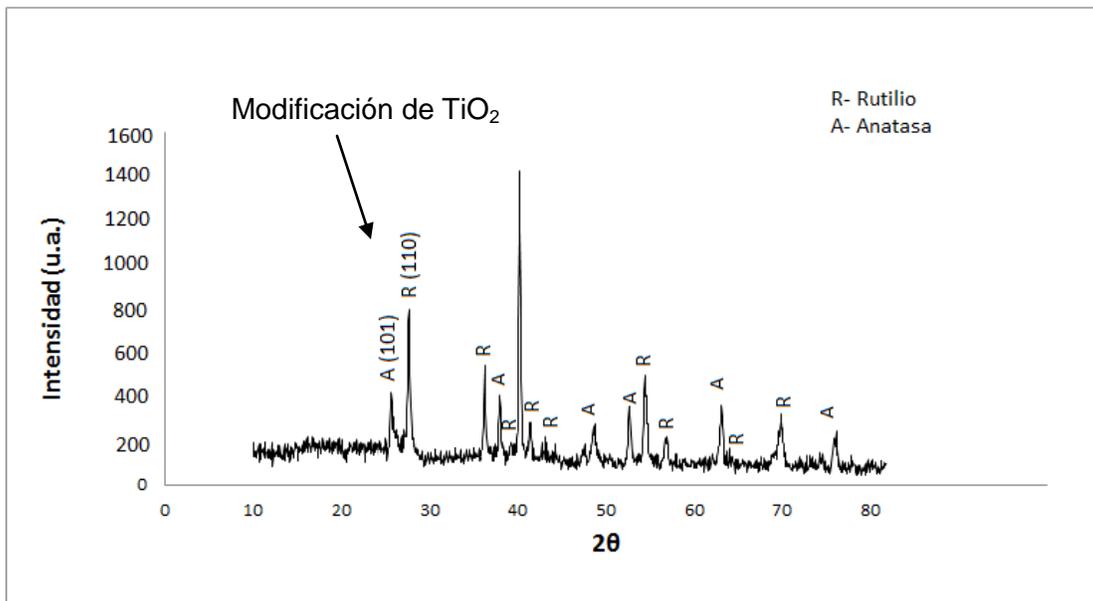


Figura 4.7 Patrón de DRX de la muestra con 40% de alúmina (M/2).

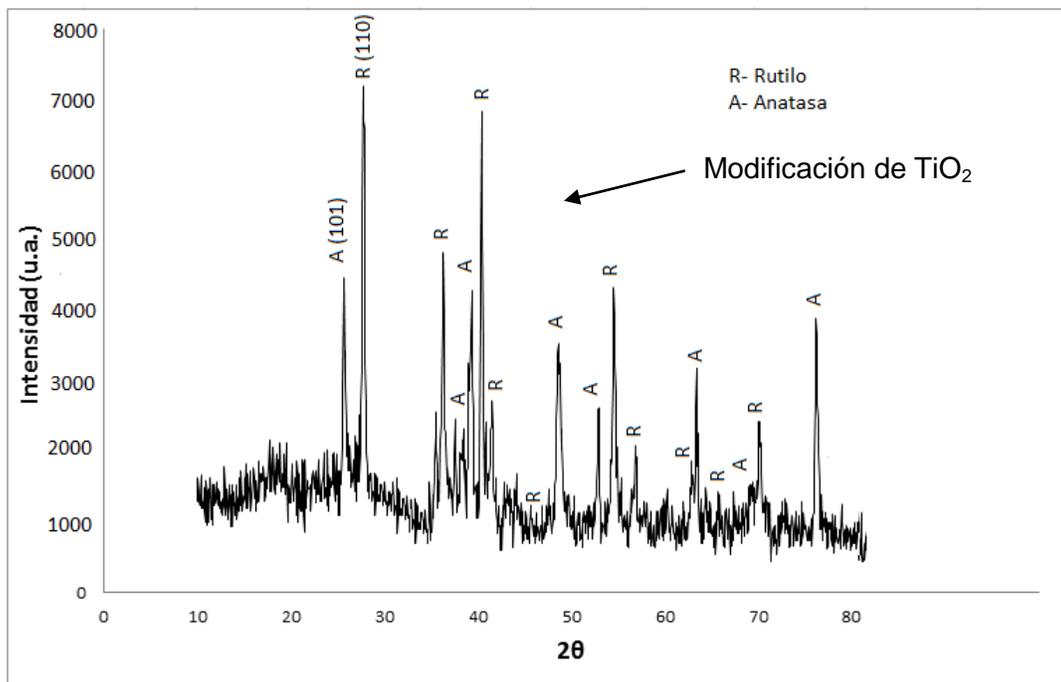


Figura 4.8 Patrón de DRX de la muestra con 20% de alúmina (M/3).

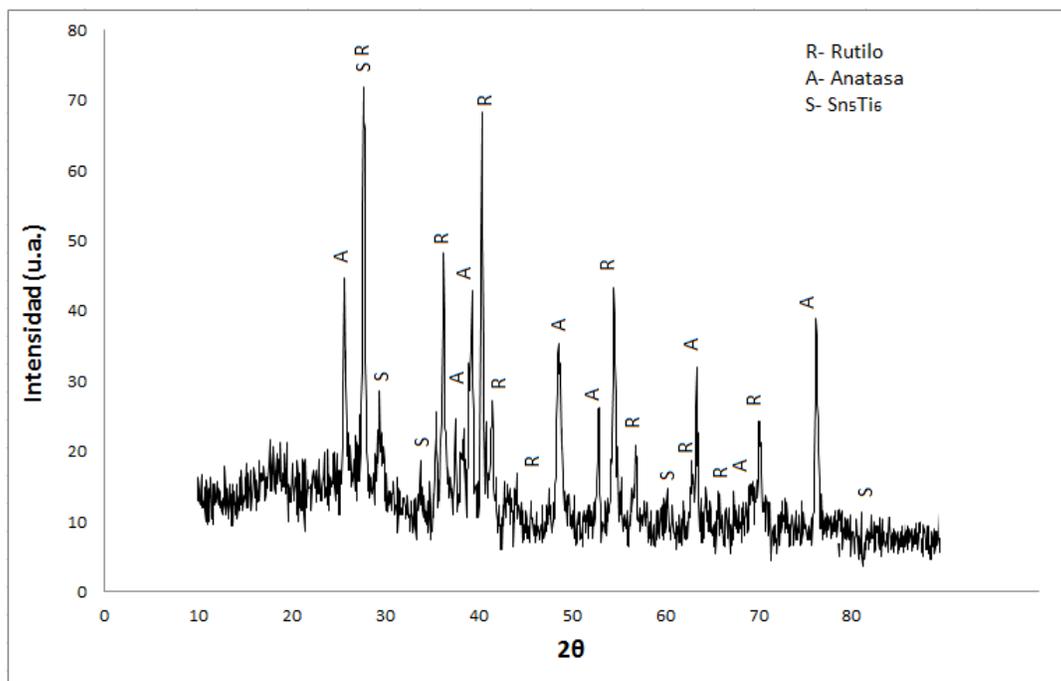


Figura 4.9 Patrón de DRX de la muestra con 20% de alúmina (M/3), expuesta a la flama por 1 minuto.

En la figura 4.9 se muestra el patrón de difracción para muestra M/3 expuesta un minuto a la flama. Este tratamiento se prolongó debido a que el recubrimiento formado (TiO_2) se desprendió, de tal forma que facilitó el análisis de la interface. En la figura 4.10 se puede ver desprendimiento del recubrimiento en la muestra con menor cantidad de alúmina (M/3).

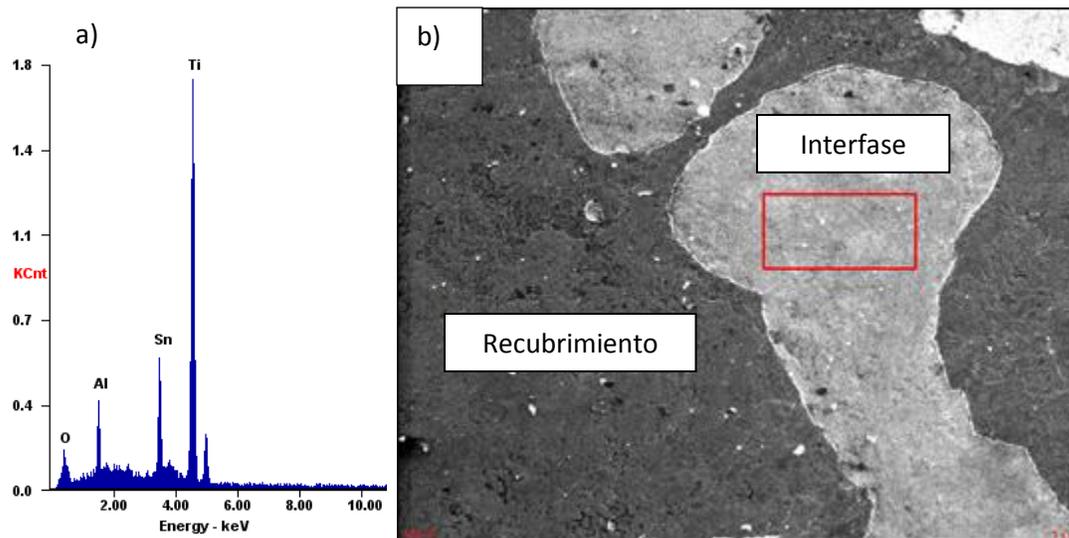


Figura 4.10 a) Espectro atómico de la interface y b) MEB de M/3 expuesta a la flama por 1 minuto.

4.5 Microscopía electrónica de transmisión en muestras

Se utilizó microscopía electrónica de transmisión (MET) para analizar la morfología y los diagramas de difracción en el sustrato y recubrimiento M/3. En la figura 4.11a se muestra la micrografía de MET del sustrato y en b) el diagrama de difracción de electrones de la aleación de titanio.

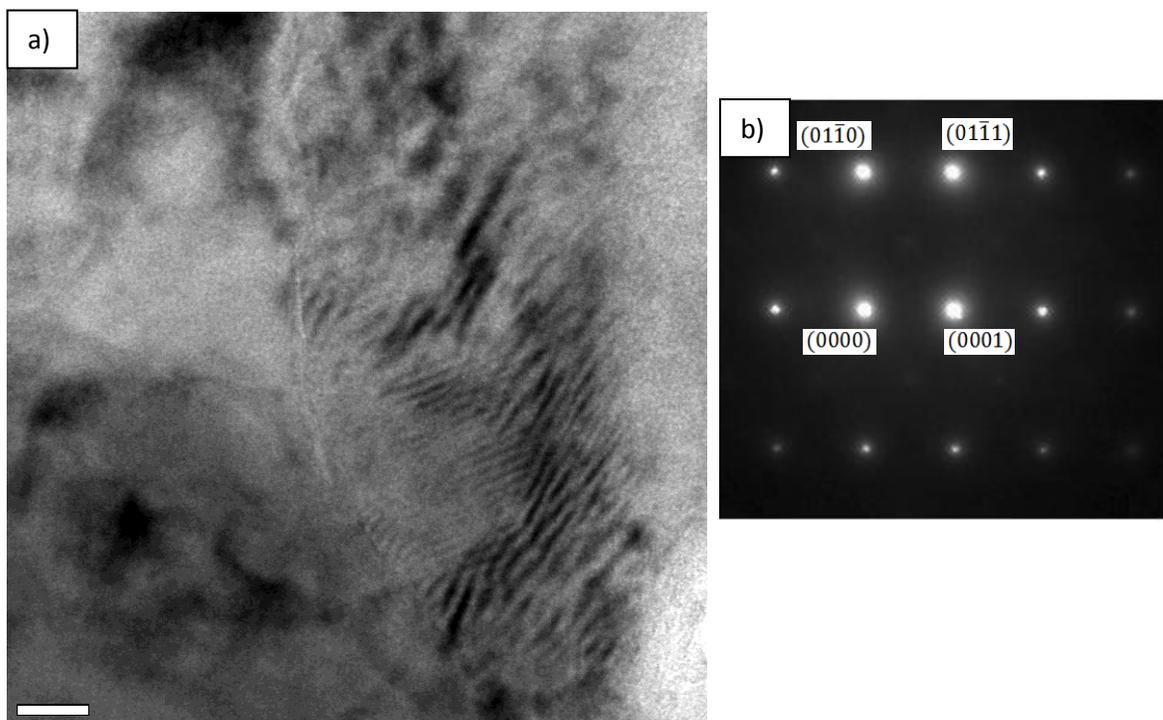


Figura 4.11 a) Micrografía del sustrato b) y el diagrama de difracción de electrones con dirección de haz $[21\bar{1}0]$ en α -Ti.

En la figura 4.12 se muestran micrografías de MET a diferentes magnificaciones de la muestra con mayor cantidad de grafito M/3. Se puede ver la

superficie con alta porosidad. Se observa distribución de poros de alrededor de 5 a 8 nm.

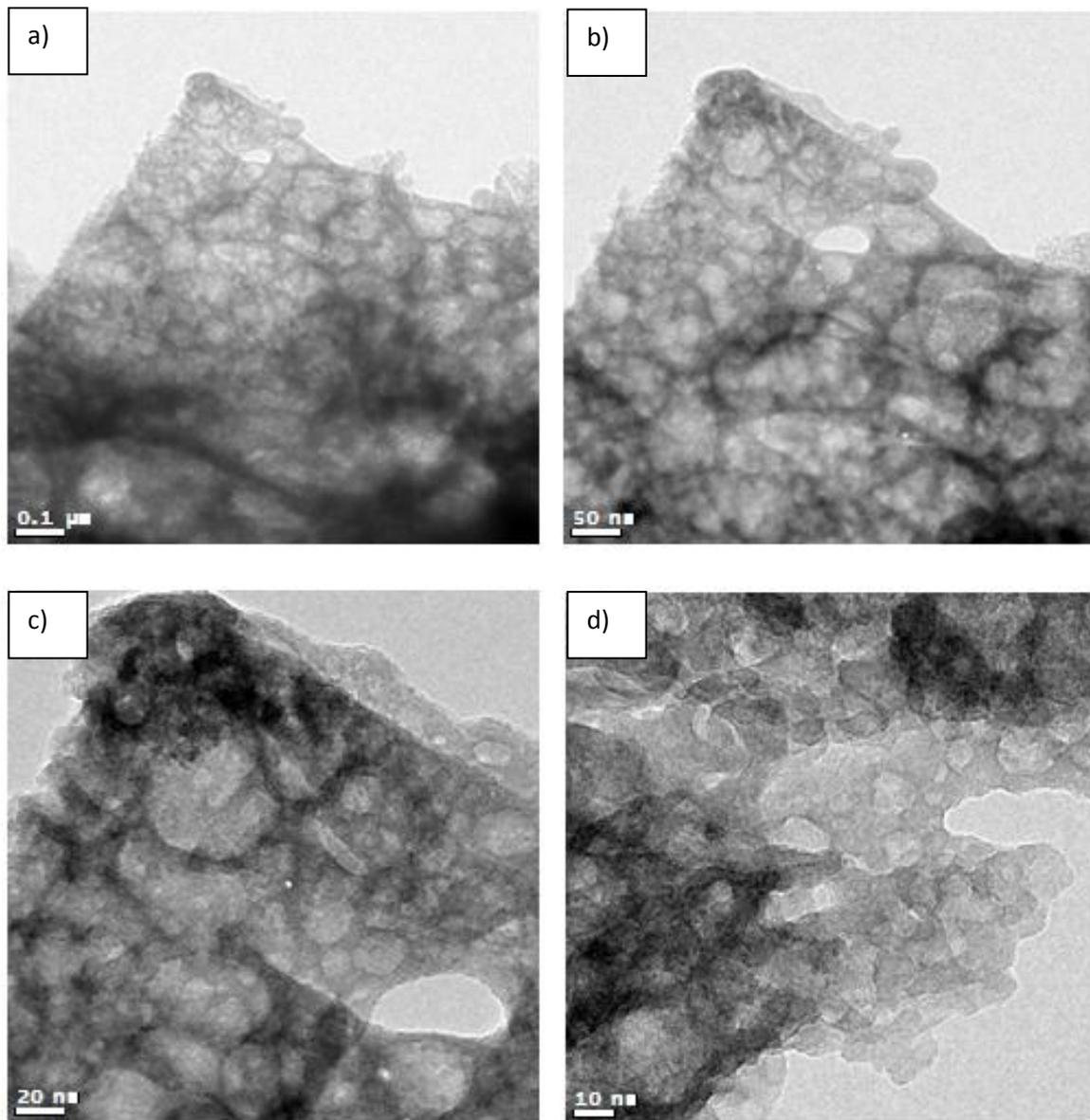


Figura 4.12 Micrografías a diferentes magnificaciones de las muestra M/3.

4.5.1 Microscopía electrónica de transmisión en alta resolución (MET-AR)

Para complementar el análisis realizado por MET convencional, en este estudio se obtuvieron micrografías de MET en alta resolución (MET-AR). El MET-AR provee imágenes de espacio-real con resolución por debajo de 0.1nm lo que permite visualizar la estructura de material en cuestión. En la figura 4.13a y figura 4.13b, se pueden ver los cristales de rutilo y anatasa con diferente. En la figura 4.13a se muestra el acercamiento de un cristal. En 4.13b se presenta además del patrón de difracción de electrones del Rutilio.

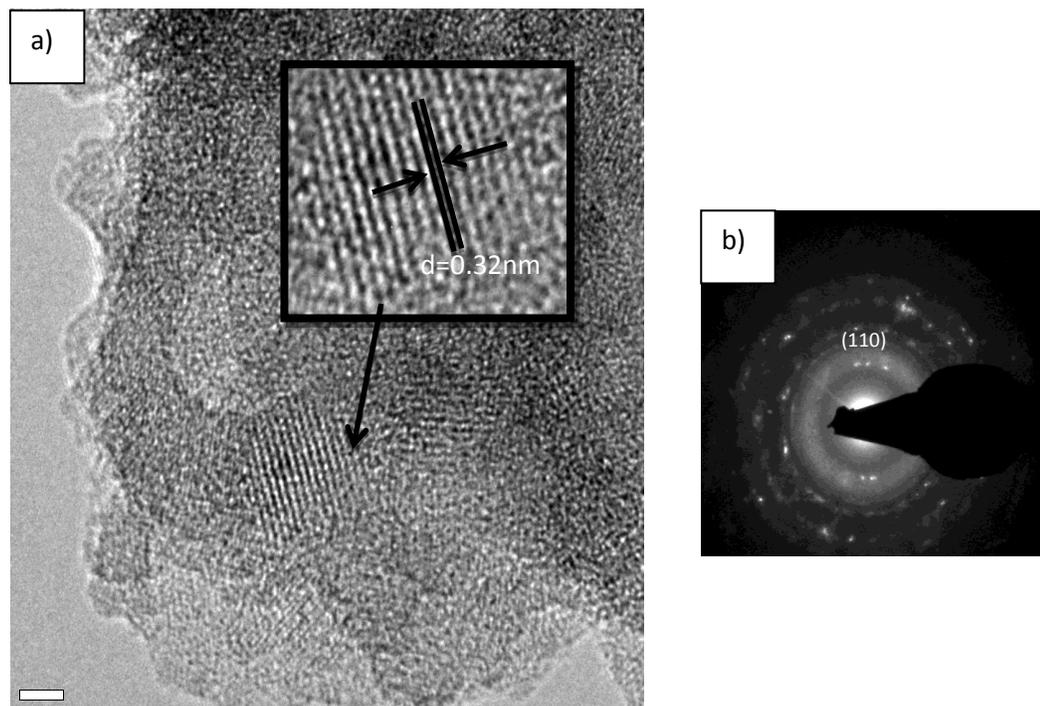
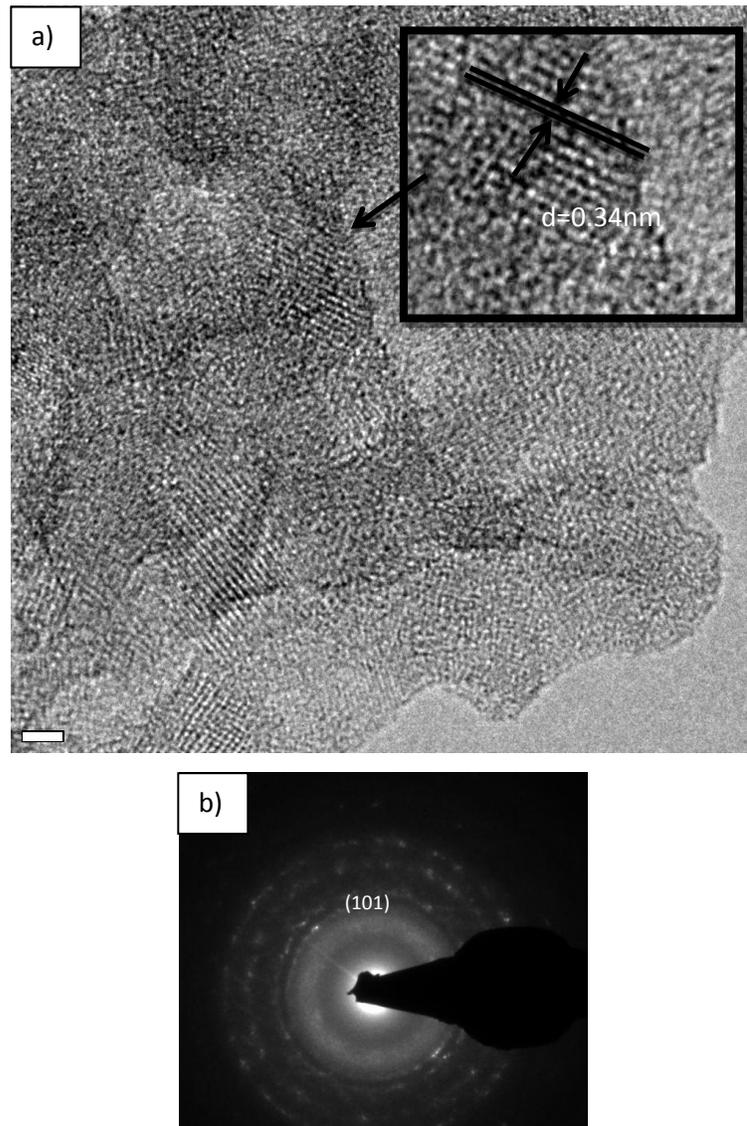


Figura 4.13 a) Imagen de alta resolución de un cristal y b) patrón de difracción de electrones del rutilio.

En la figura 4.14a y 4.14b se muestra el acercamiento de un cristal y el patrón de difracción de electrones de la anatasa.



En la figura 4.14 a) Imagen de alta resolución de un cristal y b) patrón de difracción de electrones de la anatasa.

4.6 Microdureza

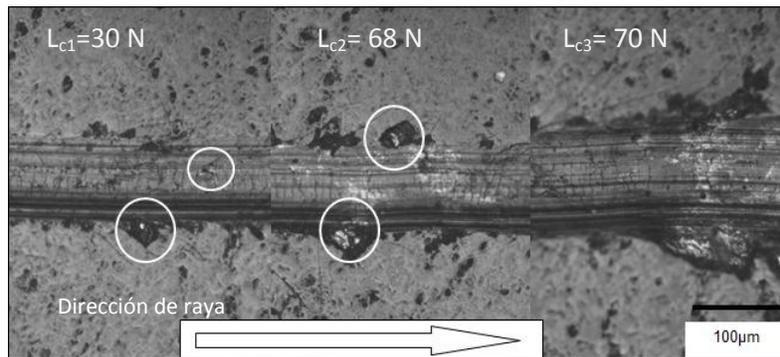
En la tabla 4.5 se presentan los valores promedio de microdureza Vickers de las muestras sustrato, M/1, M/2 y M/3. En la sección I del anexo A, se muestran los valores de cada medición efectuada para obtener los promedios.

Tabla 4.5 Durezas promedio de las muestras Ti, M/1, M/2 y M/3

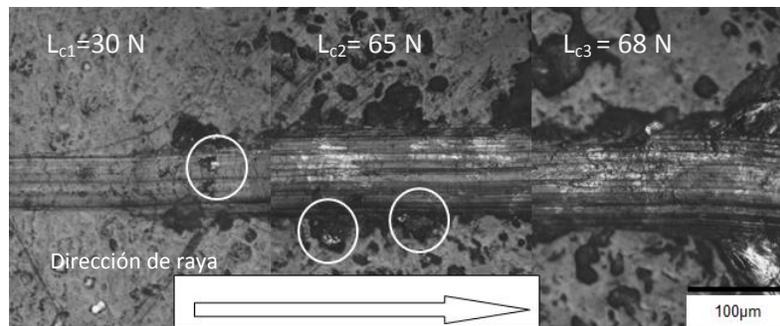
| Muestras | HV_{450gr} |
|----------------------------------|---------------------------|
| Aleación de titanio (Ti) | 323.0 |
| Muestra 80% alúmina (M/1) | 1160.8 |
| Muestra 40% alúmina (M/2) | 1141.3 |
| Muestra 20% alúmina (M/3) | 988.0 |

4.7 Pruebas de rayado

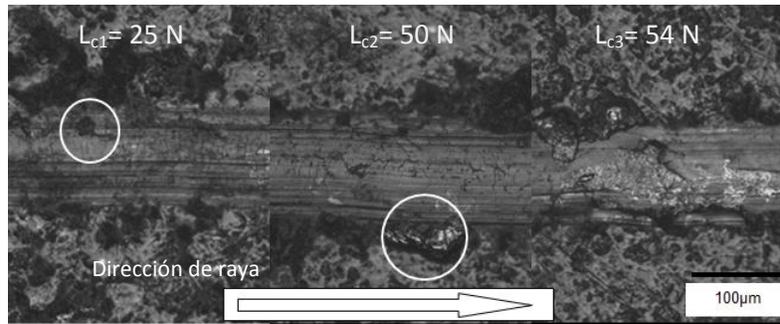
Los resultados de las pruebas de rayado se muestran en la tabla 4.6. Las cargas críticas para el análisis fueron L_{C1} (falla por cohesión), L_{C2} (falla por adhesión) y L_{C3} (delaminación total). En las figuras 4.15, 4.16 y 4.17 se muestran los eventos de falla en cada recubrimiento.



Figuras 4.15. Daño cohesivo (L_{C1}), adhesivo (L_{C2}) y la delaminación total (L_{C3}) en la muestra M/1.



Figuras 4.16 Daño cohesivo (L_{C1}), adhesivo (L_{C2}) y la delaminación total (L_{C3}) en la muestra M/2.



Figuras 4.17 Daño cohesivo (L_{c1}), adhesivo (L_{c2}) y la delaminación total (L_{c3}) en la muestra M/3.

Tabla 4.6 Cargas críticas promedio de las muestras M/1, M/2 y M/3.

| Muestras | L_{c1} | L_{c2} | L_{c3} |
|---------------------------|----------|----------|----------|
| Muestra 80% alúmina (M/1) | 30.00 N | 67.75 N | 70.25 N |
| Muestra 40% alúmina (M/2) | 30.25 N | 65.50 N | 67.00 N |
| Muestra 20% alúmina (M/3) | 25.5 N | 50.25 N | 54.50 N |

4.8 Rugosidad

La rugosidad promedio Ra para cada muestra se puede observar en la tabla 4.7. En la sección I del anexo A, se muestran los valores de cada medición efectuada para obtener los promedios.

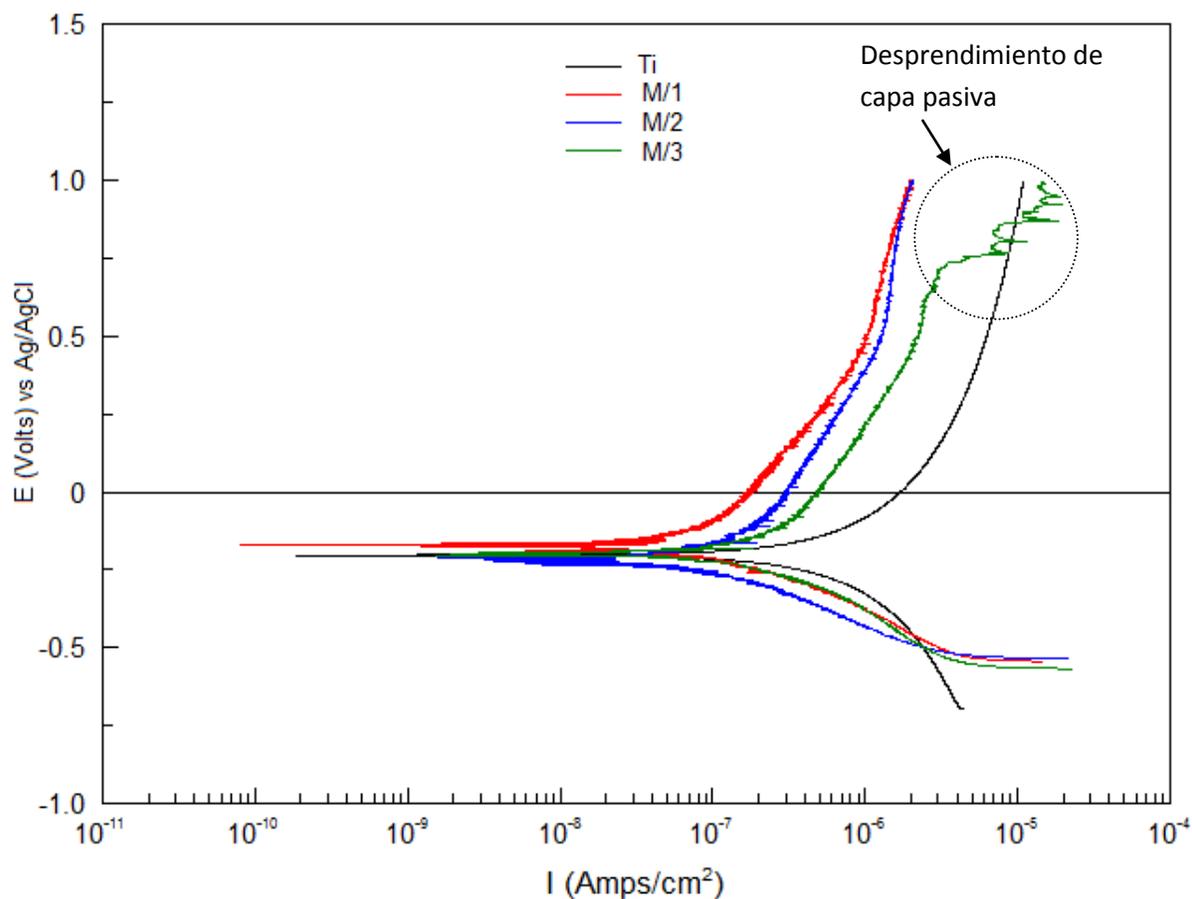
Tabla 4.7 Rugosidad promedio de las muestras Ti, M/1, M/2 y M/3

| Muestra | Ra (μm) | Desviación estándar |
|----------------|--------------------------------------|----------------------------|
| Ti | 0.021 | 0.00251 |
| M/1 | 0.85 | 0.0009 |
| M/2 | 0.81 | 0.00152 |
| M/3 | 1.080 | 0.00160 |

4.9 Resultados de caracterización electroquímica

4.9.1 Polarización potenciodinámica

Los datos de polarización potenciodinámica se muestran en la figura 4.18 para la muestra de titanio Ti y los recubrimientos: M/1, M/2 y M/3. Las simulaciones de las pruebas potenciodinámicas se realizaron con el software corrvie®.



4.18. Curvas de polarización potenciodinámicas de las muestras: Ti, M/1, M/2 y M/3 obtenidas a 1mV/s.

En la tabla 4.8 se enlistan los valores de densidad de corriente y potencial de corrosión de dichos sistemas, obtenidos mediante el método de extrapolación Tafel.

Tabla 4.8. Resultados del pruebas potenciodinámicas.

| Muestras | i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) | E_{corr} (mV) vs Ag/AgCl | $\mu\text{m}/\text{año}$ |
|-----------------|---|--|--|
| Ti | 0.506 | -201 | 27.90 |
| M/1 | 0.032 | -164 | 1.88 |
| M/2 | 0.053 | -210 | 3.11 |
| M/3 | 0.111 | -202 | 6.51 |

4.9.2 Microscopia electrónica de barrido en recubrimientos

En la figura 4.19 se presenta las micrografías de las tres muestras con los recubrimientos después de las pruebas potenciodinámicas.

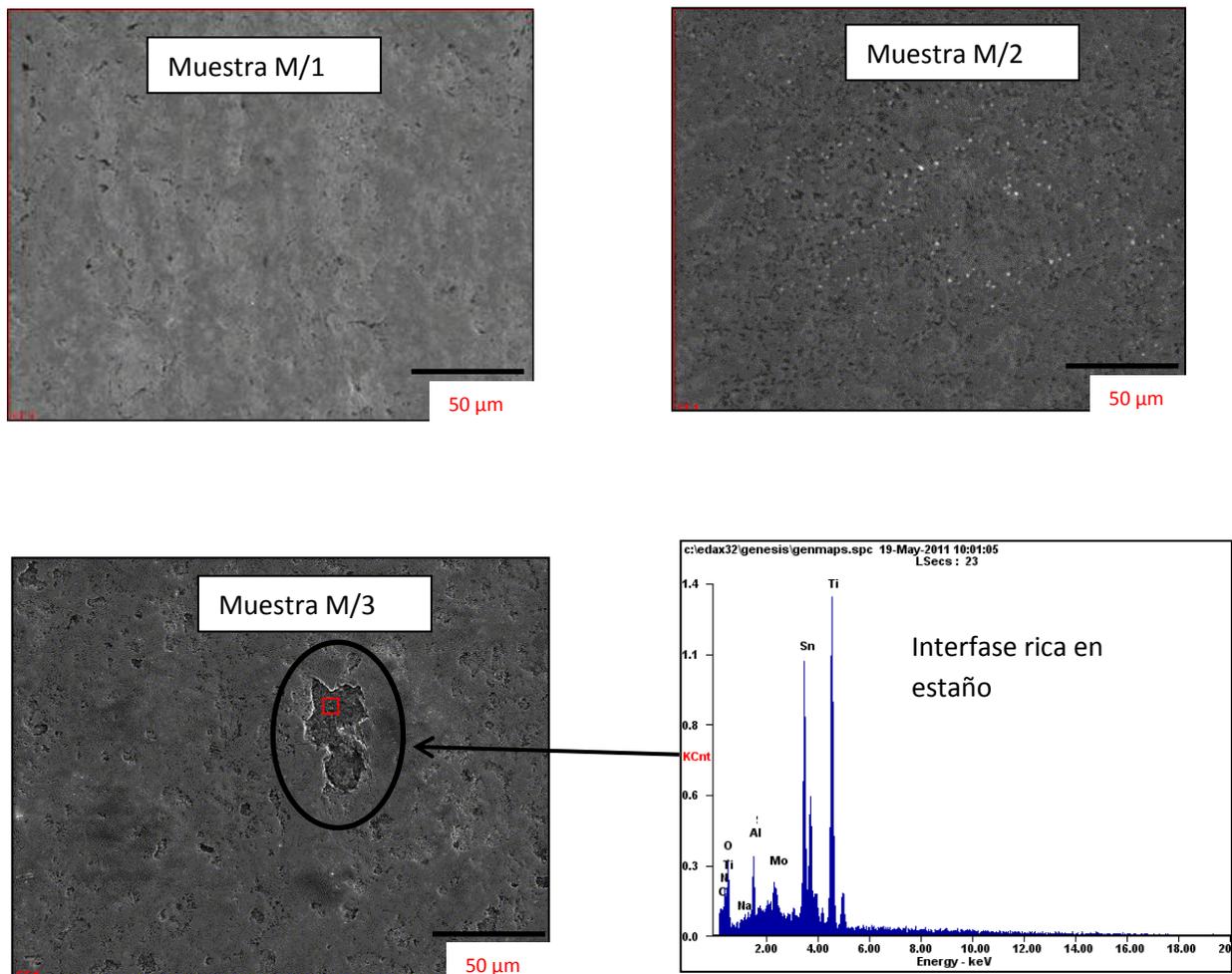
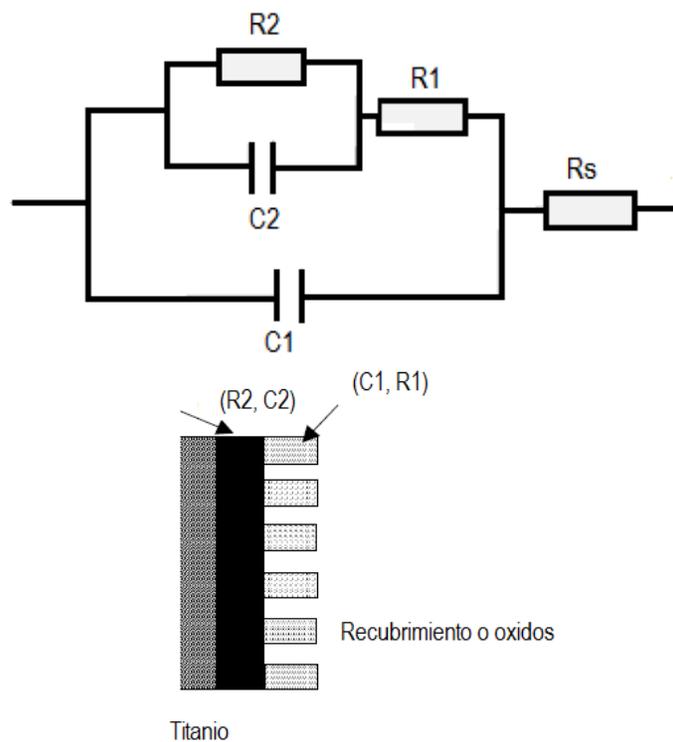


Figura 4.19 Micrografías de M/1, M/2 y M/3 después de las pruebas potenciodinámicas.

4.9.3 Espectroscopía de impedancias (EIS)

Las pruebas se realizaron a temperatura ambiente, en condiciones aireación natural (6-8 ppm O_2). Los experimentos EIS se realizaron después de una 1 hora de inmersión. El rango de frecuencia fue de 10^{-2} Hz a 10^{-6} Hz. Las simulaciones se realizaron por medio de los programas Zplot y Matlab ®.

En las figura 4.20 se muestra el circuito equivalente que proporcionó un mejor ajuste a los datos experimentales; donde R_s es la resistencia de solución, R_1 es la resistencia de capa porosa del recubrimiento, C_1 es la capacitancia del recubrimiento, R_2 y C_2 son resistencia y capacitancia de la doble capa eléctrica (interfase).



4.20. Circuito equivalente de muestras.

La figura 4.21 presenta el diagrama de Nyquist obtenido en las pruebas electroquímicas de impedancias realizadas a la aleación de titanio y recubrimientos.

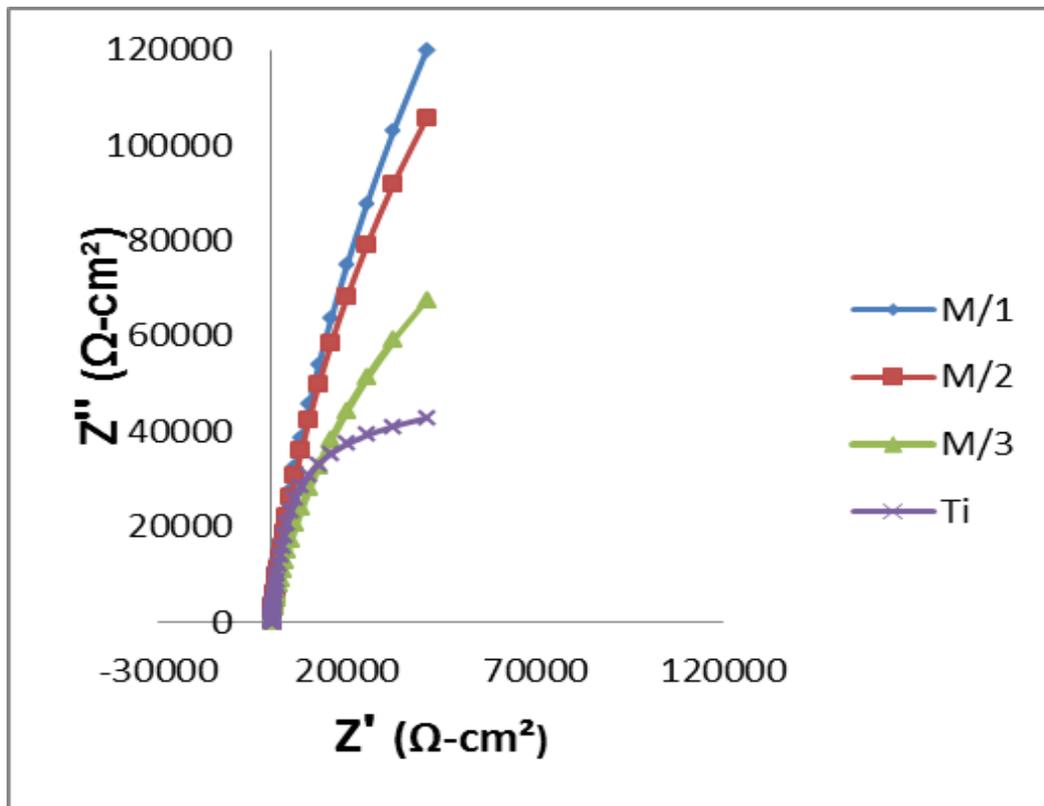


Figura 4.21. Diagrama de Nyquist de las muestras.

Los datos obtenidos de la EIS y la simulación para la muestra de titanio Ti se muestra en la figuras 4.22.

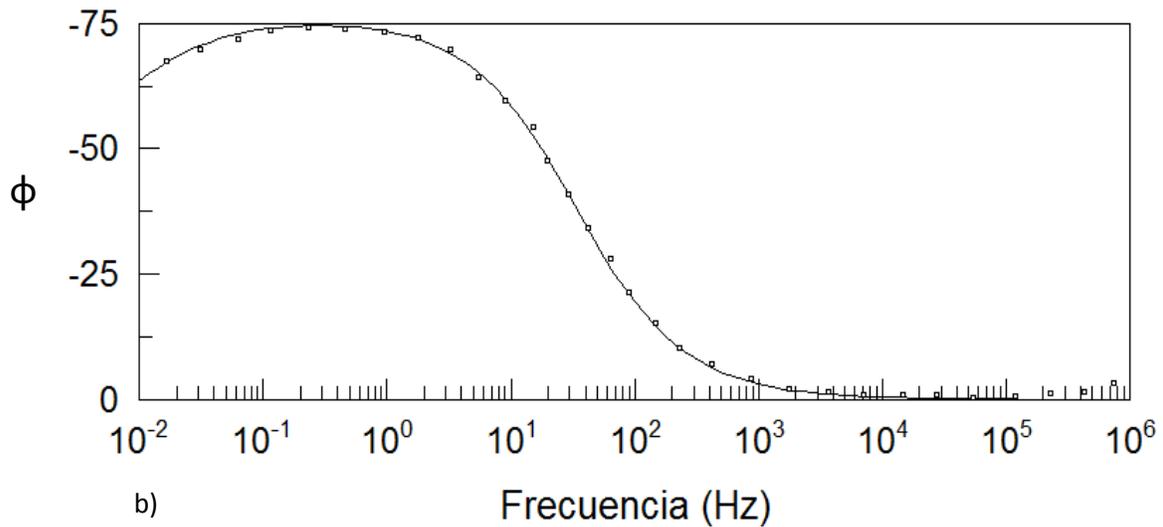
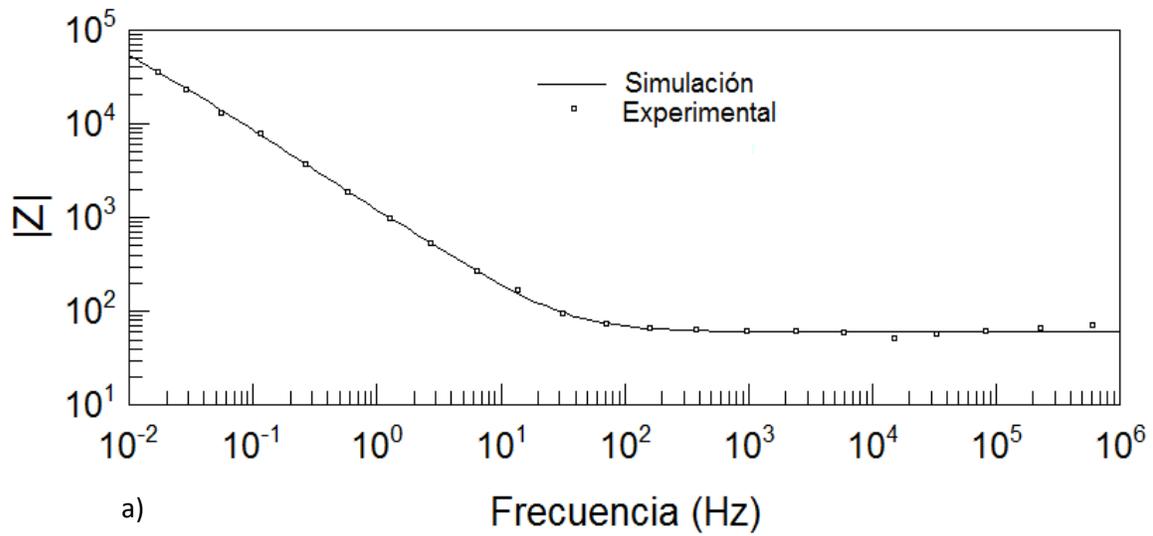


Figura 4.22 a) Espectro EIS y b) simulación de las muestra de la aleación Ti6246.

Los datos obtenidos de la espectroscopia de impedancia para la muestra M/1 y la simulación se muestra en las figuras 4.23.

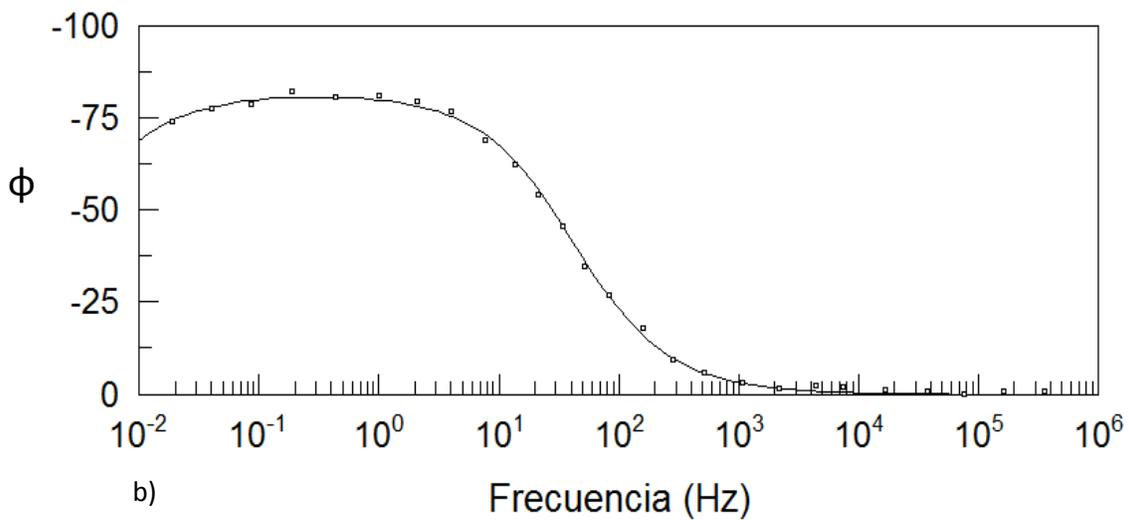
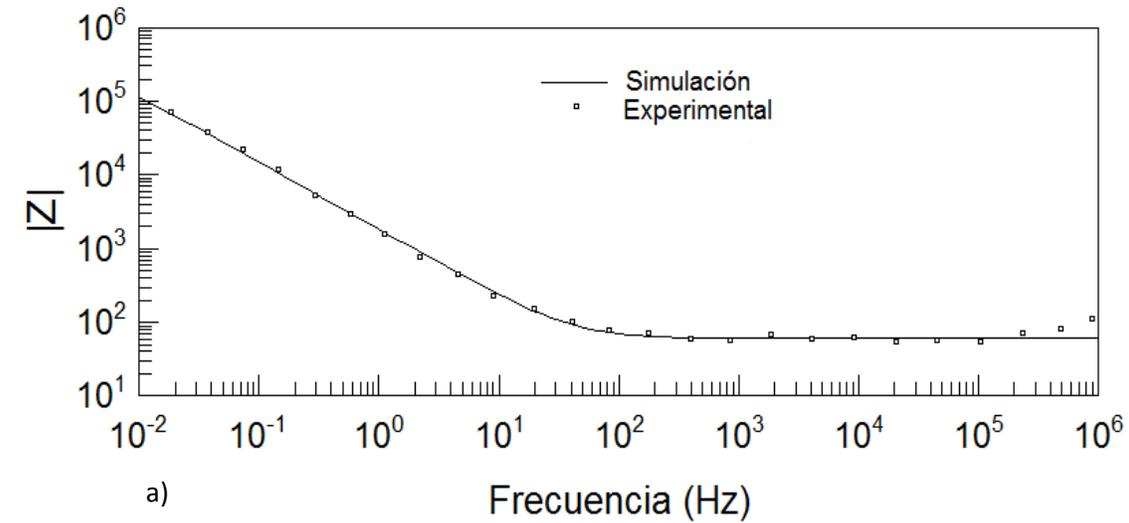


Figura 4.23 a) Espectro EIS y b) simulación de la muestra M/1.

Los datos obtenidos de la espectroscopia de impedancia para la muestra M/2 y la simulación se muestra en las figuras 4.24.

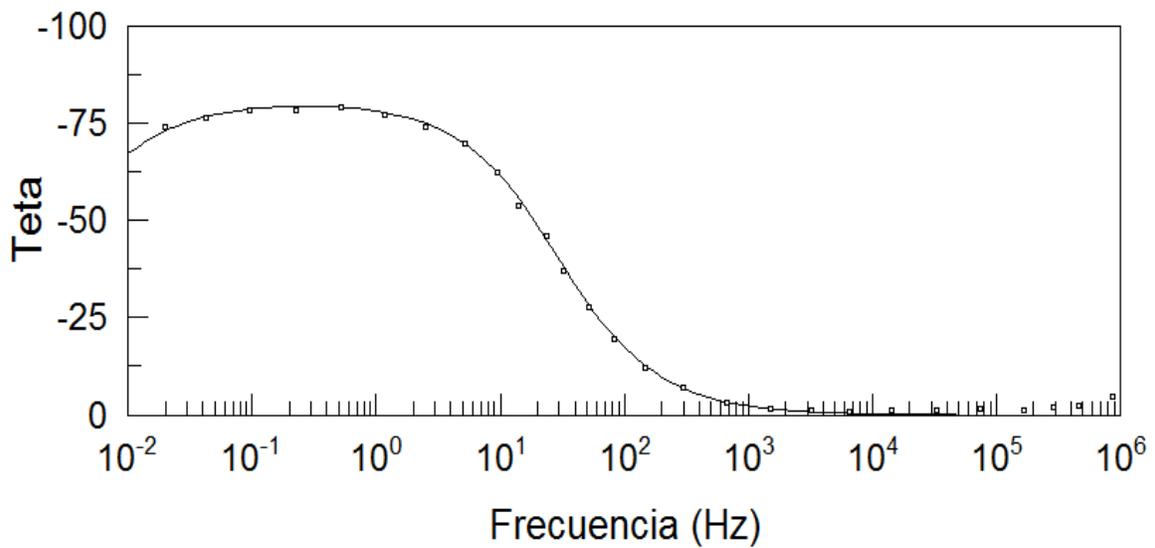
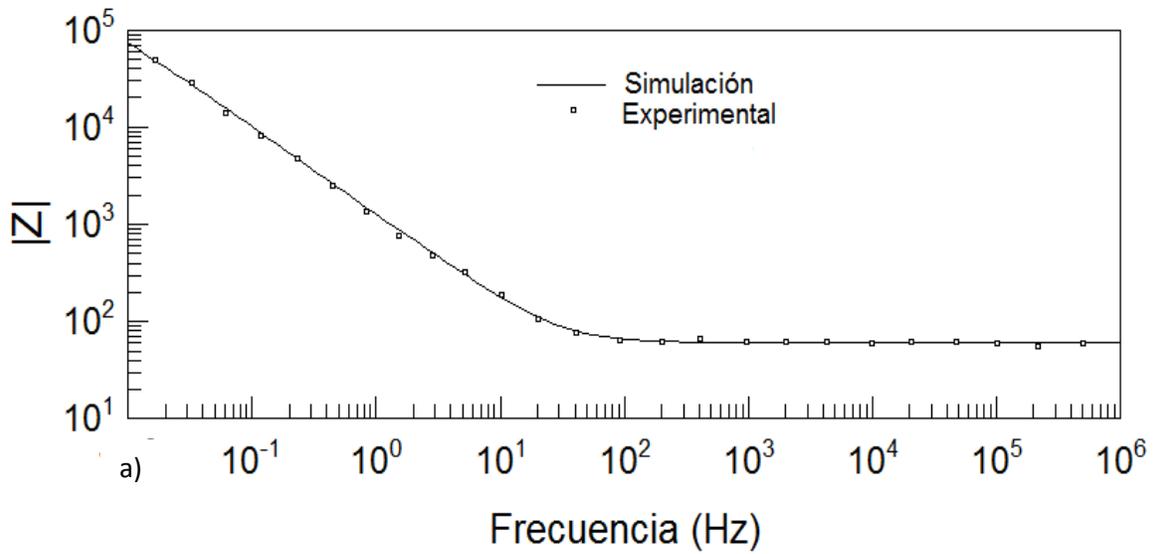


Figura 4.24 a) Espectro EIS y b) simulación de la muestra M/2.

Los datos obtenidos de la espectroscopia de impedancia para la muestra M/3 y la simulación se muestra en las figuras 4.26.

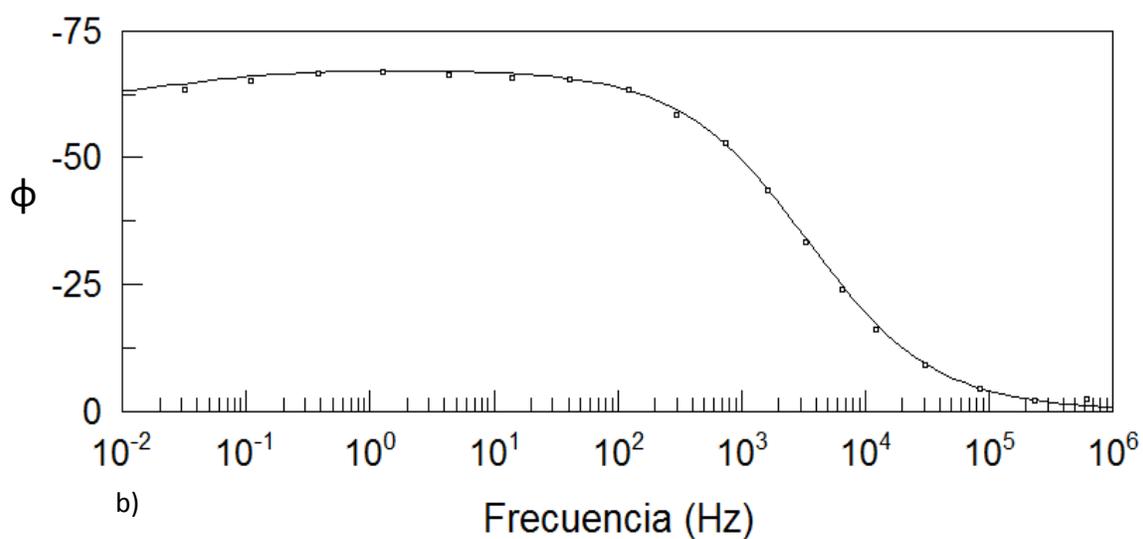
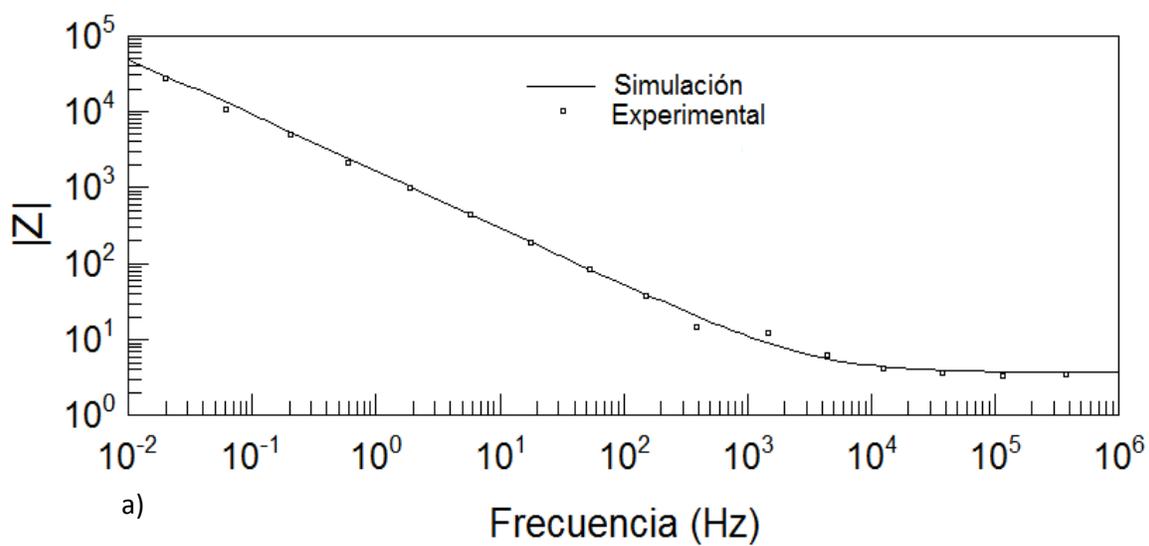


Figura 4.25 Espectro EIS y simulación de la muestra M/3.

Las simulaciones realizadas con el circuito equivalente mostrado en la figura 4.20 para los recubrimientos requirieron de un refinamiento, el cual consistió en la sustitución de los elementos capacitivos C1 y C2 por elementos CPE (Constant Phase Element) cuya admitancia se definió de la siguiente manera:

$$Y(\omega) = Q(j\omega)^n$$

Donde Y (ω) es la admitancia y Q la capacitancia.

En la tabla 4.9 se presentan los parámetros calculados para el circuito equivalente de las muestras Ti, M/1, M/2 y M/3.

| | R_s (Ωm^2) | R_1 ($K\Omega cm^2$) | R_2 ($M\Omega cm^2$) | Q_1 ($\mu F cm^2$) | n_1 | Q_2 ($\mu F cm^2$) | n_2 | χ^2 |
|------------|---------------------------|-----------------------------|-----------------------------|---------------------------|-------|---------------------------|-------|----------------------|
| Ti | 60.47 | 207 | 1.07 | 37.8 | 0.85 | 13.4 | 0.88 | 1.8×10^{-3} |
| M/1 | 60.80 | 693 | 20.30 | 50.1 | 0.94 | 40.3 | 0.82 | 1.3×10^{-4} |
| M/2 | 60.29 | 488 | 16.12 | 41.3 | 0.91 | 38.2 | 0.72 | 4.1×10^{-4} |
| M/3 | 60.31 | 289 | 3.86 | 56.6 | 0.91 | 70.1 | 0.82 | 1.1×10^{-3} |

4.10 Resultados de pruebas tribológicas

4.10.1 Fricción

En esta parte se muestra el comportamiento de la fricción con respecto a la distancia recorrida, se presentarán gráficas en las cuales se muestra un promedio del coeficiente de fricción. Se utilizaron diferentes distancias de deslizamiento en condiciones en seco y lubricación con una solución con 3.5% de NaCl. Para cada distancia se utilizó una muestra nueva, esto es debido a que no es válido reiniciar un experimento y acumular la distancia [77], ya que dada la geometría del contacto además de la forma de sujeción de las muestras, sería prácticamente imposible volver a colocar la muestra y la bola exactamente en la misma posición en la cual se encontraba originalmente. Para las condiciones en seco y lubricada se muestra un valor del promedio de μ de las tres repeticiones por cada muestra.

4.10.1.1 Fricción de la aleación Ti-6246 y los recubrimientos en condiciones no lubricadas

En la figura 4.26 se muestra el comportamiento del coeficiente de fricción en función de la distancia recorrida de la aleación Ti-6246 y los recubrimientos con tres composiciones, según la clasificación de muestras son: Ti, M/1, M/2 y M3.

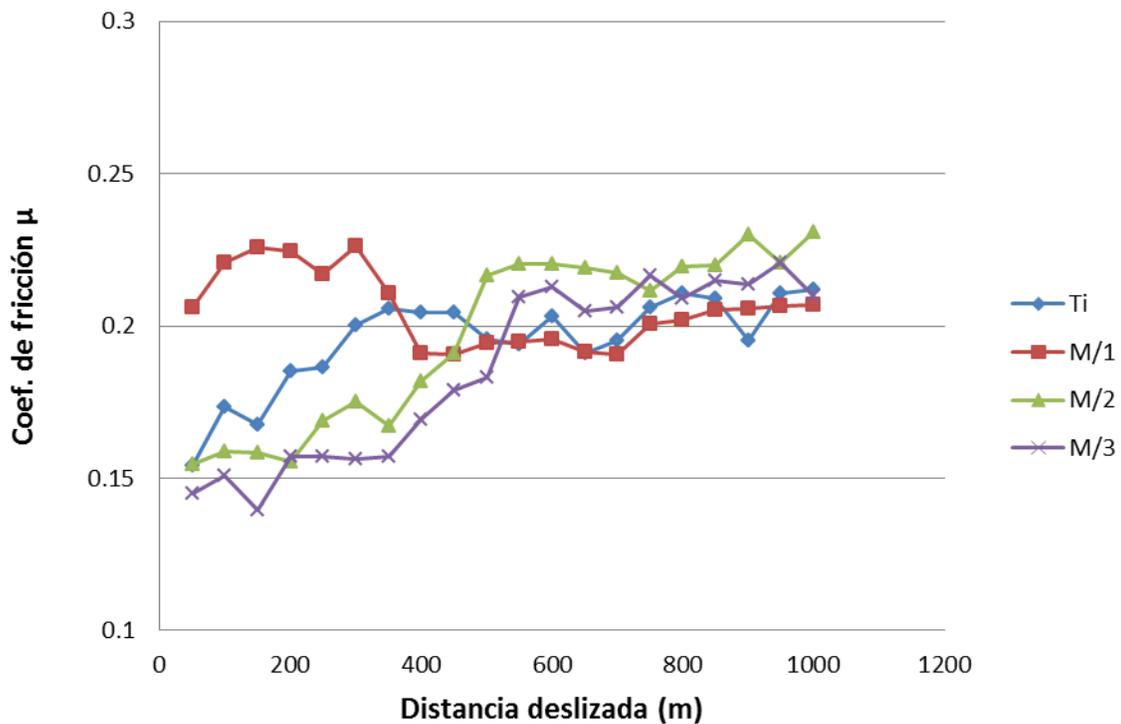


Figura 4.26 Coeficiente de fricción (μ) con respecto a la distancia recorrida en muestras de Ti, M/1, M/2 y M/3 en condición no lubricada.

En la figura 4.26 se observa que el coeficiente de fricción de la muestra Ti, alcanzó un valor de 0.15 para los 50 m, después presentó un incremento de 0.15 a 0.21 en los primeros 350 m, finalmente se mantuvo con el valor aproximado entre 0.19 y 0.20 hasta los 1000 m. Por otro lado, la muestra M/1 se observó que el coeficiente de fricción, para 50 m fue 0.20, después presentó el valor más alto de 0.23 en los primeros 300 m, posteriormente se mantuvo con el valor de 0.19 hasta los 700 m, finalmente se conservó un valor aproximadamente de 0.20 hasta los 1000 m. La muestra M/2 obtuvo un valor de 0.15 para los 50 m, posteriormente se mantuvo en un rango de 0.15 a 0.16 hasta los 400 m, después se observó un incremento hasta un valor de 0.22 a los 550 m, finalmente se conservó en un rango entre 0.22 y 0.23. Por último, en la figura 4.1 se observa que la muestra 3.1 adquiere un valor de 0.14 para los 50 m, después se movieron

los valores de 0.14 a 0.15 hasta 360 m, después se observó un aumento donde alcanzó el valor de 0.21 hasta los 600 m, finalmente se mantuvo en un rango de 0.19 a 0.20.

4.10.1.2 Fricción de la aleación Ti-6246 y recubrimientos en condiciones lubricadas

En la figura 4.27 se observa el comportamiento del coeficiente de fricción contra la distancia recorrida de la aleación Ti-6246 y recubrimientos. Las pruebas de desgaste se realizaron en condiciones lubricadas en una solución de 3.5 % de NaCl.

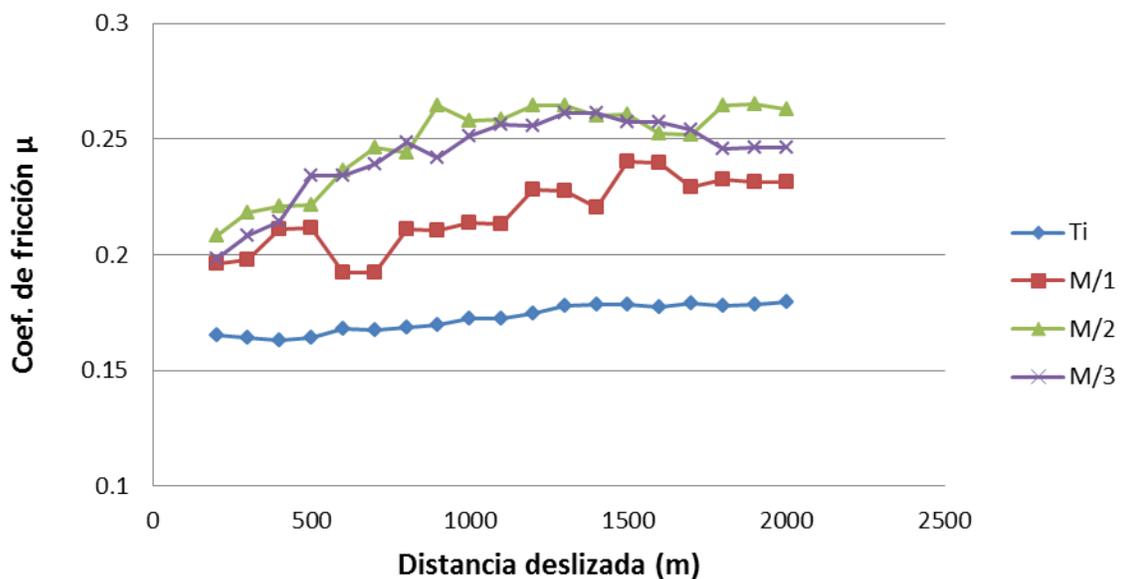


Figura 4.27 Coeficiente de fricción con respecto a la distancia recorrida en muestras de Ti, M/1, M/2, M/3 en condiciones lubricada para una carga de 40 N.

En la figura 4.27 se observa que el coeficiente de fricción de la muestra Ti, alcanzó un valor μ de 0.16 para los 200 m, después presentó un incremento hasta

casi 0.18, manteniéndose hasta los 2000 m. Por otro lado, la muestra M/1 se observó que el coeficiente de fricción para 200 m fue 0.19, después presentó una variación de 0.19 a 0.21 hasta alcanzar los primeros 1100 m, posteriormente mantuvo el valor más alto de 0.24 para los 1500 m, finalmente conservó el valor aproximadamente de 0.23 hasta los 2000 m. Para la muestra M/2 obtuvo un valor de 0.19 para los 50 m, después se observó un incremento alcanzado el valor más alto de 0.26 hasta los 900 m, finalmente se mantuvo entre 0.25 a 0.26. Por último, en se observó que comportamiento de la muestra M/3 fue muy similar a la muestra M/2 adquiriendo un valor de 0.19 para los primero 50 m, después se incrementó donde hasta su valor máximo de 0.26 hasta 1300 m y finalmente se mantuvo en un valor de 0.24.

4.10.2 Desgaste

4.10.2.1 Desgaste de la aleación Ti-6246, bolas de alúmina y recubrimientos en condiciones no lubricadas

En las figura 4.28 y 4.29 se muestra la pérdida de masa de la aleación Ti-6246, bolas de alúmina (B_Ti, B_M/1, B_M/3 y B_M/3) y recubrimientos en condiciones no lubricadas. En estos experimentos los resultados mostraron mayor pérdida de masa, para la aleación de titanio se observó una pérdida de masa de casi 120 mg y para la bola B_Ti fue 40 mg. Por otra parte, los recubrimientos favorecen de manera significativa la resistencia al desgaste, mostrando valores que oscilaron de 43.3 mg para la muestra con 20% Al_2O_3 y 46.6 mg para la muestra con 80 % Al_2O_3 . Por último, para bolas B_M/1, B_M/2 y B_M/3 se observó valores de pérdida de masa de 8, 2.4 y 1.8 mg, respectivamente.

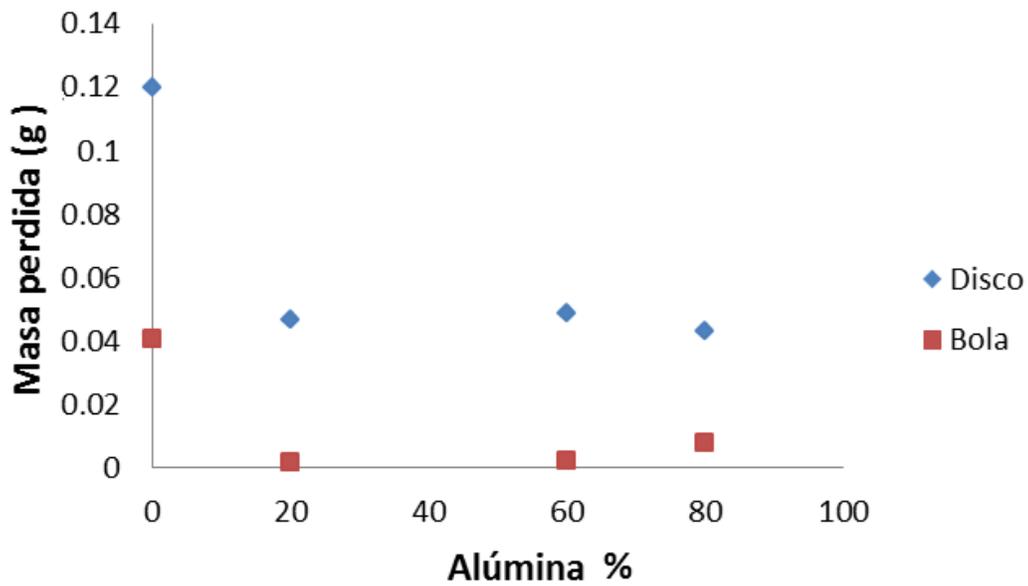


Figura 4.28 Pérdida de masa con respecto al porcentaje en peso de Al₂O₃ en muestras de Ti, M/1, M/2, M/3 y bolas de alúmina (B_Ti, B_M/1, B_M/2, B_M/3) condición no lubricada con una carga aplicada de 40 N.

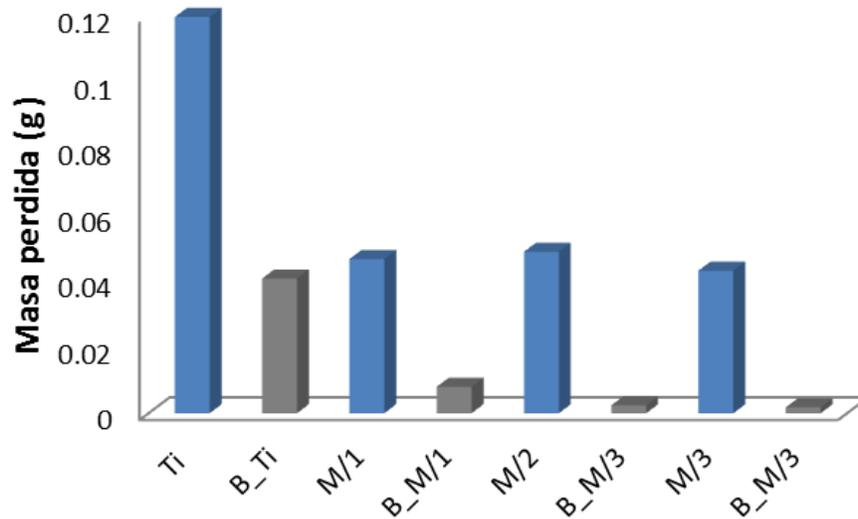


Figura 4.29 Comparación de pérdida de masa entre los discos y sus pares tribológicos (bolas de Al₂O₃) en condiciones no lubricadas.

4.10.2.2 Desgaste de la aleación Ti-6246, bolas de alúmina y recubrimientos en condición lubricada

En la figura 4.30 se observa la pérdida de masa de la aleación Ti-6246, bolas de alúmina (B_Ti, B_M/1, B_M/2 y B_M/3) y recubrimientos en condiciones lubricadas.

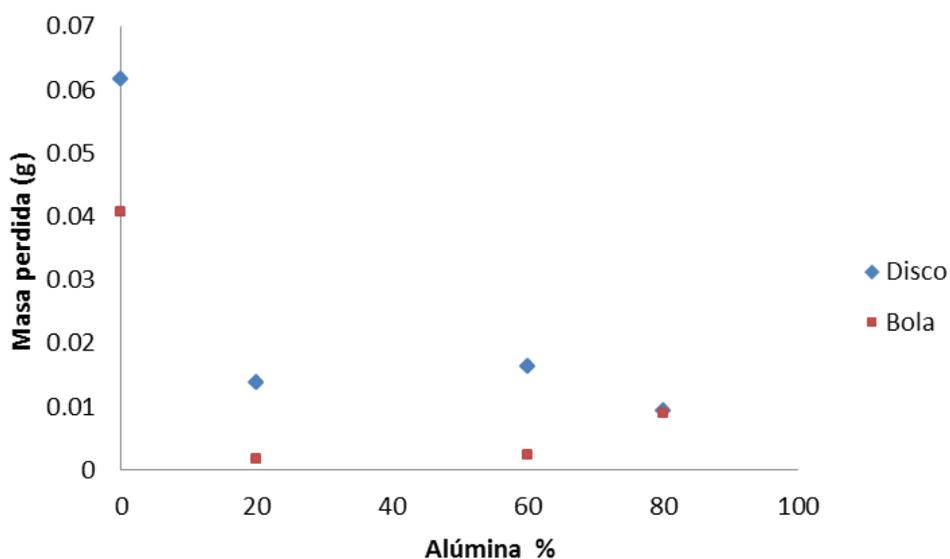


Figura 4.30 Pérdida de masa con respecto a la contenido de Al_2O_3 en muestras de Ti, M/1, M/2, M/3 y bolas de alúmina (B_Ti, B_M/1, B_M/2, B_M/3) en condición lubricada.

En la figura 4.30 se observan los resultados de las pruebas tribológicas en condiciones lubricadas, para la aleación de titanio, se observó una pérdida de masa de casi 61.7 mgr y para la bola B_Ti fue 40.7 mg. Por otra parte, los recubrimientos (M/1, M/2, M/3), mostraron 13.9, 16.3 y 9.3 mg, respectivamente.

Finalmente, para bolas B_M/1, B_M/2 y B_M/3 se observó valores de pérdida de masa de 9, 2.4 y 1.8 mg, respectivamente.

En la figura 4.31 se observa la comparación de pérdida de masa en las muestras Ti, B_Ti, M/1, B_M/2, M/3 y B_M/3, en condiciones lubricadas.

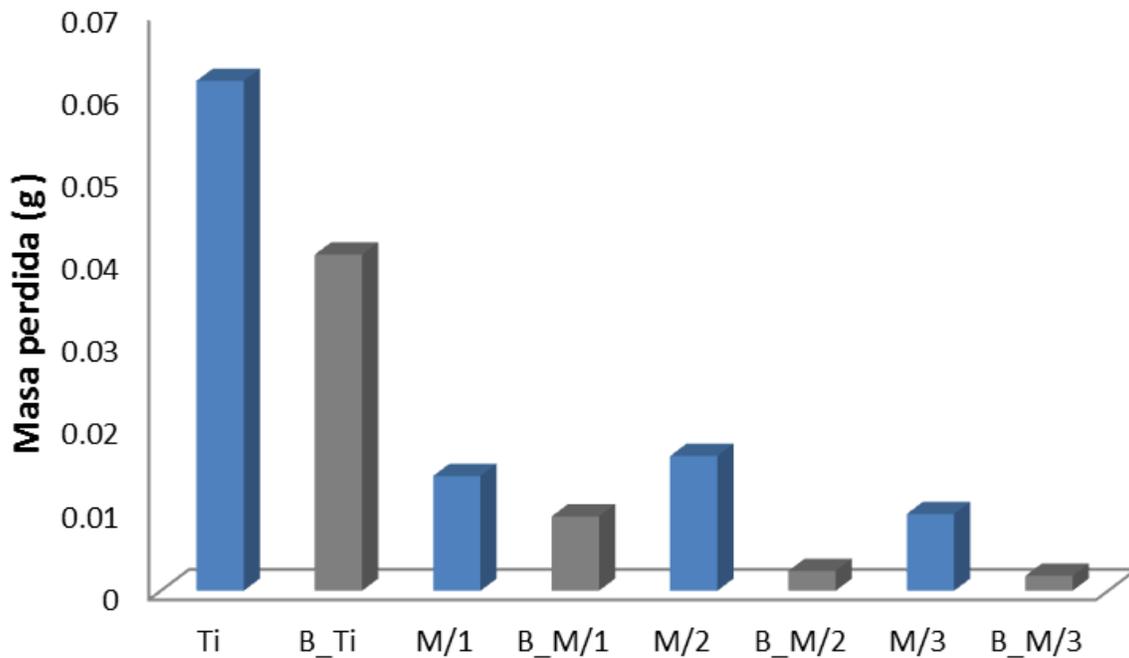


Figura 4.31 Comparación de pérdida de masa entre los discos y sus pares tribológicos (bolas de Al_2O_3) en condiciones lubricadas.

4.10.3 Microscopía electrónica de barrido a Ti-6246 y recubrimientos en huellas de desgaste

El objetivo de analizar por medio de MEB fue monitorear los mecanismos de desgaste incurrido en las muestras durante el desarrollo de las pruebas tribológicas.

4.10.3.1 MEB a sustrato en condiciones no lubricadas

En la figura 4.32 se puede observar la micrografía a diferente magnificación de la muestra Ti. En esta muestra el daño por desgaste en la superficie formó líneas de deformación plástica, orientados en la misma dirección del movimiento y desprendimientos de partículas, además de la formación de pequeñas láminas como se muestra en la figura 4.34b.

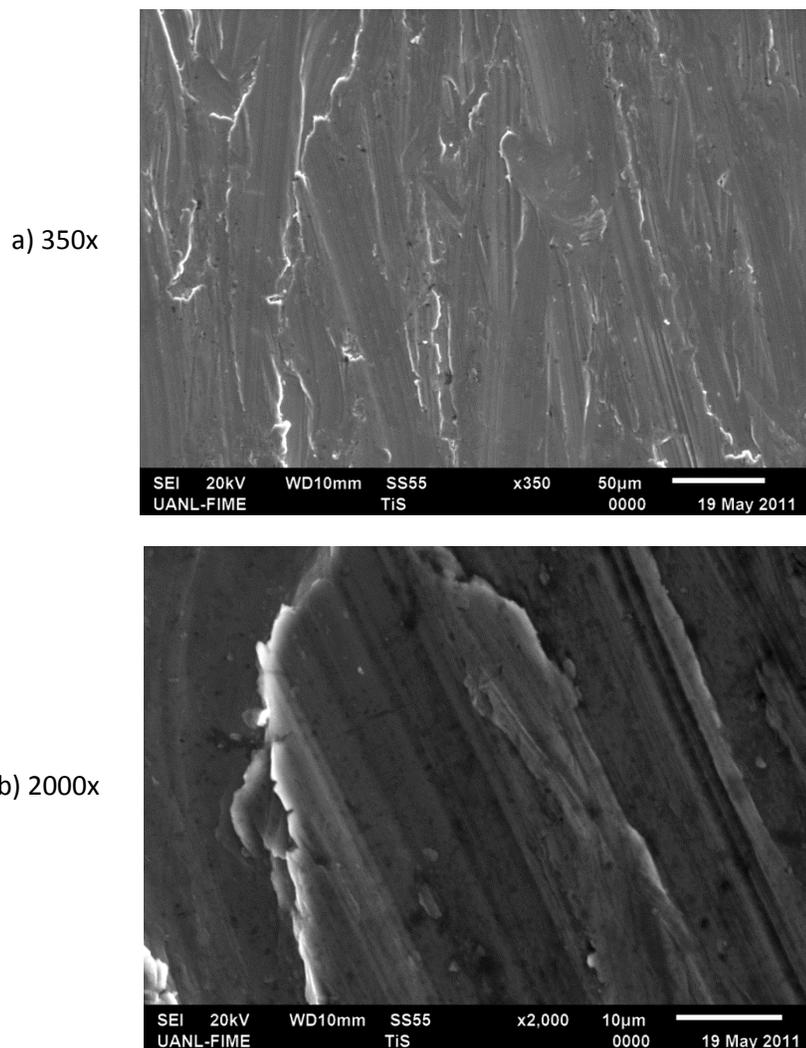
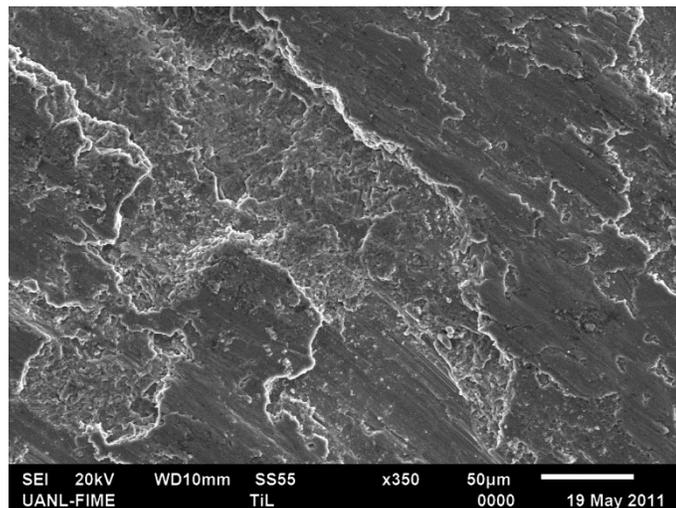


Figura 4.32. Micrografías a diferentes magnificaciones de Ti a) y b) muestran la deformación plástica y formación de láminas.

4.10.3.2 MEB a sustrato en condiciones lubricadas

En la figura 4.33 se muestra la vista superior en la huella de desgaste a diferentes aumentos, 350x y 2000x, del sustrato en condiciones lubricado. Se puede ver en forma general que se desprendió material en la zona de desgaste. Por otro lado, se observa que se formaron grietas y acumulación de material.

a) 350x



b) 2000x

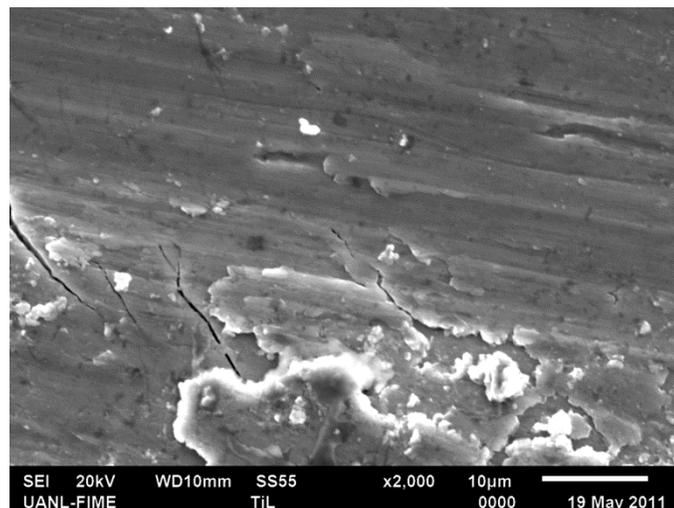
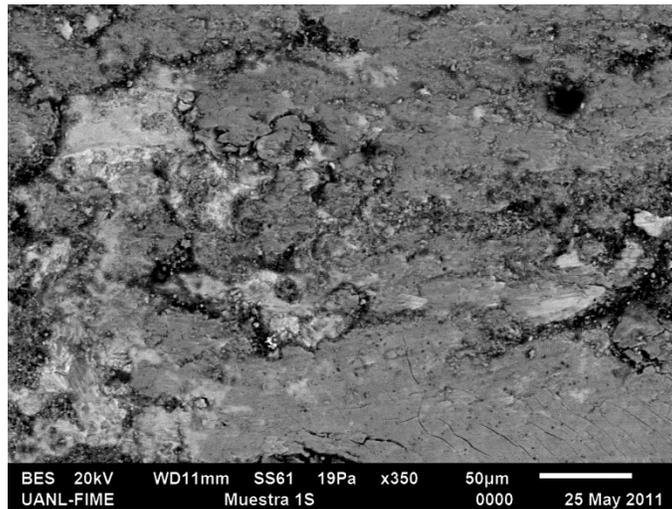


Figura 4.33. Huella de desgaste en el sustrato en condiciones lubricadas a a) 350x y b) 2000x.

4.10.3.3 MEB a muestra M/1 en condiciones no lubricadas

En la figura 4.34 se puede observar la micrografía a magnificaciones a 350 y 2000 aumentos de la M/1. En esta muestra se puede ver el desprendimiento de material de recubrimiento originado por la prueba de desgaste, además de la formación de grietas en el área del recubrimiento, figura 4.36b.

a) 350x



b) 2000x

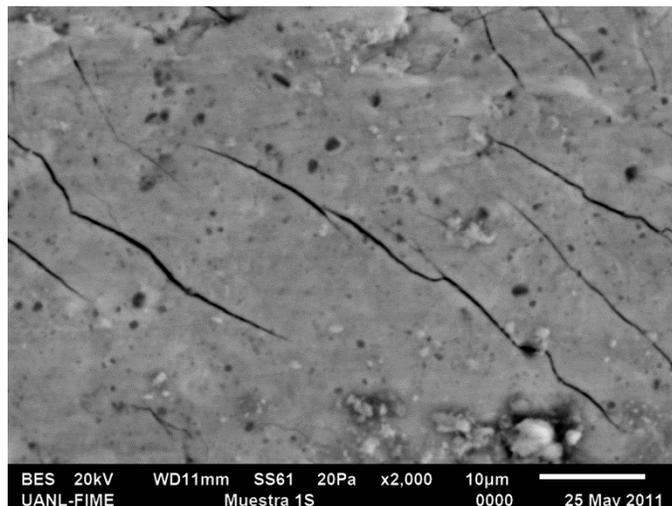
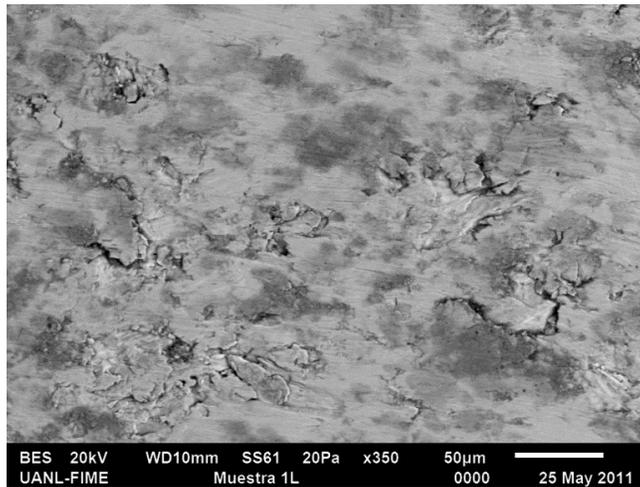


Figura 4.34 Huella de desgaste de la muestra M/1 en condiciones no lubricadas a a) 350x y b) 2000x.

4.10.3.4 MEB a muestra M/1 con lubricación

En la figura 4.35 se puede observar la micrografía a diferentes magnificación de la muestra M/1. En esta muestra el daño por desgaste se presentó en forma de desprendimiento de material de sustrato, en diferentes áreas de la huella de desgaste, demás se observó fragilidad en algunas zonas de la huella, figura 4.37b.

a) 350x



b) 2000x

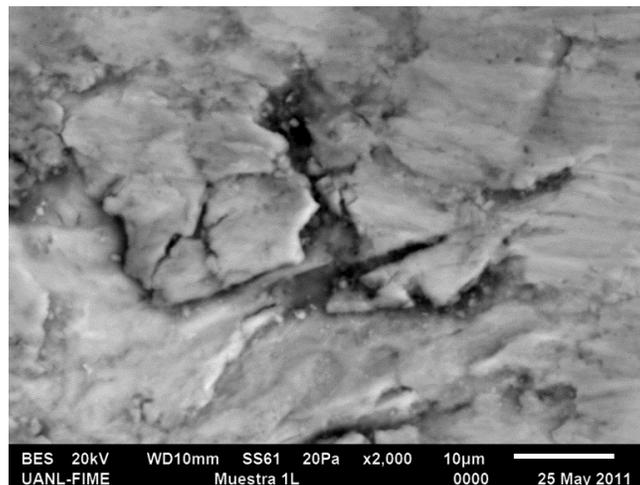
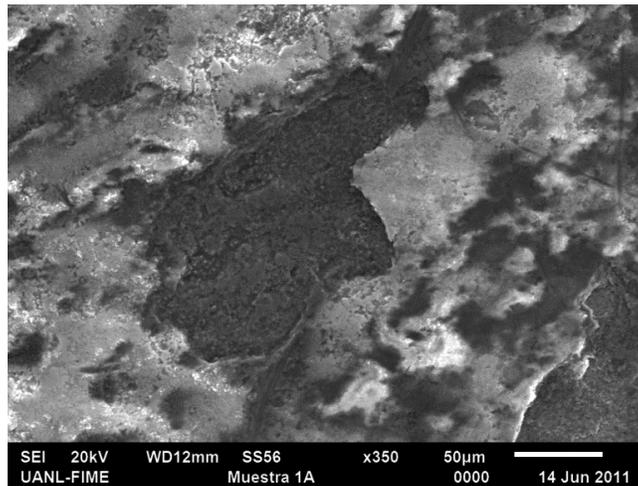


Figura 4.35 Huella de desgaste de la muestra M/1 en condiciones lubricadas a a) 350x y b) 2000x.

4.10.3.5 MEB a muestra M/2 sin lubricación

En la figura 4.36 se muestra la huella de desgaste a 350 y 2000 aumentos de la muestra M/2. En la micrografía se observa desprendimiento de material de recubrimiento, además de fracturas en diferentes zonas de la película, figura 4.38b.

a) 350x



b) 2000x

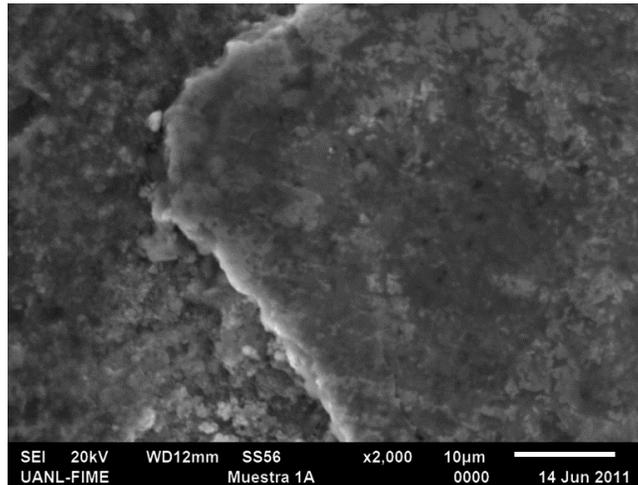


Figura 4.36 Huella de desgaste de la muestra M/2 en condiciones sin lubricación a a) 350x y b) 2000x.

4.10.3.6 MEB a muestra M/2 con lubricación

En la figura 4.37 se puede ver las micrografías de diferentes magnificaciones (350x y 2000x) de la M2.2. Se observa liberación de fragmento de material de recubrimiento debido al daño por desgaste, además desplazamiento de capas de recubrimiento.

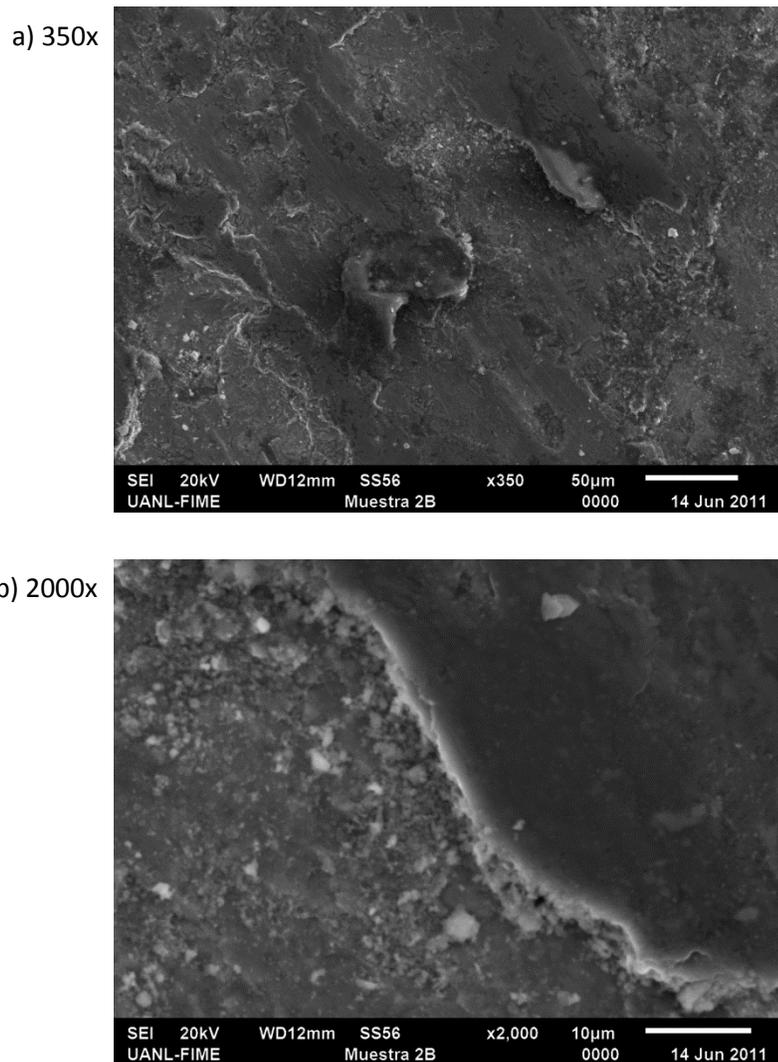
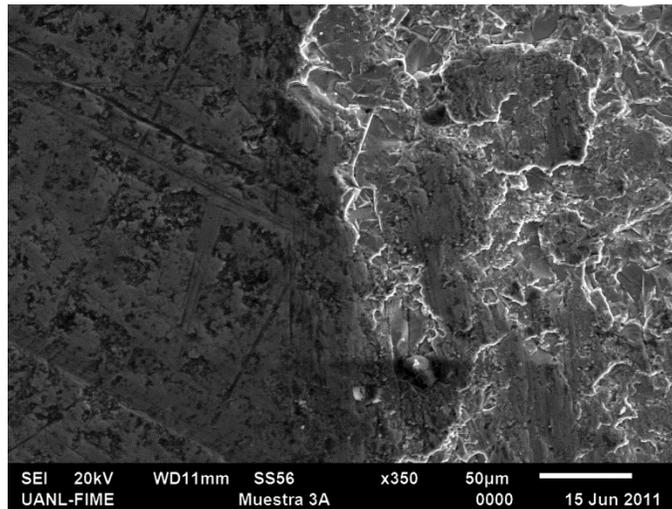


Figura 4.37 Huella de desgaste de la muestra M/2 en condiciones lubricadas a a) 350 y b)2000x.

4.10.3.7 MEB a muestra M/3 sin lubricación

En la figura 4.38 se puede observar la micrografía a diferente magnificación de la muestra M3.1. En esta muestra se observa fragilidad del material recubierto, además de desprendimientos tanto del recubrimiento como sustrato, ver figura 4.40b.

a) 350x



b) 2000x

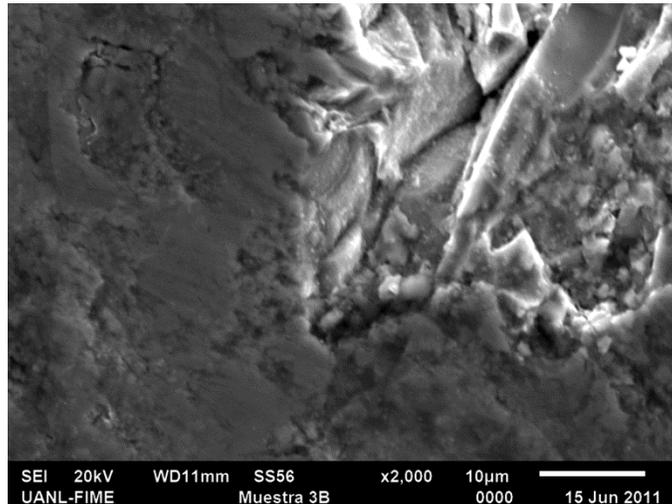


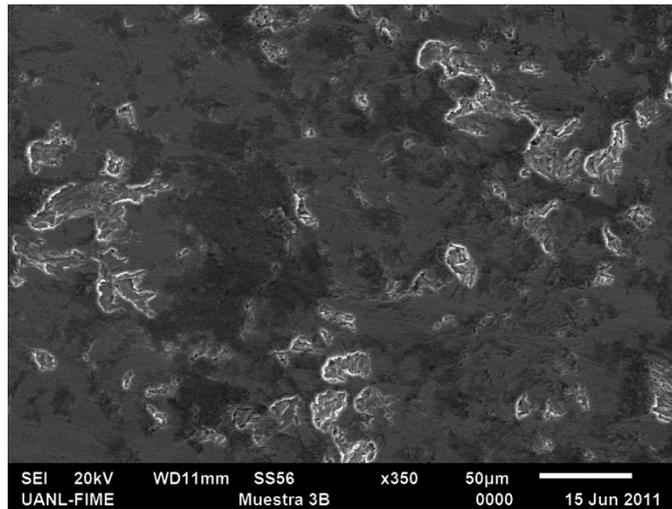
Figura 4.38 Huella de desgaste de la muestra M/3 en condiciones no lubricadas a

a) 350x y b) 2000x aumentos

4.10.3.8 MEB a muestra M/3 con lubricación

En la figura 4.39 se puede observar la micrografía a magnificaciones de 350 y 2000 de la muestra M/3. En la micrografía se muestra, áreas desprendidas de recubrimiento, con forma aisladas, en la figura 4.41b se puede ver una franja de aproximadamente $9\ \mu\text{m}$.

a) 350x



b) 2000x

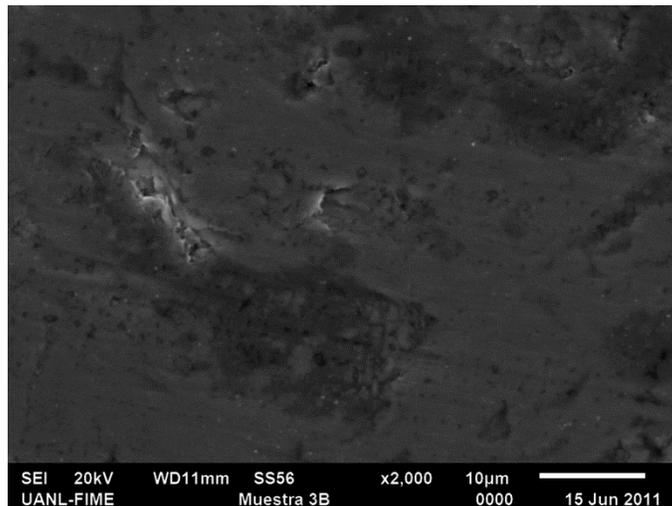


Figura 4.39 Huella de desgaste de la muestra M/3 en condiciones lubricada a a) 350 y b) 2000x aumentos.

4.10.3.9 Mecanismo de desgaste en bola de alúmina

La Figura 4.40 muestra el área de contacto en las bolas de alúmina.

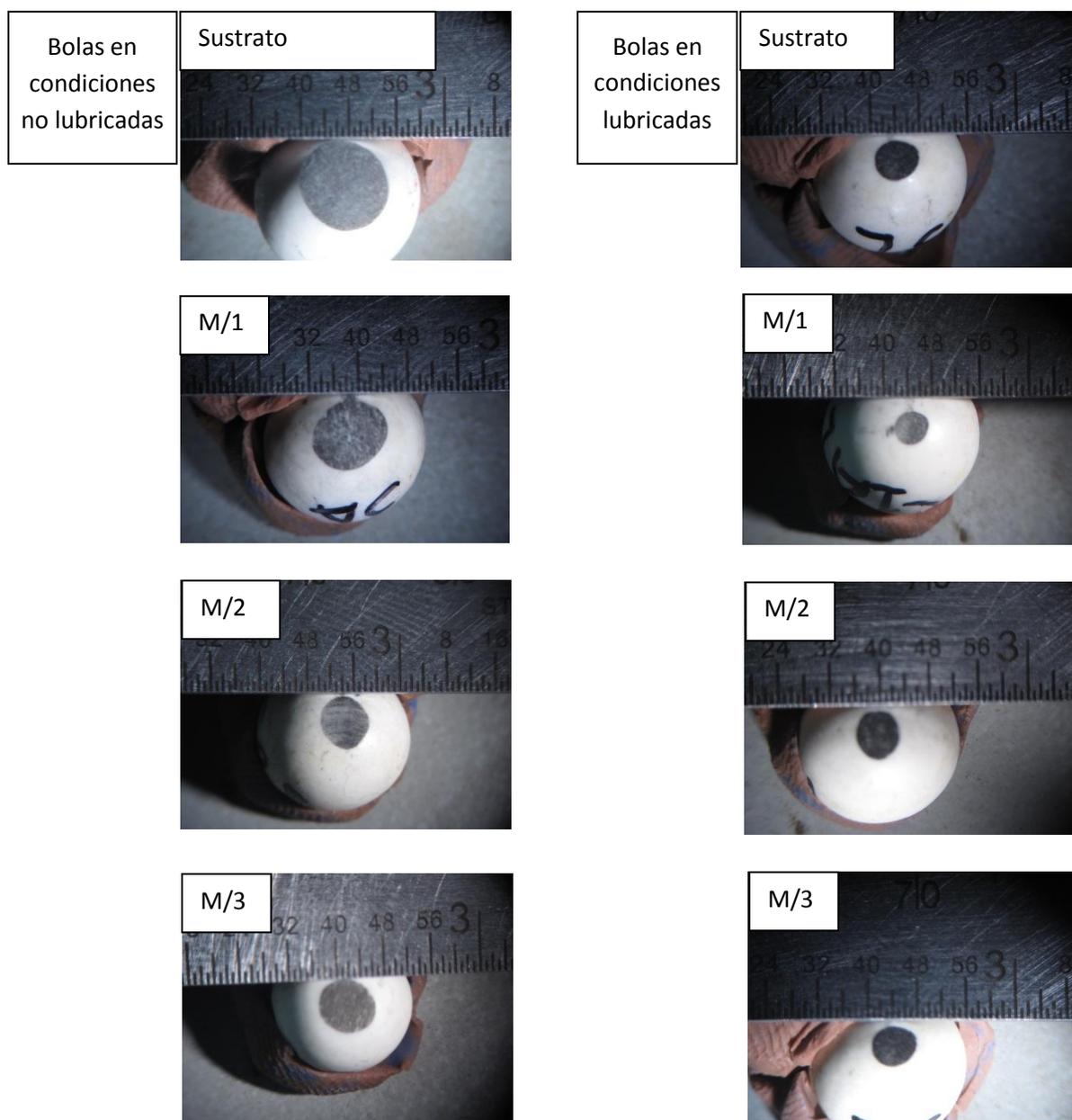
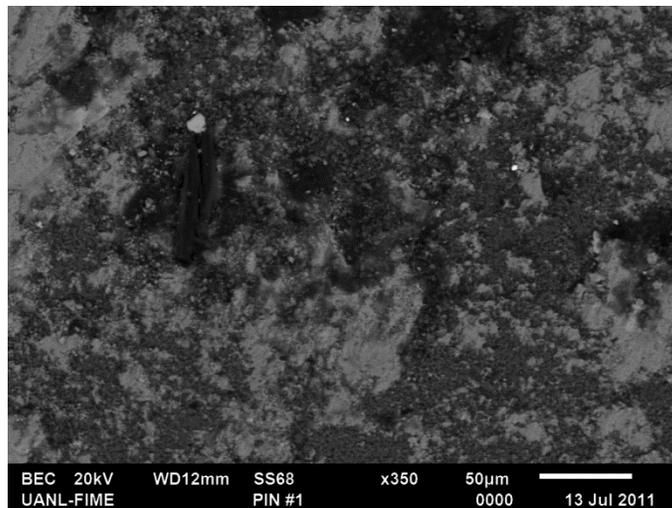


Figura 4.40. a) Huella de desgaste en las bolas de alúmina.

4.10.3.10 MEB a las muestras B_M/1 y B_M/3

En la figura 4.41, se puede observar las micrografía de la muestra B_M/1 y B_M/3 a 350x. En estas muestras se observa adherencia tanto del recubrimiento como material del sustrato.

a) 350x



b) 350x

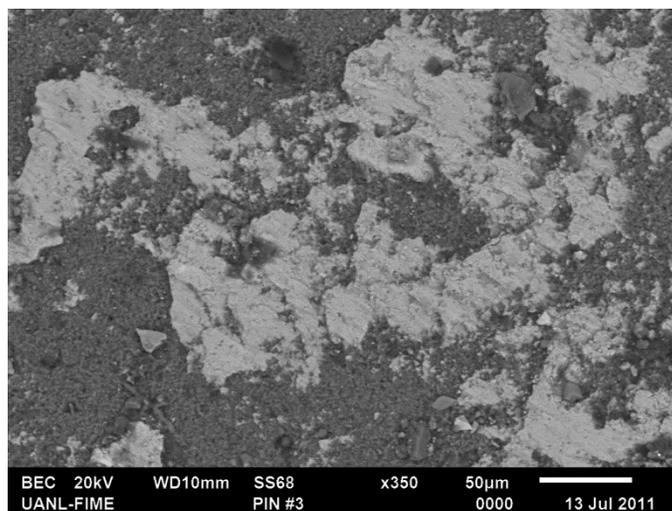


Figura 4.41 Huella de desgaste de las muestras a) B/M1y b) B/M3 a 350x.

CAPITULO 5

DISCUSIÓN

5.1 Análisis químico

Con el resultado del análisis químico se logró comparar las diferentes aleaciones base titanio, que se describieron en el capítulo 1. La concentración de cada elemento que se observa en la tabla 4.1 del capítulo 4, muestra que la aleación de titanio utilizada en el presente estudio, es acorde a la composición química correspondiente a la aleación Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo (Ti6242) utilizada en la industria aeroespacial [78, 79].

5.2 Análisis de microestructura

En la figura 4.1a se muestra una microestructura típica *mill-annealed* [80, 81]. Esta microestructura está formada por zonas globulares α y pequeñas agujas β . Este tipo de microestructuras presentan una buena combinación de resistencia mecánica [28, 81].

Los procesos tales como: nitruración, oxidación y carburación son tratamientos superficiales termoquímicos en el titanio, que consisten en la incorporación de átomos de carbono, oxígeno, nitrógeno u otros elementos intersticiales, generalmente son realizados por un tratamiento térmico [82, 83]. En el proceso DFOT es necesario un tratamiento térmico por medio de una antocha, de forma similar a los procesos ya señalados. La exposición de la flama por 35 segundos en las muestras recubiertas, modificaron las microestructuras de *mill-annealed* a martensítica o “fase α ” a causa del enfriamiento rápido de la superficie [84]. En la figura 4.1b se observa la sección transversal de una muestra recubierta, donde se puede apreciar la microestructura de la superficie, de forma acicular o finamente laminar [84].

5.3 Microscopía electrónica de barrido

En el análisis de MEB se analizaron las composiciones M/1, M/2 y M/3, donde se observaron espesores aproximados de 9, 7.4 y 6.2 μm , respectivamente. Estos espesores producidos con la técnica DFOT, superan o igualan a las capas producidas por la técnica PVD que están entre 2 y 5 μm , y un caso especial como CrN se pueden producir espesores de 7 a 9 μm , esto es debido a que los recubrimientos con mayores espesores pierden propiedades de adhesión [85,86]. Por otro lado, la técnica CVD produce buena adhesión y espesores que están entre 6 y 9 μm [87].

En las figuras 4.2, 4.3 y 4.4 se muestran los espectros atómicos obtenidos en los diferentes recubrimientos. Se observaron 3 diferentes composiciones en las muestras M/1, M/2 y M/3. En el espectro atómico de la muestra M/1, se observó

la ausencia de carbono, esto pudo ser atribuido a la oxidación del grafito que contiene la muestra (20% grafito) [88, 89]. A causa de este fenómeno se obtuvo un sistema Ti-Al-O. Los espectro atómicos de las muestras M/2 y M/3 presentan cantidades de carbono de 13.67 y 17.17 % At, respectivamente. Se conserva el carbono debido a que los polvos adheridos, con la técnica de triboadhesión son ricos en grafito, de tal forma que se producen películas de Ti-Al-O-C. La reducción de los espesores de cada muestra se atribuye a la mayor cantidad de grafito oxidado en cada muestra. Finalmente en las micrografías, se puede ver una interface aproximadamente de 0.5 μm , que contiene titanio, estaño, aluminio y oxígeno (Ti-Al-Sn-O-C). La cantidad de estaño en las tres muestras, puede ser relacionado con la segregación del este elemento en la superficie de la aleación Ti6242. Es evidente que el carbono esta presente en todas las interfaces de los recubrimientos, esto se relaciona con la dificultad de evaporación del grafito debido a las capas de oxido formada sobre la interface, esto es acorde a los estudios Shao [90].

5.4 Difracción de rayos X

En el análisis del sustrato, se puede identificar las fases por medio de microscopía óptica y DRX. En la figura 4.5, se puede ver el patrón de difracción en la aleación Ti6242, donde se observaron las fases α y β . Según estudios de Eunsub Yun y otros autores [91], en las aleaciones con microestructura $\alpha+\beta$, se presentan dos planos característicos que son (101) para la fase α y (110) para fase β y estos son ubicados en 40.1° y 38.4°, respectivamente [91]. Estos análisis coinciden con los planos cristalográficos que corresponde a la aleación utilizada en este estudio.

Los resultados de DRX mostraron la presencia de rutilo y anatasa, óxidos típicos del titanio [20, 21]. Estudios de algunos autores, mencionan que existen dos picos característicos (DRX) en TiO_2 que son los planos: (110) a 27.4° para el rutilo y (101) a 25.2° para la anatasa [92]. Por otro lado, el aluminio y carbono se presentaron en forma de solución sólida, en los óxidos de titanio. Por último, se observó una interface de Sn_5Ti_6 en forma modificada debido al ingreso de $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{C}$, esto fue confirmado por medio de DRX y los espectros atómicos que se presentaron en las figuras 4.10 y 4.11 de capítulo 4.

5.5 MET en el sustrato y la muestra M/3

Figura 4.11a muestra una imagen típica del titanio obtenida por MET [93]. Con apoyo de la técnica de microscopía óptica se observó el enriquecimiento de la fase α cerca de la interface del sustrato. El diagrama de difracción de electrones en la aleación de titanio, confirma la presencia de la fase α en la interface, figura 4.10b. Los planos cristalográficos de la difracción de electrones para el eje de zona $[21\bar{1}0]_{\alpha\text{-Ti}}$ coinciden, con los estudios de X.Y. Li, H. [93].

Estudios de Nagy describen que es posible obtener depósitos de nanopartículas, debido a las fuerzas que se producen entre la fresa de algodón y el sustrato (proceso triboadhesión) [7]. Esto pudo ser confirmado por el análisis MET de la muestra M/3, ya que se observó una morfología nanoporosa en el recubrimiento, figura 4.12, debido a la oxidación del grafito contenido en la muestra durante el tratamiento térmico.

En el patrón de electrones de la muestra M/3, se confirma lo obtenido con la técnica DRX. Se encontraron dos óxidos típicos que fueron el rutilo y la anatasa

modificados por el aluminio y carbono. En las figuras 4.13 y 4.14 se observa una micrografía de MET- AR en el recubrimiento M/3. De acuerdo a la literatura, ésta es una micrografía típica de un material a base de TiO_2 [94, 95, 96].

Un acercamiento a los cristales en las figuras 4.13 y 4.14 permite observar la diferente orientación cristalográfica. En la figura 4.13, se muestra la presencia de la fase rutilio con una distancia entre planos de 0.32 nm atribuido al plano (110). De igual forma, en la figura 4.14 se determina la presencia de la fase anatasa con una distancia entre los planos de 0.34 nm, correspondiente al plano (101) [94, 95]

5.6 Microdureza

En las pruebas de microdureza se observó un incremento en la M/1 y M/2, que es aproximadamente el 72 % con respecto a muestra sin recubrimiento. Según estudios de Giovanni, el recubrimiento $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ puede tener dureza por arriba de 1000HV [97]. Estos resultados concuerdan con los valores obtenidos en este estudio. En la muestra M/3 se obtuvo un valor inferior de microdureza que fue 998 HV, este decremento puede ser causado por dos razones: 1) la porosidad que de la muestra y 2) el espesor del recubrimiento es menor que el resto de las muestras.

5.7 Pruebas de rayado

En la Tabla 4.6 se muestran los valores promedios de tres pruebas de rayado, donde se analizaron las fallas por cohesión (L_{C1}), adhesión (L_{C2}) y

delaminación (L_{C3}). Se observó que la técnica DFOT ofrece buenas propiedades mecánicas en los tres recubrimientos. Las muestras M/1 y M/2 presentaron fallas cohesivas y adhesivas muy similares. Por otro lado, la muestra M/3 mostró menor adhesión que el resto de los recubrimientos. Se observó delaminación total a una carga de 54.5 N, mostrando una diferencia de más de 15 N con respecto a la muestra con mayor cantidad de Al_2O_3 . Esto pudo atribuirse a la rugosidad y alta porosidad presente en esta muestra (M/3). Los resultados obtenidos muestran que la M/1 ofreció un mejor comportamiento, esto puede deberse a que la muestra ofrece mayor espesor, mayor dureza y menor rugosidad, que va relacionado con la baja porosidad. Finalmente, por medio de este estudio se encontró que a mayor contenido de grafito en las muestras las propiedades mecánicas de los recubrimientos son afectadas.

5.8 Caracterización electroquímica

5.8.1 Polarización potenciodinámicas

En la Tabla 4.8 se presentan los resultados de las pruebas potenciodinámicas de las cuatro muestras, obtenidas con el programa Corrview. Para la muestra sin recubrimiento, la densidad de corriente fue de $0.506 \mu A/cm^2$. De acuerdo a los estudios de Paszenda [98], el valor de I_{corr} está en el orden de $0.1 \mu A/cm^2$, para algunas aleaciones de titanio, este valor muestra buena resistencia a la corrosión, a causa de la formación de capas de óxido de titanio [98, 99].

En la muestra con mayor cantidad de alúmina (M/1) se observó, que la velocidad de corrosión fue de $1.88 \mu m/año$ y la E_{corr} de $-164 mV$. Estos

resultados revelaron mejor comportamiento electroquímico de los recubrimientos, figura 4.18. La resistencia a la corrosión de esta muestra, se relacionó con el espesor de 9 μm formado en el proceso (DFOT), además de la baja cantidad de grafito en el recubrimiento.

En la muestra M/2 se observó que la I_{corr} fue similar a la muestra M/1, el valor está en el orden de 0.01 A/cm^2 y el E_{corr} presentó un valor ligeramente más negativo con respecto a la muestra con mayor cantidad de alúmina (M/3). Por otro lado, los valores I_{corr} y E_{corr} de la muestra M/3 fueron similares a la muestra sin recubrimiento (sustrato), tabla 4.8. El comportamiento electroquímico de la muestra M/3 pudo ser relacionado con la alta porosidad producida por la oxidación del grafito en la película ya demostrado con los estudios de rugosidad y MEB.

5.8.2 MEB en las muestras M/1, M/2 y M/3

Se utilizó microscopía electrónica barrido para observar defectos y picaduras en la superficie de las muestras después de las pruebas potenciodinámicas. En la figura 4.19 se muestran las micrografías de las muestras M/1, M/2 y M/3. Se observó en forma general que las muestras M/1 y M/2 no mostraron cambios significativos, sin embargo en la muestra M/3 se observó un desprendimiento de la capa pasiva, esto puede atribuirse a los pequeños poros que dieron lugar a corrosión por picadura. Esto puede ser validado con la curva potenciodinámicas de la muestra M/3 de la figura 4.19 [98,99].

5.8.3 Espectroscopia de impedancias EIS

Los espectros mostraron los comportamientos típicos tales como: resistivos y capacitivos de los recubrimientos. El circuito equivalente (CE) se utilizó para describir los datos experimentales, el cual se basó en un modelo de dos capas que consiste en una capa de barrera interna densa y una externa porosa [98, 99, 101]. La sustitución de capacitores (C1 y C2) por elementos CPE en el (CE) se asoció con la distribución no uniforme de la corriente, como resultado de la rugosidad de la superficie y los defectos de la superficie [101]. CPE describe un condensador ideal para $n = 1$, una resistencia ideal para $n = 0$ y -1 para un inductor puro [102]. A partir de los parámetros calculados por simulación, todas las muestras presentaron elevada resistencia (R_1 y R_2), tabla 4.9. En la figura 4.21 se observan los diagramas de Nyquist para cada muestra estudiada. Se puede ver un comportamiento más capacitivo (Z imaginaria) para las muestras con menos cantidad de grafito, esto se puede ser atribuido a la porosidad y espesores de las películas.

En las figuras 4.22, 4.23, 4.24 y 4.25 se muestran los diagramas de Bode y ángulo de fase para las cuatro muestras, donde la M/1 mostró el valor más alto de impedancia $|Z|$. Se observó que las resistencias de la porosidad (R_1) se mantuvieron en rangos de 207 a 488 $K\Omega cm^2$, donde M/1 obtuvo el valor mayor, siguiéndole en forma descendente las muestras M/2 y M/3. Estos resultados pueden ser comparados con trabajos de algunos autores en películas de titanio y óxido de titanio [102,103]. Las resistencias de la capa más densa R_2 se mantuvieron en los rangos de 1 a 20 $M\Omega$, donde M/1 mostró mayor resistencia, siguiéndole las muestras M/2 y M/3.

Las magnitudes de Q1 y Q2 mostraron rangos de 37.8 a 56.61 μFcm^2 y 13.4 a 70.1 μFcm^2 respectivamente. Donde la muestra M/1 mostró el comportamiento más capacitivo con respecto al resto de las muestras. Estos resultados confirmaron un buen comportamiento electroquímico en los recubrimientos y puede ser comparado con algunos estudios de otros recubrimientos duros [104,105].

5.9 Pruebas tribológicas

5.9.1 Mecanismos de desgaste y fricción

De acuerdo a los estudios de Jun Qu [106], los coeficientes de fricción para la aleación de titanio se encuentran en los rango de $\mu = 0.15$ y 0.21 , estos resultados pueden ser comparados con los valores que se muestran en la figura 4.26 para el sustrato (Ti). Por otro lado, los mecanismos de desgaste que se presentaron en la aleación de titanio en condición no lubricada fueron principalmente adhesión y delaminación. En la figura 4.32 se observa la superficie de la huella, donde se aprecia líneas de deformación que se formaron a partir de material removido producto de la prueba, además de la formación de láminas que se producen conforme ocurre el deslizamiento de la superficies (titanio-bola Al_2O_3), debido a esto puede atribuirse al incremento del coeficiente de fricción.

En la figura 4.33 se observa la morfología de la superficie del sustrato en condiciones lubricadas. Es evidente la delaminación y formación de grietas que se propagan hasta $10 \mu\text{m}$, figura 4.33b, además existen algunas zonas donde se puede ver la acumulación de algunas partículas de desgaste, según R.S. Magazinera este tipo de comportamiento se asocia al mecanismo de desgaste por fatiga [107]. En la figura 4.27 se observa que para el sustrato existe una mayor

estabilidad de los valores del coeficiente de fricción, esto puede ser asociado a que la muestra se encuentra en condición lubricada, este comportamiento puede ser comparado con los resultados de otros autores [106, 108]. Se puede ver que el valor del coeficiente de fricción para los 200 m en la muestra es de $\mu=0.17$ incrementándose un 15 % hasta los 2000 m.

En la micrografía 4.34 se observa la liberación de partículas del recubrimiento en diferentes secciones de la superficie en la muestra M/1 en condiciones no lubricadas, además de la formación de grietas causadas por los esfuerzos producidos en la superficie, estos comportamientos son atribuidos a la fragilidad del recubrimiento M1.1. Lo antes mencionado puede ser comparado con algunos resultados publicados de recubrimientos duros [109]. Por otra parte, el valor del coeficiente de fricción para los 50 m fue de $\mu= 0.20$ un valor alto comparado con el resultado del titanio en condiciones en seco ($\mu= 0.15$), se pudo observar un incremento de hasta 25 %, esto fue debido a que el proceso del recubrimiento presentó mayor rugosidad que la del titanio en una etapa inicial, este valor se puede ver en la tabla 4.7 de rugosidad.

Por otro lado, en la muestra M/1 en condiciones lubricadas, se pudo ver fractura y grietas de la superficie, además de delaminación y material removido del sustrato, esto corresponde a desgaste por fatiga [107]. En esta muestra los valores del coeficientes de fricción μ se incrementa de 0.19 al inicio hasta 0.23 al final de la prueba, estas magnitudes representan aproximadamente un incremento de 17 %. Esto puede atribuirse a que existen zonas aisladas de recubrimiento (figura 4.35a) que favorecen el incremento de rugosidad, tabla 4.7.

En la muestra M/2 en condiciones seca y lubricada, se observó desprendimiento del recubrimiento y zonas de sustrato expuesto. En la figura

4.37b se muestra una fractura típica de algunos recubrimientos [109]. Por otro lado, en la muestra M/3 para ambas condiciones se observó liberación de material, tanto recubrimiento como sustrato. En las figuras 4.38 y 4.39 se pueden ver la fragilidad del recubrimiento, además de grietas y fractura en el sustrato. En las muestras M/2 y M/3 en condiciones en seco se obtuvieron comportamientos muy similares en las curvas de fricción, para los 50 metros el valor fue de $\mu=0.14$, posteriormente se obtuvo un incremento de aproximadamente del 34%, esto pudo ser atribuido al desprendimiento del recubrimiento que formó una superficie discontinua, la cual incrementó la rugosidad de la superficie.

En las muestras M/2 y M/3 lubricadas se obtuvieron comportamientos muy similares en las curvas de fricción, para los 200 metros el valor fue de $\mu=0.19$, para después aumentar aproximadamente 26%, siendo este el valor más alto de ambas pruebas. Esto pudo ser asociado de manera similar a las muestras no lubricadas.

En las figuras 4.40, 4.41 se muestra las huellas de desgaste en las bolas de alúmina. En la figura 4.41 se observan las muestras B_M/1 y B_M/3 se puede ver adhesión de material del recubrimiento en la superficie de la huella de contacto, además de desgaste abrasivo, mecanismo típico estudiado por otros autores [106].

5.9.2 Desgaste

En las muestras de titanio en condiciones en seco y lubricado se realizaron mediciones gravimétricas y se obtuvieron pérdidas de masa aproximadamente 120 y 61 mg respectivamente, es evidente un mayor desgaste e incremento del

coeficiente de fricción μ para la condición no lubricado (figuras 4.29 y 4.31). Estas transiciones en μ pueden ser debidas a la ruptura y desprendimiento de capa de óxidos ya que el titanio es un elemento muy reactivo con el oxígeno, al ocurrir desprendimiento de estas capas la bola hace contacto con el material del sustrato, con lo cual hay un incremento de μ , al formarse una nueva capa de óxido; este fenómeno pudo estar relacionado con el desgaste excesivo en las bolas de alúmina. En las figuras 4.29 y 4.30 se pueden comparar los valores de pérdida de masa de las bolas de alúmina [109].

En la muestra M/1 se observó mayor resistencia al desgaste, donde las pérdidas de masa fueron 9.3 mg en condición lubricada y 43.1 mg en seco, esto se observa en las figuras 4.28 y 4.30. Este comportamiento pudo deberse a que la muestra contiene mayor porcentaje de Al_2O_3 , lo que está relacionado con los valores de dureza, porosidad, rugosidad y espesor del recubrimiento.

Por otro lado, se observó que al aumentar la cantidad de grafito en las muestras el recubrimiento ofrecía mayor resistencia al desgaste en las bolas de alúmina (par de contacto en la prueba de desgaste), esto pudo ser asociado a la capacidad lubricante del grafito, según describen algunos autores [110]. Se puede ver en las figuras 4.28, 4.29, 4.30 y 4.31 que la bola con menor pérdida de masa fue la B_M/3 con un valor aproximado de 1.8 mg, donde este valor pudo ser comparado con el valor de las muestras B_Ti, que están por arriba de 40 mg.

CAPITULO 6

CONCLUSIONES

Desarrollo de proceso de DFOT

- Se diseñó y construyó un equipo de deposición por triboadhesión y los accesorios para el tratamiento de los recubrimientos. Los resultados obtenidos con la nueva técnica superan las propiedades mecánicas de las películas obtenidas por triboadhesión. Esta es una alternativa funcional de bajo costo para obtener recubrimientos. Por otra parte, se desarrolló una metodología para utilizar el proceso DFOT, que puede ser aplicado en diferentes materiales.

Características de los recubrimientos

- Se observó que el tratamiento térmico de los recubrimientos obtenidos por el proceso DFOT, modificó la interfase y el sustrato, transformando de estructura mill-annealed a martensítica.
- Los espesores de los recubrimientos variaron de 5 a 10 μm aproximadamente, debido a la evaporación del grafito contenido en la mezcla de polvos depositados en el sustrato.

- Se obtuvieron una variedad de recubrimientos de óxidos de titanio modificados (Ti-Al-O-C) con Al y C, además de un a interfase rica en Sn, Al y C.
- La deposición con mayo cantidad de Al_2O_3 presentaron mejores propiedades mecánicas tales como dureza y adhesión

Propiedades electroquímicas

- Las pruebas potenciodinámicas y EIS mostraron mejores propiedades electroquímicas al incrementar el contenido de Al_2O_3 en los recubrimientos.
- En las prueba potenciodinámicas el recubrimiento de con 80% en peso de grafito, presento un E_{corr} muy similar a la sustrato, esto es debido a la porosidad que presenta el recubrimiento, figura 4.12.

Propiedades tribológicas

- Los recubrimientos con 80% en peso de Al_2O_3 presentaron mejor comportamiento tribológico, esto puede ser atribuido al mayor espesor, menor porosidad y mayor cantidad de aluminio en el recubrimiento.
- Los recubrimientos con mayor contenido de grafito beneficiaron a las bolas de Al_2O_3 disminuyendo el desgaste en la prueba ball-on-disk.
- El principal mecanismo de deterioro mecánico para todos los recubrimientos fue desgaste por fatiga.

Aspectos científicos

- Se modificaron los óxidos rutilo y anatasa por medio de una reacción termoquímica de alúmina y grafito.
- Se estableció una relación entre las propiedades tribológicas, electroquímicas y la composición de los recubrimientos.
- Se desarrolló un proceso para producir nano poros en recubrimientos, por medio de evaporación de grafito.

RECOMENDACIONES

De acuerdo con los resultados del presente estudio, en los siguientes párrafos se citan recomendaciones para continuar con futuras investigaciones en el tema.

- Utilizar sensores de fuerza y distancia para el equipo de deposición de polvos.
- Utilizar períodos de tiempo menores para el tratamiento térmico de los recubrimientos.
- Agregar a los polvos utilizados Cr o Mo para modificar los recubrimientos.
- Utilizar otros lubricantes en las prueba de desgaste para aplicaciones específicas.
- Utilizar diferentes electrolitos para las pruebas electroquímicas
- Modificar el circuito equivalente del recubrimiento de la pruebas EIS, a fin de mejorar la simulación de impedancias.
- Caracterizar los recibimientos con XPS.
- Analizar todos los recubrimientos con TEM.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] S. Fayeulle, "Tribological behavior of nitrogen implanted materials", *Wear*, 107 (1986) 61-70.
- [2] T. S. Eyre and H. Asalin, Effect of boronizing on adhesive wear of titanium alloys, *Tribology*, 10 (1977) 281-285.
- [3] I. S. Vaptying and V. I. Syshchikov, Effect of alloy content on frictional properties of titanium, *Wear*, 3 (1960) 332.
- [4] I. J. Polmear, *Light Alloys*, Arnold, London, 1981, p. 198.
- [5] J. BELL. T, 1992, "Surface engineering: its current and future impact on tribology", *Journal of Phys, Appi.*, 25, pp. A297-A306.
- [6] D. Martínez P. Francisco, 1997, "La tribología, su importancia y desarrollo en el mundo en Cuba. Tendencias en las investigaciones y su aplicación", *La Tribología Ciencia y Técnica para el Mantenimiento*, Editorial Limusa, p.10.
- [7] Dingley D. J., 1993, "The Nagy coatings process", H. H. Wills PhyscisLaboratory, University of Bristol BS81 TL, United Kingdom.

- [8] Gansheimer J. y Holinski R., April 1973, "Molybdenum Disulfide In Oils and Grases Under Boundary Conditions", (Transactions of the ASTM,) pp 242-247.
- [9] Godfrey D. and Bisson E. E., 1952, "Bonding of Molybdenum Disulfide to Various Materials to Form a Solid Lubricating Film.
- [10] Ferrante J., and Buckley D. H., 1972," A Review of Surface Segregation, Adhesion and Friction Studies Performed on Copper-Aluminum, Copper-Tin and Iron-Aluminum Alloys", ASLE Transactions, 15, 1, pp 18-24
- [11] Bowden F. and Tabor D., 1964, "The Friction and Lubrication of Solids part I"; Clarendon Press, London.
- [12] Frenkel J., 1946," Kinetic Theory of Liquids", Oxford University Press.
- [13] Kittel Charles, 1996, "Introduction to Solid State Physics", John Wiley Sons Inc; New York.
- [14] L. Mangonon Pat, 2001,"Ciencia de materiales, Selección y diseño", Prentice may, ISBN 970-26-0027-8.
- [15] Shackelford F. James; 1992; "Introduction to Materials Science for Engineers"; Macmillan Publishing Group.
- [16] Aguilar A. J. O., 1999, "Diseño y Construcción de un Dispositivo Utilizado para Recubrir Superficies Metálicas con Óxidos Metálicos por Fricción Seca", Tesis de Maestría; CENIDET; Cuernavaca Morelos, México.

- [17] Robles Solis J. M., 2000, "Diseño y construcción de un dispositivo para el recubrimiento de superficies curvas por fricción seca", Tesis de maestría, Cenidet, Cuernavaca Mor.
- [18] F Díaz, Endurecimiento superficial de acero, Tesis de maestría, Fac. de estudios superiores Cuautitlán.
- [19] M. Wautelet, Laser-assisted reaction of metals with oxygen, *Appl. Phys. A* 50 (1990) 131
- [20] P. Albert, A. Chrétien, J. Flahaut, W. Freundlich, J. P. Langeron, P. Lehr, *Nouveau Traité de Chimie Minérale IX*, (Masson et Cie, Paris, 1963).
- [21] F. R. Morral, E. Jimeno, P. Molera, *Metalurgia General 1 y 2*, (Reverté S. A., Barcelona, 1982)
- [22] R. R. Boyer, Titanium and titanium alloys, en *Metals Handbook 2* (ASM International, USA, 1990, p. 458)
- [23] D. Eylon, J. R. Newman, J. K. Thorne, en *Metals Handbook 2*, (ASM International, USA, 1990) 634
- [24] F. H. Jones, Teeth and bones: applications of surface science to dental materials and related biomaterials, *Surf. Sci. Reports* 42 (2001) 75
- [25] M. Koike, H. Fujii, The corrosion resistance of pure titanium in organic acids, *Biomaterials* 22 (2001) 2931
- [26] J. D. Destefani, Introduction to titanium and titanium alloys, en *Metals Handbook 2* (ASM International, USA, 1990, p. 586)

- [27] Polmear I.J., Light Alloys, Metallurgy of the light metals (3rd edition), ISBN 0-340-63207-0, ed. Arnold, Great Britain, pp. 248-314 (1995).
- [28] Welsh G., Boyer R., Collins E.W., Material Properties Handbook: Titanium alloys, ASM, Ohio, EE.UU. (1994).
- [29] ASM Metals Handbook Volume 9 "Metallography and Microstructures" 2002 ASM International.
- [30] I. Vaquila, M. C. G. Passeggi Jr., R. A. Vidal, J. Ferrón, Oxide stoichiometry in the early stages of titanium oxidation, Surf. Sci. Lett. 292 (1993) L795.
- [31] I. Vaquila, M. C. G. Passeggi Jr., J. Ferrón, Temperature effects in the early stages of titanium oxidation, Appl. Surf. Sci. 93 (1996) 247.
- [32] I. Vaquila, L. I. Vergara, M. C. G. Passeggi Jr., R. A. Vidal, J. Ferrón, Chemical reactions at surfaces: titanium oxidation, Surf. Coat. Technol. 122 (1999) 67.
- [33] M. R. Shanabarger, Comparative study of the initial oxidation behavior of a series of titanium-aluminium alloys, Appl. Surf. Sci. 134 (1998) 179
- [34] Y. Mizuno, F. K. King, Y. Yamauchi, T. Homma, A. Tanaka, Y. Takakuwa, T. Momose, Temperature dependence of oxide decomposition on titanium surfaces in ultrahigh vacuum, J. Vac. Sci. Technol. A 20 (2002) 1716
- [35] P. G. Wahlbeck, P. W. Gilles, Reinvestigation of the phase diagram for the system titanium-oxygen, J. Am. Cer. Soc. 49 (1966) 180

- [36] B. Predel, Landolt-Börnstein New Series IV/5-I, (Springer-Berlag, Berlin Heidelberg-New York, 1998, p.92)
- [37] A. Afir, M. Achour, N. Saoula, X-ray diffraction study of Ti-O-C system at high temperature and in a continuous vacuum, J. Alloys Comp. 288 (1999) 124
- [38] W. Martiessen, Landolt-Börnstein New Series IV/19-A4, (Springer-Berlag, Berlin Heidelberg-New York, 1998, p. 283)
- [39] R. J. Meyer, E. H. Erich Pietsch, Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie 41 (Verlag Chemie G.M.B.H., Weinheim, 1951)
- [40] D. M. Brunette, P. Tengvall, M. Textor, P. Thomsen, Titanium in Medicine, (Springer-Verlag, Berlin, 2001)
- [41] G. Lu, S. L. Bernasek, J. Schwartz, Oxidation of a polycrystalline titanium surface by oxygen and water, Surf. Sci. 458 (2000) 80
- [42] M. Koike, H. Fujii, The corrosion resistance of pure titanium in organic acids, Biomaterials 22 (2001) 2931
- [43] B. Predel, Landolt-Börnstein New Series IV/5-I, (Springer-Berlag, Berlin Heidelberg-New York, 1998, p.92)
- [44] W. Ma, Z. Lu, M. Zhang, Investigation of structural transformations in nanophase titanium dioxide by Raman spectroscopy, Appl. Phys. A 66 (1998) 621

- [45] L. S. Dubrovinsky, N. A. Dubrovinskaia, V. Swamy, J. Muscat, N. M. Harrison, R. Ahuja, B. Holm, B. Johansson, The hardest known oxide, *Nature* 410 (2001)
- [46] H. Tang, K. Prasad, R. Sanjinés, P. E. Schmid, F. Lévy, Electrical and optical properties of TiO₂ anatase thin films, *J. Appl. Phys.* 75 (1994) 2042
- [47] D. Mardare, A. Stancu, On the optical constants of TiO₂ thin films. Ellipsometric studies, *Mat. Res. Bull.* 35 (2000) 2017
- [48] D. Mardare, Optical constants of heat-treated TiO₂ thin films, *Mat. Sci. Eng. B* 95 (2002) 83
- [49] M. P. Moret, R. Zallen, D. P. Vijay, S. B. Desu, Brookite-rich titania films made by pulsed laser deposition, *Thin Solid Films* 366 (2000) 8
- [50] R. D. Shannon, J. A. Pask, Kinetics of the anatase-rutile transformation, *J. Am. Cer. Soc.* 48 (1965) 391
- [51] P. S. Ha, H-J Youn, H. S. Jung, K. S. Hong, Y. H. Park, K. H. Ko, Anatase-rutile transition of precipitated titanium oxide with alcohol rinsing, *J. Colloid Interf. Sci.* 223 (2000) 16

[52] R. J. D. Tilley, *Colour and the Optical Properties of Materials* (John Wiley and Sons LTD, Chichester, 2000)

[53] H. A. MacLeod, *Thin-Film Optical Filters* (Adam Hilger Ltd, London, 1969)

[54] M. Miyayama, K. Koumoto, H. Yanagida, en *Engineering Materials Handbook 4* (ASM-International, USA, 1991, p.748)

[55] G. A. Samara, P. S. Peercy, Pressure and temperature dependence of the static dielectric constants and Raman spectra of TiO₂ (rutile), *Phys. Rev. B* 7 (1973) 1131

[56] K. Yoshimura, T. Miki, S. Tanemura, TiO₂ electrochromic thin films by reactive direct current magnetron sputtering, *J. Vac. Technol. A* 15 (1997) 2673

[57] A. Bloyce, P. H. Morton, T. Bell, Surface engineering of titanium and titanium alloys, en *Metals Handbook 4* (ASM International, USA, 1990, p. 835)

[58] R. Born, D. Scharnweber, S. Rößler, M. Stölzel, M. Thieme, C. Wolf, H. Worch, Surface analysis of titanium based biomaterials, *Fresenius J. Anal. Chem.* 361 (1998) 697

- [59] E. McCafferty, J. P. Wightman, An X-ray photoelectron spectroscopy sputter profile study of the native air-formed oxide film on titanium, *Appl. Surf. Sci.* 143 (1999) 92
- [60] M. P. Casaletto, G. M. Ingo, S. Kaciulis, G. Mattogno, L. Pandolfi, G. Scavia, Surface studies of in vitro biocompatibility of titanium oxide coatings, *Appl. Surf. Sci.* 172 (2001) 167
- [61] H. Nan, Y. Ping, C. Xuan, L. Yongxang, Z. Xiaolan, C. Guangjun, Z. Zihong, Z. Feng, C. Yuanru, L. Xianghuai, X. Tingfei, Blood compatibility of amorphous titanium oxide films synthesized by ion beam enhanced deposition, *Biomaterials* 19 (1998) 771
- [62] F. Borgioli, E. Galvanetto, F. P. Galliano, T. Bacci, Air treatment of pure titanium by furnace and glow-discharge processes, *Surf. Coat. Technol.* 141 (2001) 103
- [63] O. Anderson, C. R. Ottermann, R. Kuschnerait, P. Hess, K. Bange, Density and Young's modulus of thin TiO₂ films, *Fresenius J. Anal. Chem.* 358 (1997) 315
- [64] A. Bloyce, P. Y. Qi, H. Dong, T. Bell, Surface modification of titanium alloys for combined improvements in corrosion and wear resistance, *Surf. Coat. Technol.* 107 (1998) 125

[65] Solar R.J., Corrosion resistance of titanium surgical implant alloys: a review, Corrosion and degradation of implant materials, ASTM STP 684, Syrett B.C., Acharya A., Eds., ISBN 04-684000-27, American Society for Testing and Materials, Baltimore, EEUU, pp. 259-273 (1979).

[66] Imam M.A., Fraker A.C., Titanium alloys as implant materials, Medical applications of titanium and its alloys: The material and biological issues, ASTM STP 1272, Brown S.A. and Lemons J.E. Eds., ISBN 0-8031-2010-9, American Society for Testing and Materials, Ann Harbor, USA, pp. 3-16 (1996).

[67] Fonseca C., Traverse A., Tadjeddine A., Cunha Belo M., A characterization of titanium anodic oxides by X-ray absorption spectroscopy and grazing X ray diffraction, Journal of Electroanalytical Chemistry, 388, pp. 115-122 (1995).

[68] Park M.J., Leyland A., Matthews A., Corrosion performance of layered coatings produced by physical vapour deposition, Surface and Coatings Technology, 43/44, pp. 481-482 (1990).

[69] Gilbert J.L., Buckley C.A., Lautenschlager E.P., Titanium oxide film fracture and repassivation: the effect of potential, pH and aeration, Medical applications of titanium and its alloys: The material and biological issues, ASTM STP 1272, Brown S.A. and Lemons J.E. Eds., ISBN 0-8031-2010-9, American Society for Testing and Materials, Ann Harbor, USA, pp. 199-215 (1996).

- [70] DENIS A.J., .Principles and Prevention of Corrosion., Mc Millan Publishing Company, 1992.
- [71] ENOS D.G., SCRIBNER L.L., The potentiodynamic polarization scan., Solartron technical report 33., 1997., pp 1-13.
- [72] Espectroscopia de impedancias electroquimicas en corrosión, Juan Mendoza Flores, Ruben Duran Romero, Joan Genescá, Facultad de Quimica, UNAM.
- [73] I. M. Hutchings, Tribology, Ed. Edward Arnold. 1992
- [74] G.W. Stachowiak, A. W. Batchelor, Engineering Tribology, Tribology Series Vol. 24, Ed. Elsevier, Amsterdam, 199.
- [75] ASTM International. ASTM C1624-05: Standard Test Method for Adhesion Strength and Mechanical Failure Modes of Ceramic Coatings by Quantitative Single Point Scratch Testing; ASTM International: West Conshohocken, PA, USA, 2007; pp. 811–838.
- [76] ASTM E92, Standard Test Method for Microhardness of Metallic Materials, 2001

[77] ASTM G 99, Standard test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus, ASTM International, 2004.

[78] Metals Handbook, Vol.2 - Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials, ASM International 10th Ed. 1990.

[79] Structural Alloys Handbook, 1996 edition, John M. (Tim) Holt, Technical Ed; C. Y. Ho, Ed., CINDAS/Purdue University, West Lafayette, IN, 1996.

[80] Tair-I Wu and Jiann-Kuo Wu, Surface hardening of Ti-6Al-4V alloy by electrochemical hydrogenation, Metallurgical and Materials Transactions, Volume 24, Number 5, 1181-1185.

[81] G. Liitjering, J. C. Williams and A. Gysler, MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF TITANIUM ALLOYS, General Electric Aircraft Engines, Cincinnati, OH, USA.

[82] Eleanor King, Bernardo J., Nitruración gaseosa a elevada temperatura de la aleación TÍ6Al4V para mejorar su resistencia al desgaste, Rev. Metal Madrid 36 (2000).

[83] Dawei Gong, Craig A. Grimes, Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation, J. Mater. Res., Vol. 16, No. 12, Dec 2001.

[84] Welsh G., Boyer R., Collins E.W., Material Properties Handbook: Titanium alloys, ASM, Ohio, EE.UU. (1994).

[85] <http://www.richterprecision.com/faq.html>

[86] M. Gelfi , M. La Vecchiaa, Relationship between through-thickness residual stress of CrN-PVD coatings and fatigue nucleation sites, Volume 192, Issues 2–3, 21 March 2005, Pages 263–268.

[87] O.H. Kessler, F.T. Hoffmann, Microstructure and property changes caused by diffusion during CVD coating of steels, Surface and Coatings Technology, Volumes 120–121, November 1999, Pages 366–372.

[88] N. Bahlawane, A high-temperature oxidation-resistant coating, for graphite, prepared by atmospheric pressure chemical vapor deposition, Thin Solid Films 394 2001. 298_303.

[89] Dhama TL, Bahl OP, Awasthy BR. 1995. Oxidation- Resistant Carbon-Carbon Composites Up To 1700°C. Carbon;33(4): 479-490.

[90] SHAO Zhongcai, PHOTOCATALYTIC PROPERTIES OF TiO₂ THIN FILMS PREPARED BY MICROARC OXIDATION AND DOPING ELECTROLYTES, ACTA METALLURGICA SINICA, 0412–1961(2008)10–1238–05.

- [91] Eunsub Yun, Kyuhong Lee, Correlation of microstructure with high temperature hardness of (TiC, TiN)/ Ti64, *Surface and Coating Technology* 191 (2005) 83-89
- [92] R. MECHIAKH, R. BENSABA, Analysis of Optical and Structural Properties of Sol–Gel TiO₂ Thin Films, *M. J. CONDENSED MATER*, v 7, (2006), 54-57.
- [93] X.Y. Li, H. Dong, W. Shi, New insights into wear of Ti6Al4V by ultra-high molecular weight polyethylene under water lubricated conditions, *Wear* 250 (2001) 553–560.
- [94] L. González-Reyes, Hernández-Pérez I, Robles-Hernández FC, Dorantes-Rosales HJ, Arce-Estrada EM, *J. Europ. Cer. Soc.* 28,(2008); 1585-1594.
- [95] R. Marchand, L. Brohan, M. Tournoux, *Mater. Res. Bull.* Vol. 15, (1980); 1129.
- [96] J. Polleux, N. Pinna, M. Niederberger, *Adv. Mater*, 16,(2004); 436.
- [97] Andrés Giovanni, Tesis: Estudios de la influencia de las propiedades Físicas y mecánicas en recubrimientos duros, Universidad de Antioquia (2008).

[98] Z. Paszenda, W. Walke, S. Jadacka, Electrochemical investigations of Ti6Al4V and Ti6Al7Nb alloys used on implants in bone surgery, Vol. 38, (2010), 24-32.

[99] VLADIMIR V. PANI, The role of titanium oxide concentration profile of titanium oxide of RuO₂-TiO₂ coatings obtained by the sol-gel procedure on its electrochemical behavior, J.Serb.Chem.Soc. 68(12)979–988(2003).

[100] Irvin M., AN EXPERIMENTAL STUDY OF THE OXIDATION OF GRAPHITE IN HIGH-TEMPERATURE SUPERSONIC AND HYPERSONIC ENVIRONMENTS, Nasa, Springfield 22151.

[101] E. C. Corredor, RESPUESTA A LA CORROSION DE PELÍCULAS DELGADAS DE Ti6Al4V CRECIDAS SOBRE SUSTRATOS DE ACERO 316L POR PULVERIZACIÓN CATÓDICA MAGNETRÓN RF, REVISTA COLOMBIANA DE FÍSICA, VOL. 38, No. 4, 2006.

[102] A. Shanaghi, Corrosion Protection of Mild Steel by Applying TiO₂ Nanoparticle Coating via Sol-Gel Method, Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 2009, Vol. 45, No. 3, pp. 305–311.

[103] Yu WQ, Corrosion behaviors of TiO₂ nanotube layers on titanium in Hank's solution, Biomed Mater. 2009 Dec;4(6):065012.

[104] Alina Vladescu, CORROSION RESISTANCE OF THE TiN, TiAlN AND TiN/TiAlN NANOSTRUCTURED HARD COATINGS, U.P.B. Sci. Bull., Series B, Vol. 68, No. 4, 2006.

[105] S. P. Kim and J. S. Chun, Corrosion behaviour of TiN films obtained by plasma-assisted chemical vapour deposition, Journal of Materials Science Volume 29, Number 7 (1994), 1818-1824.

[109] Jun Qu, Friction and wear of titanium alloys sliding against metal, polymer, and ceramic counterfaces, Wear 258 (2005) 1348–1356.

[110] R.S. Magaziner, Investigation into wear of Ti–6Al–4V under reciprocating sliding conditions, Wear 267 (2009) 368–373.

[111] G. Cristofanilli, HF-CVD of diamond coatings onto Fluidized Bed (FB) treated CrN interlayers, Volume 519, Issue 5, 30 December 2010, Pages 1594–1599.

[112] A. Harir, H. Ageorges, Low friction stainless steel coatings graphite doped elaborated by air plasma sprayed, Journal of Materials Engineering and Performance Volume 13, Number 5 (2004), 557-563.

LISTA DE TABLAS

| | |
|--|----|
| Tabla 2.1. Comparación entre especificaciones para el titanio cp: concentración máxima de aleantes, tensión de ruptura (σ_r), límite elástico (σ_e) y elongación máxima (ϵ) [22]. | 9 |
| Tabla 2.2. Aleaciones de titanio con su respectivas composición, estructura cristalina, resistencia a tracción (σ_t), límite elástico (σ_e) y elongación máxima (ϵ). | 9 |
| Tabla 2.3. Algunas propiedades físicas del TiO_2 . | 19 |
| Tabla 3.1. Matriz de diseño experimental | 29 |
| Tabla 3.2. Medición de fuerza de fricción en MOD1 | 37 |
| Tabla 3.3. Identificación de las muestras. | 54 |
| Tabla 4.1 Composición química de la aleación Ti6246. | 56 |
| Tabla 4.2 Valores de porcentaje en peso (%w) y atómico (%At) de los recubrimientos. | 61 |
| Tabla 4.3 Valores de porcentaje en peso (%w) y atómico (%At) de la interfase | 61 |
| <i>Tabla 4.4 Datos de los compuestos presentes en los recubrimientos.</i> | 63 |
| Tabla 4.5 Durezas promedio de las muestras Ti, M/1, M/2 y M/3 | 71 |
| Tabla 4.6 Cargas críticas promedio de las muestras M/1, M/2 y M/3. | 73 |
| Tabla 4.7 Rugosidad promedio de las muestras Ti, M/1, M/2 y M/3 | 74 |
| Tabla 4.8. Resultados del pruebas potenciodinámicas. | 76 |
| Tabla 4.9 parámetros calculados para el circuito equivalente de las muestras Ti, M/1, M/2 y M/3. | 84 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|-----------|
| Figura 2.1 Estructuras cristalinas del titanio (fases α-Ti y β-Ti). | 11 |
| Figura 2.2 Microestructura mill-annealed de la aleación Ti64. | 13 |
| Figura 2.3 Microestructura dúplex de la aleación Ti6246. | 13 |
| Figura 2.4. Microestructura martensítica del titanio. | 14 |
| Figura 2.5. a) Microestructura Widmanstätten de la aleación Ti64 y b) sección del diagrama de fase del titanio con un elemento β-estabilizante. | 15 |
| Figura 2.6. a) Microestructura bimodales de la aleación Ti64. | 16 |
| Figura 2.7. Diagrama de fases del sistema binario Ti-O. | 17 |
| Figura 2.8 Esquema ilustrativo del mecanismo de abrasión entre a) dos cuerpos y b) tres cuerpos . | 26 |
| Figura 2.9 Esquema del proceso de desgaste por fatiga superficial. | 27 |
| Figura 3.1 Esquema del plan experimental | 30 |
| Figura 3.2 a) Barras de titanio, mecanizadas. | 31 |
| Figura 3.3 Muestra cortadas y pulidas de Ti6246 | 32 |
| Figura 3.4. Fotografías de los accesorios de MOD1. | 33 |
| Figura 3.5 Esquema para calibración de fuerza aplicada en el MOD1. | 34 |
| Figura 3.6. Esquema de configuración de medición de temperatura. | 34 |
| Figura 3.7. Curva de calentamiento de la superficie del sustrato y fresa de algodón. | 35 |
| Figura 3.8. Esquema de la configuración empleada para medición de F_F. | 36 |
| Figura 3.9. Esquema general de la máquina para deposito de polvos por fricción seca. | 38 |
| Figura 3.10. Máquina para depósito de polvos por fricción seca | 38 |
| Figura 3.11. Esquema del depósito de polvos | 40 |
| Figura 3.12. Sistema para tratamientos térmicos con antorcha. | 41 |

| | |
|---|-----------|
| Figura 3.13. Esquema de colocación de termopares en los tratamientos térmicos. | 42 |
| Figura 3.14. Curvas de calentamiento producido por la antorcha | 43 |
| Figura 3.15. Generación de malla en MeshCAST | 44 |
| Figura 3.16 Curvas de calentamiento simuladas en ProCast. | 45 |
| Figura 3.17. a) Porta muestra para aislar el recubrimiento del electrolito; b) esquema de pulido para observación por MET. | 49 |
| Figura 3.18. Dispositivo para realizar las pruebas de rayado. | 50 |
| Figura 3.19. Esquema eléctrico de un ensayo de polarización. | 52 |
| Figura 3.20 Porta muestras para pruebas electroquímicas. | 53 |
| Figura 4.1 a) Microestructura de la aleación Ti 6246, b) microestructura de la aleación después del tratamiento térmico (400x). | 57 |
| Figura 4.2 a) MEB de M/1, b) espectro atómicos de la interfase y c) espectro atómico del recubrimiento. | 58 |
| Figura 4.3 a) MEB de M/2, b) espectro atómico de la interface y b) espectro atómico del recubrimiento. | 59 |
| Figura 4.4 a) MEB de M/3, b) espectro atómico de la interfase y b) espectro atómico del recubrimiento. | 60 |
| Figura 4.5 Patrón de DRX del sustrato (Ti6246). | 62 |
| .Figura 4.6 Patrón de DRX de la muestra con 80% de alúmina (M/1). | 63 |
| Figura 4.7 Patrón de DRX de la muestra con 40% de alúmina (M/2). | 64 |
| Figura 4.8 Patrón de DRX de la muestra con 20% de alúmina (M/3). | 64 |
| Figura 4.9 Patrón de DRX de la muestra con 20% de alúmina (M/3), expuesta a la flama por 1 minuto. | 65 |
| Figura 4.10 a) Espectro atómico de la interface y b) MEB de M/3 expuesta a la flama por 1 minuto. | 66 |
| Figura 4.11 a) Micrografía del sustrato b) y el diagrama de difracción de electrones con dirección de haz $[21\bar{1}0]$ en α-Ti. | 67 |
| Figura 4.12 Micrografías a diferentes magnificaciones de las muestra M/3. | 68 |
| Figura 4.13 a) Imagen de alta resolución de un cristal y b) patrón de difracción de electrones del rutilio. | 69 |
| Figuras 4.15. Daño cohesivo (L_{c1}), adhesivo (L_{c2}) y la delaminación total (L_{c3}) en la muestra M/1. | 72 |

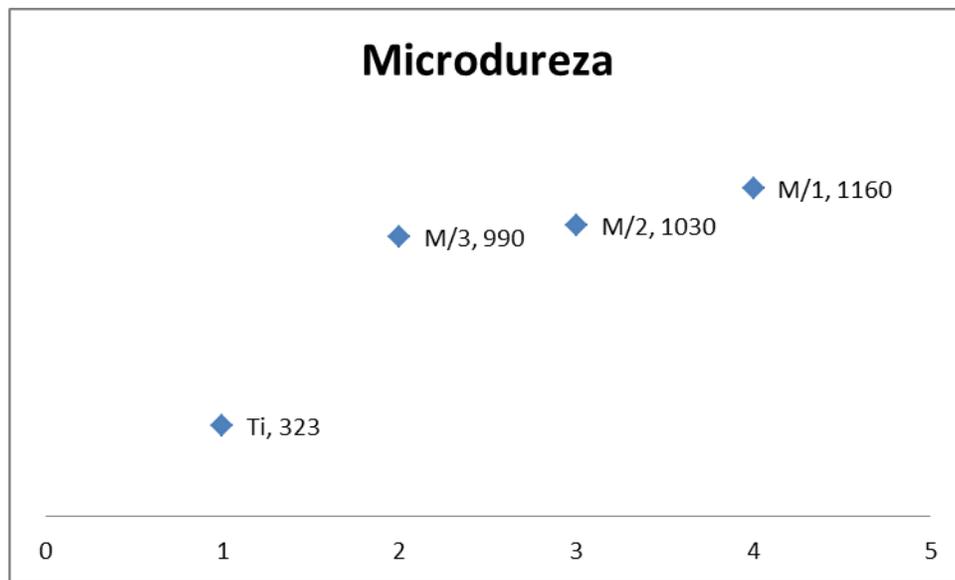
| | |
|--|-----------|
| Figuras 4.16 Daño cohesivo (L_{c1}), adhesivo (L_{c2}) y la delaminación total (L_{c3}) en la muestra M/2. | 72 |
| Figuras 4.17 Daño cohesivo (L_{c1}), adhesivo (L_{c2}) y la delaminación total (L_{c3}) en la muestra M/3. | 73 |
| Figura 4.19 Micrografías de M/1, M/2 y M/3 después de las pruebas potenciodinámicas. | 77 |
| Figura 4.20. Circuito equivalente de muestras. | 78 |
| Figura 4.21. Diagrama de Nyquist de las muestras. | 79 |
| Figura 4.22 a) Espectro EIS y b) simulación de la muestra de la aleación Ti6246. | 80 |
| Figura 4.23 a) Espectro EIS y b) simulación de la muestra M/1. | 81 |
| Figura 4.24 a) Espectro EIS y b) simulación de la muestra M/2. | 82 |
| Figura 4.25 Espectro EIS y simulación de la muestra M/3. | 83 |
| Figura 4.26 Coeficiente de fricción (μ) con respecto a la distancia recorrida en muestras de Ti, M/1, M/2 y M/3 en condición no lubricada. | 86 |
| Figura 4.27 Coeficiente de fricción con respecto a la distancia recorrida en muestras de Ti, M/1, M/2, M/3 en condiciones lubricada para una carga de 40 N. | 87 |
| Figura 4.28 Pérdida de masa con respecto al % wt. Al_2O_3 en muestras de Ti, M/1, M/2, M/3 y bolas de alúmina (B_{Ti}, $B_{M/1}$, $B_{M/2}$, $B_{M/3}$) condición no lubricada con una carga aplicada de 40 N. | 89 |
| Figura 4.29 Comparación de pérdida de masa entre los discos y sus pares tribológicos (bolas de Al_2O_3) en condiciones no lubricadas. | 89 |
| Figura 4.30 Pérdida de masa con respecto a la %Al_2O_3 en muestras de Ti, M/1, M/2, M/3 y bolas de alúmina (B_{Ti}, $B_{M/1}$, $B_{M/2}$, $B_{M/3}$) en condición lubricada. | 90 |
| Figura 4.31 Comparación de pérdida de masa entre los discos y sus pares tribológicos (bolas de Al_2O_3) en condiciones lubricadas. | 91 |
| Figura 4.32. Micrografías a diferentes magnificaciones de Ti a) y b) muestran la deformación plástica y formación de láminas. | 92 |
| Figura 4.33. Huella de desgaste en el sustrato en condiciones lubricadas a a) 350x y b) 2000x. | 93 |
| Figura 4.34 Huella de desgaste de la muestra M/1 en condiciones no lubricadas a a) 350x y b) 2000x. | 94 |
| Figura 4.35 Huella de desgaste de la muestra M/1 en condiciones lubricadas a a) 350x y b) 2000x. | 95 |

- Figura 4.36 Huella de desgaste de la muestra M/2 en condiciones sin lubricación a a) 350x y b) 2000x. 96**
- Figura 4.37 Huella de desgaste de la muestra M/2 en condiciones lubricadas a a) 350 y b)2000x. 97**
- Figura 4.38 Huella de desgaste de la muestra M/3 en condiciones no lubricadas a a) 350x y b) 2000x aumentos 98**
- Figura 4.39 Huella de desgaste de la muestra M/3 en condiciones lubricada a a) 350 y b) 2000x aumentos. 99**
- Figura 4.40. a) Huella de desgaste en las bolas de alúmina. 100**
- Figura 4.41 Huella de desgaste de las muestras a) B/M1y b) B/M3 a 350x. 101**

ANEXOS A

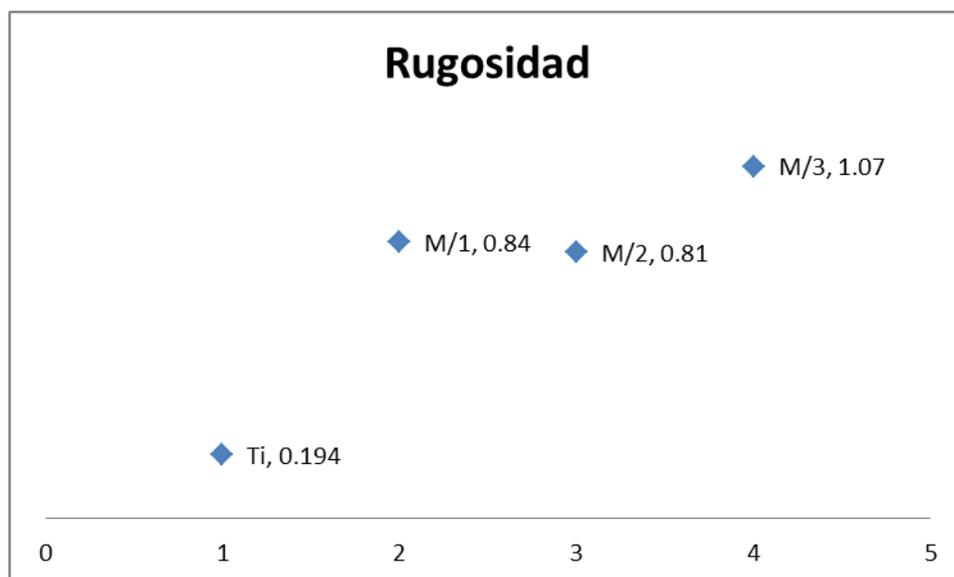
Mediciones de microdureza

| Titanio (Ti) | M/1 | M/2 | M/3 |
|--------------|--------|--------|------|
| 321 | 1197 | 1030 | 990 |
| 323 | 1149 | 1040 | 965 |
| 320 | 1159 | 1033 | 1000 |
| 324 | 1167 | 1050 | 990 |
| 323 | 1132 | 1055 | 995 |
| 322.2 | 1160.8 | 1041.6 | 988 |



Mediciones de rugosidad

| | Ti | M/1 | M/2 | M/3 |
|-----------------------|------------|-------|------------|------------|
| | 0.195 | 0.85 | 0.81 | 1.08 |
| | 0.195 | 0.83 | 0.82 | 1.08 |
| 6 Mediciones | 0.194 | 0.85 | 0.81 | 1.07 |
| | 0.194 | 0.84 | 0.81 | 1.08 |
| | 0.195 | 0.85 | 0.81 | 1.08 |
| | 0.195 | 0.85 | 0.82 | 1.07 |
| Valor promedio | 0.19466667 | 0.845 | 0.81333333 | 1.07666667 |



RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO

José Manuel Diabb Zavala

Tesis

RECUBRIMIENTOS DE Ti-Al-O-C POR UNA NUEVA TÉCNICA:
DEPOSICIÓN POR FRICCIÓN Y OXIDACIÓN TÉRMICA (DFOT)
APLICADO EN LA ALEACIÓN Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo.

José Manuel Diabb Zavala nació en la ciudad de Monterrey, Nuevo León, México. Cursó sus estudios de maestría en el Centro Nacional de Desarrollo Tecnológico (CENIDET) y obtuvo el Grado de maestro en ciencias en ingeniería mecánica en 2007. Posteriormente inicio el doctorado en la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica de la Universidad Autónoma de Nuevo León, en ingeniería de materiales, comienza a trabajar en el área de investigación de desgaste y corrosión en recubrimientos. El M.C. José Diabb tiene experiencia en el área de diseño mecánico, tribología, electrónica e investigación.