

CARACTERIZACION MICROESTRUCTURAL DE LA ALEACION DE TITANIO
Ti6Al4V OXIDADA TÉRMICAMENTE

OSCAR ENRRIQUE PINILLA NAVARRO
ANDRES ALEXANDER SIADO GUILLEN

UNIVERSIDAD AUTONOMA DEL CARIBE
FACULTAD DE INGENIERIA
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA
BARRANQUILLA

2014

CARACTERIZACION MICROESTRUCTURAL DE LA ALEACION DE TITANIO
Ti6Al4V OXIDADA TÉRMICAMENTE

Tesis de grado para optar al título de ingeniero mecánico

OSCAR ENRIQUE PINILLA NAVARRO
ANDRES ALEXANDER SIADO GUILLEN

DIRECTOR

Ph.D. MARIA MERCEDES CELY BAUTISTA
Ingeniera Metalúrgica

ASESOR METODOLOGICO

M.Sc FRANZ QUESADA TATIS

UNIVERSIDAD AUTONOMA DEL CARIBE
FACULTAD DE INGENIERIA
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA MECANICA
BARRANQUILLA

2014

NOTA DE ACEPTACION

FIRMA DEL PRESIDENTE DEL JURADO

FIRMA DEL JURADO

Barranquilla, 31 de Enero del 2014

DEDICATORIA

Oscar Enrique Pinilla Navarro

Este proyecto se lo dedico primero que todo a Dios por ser el motor fundamental de mi vida, a mis padres Cesar y Emilse por apoyarme en todo momento, por los valores que me han inculcado, por haberme dado la oportunidad de tener una excelente educación en el transcurso de mi vida y por ser un excelente ejemplo de vida a seguir. A mi hermano Cesar por ser un ejemplo de desarrollo profesional y a mi hermano Andrés por la alegría y apoyo que siempre me brindo en momentos difíciles.

Andrés Alexander Siado Guillen

Dedico este trabajo de grado a Dios por permitir que esto sucediera, a mis padres Roque e Inés y a mi hermana María Fernanda, por su apoyo y colaboración durante este largo proceso.

AGRADECIMIENTOS

A Dios por brindarnos la capacidad de seguir adelante y ser nuestro guía en este proyecto.

A nuestros padres por brindarnos su apoyo incondicional y por ser nuestro ejemplo a seguir.

A la ingeniería Maria Mercedes Cely Bautista por su apoyo y su guía durante este proceso, por los conocimientos y consejos que nos brindó, pero sobre todo por depositar la confianza en nosotros para culminar esta tesis.

A la Universidad Autónoma del Caribe por ser nuestra alma mater y formarnos como ingenieros, a nuestros profesores y compañeros por su apoyo en el transcurso de esta carrera.

A helmunt y heiner, encargados del laboratorio de tratamientos térmicos y resistencia de materiales por su colaboración durante la realización de esta tesis.

Al ingeniero Jimmy Unfried por su colaboración

TABLA DE CONTENIDO

1.	INTRODUCCION.....	11
2.	PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	13
3.	JUSTIFICACION	15
4.	OBJETIVOS.....	16
4.1	OBJETIVO GENERAL.....	16
4.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	16
5.	ANTECEDENTES.....	17
6.	MARCO TEORICO	19
6.1	GENERALIDADES SOBRE EL TITANIO.....	19
6.1.1	Estructuras cristalinas del titanio y transformaciones de fase	20
6.1.2	Principales aleaciones de titanio.....	21
6.2	APLICACIONES DEL TITANIO.....	22
6.3	ALEACION Ti6Al4V.....	23
6.3.1	Estructura de la aleación Ti6Al4V	23
6.3.2	Óxidos de titanio.	24
6.3.3	Propiedades mecánicas	25
6.3.4	Características morfológicas	26
6.4	TRATAMIENTOS DE MODIFICACIÓN SUPERFICIAL.....	27
6.4.1	Deposición física de vapor	27
6.4.2	Nitruración	28
6.4.3	Nitruración gaseosa	29
6.4.4	Anodizado	30
6.4.5	Nitruración por plasma	30
6.5	OXIDACION TERMICA.....	31
6.5.1	Cinética de la oxidación	31
6.4.2	Cinética de la oxidación	32
7.	METODOLOGIA	34
7.1	SELECCIÓN DEL MATERIAL.....	34
7.2	OBTENCION DE LAS MUESTRAS.....	34
7.3	PREPARACION DE LAS MUESTRAS	36
7.3.1	Muestra material base sin tratamiento	36

7.3.2 Muestras para oxidación Térmica.....	36
7.4 OXIDACIÓN TÉRMICA.....	37
7.5 CARACTERIZACION MICROESTRUCTURAL	39
7.5.1 Material base sin tratar.....	39
7.5.2 Muestras oxidadas térmicamente.	40
8. RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	41
8.1 MATERIAL BASE.....	41
8.1.1 Caracterización Microestructural.	41
8.2 OXIDACIÓN TÉRMICA.....	41
8.2.1 Caracterización microestructural superficial	41
8.2.2 Espesor de Película.....	45
8.2.3 Ensayo de Microdureza.....	48
8.2.4 Difracción de rayos X.....	49
CONCLUSIONES	55
RECOMENDACIONES.....	56
BIBLIOGRAFIA.....	57

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de tratamientos superficiales del titanio y sus aleaciones.....	11
Figura 2. Estructura cristalina de anatasa y rutilo	25
Figura 3. Representación esquemática del proceso de oxidación.....	31
Figura 4. Esquema de las leyes cinéticas de oxidación.....	32
Figura 5. Muestras cortadas para realizar el tratamiento de oxidación térmica	35
Figura 6. Muestras cortada del maerial base para posterior metalografía.....	35
Figura 7. Pulidora metkon Forcipol 2V.....	36
Figura 8. Montaje de las piezas oxidadas termicamente para posterior pulido.....	37
Figura 9. Diagrama del proceso de oxidacion termica.....	38
Figura 10. Horno de resistencias con controlador automático Marca terrígeno, serie 503	38
Figura 11. Microscopio metalográfico marcaOlympusGX51.....	39
Figura 12. Vista transversal y longitudinal de la aleación de titanio Ti64-ST a 100x.	41
Figura 13. Micrografía de las capas de óxido de las probetas oxidadas térmicamente	43
Figura 14. Micrografía de las capas de óxido de las probetas oxidadas térmicamente	44
Figura 15. Vista superior de la películas de óxido obtenidas en las probetas	47
Figura 16. Gráfico de los espesores de película de óxidos obtenidas en función de la temperatura.....	45
Figura 17. Difractogramas de rayos x de muestras individuales de Ti6Al4V oxidadas térmicamente con variación de temperatura entre 450 y 850 grados Celsius.....	50
Figura 18. Difractogramas de rayos x para las muestras oxidadas térmicamente entre los ángulos 24 y 30°	

Figura 19. Difractogramas de rayos x de la muestra de Ti6Al4V para un proceso continuo de calentamiento isotérmico desde temperatura ambiente hasta los 900 grados Celsius.....52

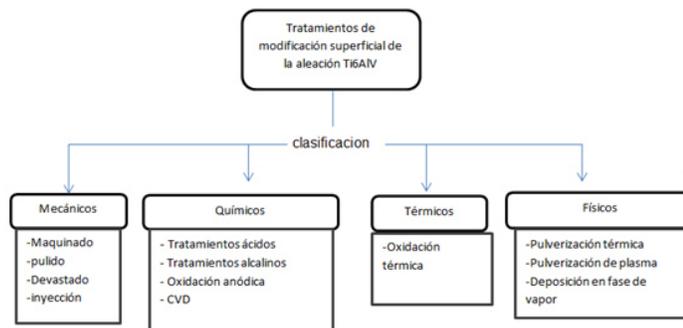
LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Composición de la aleación de titanio Ti6Al4V según norma ASTM F-136.....	34
Tabla 2. Denominación de las muestras oxidadas térmicamente.....	39
Tabla 3. Composición química de las probetas oxidadas térmicamente de 450 a 750 grados Celsius.....	43
Tabla 4. Coeficientes de dilatación térmica para la estructura rutilo, TiO ₂	47
Tabla 5. Valores promedio de las durezas de las muestras oxidadas térmicamente.....	48
Tabla 6. Planos y estructuras cristalinas obtenidas en las probetas oxidadas térmicamente. Modelo experimental.....	50
Tabla 7. Planos y estructuras cristalinas obtenidas en las probetas oxidadas térmicamente. Modelo continuo.....	52

1. INTRODUCCION

El titanio es un material metálico que tiene excelentes propiedades mecánicas como su buena resistencia a la corrosión, resistencia a altas temperaturas y biocompatibilidad¹. Este metal es utilizado en la industria aeroespacial donde se encuentra presente en componentes de aeronaves como turbinas de gas, en las cuales, aproximadamente la tercera parte de sus componentes están fabricados de titanio; por ejemplo, los alabes de los compresores fueron el primer componente fabricado en este material. También es utilizado por fabricantes de automóviles como Volkswagen que lo implementó en la construcción de muelles para la suspensión, y algunos componentes de los motores como válvulas; otra de sus aplicaciones y una de las más importantes, es la fabricación de prótesis óseas debido a que este material presenta buena biocompatibilidad con el cuerpo humano². El titanio es un material que presenta pobre resistencia al desgaste por lo que se han venido desarrollando diferentes tipos de tratamientos para mejorar sus propiedades tribológicas, como se puede observar en la figura 1

Figura 1. Diagrama de tratamientos superficiales del titanio y sus aleaciones.



La oxidación térmica es un tratamiento de modificación superficial utilizado para mejorar la resistencia al desgaste del titanio. Este consiste en aumentar el

¹ Xiong D, Yuanyuan Y, Yaling D. Bio-tribological properties UHMWPE against surface modified titanium alloy. Surf. Coatings Technol. 2012

² Leyens C, Peters M. Titanium and Titanium Alloys. Fundamentals and applications. Weinheim: Wiley-Vch.; 2003.

espesor de la capa de óxido que se forma naturalmente en la superficie del titanio. Este tratamiento de modificación superficial le da al titanio una resistencia al desgaste mayor a la que posee el material naturalmente, y con un menor costo en comparación con otros procedimientos como el anodizado, o recubrimiento PVD (chemical vapor deposition).

En esta investigación se llevara a cabo un proceso de oxidación térmica en la aleación de titanio Ti6Al4V. Por medio de difracción de rayos x (DRX) se determinará qué tipo de estructura cristalina se presenta en la capa de óxido formada durante el proceso y mediante microscopia electrónica de barrido (MEB) se caracterizará la microestructura presente en las muestras.

2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El titanio es un material utilizado en muchos campos de la industria, como en la aeroespacial, naval, automotriz y biomédica³. Dentro del campo automotriz se utiliza en la construcción de piezas para automóviles de alta competencia como muelles, amortiguadores, bielas, entre otros, debido a la ligereza del titanio frente a otros materiales como el acero; esto permite tener un menor peso total del carro, por lo tanto se llegarán a alcanzar mayores velocidades.

En la industria aeroespacial se utiliza en la construcción de las turbinas a gas. En la naval debido a su alta resistencia a la corrosión, se utiliza en la construcción de hélices, ejes de timón y en cualquier parte que se encuentre en contacto con el agua salada. De igual manera en la industria biomédica, se utiliza principalmente para la construcción de prótesis de articulaciones (codos, rodillas, cadera) debido a su compatibilidad con el tejido humano, al no generarse rechazo del sistema inmunológico hacia el material⁴.

Aunque el titanio es un material muy utilizado y apetecido en muchos campos de la industria, tiene un gran problema y es su poca resistencia al desgaste, lo que genera que su vida útil sea menor a comparación de otros materiales. Además las películas de óxido producidas naturalmente presentan una resistencia mecánica baja, disminuyendo algunos de sus usos; por ejemplo, en la utilización de pernos y tuercas. Es por esto que es indispensable buscar formas y tratamientos para mejorar estas propiedades; una de ellas, es la oxidación térmica, que permite aumentar el espesor de las películas de óxido y así aumentar la dureza, la resistencia al desgaste y la resistencia a la corrosión en el material.⁵

³ Castro L. N. El Met. mas reciente la Ind.28–35.

⁴ Gil, F.J. Planell J. Aplicaciones biomédicas del titanio v sus aleaciones. Biomecanica. (Biomateriales):32–33.

⁵ Castro. Op. Cit., p. 28.

La necesidad de mejorar las características mecánicas y tribológicas de las aleaciones de titanio, para ser utilizado en diversas aplicaciones industriales genera algunas preguntas como:

¿Qué mejoras en las propiedades mecánicas y diferencias microestructurales presentará la aleación de titanio Ti6Al4V, al ser sometida a un tratamiento de oxidación térmica con respecto a una aleación en un estado original?

¿Cuáles serían las condiciones de oxidación térmica más recomendables para aplicar a las aleaciones de titanio según su utilización?

¿Qué diferencia de propiedades habrá entre las aleaciones tratadas térmicamente respecto a muestras no modificadas?

3. JUSTIFICACION

Desde que se introdujeron el titanio y sus aleaciones al campo de la ingeniería, estos se han utilizado de manera masiva por las excelentes propiedades mecánicas que poseen con respecto a otros metales, tales como, elevada dureza, baja densidad, resistencia a la tracción y a la corrosión. Sin embargo, posee una resistencia al desgaste bastante baja, lo que ocasiona problemas en aplicaciones donde esta propiedad es un factor determinante.

Existe una gran variedad de tratamientos térmicos y químicos, que tienen como finalidad aumentar la resistencia al desgaste de un metal, pero la oxidación térmica es, en términos económicos y prácticos para esta investigación, la forma más viable de realizarlo.

El beneficio que tiene utilizar el proceso de oxidación térmica, además de los bajos costos en comparación con otros procedimientos, es que se puede aumentar el espesor de la capa de óxido por encima del que se forma naturalmente en la aleación, causando un incremento en la resistencia a la corrosión del material como lo demuestran Kumar et al.⁶ y Jamesh. et al⁷, respectivamente.

La importancia de esta investigación radica en que por medio de los procesos realizados en esta, se busca obtener mejoras en algunas propiedades de la aleación de titanio Ti6Al4V, con velocidades de calentamiento más bajas y tiempos de mantenimiento mucho más cortos que los realizados en otros estudios.

⁶ Kumar S, Narayanan TSNS, Raman SGS, Seshadri SK. Thermal oxidation of CP-Ti: Evaluation of characteristics and corrosion resistance as a function of treatment time. 2009;29:1942–1949.

⁷ Jamesh M, Sankara Narayanan TSN, Chu PK. Thermal oxidation of titanium: Evaluation of corrosion resistance as a function of cooling rate. *Mater. Chem. Phys.* 2013;138(2-3):565–572.

4. OBJETIVOS

4.1 OBJETIVO GENERAL

- Caracterizar la influencia del tratamiento de oxidación térmica en la morfología de la aleación Ti6Al4V y sus propiedades mecánicas para comparar con las aleaciones no tratadas.

4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Desarrollar procesos de oxidación térmica en la aleación de titanio Ti6Al4V a diferentes temperaturas, para observar su influencia en las propiedades del material.
- Determinar las características morfológicas y estructurales de las películas obtenidas por oxidación térmica, para establecer las diferencias entre sí.
- Establecer diferencias entre las propiedades del material modificado térmicamente y el material no tratado.

5. ANTECEDENTES

En 1998 Bloyce et, al, realizaron un estudio denominado modificación superficial de aleaciones de titanio para mejorar conjuntamente la corrosión y el desgaste, en el cual llevó a cabo tres tratamientos de modificación superficial diferentes, nitruración con plasma, oxidación térmica y oxidación térmica tratada con paladio. La oxidación térmica se llevó a cabo a 600°C de calentamiento con 2 horas de sostenimiento y a 900°C de calentamiento con 4 horas de sostenimiento, en todos los tratamientos se encontró una estructura de rutilo. En la evaluación de la resistencia a la corrosión el tratamiento de oxidación térmica mostró mejores resultados con respecto a la muestra no tratada.⁸ Otro estudio realizado en el año 2004 por Hasan et, al., en el cual se realizó una investigación titulada efecto de la oxidación térmica en la corrosión y el comportamiento al desgaste por corrosión, se hizo un tratamiento de oxidación térmica a 600°C y uno a 650°C con un tiempo entre 12 y 60 horas. De las piezas tratadas a 600°C se encontraron estructuras α , anatasa y rutilo; mientras que en las probetas sometidas a 650°C solo se encontró rutilo. La dureza superficial de ambos tratamientos mostró un incremento al aumentar la temperatura y el tiempo del proceso, de igual manera sucedió con la rugosidad. La resistencia a la corrosión máxima se obtuvo a 600°C y 60h.⁹

Para determinar la influencia en la resistencia a la corrosión de los parámetros del tratamiento de oxidación térmica Kumar et, al., en el 2009 realizaron una investigación sobre la resistencia a la corrosión como una función del tiempo de tratamiento de oxidación térmica en el cual se sometieron las probetas a una temperatura de 650°C, con una velocidad de enfriamiento de 5°C/min y tiempos de 8, 16, 24 y 48 horas. La estructura encontrada en las probetas fue rutilo, con un aumento de dureza, rugosidad y espesor de la película, estas aumentaron en relación directa con el tiempo de exposición, así como la resistencia a la

⁸ Bloyce A, Qi P, Dong H, Bell T. Surface modification of titanium alloys for combined improvements in corrosion and wear resistance. 1998;107:125–132.

⁹ Gülerüz H, Cimenoglu H. Effect of thermal oxidation on corrosion and corrosion – wear behaviour of a Ti – 6Al – 4V alloy. *Biomaterials*. 2004;25:3325–3333.

corrosión, donde el valor más alto de resistencia a fue obtenido para condición de 48 h.¹⁰

Para determinar las características del recubrimiento superficial de óxido, en el 2012, Jamesh et, al., evaluaron la resistencia a la corrosión como función de la velocidad de enfriamiento en el proceso de oxidación térmica. Se sometieron muestras con una velocidad de enfriamiento de 5°C/min a 650°C y 850°C con tiempos de 14 y 8 horas respectivamente. Para la temperatura de 650°C se observó una estructura α -Ti + rutilo, y para 850°C solo se encontró rutilo. Los espesores de las películas de óxido pasaron de 1 μ m a 20 μ m, y se observó que con enfriamientos rápidos se disminuyó la resistencia a la corrosión.¹¹

En el 2010 Satendra et, al., realizaron una caracterización microestructural y electroquímica de la aleación Ti6Al4V oxidada térmicamente. En el estudio se realizaron tratamientos de oxidación térmica a 500°C, 650°C, 800°C y tiempos de 8, 16, 24 y 48 horas. Los ensayos de DRX revelaron la presencia de rutilo en todas las muestras; por otra parte la dureza aumentó entre 500 y 650°C, pero disminuyó a los 800°C. La rugosidad y el espesor de la capa de óxido mostraron un incremento a medida que aumentó el tiempo y temperatura del tratamiento.¹²

¹⁰ Kumar. Op. Cit., p. 1942.

¹¹ Jamesh. Op. Cit., p. 565.

¹² Kumar S, Sankara Narayanan TSN, Ganesh Sundara Raman S, Seshadri SK. Thermal oxidation of Ti6Al4V alloy: Microstructural and electrochemical characterization. *Mater. Chem. Phys.* 2010;119(1-2):337–346.

6. MARCO TEORICO

6.1 GENERALIDADES SOBRE EL TITANIO

El titanio es un material ligero con una alta resistencia a la corrosión, buena resistencia mecánica específica y buenas propiedades a altas temperaturas. Sus propiedades se encuentran entre las del acero y el aluminio. Su implementación comercial data de 1948. Posee una densidad del 56% la del acero ($\rho_{\text{titanio}} = 4507 \text{ kg/m}^3$) y un módulo elástico de la mitad de este ($E_{\text{titanio}} = 11.6 * 10^{10} \text{ N/m}^2$), pero su extracción es bastante costosa debido al proceso que se debe emplear.¹³

“hay un método de extracción del titanio en el que se reduce tetracloruro de titanio con magnesio en una atmosfera inerte. De esta reacción resultan cloruro magnésico y magnesio libre que se lixivian con ácido clorhídrico dejando titanio en esponja o en polvo. Estos se funden al vacío y se dejan enfriar para obtener el metal macizo”.¹⁴

El titanio presenta, alta resistencia mecánica y buenas propiedades a altas temperaturas. Presenta una alta resistencia a la corrosión y a la contaminación debido a una película adherente de TiO_2 que posee debajo de los 535 °C, por encima de esta temperatura la película de óxido se desintegra haciendo al material frágil. Entre las aleaciones más comunes del titanio esta la combinación Ti-6% Al- 4% V, esta aleación presenta alta resistencia mecánica, buena ductilidad y propiedades uniformes en el material. Debido a las propiedades del titanio y su excelente resistencia a la corrosión es muy utilizado en equipos de procesos químicos, componentes marinos e implantes biomédicos, además su utilización es muy importante en componentes aeroespaciales, trenes de aterrizaje, turborreactores, entre otros.¹⁵

¹³ joon B. Park joseph DB. *Biomaterials principles and apliations*. (CRC press, ed.). Boca raton; 2002:267.

¹⁴ Jesus P. Estudio nanometrico de biocompatibilidad y adhesividad celular a biomateriales utilizados en cirujias otropedicas. 2008:241.

¹⁵ Askeland D. *Ciencia e ingenieria de los materiales*. Tercera. (Thomson, ed.). Mexico; 1998:789.

6.1.1 Estructuras cristalinas del titanio y transformaciones de fase. El titanio es alotrópico. Naturalmente presenta un punto de fusión de 1678°C y una estructura cristalina HCP, a esta fase se le denomina α . Sobre los 882°C presenta un cambio de estructura a BCC, fase llamada β .

Las aleaciones de titanio se clasifican de acuerdo a su microestructura a temperatura ambiente, según esta puede ser α , $\alpha+\beta$, β metaestable, β estable. Los aleantes que contiene α son: Al, O, N, C. y los aleantes que contiene β son: Mo, V, Nb, Ta, Fe, W, Cr, Si, Ni, Co, Mn, H y Zr.

Los elementos aleantes del titanio producen endurecimiento por solución sólida, y hacen variar su temperatura de transformación alotrópica. Los aleantes como el estaño y el zirconio provocan endurecimiento por solución sólida sin alterar la temperatura de transformación alotrópica. El aluminio y otros elementos aleantes de la fase α , incrementan la temperatura a la cual α se transforma en β . Los elementos aleantes de la fase β como el molibdeno, vanadio, cromo disminuyen la temperatura de transformación haciendo que la fase beta sea estable a temperatura ambiente. Los elementos como el cromo, manganeso, hierro, producen una reacción eutectoide haciendo que la temperatura de transformación de la fase α - β disminuya, produciendo una estructura bifásica debido a la presencia de las dos fases, cuyas propiedades dependen de la temperatura ambiente.¹⁶

Las aleaciones de fase α presentan baja resistencia a la corrosión a temperatura ambiente, por lo que su uso es limitado en aplicaciones biomédicas. Las aleaciones $\alpha+\beta$ presentan mejor composición de cada fase y presentan mejor respuesta a los tratamientos térmicos. Las aleaciones β presentan la característica de combinar módulo de elasticidad bajo y alta resistencia a la corrosión.

¹⁶ Ibid., p. 789.

6.1.2 Principales aleaciones de titanio.

- Titanio comercialmente puro: el titanio sin alear se utiliza para aprovechar su resistencia a la corrosión. Las impurezas como el oxígeno aumentan la resistencia del titanio, pero reducen su resistencia a la corrosión. Las aplicaciones incluyen intercambiadores de calor, tuberías, reactores, bombas y válvulas para las industrias químicas y petroquímicas.
- Aleaciones de titanio tipo alfa: la aleación más común de todas las aleaciones alfa de titanio contiene 5% Al y 2,5% Sn, que proporciona endurecimiento por solución sólida a la estructura HCP de la fase alfa. Las aleaciones alfa se recuecen a altas temperaturas, dentro de la región beta. El enfriamiento rápido provoca una estructura alfa acicular o de widmanstätten que proporciona una buena resistencia a fatiga. El enfriamiento en horno da una estructura alfa en forma de placas que proporciona una mejor resistencia a la termofluencia.¹⁷
- Aleaciones de titanio tipo beta: Grandes adiciones de vanadio o molibdeno producen, a temperatura ambiente, una estructura completamente beta, debido a que son ricas en estabilizadores beta, por lo que un enfriamiento rápido produce una estructura metaestable compuesta en su totalidad de beta. El endurecimiento se logra tanto gracias a la gran cantidad de los elementos de aleación como por envejecimiento de la estructura beta metaestable por precipitación de alfa.

¹⁷ Rafael Romero JR. Evaluación del efecto de la temperatura de anodizado sobre la respuesta tribológica de recubrimientos anódicos sobre la aleación Ti6Al4V. 2012:72.

- Aleaciones de titanio tipo alfa – beta: con un adecuado balance de estabilizadores alfa y beta se produce una mezcla de alfa y beta a temperatura ambiente. La aleación Ti 6% Al 4% V, es un ejemplo de este principio, es la más común de todas las aleaciones de titanio. Debido a que estas aleaciones contienen dos fases se pueden utilizar tratamientos térmicos para controlar tanto la microestructura como las propiedades.

6.2 APLICACIONES DEL TITANIO

El titanio y sus aleaciones se utilizan para el sector aeroespacial, química, ingeniería en general, y las aplicaciones biomédicas debido a que muestran una sorprendente variedad de propiedades mecánicas.

La relación de resistencia peso, la relativa formabilidad fácil y resistencia a la fatiga, llevó al titanio a utilizarse en aplicaciones aeroespaciales como turbinas de gas, depósitos de combustible, contenedores de gas, etc. También se utiliza en las vigas del tren de aterrizaje, tubos hidráulicos, espaciadores, pernos, etc. La alta resistencia específica del titanio junto con la estabilidad metalúrgica a altas temperaturas y las bajas tasas de fluencia, hacen que sea favorable para componentes de motores a reacción como alabes y discos en las secciones bajas e intermedias de los compresores.¹⁸

Otra de las características importantes del titanio es su resistencia a la corrosión que lo introduce en aplicaciones de ingeniería en general. En el campo de las aplicaciones biomédicas, el titanio se utiliza para los dispositivos protésicos en implantes de huesos y articulaciones, válvulas cardíacas, e implantes dentales. Estos están hechos de titanio CP, Ti6Al4V, o aleaciones recientemente desarrollados, tales como Ti6Al7Nb. En el sector automotriz se viene utilizando válvulas de titanio por el fabricante Toyota en Japón. Productos de titanio como muelles también se utilizan en los autos de carreras y

¹⁸ Joon. Op. Cit., p. 56.

motocicletas. La aplicación más reciente de titanio está en la arquitectura, un concepto utilizado por primera vez en Japón.¹⁹

6.3 ALEACION Ti6Al4V

Las aleaciones que contienen de 4 a 6% de estabilizadores beta, son llamadas aleaciones $\alpha+\beta$. Ejemplo de estas aleaciones son Ti6Al4V, Ti6Al6V2Sn, etc. Estas aleaciones pueden ser tratadas térmicamente para desarrollar una variedad de microestructuras y propiedades mecánicas¹⁰.

La aleación Ti6Al4V es una de las aleaciones más utilizadas debido a sus propiedades mecánicas y buen comportamiento a los tratamientos térmicos. Esta aleación representa la mayor parte de la producción de titanio metálico. El Ti6Al4V, es la aleación más usada con estructura alfa-beta. A esta aleación se le aplican diferentes tipos de tratamientos, por envejecimiento, recocido, entre otras. Esta es una aleación que presenta buen balance de propiedades, por lo que es usada en varias aplicaciones aeroespaciales²⁰.

6.3.1 Estructura de la aleación Ti6Al4V. Esta aleación (Ti6Al4V) es un material alotrópico, que al igual que el titanio puro existe como una estructura hexagonal compacta (hcp, α -Ti) y cúbica centrada en el cuerpo (bcc, β -Ti). Las aleaciones de titanio pueden ser reforzadas y sus propiedades mecánicas varían según la composición controlada y técnicas de procesamiento termomecánico. La adición de elementos de aleación de titanio permite tener una amplia gama de propiedades: (1) el aluminio tiende a estabilizar la fase α , que es el aumento de la temperatura de transformación de la fase α - β , (2) el vanadio estabiliza la fase β -bajando la temperatura de la transformación de α a β .²¹

La aleación tipo α tiene una microestructura de fase única lo que favorece la soldabilidad del material. El efecto estabilizador de la alto contenido de aluminio

¹⁹ Castro. Op. Cit., p. 28.

²⁰ Videhi J. *Titanium alloys an atlas of structures and fracture features*. (Press C, ed.). Boca raton; 2006:227.

²¹ Joon. Op. Cit., p. 267.

de estos grupos de aleaciones hace excelentes características de resistencia y resistencia a la oxidación a alta temperatura (300 ~ 600 ° C). Estas aleaciones no pueden ser tratadas térmicamente por endurecimiento por precipitación, ya que son monofásicas. La adición de cantidades controladas de estabilizadores β - provoca la mayor resistencia de la fase β - por debajo de la temperatura de transformación que resulta en el sistema de dos fases. Los precipitados de fase β -aparecerán por tratamiento térmico en la temperatura de la solución sólida y temple posterior, seguido de envejecimiento a una temperatura algo más baja. El ciclo de envejecimiento provoca la precipitación controlada de algunas partículas finas α de la β metaestable; inducir una estructura α puede producir una estructura local capaz de absorber energía de deformación. Las grietas se detienen o disuaden por las partículas α , de modo que la dureza es superior a la de la solución sólida.

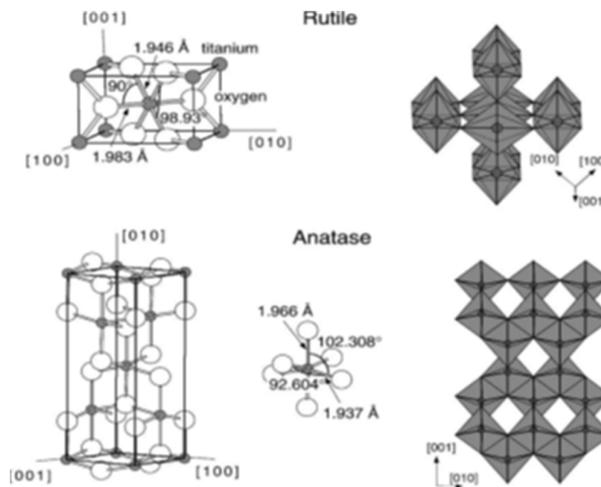
6.3.2 Óxidos de titanio. El óxido de titanio se presenta de distintas maneras en la naturaleza, uno de los óxidos de titanio más importantes son el TiO_2 (dióxido de titanio) que se presenta principalmente como anatasa, rutilo y broquita, aunque existen otras formas de óxidos, estas son las más importantes debido a que tienen mayor aplicación en tecnología por sus índices de refracción y características superficiales.²²

El rutilo y la anatasa se caracterizan por un arreglo cristalino de seis átomos de oxígeno por uno de titanio en una estructura octaédrica distorsionada, en donde cada estructura posee una conformación distinta de su celda.²³

²² González L. Síntesis sonoquímicas de TiO_2 y estudio de sus propiedades optoelectrónicas. 2009:1530.

²³ Diebold U. The surface science of titanium dioxide. *Sci. direct.* 2002:177.

Figura 2. Estructura cristalina de anatasa y rutilo²⁴.



La fase rutilo es más densa que la anatasa, $4,240 \text{ g/cm}^3$ y $3,830 \text{ g/cm}^3$ respectivamente, lo que como consecuencia causa que las estructuras presenten propiedades distintas. La estructura anatasa podría transformarse rutilo a altas temperaturas debido al rompimiento de los enlaces de TiO_2 permitiendo un reacomodo del octaedro, generando una disminución en el volumen y la aparición de dicha fase. El rutilo es la fase más estable a distintas temperaturas debido a que presenta menor energía libre de formación. Sin embargo, la transformación de fase también se puede presentar por imperfecciones en la red cristalina como la debilidad de algunos enlaces, impurezas y variación de la atmósfera exterior.²⁵

6.3.3 Propiedades mecánicas. El titanio comercialmente puro (C.P) es un material que presenta propiedades mecánicas bajas, por lo que no es utilizado en aplicaciones de alta resistencia. Es por esto que se desarrollan aleaciones que tienen como objetivo aumentar sus propiedades. Al titanio aleado se le pueden aplicar distintos tipos de tratamientos para mejorar sus propiedades. Las propiedades de la aleación Ti 6Al 4V dependen de la forma como se ha procesado el material. En las aplicaciones biomédicas se utilizan el metal

²⁴ González L. Síntesis sonoquímicas de TiO_2 y estudio de sus propiedades optoelectrónicas. 2009

²⁵ González. Op. Cit., p. 15.

forjado, debido a que este presenta mejores propiedades que el metal fundido. Además, de verse modificadas las propiedades del Ti6Al4V por la forma de procesamiento de este, se pueden realizar tratamientos térmicos que aumentan sus propiedades por el contenido de elementos intersticiales.

La vida a fatiga de un material es difícil de prever debido a que depende de muchas condiciones tales como su microestructura, la textura, la preparación y acabado superficial. En la aleación Ti6Al4V la vida a fatiga depende de varios parámetros; la microestructura tiene un efecto notorio en el comportamiento a fatiga. La estructura equiaxial fina y la estructura laminar presentan mayor resistencia a fatiga. Además un tamaño de grano pequeño reduce la longitud de desplazamiento de las dislocaciones, lo que por consecuencia mejora la resistencia a fatiga del material.

La inclusión de elementos intersticiales crea una microestructura más dura, con menos movilidad entre los átomos lo que genera que haya mayor dificultad para el movimiento de las dislocaciones, haciendo que el material se deforme con mayor dificultad.²⁶

6.3.4 Características morfológicas. La aleación Ti6Al4V es la más utilizada para aplicaciones biomédicas por sus excelentes propiedades. Sin embargo, presenta baja resistencia al desgaste, lo que no es conveniente debido a que puede generar problemas de biocompatibilidad. El vanadio que se le adiciona la convierte en una aleación bifásica $\alpha+\beta$ mejorando la plasticidad de la aleación.

La aleación Ti6Al4V se puede procesar de diferentes maneras; para las aplicaciones biomédicas se utiliza el forjado debido a las características microestructurales que presenta. La microestructura después de la forja se denomina “mill annealed” y consiste en granos equiaxiales de fase α y placas

²⁶ Pino. Op. Cit., p. 241.

de windmanstatten de fase α , mientras la fase β rodea los granos y las placas de fase α .

Cuando la aleación Ti6Al4V se somete a tratamientos térmicos a temperaturas superiores a 1040° C los granos de fase α nuclean a los límites de grano de β y crecen en forma de lámina, al enfriar lentamente se obtiene una estructura totalmente de placas de windmanstatten α rodeada de fase β . La microestructura mill annealed tiene una menor resistencia a la fatiga y tenacidad, pero al ser tratada térmicamente presenta una menor velocidad de propagación de grietas debido a que su camino es más sinusoidal por la estructura $\alpha+\beta$. En la aleación Ti6Al4V se debe evitar el enfriamiento rápido desde la fase β , ya que se producirá la transformación martensítica ocasionando fragilidad.²⁷

6.4 TRATAMIENTOS DE MODIFICACIÓN SUPERFICIAL

6.4.1 Deposición física de vapor (PVD). Dentro de los procesos asistidos por plasma se encuentran el CVD (Deposición química en fase de vapor), y los procesos PVD (Deposición física en fase de vapor), que se divide en evaporación, Sputtering DC/ Sputtering RF, Arco Catódico, bombardeo iónico (IBAD) y rociado térmico (Thermal Spray).

Los procesos CVD están dados por la formación de una capa superficial producto de la interacción de gases con la superficie del sustrato caliente, de la cual se produce una descomposición química de los componentes de los gases los cuales se adhieren al sustrato.

Las técnicas PVD por evaporación están basadas en la formación de un vapor del material a depositar, con objeto de que se condense sobre la superficie de un sustrato para formar una o varias capas ultra delgadas que lo recubran y protejan. El proceso se realiza en atmósfera controlada, para evitar la

²⁷ Videhi. Op. Cit., p. 227.

interacción del material en estado gaseoso con el aire, así como la absorción, por parte del sustrato de gases contaminantes de la atmosfera, además se efectúa a temperaturas de entre 150 y 500°C, dependiendo de las características a obtener en el recubrimiento. En resumidas cuentas, consiste en evaporar un metal puro o aleación por medios físico, de forma que reaccione y forme un nuevo compuesto para luego depositarlo sobre una pieza a recubrir.

En la mayoría de los casos se recubren aceros previamente endurecidos, por tratamiento térmico, con películas delgadas de uno o más materiales duros, que pueden ser nitruro de titanio (TiN), uno de los primeros recubrimientos empleados industrialmente, o nitruros base cromo y otros como el nitruro de titanio aluminio, todos estos con características y propiedades específicas. El proceso puede ser asistido por plasma para aumentar la velocidad de crecimiento y mejorar las propiedades de la capa, en dicho caso se denomina PEPVD (deposición física en fase vapor asistida por plasma).

Ventajas del PVD

- Reducción de costos: menos gastos en refrigerante, consumo de energía, esfuerzo de la máquina y remplazo de herramientas, mejora la resistencia contra la corrosión.
- Acortan los plazos de entrega: aumenta la productividad ya que permite mayores velocidades de mecanizado, menos paradas de máquina.
- Mejoran la calidad del producto: mejor acabado superficial, menos rugosidades, protege la herramienta cuando se mecaniza en seco (auto lubricación).
- Ofrecen un excelente desempeño industrial e impulsan la competitividad de las empresas y la apertura de nuevos mercados.
- Reducen el impacto medioambiental, al ahorrar recursos.

6.4.2 Nitruración. La nitruración es un tratamiento muy común que se realiza a titanio C.P o a aleaciones de titanio con, aluminio y vanadio, esto genera una

capa superficial lisa y homogénea, que incrementa a su vez, la dureza de la superficie de la aleación, hasta en un 500%, en relación al titanio sin tratar. Este aumento de dureza por medio de nitruración ha sido de gran utilidad en la fabricación de motocicletas y automóviles de carrera donde las piezas se ven sometidas a grandes esfuerzos.

6.4.3 Nitruración gaseosa. Entre los procesos termoquímicos desarrollados para el mejoramiento de las propiedades superficiales se encuentra el tratamiento de nitruración gaseosa, el cual es una alternativa sencilla y económica que da buenos resultados. El proceso consiste en introducir nitrógeno en estado gaseoso en un horno de atmosfera controlada, como elemento de aporte, sin presencia de oxígeno con una mezcla de gas amoniacado y/o con un flujo de nitrógeno puro controlado, con tiempos y temperaturas que dependen del material a nitrurar. El empleo del método consiste en la formación de nitruros con el material base, obteniéndose así un aumento en la dureza superficial, elevada resistencia al desgaste, alto límite de fatiga y resistencia a la corrosión.

Los factores básicos que influyen en el espesor de la capa, su dureza y resistencia al desgaste son: la presión, la temperatura, el tiempo, y el elemento de aporte como el nitrógeno o amoniacado.

En general las capas nitruradas presentan:

- Elevada dureza.
- Alta dureza a elevadas temperaturas.
- Elevada resistencia al desgaste.
- Elevada resistencia a la corrosión.
- Bajo coeficiente de fricción.
- Disminución de la resistencia a la fatiga.
- Buena biocompatibilidad.

6.4.4 Anodizado. Otro método muy utilizado para la modificación superficial del titanio es el anodizado. Esta es una técnica muy utilizada para modificar la superficie de un metal mediante una capa artificial de óxido que se forma sobre la superficie del material. Esta capa se consigue por medio de procedimientos electroquímicos consiguiendo una mayor resistencia y durabilidad del material. Con la aplicación de este procedimiento el titanio consigue una capa protectora sobre toda la superficie de la pieza, cuya eficacia dependerá del grosor de la capa de óxido formada. El nombre de este proceso se deriva de conectar el material como ánodo en el circuito electrolítico.

La anodización se usa frecuentemente para proteger aluminio y titanio de la abrasión, la corrosión y para poder ser coloreado en una amplia variedad de colores.

6.4.5 Nitruración por plasma. El plasma es considerado el cuarto estado de la materia. Al aplicar suficiente cantidad de energía a un gas se produce el fenómeno de ionización que permite la aparición de partículas cargadas eléctricamente, iones y electrones; cuando las partículas presentan una fuerza electromagnética que define el sistema, se dice que el gas se ha transformado en plasma. La energía utilizada para hacer reaccionar el gas puede ser, en teoría, de cualquier tipo; ya sea, térmica, mecánica o eléctrica, esta última es la más empleada para la nitruración por plasma. Generalmente, en un ambiente sellado, mantenido por un reactor plasma con escudos de acero inoxidable y una fuente de corriente directa pulsada que genera una serie de descargas eléctricas entre dos electrodos y un gas.

Por medio de la energía introducida las partículas del gas se excitan y colisionan entre sí, liberan energía, permiten el aumento de la temperatura y ocasionan que los átomos e iones se desplacen del gas hacia el material y lo impacten. Gracias al bombardeo iónico se desprenden átomos de algunos contaminantes y del material en la superficie. El hierro del material reacciona con el nitrógeno y forma los nitruros de hierro, lo que causa la formación de una

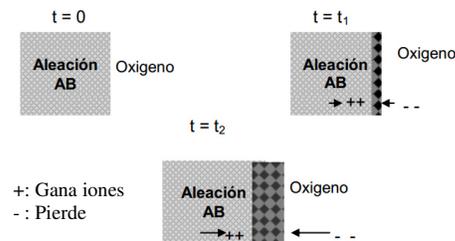
capa dura conocida como “capa blanca” por su coloración al ser observada en el microscopio.

6.5 OXIDACION TERMICA

6.5.1 Cinética de la oxidación. Cuando un metal es atacado por el oxígeno, el resultado de este ataque es un óxido de este mismo metal. Si este óxido resultante no es volátil, puede servir como capa protectora o no de este mismo metal. La velocidad de crecimiento de esta capa de óxido depende principalmente de las propiedades del metal y del óxido formado, así como de la temperatura a la que se esté expuesta la oxidación. Con el estudio de la cinética de la oxidación, se puede conocer la rapidez con la que se realiza la oxidación y los mecanismos por los cuales se oxida un determinado metal. En general, en los metales la oxidación se lleva a cabo a grandes velocidades en las primeras etapas de esta debido al contacto directo con el aire; en cambio a medida que crece la capa de óxido, la velocidad de oxidación se hace más lenta, debido a que esta misma capa aísla al metal del óxido.

El método más eficiente para calcular la velocidad de oxidación en una aleación, es determinar el crecimiento del óxido a diferentes temperaturas. Debido a que la cantidad de metal disminuye a medida que aumenta la capa de óxido, esta aumenta su espesor. Normalmente las reacciones de oxidación deben ser lentas mientras el espesor de la capa aumenta como se representa en la figura 3.

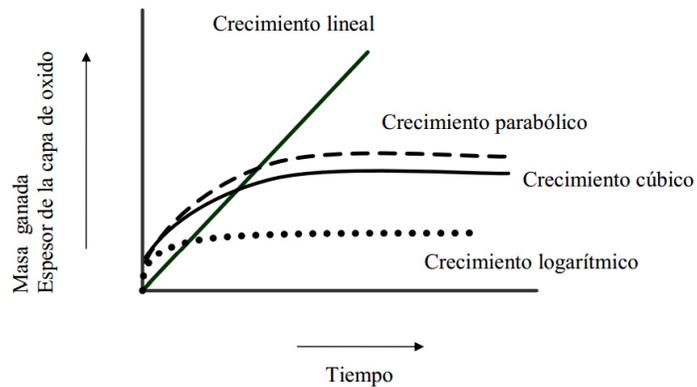
Figura 3. Representación esquemática del proceso de oxidación²⁸



²⁸ Montes M de lourdes. Estudio teorico termodinamico y cinético de la oxidación a altas temperaturas de aleaciones. 2007: 37.

6.4.2 Cinética de la oxidación. La formación y crecimiento del óxido varía con la temperatura y el tiempo de exposición a los gases, o reactivos, dependiendo de esto, existen cuatro tipos de comportamientos cinéticos de formación de óxidos: parabólico, logarítmico, lineal, cúbico.

Figura 4. Esquema de las leyes cinéticas de oxidación²⁹



- Ley parabólica y cúbica

Para esta ley se asume que la capa de óxido es uniforme, continua y que presenta una fase simple. Esta ley representa que la rapidez del movimiento es inversamente proporcional al espesor del óxido y normalmente representa a la oxidación en medio ambiente.

- Ley logarítmica

Esta se observa cuando los metales son expuestos entre temperatura ambiente y temperaturas cercanas a los 500°C. La película formada presenta rápido crecimiento durante el inicio de la oxidación y disminución de la velocidad de crecimiento a medida que aumenta el tiempo de exposición.

²⁹ Ibit., p. 43.

- Ley lineal

Esta es aplicable cuando el crecimiento es una capa de óxido no protectora. La velocidad de crecimiento del óxido es independiente del espesor. En esta condición el material no es apto para ambientes a muy altas temperaturas o ambientes muy agresivos.³⁰

³⁰ lbit., p. 56.

7. METODOLOGIA

7.1 SELECCIÓN DEL MATERIAL

Se seleccionó la aleación Ti6Al4V debido a que es implementada en distintas aplicaciones industriales, y permite realizar distintos tipos de tratamientos debido a la presencia de sus dos fases, dentro de los que se encuentran los tratamientos de modificación superficial, con lo que se puede alcanzar un buen balance de propiedades mecánicas. Esta aleación representa la mayor producción de titanio metal.

El material fue suministrado por nuestra asesora disciplinar, Ing. María Mercedes Cely; En forma de barra circular de un metro de longitud y 14 mm de diámetro. La tabla 1 muestra la composición general de la aleación Ti6Al4V según la norma ASTM F-136.

Tabla 1. Composición de la aleación de titanio Ti6Al4V según norma ASTM F-136.³¹

COMPOSICION (wt %)								
Elemento.	Al	V	Fe	C	O	N	H	Ti
% peso.	5.5-6.5	3.5-4.5	0.25	0.08	0.13	0.05	0.012	Bal

7.2 OBTENCION DE LAS MUESTRAS

De una barra de titanio Ti6Al4V de 14 mm de diámetro, se realizaron cortes transversales de 5 mm de espesor cada uno, por medio de electroerosionadora

³¹ American Society for Testing and Materials. Standard Specification for Wrought Titanium-6Aluminum-4Vanadium ELI (Extra Low Interstitial) Alloy for Surgical Implant Applications. F-136. United States: ASTM, 2012. 10 p.

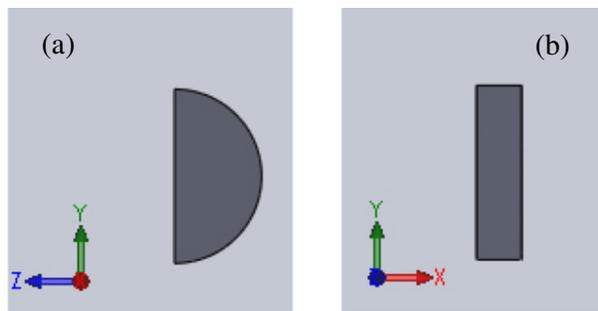
por hilo a baja velocidad y refrigerada, para disminuir al máximo el calentamiento de las piezas (ver figura 5). Estas muestras fueron utilizadas para el tratamiento de oxidación térmica.

Figura 5: Muestras cortadas para realizar el tratamiento de oxidación térmica.



Se tomó una de las muestras de 5 mm de espesor y 14 mm de diámetro, a la cual se le realizó un corte perpendicular a la sección transversal para realizar posterior metalografía de la sección longitudinal y transversal de la muestra (ver figura 6).

Figura 6: Muestra cortada del material base para posterior metalografía. (a) sección transversal. (b) sección longitudinal.



7.3 PREPARACION DE LAS MUESTRAS

7.3.1 Muestra material base sin tratamiento

En las muestras de la figura 5 se llevó a cabo el proceso de desbaste y pulido, establecido por la norma ASTM E3-01, comenzando por el proceso de desbaste con papel abrasivo de tamaño de grano ASTM 240, 320, 400, 600, 1000, para posterior pulido con paño y pasta de diamante de 1 micrómetro en pulidora automática (marca metkon, Forcipol 2V, Figura 7) hasta obtener un acabado superficial homogéneo tipo espejo. Para el análisis metalográfico fue realizado un ataque químico durante 30 segundos con reactivo Kroll ($100 \text{ mlH}_2\text{O} + 6 \text{ mlHNO}_3 + 3 \text{ mlHF}$) para revelar la microestructura. (Laboratorio de tratamientos térmicos UAC).

Figura 7. Pulidora metkon Forcipol 2V. Vista frontal (a). Pulidora (b) Prensa de montaje. Laboratorio de tratamientos térmicos UAC.



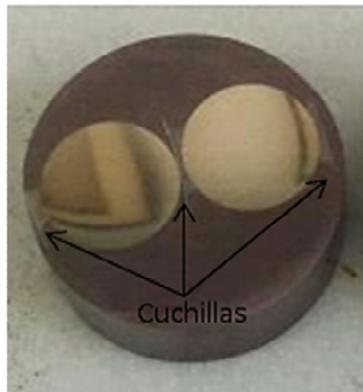
7.3.2 Muestras para oxidación Térmica.

Antes del proceso de oxidación Térmica se llevó a cabo un proceso de desbaste comenzando con un papel abrasivo de tamaño de grano ASTM 240, 320, 400, 600, 1000, para posterior pulido con paño y pasta de diamante de

1 μ m en pulidora automática (marca metkon, Forcipol 2V, Figura 6) hasta obtener un acabado superficial homogéneo tipo espejo.

Después del tratamiento de oxidación térmica se realizó un montaje en resina epóxica, agregándole dos cuchillas en los extremos de las muestras, para prevenir el desprendimiento de la capa de óxido en el momento en que se lleve a cabo un nuevo proceso de desbaste (ver figura 8). El proceso de desbaste se realizó de igual manera al mencionado anteriormente bajo la norma ASTM E3-01.

Figura 8: Montaje de las piezas oxidadas térmicamente para posterior pulido.



7.4 OXIDACIÓN TÉRMICA

El tratamiento de oxidación térmica se llevó a cabo en un horno de resistencias con controlador automático (Marca terrígeno, serie 503, fig. 10) en el laboratorio de tratamientos térmicos de la Universidad Autónoma del Caribe. Las probetas fueron sometidas a temperaturas entre 450 y 850°C, con una velocidad de calentamiento de 4°C/min, y un tiempo de sostenimiento de dos horas, y enfriamiento lento dentro del horno. Para el enfriamiento se apagó el horno después de cumplido el tiempo de sostenimiento y se dejó enfriar la muestra por espacio de 24 horas aproximadamente. El diagrama del proceso se puede observar en la figura 9. La tabla 2 muestra la denominación de cada uno de los ensayos.

Figura 9: Diagrama del proceso de oxidación térmica.

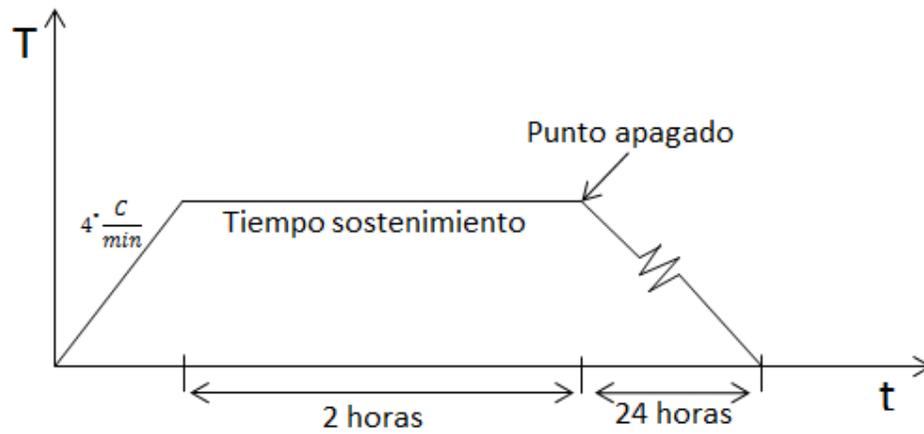


Figura 10. Horno de resistencias con controlador automático para proceso de oxidación térmica. a) Vista frontal b) Controlador automático.



Tabla 2. Denominación de las muestras oxidadas térmicamente

DENOMINACION	TRATAMIENTO
OT-450	Ti6Al4V Oxidado térmicamente a 450° C
OT-550	Ti6Al4V Oxidada térmicamente a 550° C
OT-650	Ti6Al4V Oxidado térmicamente a 650° C
OT-750	Ti6Al4V Oxidado térmicamente a 750° C
OT-850	Ti6Al4V Oxidado térmicamente a 850° C
Ti64 -ST	Ti6Al4V Sin tratamiento

7.5 CARACTERIZACION MICROESTRUCTURAL

7.5.1 Material base sin tratar

- Microcopia óptica: la caracterización microestructural del material base sin tratar se realizó mediante microscopia óptica, mediante un microscopio metalográfico olympus GX51, en el laboratorio de tratamientos térmicos de la Universidad Autónoma del Caribe

Figura 11. Microscopio metalográfico marca Olympus GX51. Vista frontal.



7.5.2 Muestras oxidadas térmicamente.

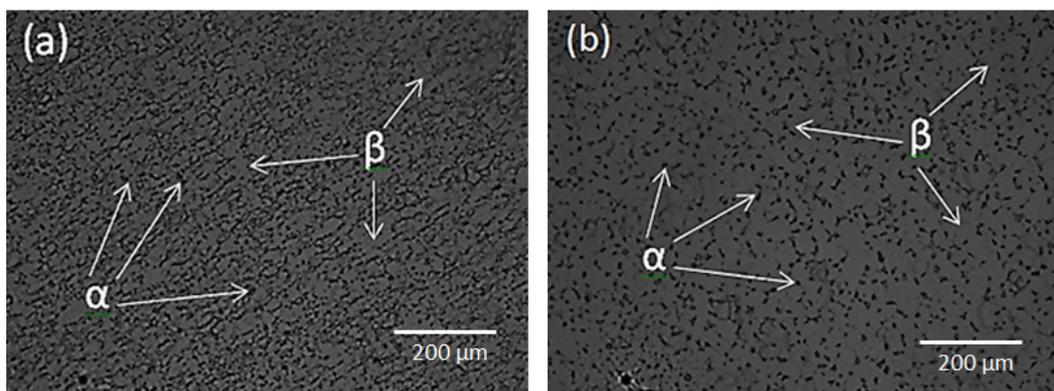
- SEM: Para las muestras oxidadas térmicamente se realizó un ensayo de microscopia electrónica de barrido en un microscopio marca JEOL 5910LV, en los laboratorios de la universidad nacional - sede Medellín. Por medio de espectroscopia de dispersión de energía de rayos x (EDS) se obtuvo la composición de las muestras que fueron oxidadas térmicamente, se realizaron tres medidas en puntos diferentes de la muestra, para aumentar el porcentaje de veracidad del ensayo para obtener un análisis cualitativo de la relación titanio-oxígeno en las muestras.
- DRX: para conocer las diferentes estructuras cristalinas de los óxidos obtenidos fue utilizada difracción de rayos x en un equipo marca PANalytical X'Pert PROMPD, la radiación usada fue de tipo K del CU ($L=1,5418 \text{ \AA}$) operando a 45 kV y 40 mA. Se realizó un ensayo de difracción de rayos x individual para cada una de las probetas oxidadas térmicamente y se realizó un ensayo de difracción de rayos x sobre una muestra en la cual se llevó a cabo un proceso continuo de calentamiento isotérmico desde temperatura ambiente hasta los 900°C.
- Microdureza: Fue utilizado un microdurometro marca Akashi modelo MVH-O, el ensayo se llevó a cabo con una carga de 200 gr y un tiempo de 15 s, dentro de las instalaciones de la Universidad del Norte – Laboratorio de Resistencia de Materiales.

8. RESULTADOS Y ANÁLISIS

8.1 MATERIAL BASE

8.1.1 Caracterización Microestructural. La figura 12 muestra la sección longitudinal (12a) y la sección transversal (12b) de la aleación de titanio Ti6Al4V sin tratamiento térmico. En la figura 12 se puede apreciar que la aleación Ti6Al4V posee una matriz β contenida en α , donde las partes oscuras pertenecen a la estructura β y las partes claras corresponden a la estructura α . En la figura 12a se pueden observar unos granos con forma alargada, debido a la deformación a la que se ve sometida el material en su proceso de fabricación, mientras que en la figura 12b se ve una forma de grano más equiaxial y uniformes durante toda la estructura.

Figura 12. Sección longitudinal (a) de la aleación de titanio Ti64-ST a 100x. Sección transversal (b) de la aleación de titanio Ti64-ST a 100x.



8.2 OXIDACIÓN TÉRMICA

8.2.1 Caracterización microestructural superficial. En la fig. 13 se puede observar la vista transversal de las micrografías de las capas de óxido de las probetas que fueron sometidas a oxidación térmica entre 450°C y 850°C, con

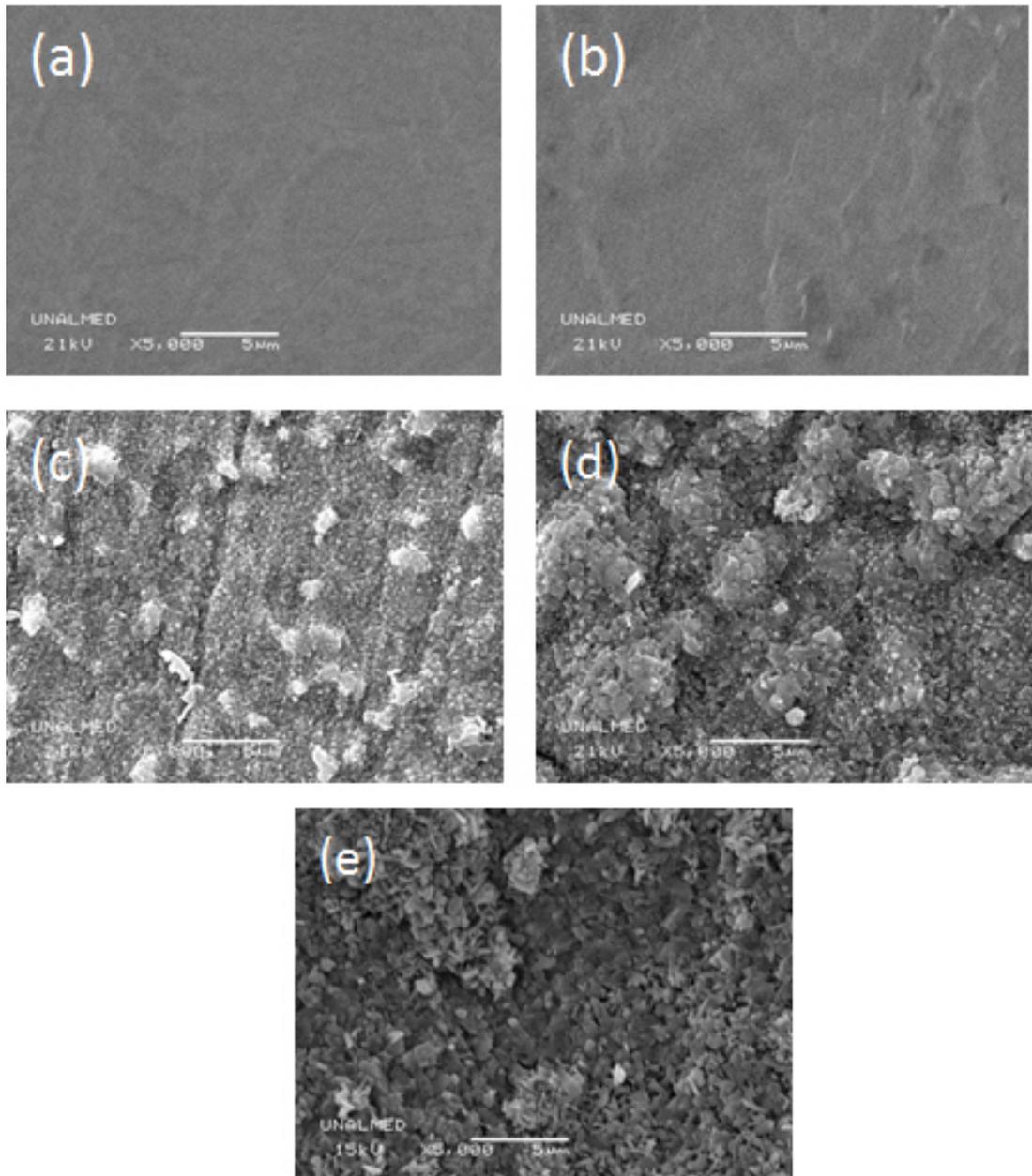
un tiempo de mantenimiento de dos horas. Se puede observar que en la probeta OT-450 (fig. 13a) no hay un cambio microestructural con respecto a su estado inicial, lo que indica que las condiciones a las que fue sometida la probeta no fueron suficientes para que se generara un crecimiento de cristales de óxido en la superficie. Para la probeta OT-550 (fig 13b) tampoco es observable un cambio microestructural.

Para las probetas OT-650 (fig. 13c), OT-750 (fig. 13d), OT-850 (fig. 13d) es apreciable la aparición de una película de óxido en la superficie, que va siendo más notable a medida que aumenta la temperatura, (con el incremento de temperatura hay una mayor difusión de oxígeno) la relación oxígeno/titanio aumenta con el incremento de temperatura , sin embargo, para la probeta OT-850 hubo una disminución de esta relación esto puede ser debido a que a temperaturas superior a 700°C es termodinámicamente más favorable la formación de óxidos de aluminio (Al_2O_3), lo que causa la disminución del porcentaje de oxígeno disuelto en la aleación.³²

A partir de 650°C se observa la presencia de cristales de uniformes en la superficie de la probeta, estos a su vez van aumentado su tamaño a medida que se aumenta la temperatura de oxidación. Al llegar a 750°C el crecimiento es aleatorio con respecto a su posición en forma de picos perpendiculares a la superficie de la muestra. Con el aumento de temperatura hasta llegar a 850°C la forma de los cristales de óxido empiezan a cambiar, siendo muy similares entre sí, más finos y de forma alargada cubriendo la superficie de la muestra de manera más uniforme.

³² Kumar S, Sankara Narayanan TSN, Ganesh Sundara Raman S, Seshadri SK. Thermal oxidation of Ti6Al4V alloy: Microstructural and electrochemical characterization. Mater. Chem. Phys. 2010;119(1-2):337–346. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0254058409005550>. Accessed October 28, 2013.

Figura 13. Micrografía de las capas de óxido de las probetas oxidadas térmicamente (a) OT-450 (b) OT-550 (c) OT-650, (d) OT-750 (e) OT-850. A 5000X.

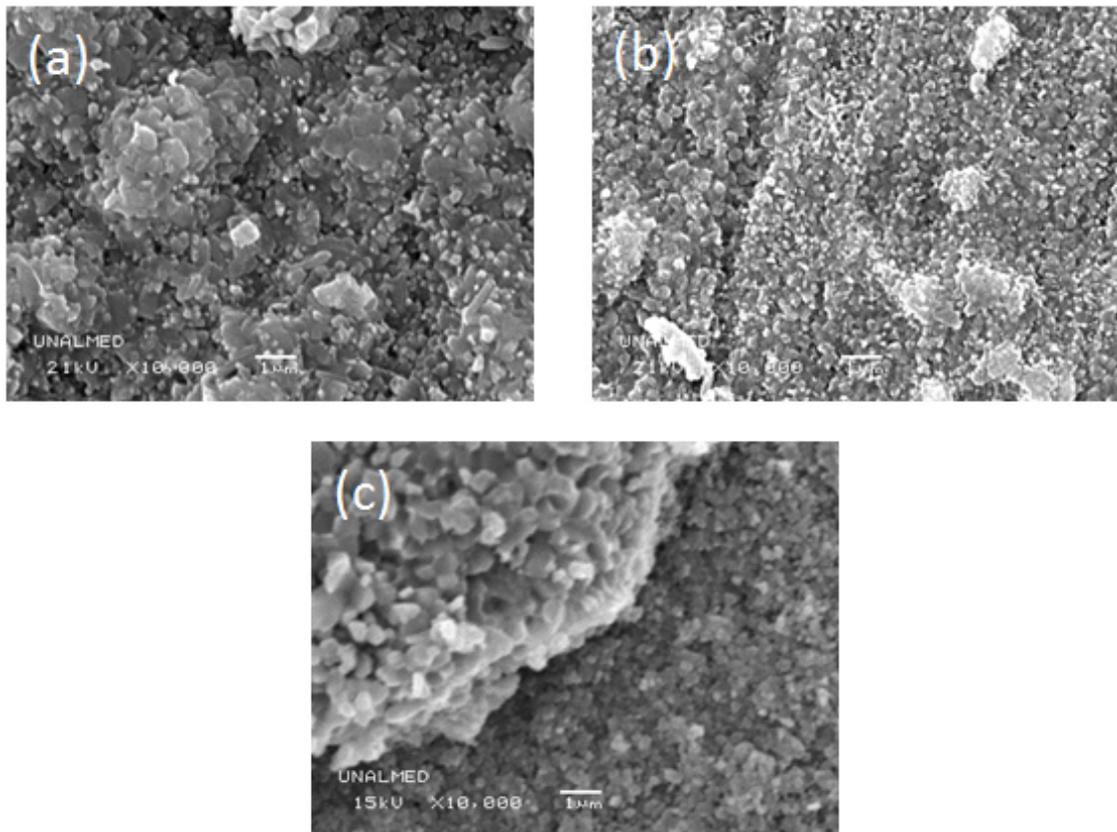


En la figura 14 se puede apreciar la micrografía de las capas de óxido de las probetas oxidadas térmicamente a 650°C, 750°C y 850°C con un aumento de 10000x. En la figura 14 se puede apreciar con más detalle el crecimiento de

los cristales de óxido en la superficie. Este crecimiento se debe a que en las muestras oxidadas hay formación de granos, lo que genera una película de óxido.

En consecuencia, la nucleación de óxido se lleva a cabo a lo largo de la superficie cuando se entra en contacto inmediatamente con el oxígeno, mientras que el modo de crecimiento implica la formación de una cascarilla de óxido delgada seguido por su aglomeración y el crecimiento, para cubrir completamente la superficie³³.

Figura 14 Micrografía de las capas de óxido de las probetas oxidadas térmicamente (a) OT-650, (b) OT-750, (c) OT-850. A 10000x



En la tabla 3 se puede observar la composición química de cada una de las probetas oxidadas térmicamente desde 450°C a 850°C. Esta composición fue

³³ Kumar. Op. Cit., P. 1942.

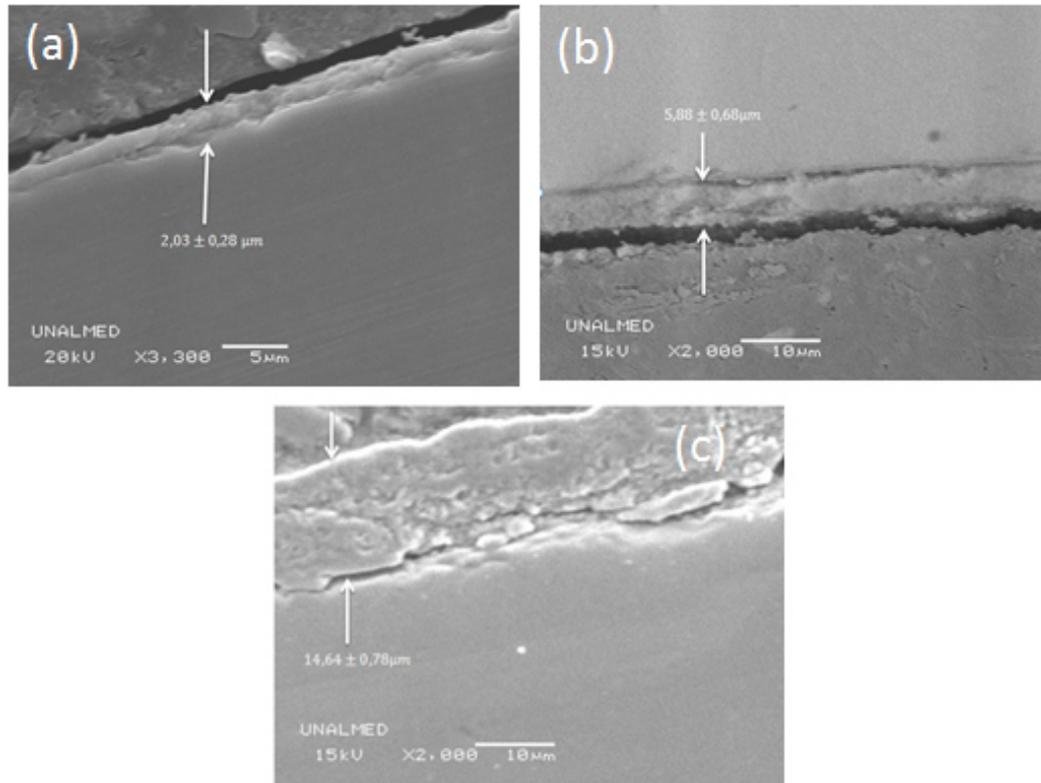
tomada por medio de la técnica EDS (Espectroscopia de dispersión de energía de rayos X), esta técnica nos permite hacer un análisis cualitativo de la composición de las muestras debido a que no es precisa al momento de detectar elementos con bajo número atómico.

Tabla 3. Elementos presentes en las probetas oxidadas térmicamente de 450°C a 850°C.

MUESTRA	COMPOSICION (At. %)					
	Ti	Al	V	N	O	Relación O/Ti
OT-450	86,96	9,87	3,17	N/A	N/A	No Aplica
OT-550	55,01	5,46	2,05	4,07	33,41	0,6
OT-650	37,91	5,86	1,82	N/A	54,41	1,43
OT-750	28,92	8	0,89	N/A	62,19	2,15
OT-850	36,75	20,1	2,01	N/A	41,14	1,11

8.2.2 Espesor de Película. La figura 15 muestra la vista transversal de la película de óxido formada en las probetas que fueron sometidas a oxidación térmica a 650°C, 750°C y 850°C. No se muestran figuras de las probetas OT-450 y OT-550, debido a que la capa de óxido formada en estas no era observable en las figuras, por lo que su espesor era mínimo. En la figura 15 se puede apreciar que el espesor de la capa de óxido en las probetas sometidas a oxidación térmica fue aumentando a medida que se incrementó la temperatura de oxidación a la cual fueron sometidas, en la probeta. OT-650 (fig. 15a) se encontró un espesor de $2,03 \pm 0,28\mu m$, en la probeta OT-750 (fig. 15b) de $5,88 \pm 0,68\mu m$ y en la probeta OT-850 (fig. 15c) de $14,64 \pm 0,78\mu m$ (ver figura 15).

Figura 15. Corte transversal de la película de óxido obtenida en las probetas (a) OT- 650, (b) OT-750, (c) OT-850.



En la muestra OT-650 se obtuvo un espesor de capa del estudio realizado por Jamesh et al. El cual obtuvo un espesor aproximado a $1 \mu\text{m}$ para la misma temperatura y 14 horas de sostenimiento³⁴.

A partir de la temperatura de 750°C (fig. 15b) se observa que la capa de óxido formada en la superficie se empieza a desprender, de igual manera sucede en la probeta OT-850 (fig. 15c). Esto se produce debido a la diferencia de coeficientes de dilatación térmica entre el material base (Ti6Al4V) y el óxido formado en la superficie⁹ (ver tabla 4). Por otra parte en un estudio desarrollado por Jamesh et al, para diferentes condiciones de enfriamiento a probetas oxidadas térmicamente, se encontró que a 850° no se produjo

³⁴ Jamesh. Op. Cit., P. 565.

desprendimiento de la película; sin embargo, el tiempo de tratamiento fue de 6 horas de sostenimiento dentro del horno, lo que nos indica que probablemente, con tiempos más prolongados se genera una mayor adhesión de la película.

Figura 16. Gráfico de los espesores de película de óxidos obtenidos en función de la temperatura.

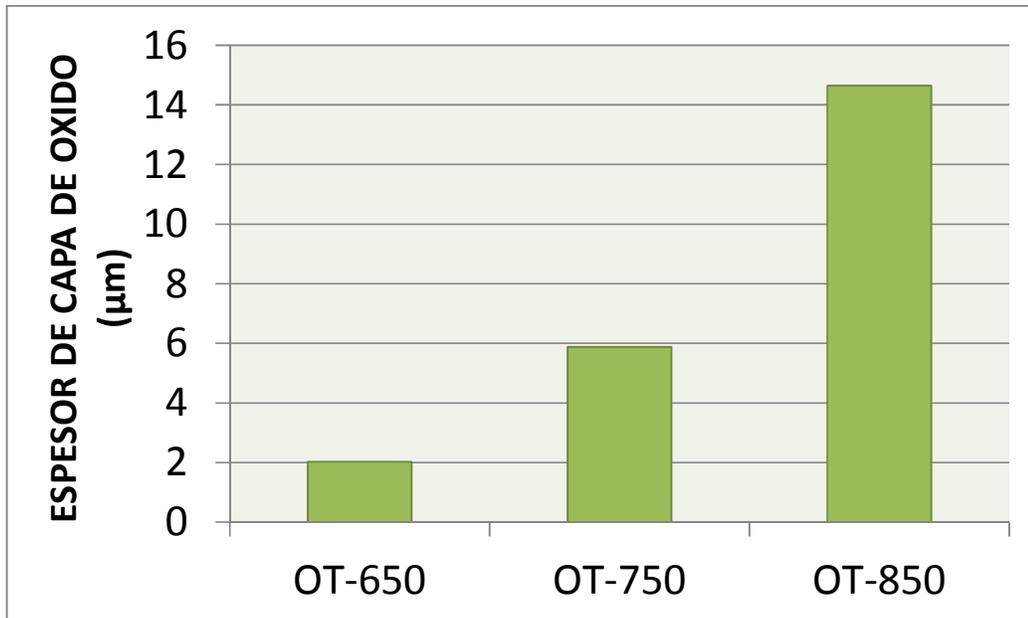


Tabla 4. Coeficientes de dilatación térmica para la estructura rutilo, TiO_2 ³⁵.

<i>Coeficiente lineal de expansion termica</i> ($\alpha \times 10^{-6}, \text{C}^{-1}$) rutilo		<i>Temperatura</i> ° C
8,19		0 – 500
<i>Coeficiente lineal anisotropico de expansion termica</i> ($\alpha \times 10^{-6}, \text{C}^{-1}$) rutilo		
<i>Paralelo al eje C</i>	<i>Perpendicular al eje C</i>	<i>Temperatura</i> ° C
$\alpha = 8,816 \times 10^{-6} + 3,653 \times 10^{-9} \times T + 6,329 \times 10^{-12} \times T^2$	$\alpha = 7,249 \times 10^{-6} + 2,198 \times 10^{-9} \times T + 1,198 \times 10^{-12} \times T^2$	30 – 650

³⁵ Diebold U. The surface science of titanium dioxide. 2002:177.

8.2.3 Ensayo de Microdureza. La tabla 5 nos muestra los valores promedios de la dureza superficial en vickers de cada una de las probetas que fueron oxidadas térmicamente. En la tabla 5 se observa que a medida que se elevó la temperatura de oxidación a las probetas, la dureza superficial de estas fue aumentando, esto también ha sido corroborado en estudios realizados por Kumar s.³⁶, donde también se observó una relación directa entre la temperatura de oxidación y la dureza superficial de las muestras.

A pesar que, para las probetas OT-750 y OT-850, se obtuvieron las durezas máximas, la capa de óxido que se generó en estas, fue mucho más frágil y se desprendió con mayor facilidad que la generada en las probetas con menor temperatura de oxidación. Lo anterior debido a que al aumentar la temperatura, se genera una capa de óxido más gruesa, con una zona de difusión de oxígeno más profunda, lo que genera películas de óxido más frágiles, en comparación con las generadas con temperaturas de oxidación más bajas.³⁷

En las probetas OT-450 y OT-550 no se obtuvo un cambio significativo de la dureza con respecto a la aleación sin tratar ($Ti6Al4V = 324 HV_{0,2}$). Para las probetas que fueron sometidas a oxidación térmica a temperaturas de 650, 750 y 850°C respectivamente, velocidad de calentamiento de 4°C/min y tiempo de mantenimiento de 2 horas, se encontraron valores de dureza aproximados a los encontrados por Kumar *et al*; sin embargo, estos usaron tiempos de mantenimiento más prolongados de 8, 16 y 24 horas y velocidad de calentamiento de 5°C/min³⁸

³⁶ Kumar. Op. Cit., P. 1942

³⁷ IBID., P. 1942.

³⁸Kumar S, Sankara Narayanan TSN, Ganesh Sundara Raman S, Seshadri SK. Thermal oxidation of Ti6Al4V alloy: Microstructural and electrochemical characterization. Mater. Chem. Phys. 2010;119(1-2):337–346. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0254058409005550>. Accessed October 28, 2013.

Tabla 5. Valores promedio de las durezas de las muestras oxidadas térmicamente.

MUESTRA	Carga (gr)	Dureza Promedio (vickers)
OT-450	200	327,5
OT-550	200	382,2
OT-650	200	417,2
OT-750	200	733,6
OT-850	200	781,2

8.2.4 Difracción de rayos X. La figura 17 muestra los difractogramas de rayos x de cada una de las muestras oxidadas térmicamente con variación de temperatura entre los 450°C y 850°C. En la curva de la muestra de Ti6Al4V sin tratamiento se aprecia la aparición de picos de titanio α y titanio β en la estructura, los cuales se mantienen en las curvas de 450°C y 550°C debido a que no hubo transformaciones de fase en la estructura. A partir de de 650°C se empiezan a evidenciar transformaciones de fase y aparece un pico de anatasa en el ángulo $25,335^\circ$, (en la figura 18 se puede observar claramente la existencia de este pico en el difractograma) que posteriormente desaparecerá en las siguientes temperaturas, a su vez empiezan a aparecer picos de rutilo de baja intensidad en $27^\circ,436'$; $36^\circ,080'$; $54^\circ,321'$; y $62^\circ,759'$; que seguirán aumentando su intensidad a 750°C y 850°C en donde solo se observan picos de estructura rutilo.

Figura 17. Difractograma de rayos x de muestras de Ti6Al4V oxidadas térmicamente con variación de temperatura entre 450°C y 850°C.

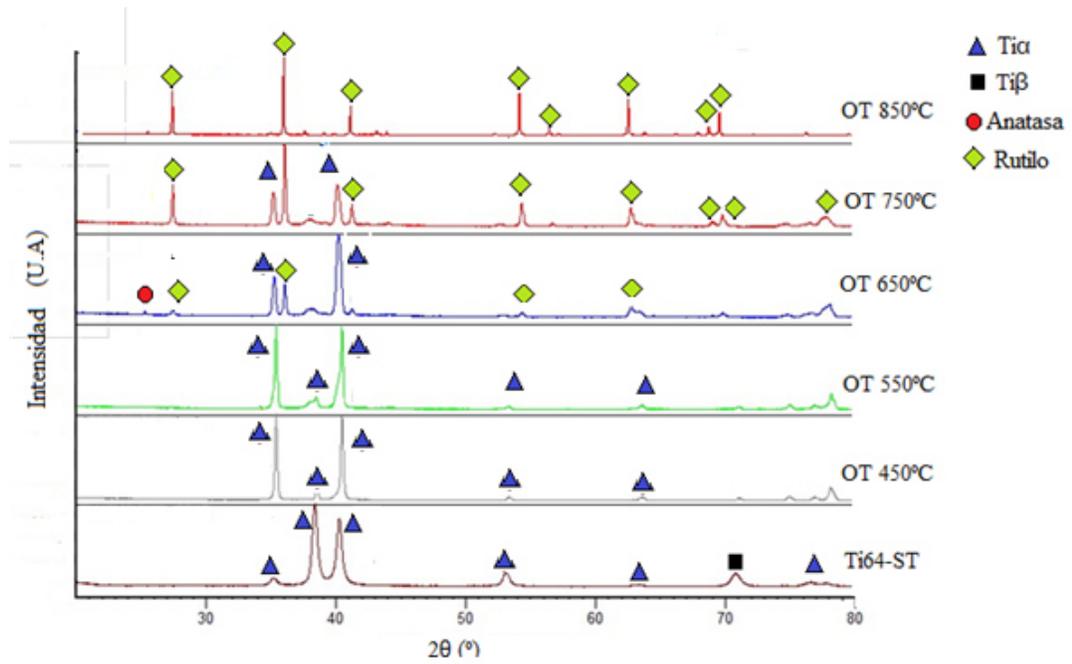
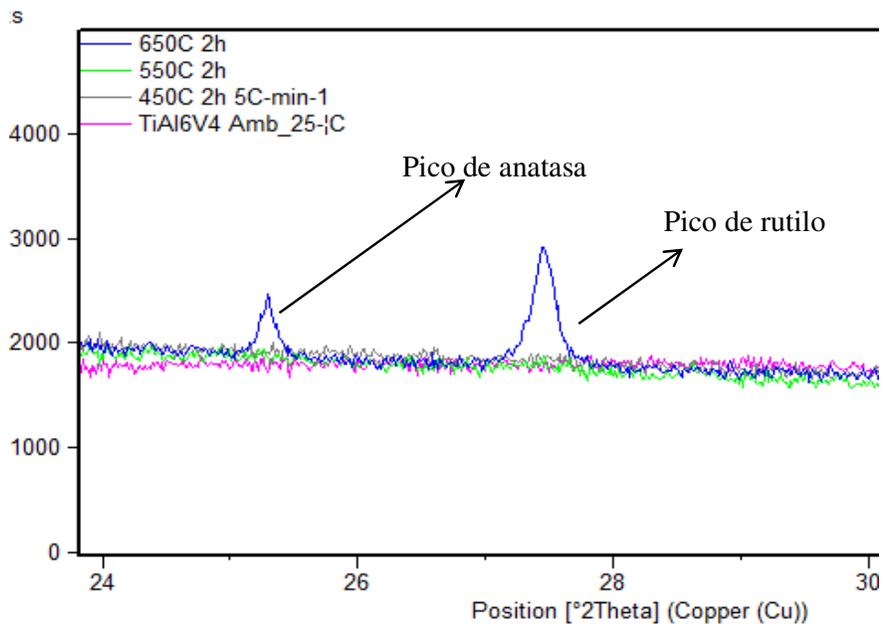


Figura 18. Difractogramas de rayos x para las muestras oxidadas térmicamente entre los ángulos 24 y 30°



En la tabla 6 se pueden observar cada uno de los picos encontrados en los difractogramas de la figura 17 con sus correspondientes fases, ángulos de difracción y planos en los cuales se encuentran.

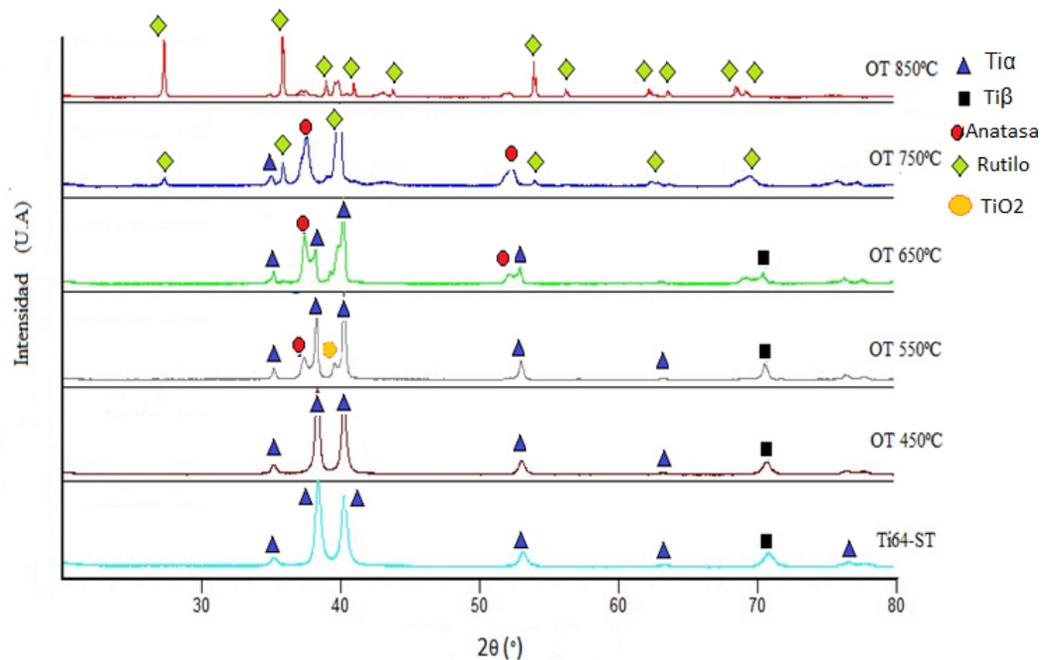
Tabla 6 Planos y estructuras cristalinas obtenidas en las probetas oxidadas térmicamente. Modelo experimental.

MUESTRA	TIPO DE ESTRUCTURA	PLANO (h,k,l)	ANGULO 2θ	MUESTRA	TIPO DE ESTRUCTURA	PLANO (h,k,l)	ANGULO 2θ
T6Al4V	Tiα	(1,0,0)	35,33	OT-750	Rutilo	(1,1,0)	27,436
	Tiα	(0,0,2)	38,47		Tiα	(1,0,0)	35,33
	Tiα	(1,0,1)	40,42		Rutilo	(1,0,1)	36,08
	Tiα	(1,0,2)	53,28		Tiα	(1,0,1)	40,42
	Tiα	(1,1,0)	63,55		Rutilo	(1,1,1)	41,24
	Tiβ	(2,1,1)	71		Rutilo	(2,1,1)	54,321
OT-450	Tiα	(1,1,2)	76,8	Rutilo	(0,0,2)	62,756	
	Tiα	(1,0,0)	35,33	Rutilo	(3,0,1)	69,004	
	Tiα	(0,0,2)	38,47	Rutilo	(1,1,2)	69,802	
	Tiα	(1,0,1)	40,42	Rutilo	(2,0,2)	76,538	
	Tiα	(1,0,2)	53,28	Rutilo	(1,1,0)	27,436	
	Tiα	(1,1,0)	63,55	Rutilo	(1,0,1)	36,08	
OT-550	Tiβ	(2,1,1)	71	OT-850	Rutilo	(1,1,1)	41,24
	Tiα	(1,1,2)	76,8		Rutilo	(2,1,1)	54,321
	Tiα	(1,0,0)	35,33		Rutilo	(2,2,0)	56,626
	Tiα	(0,0,2)	38,47		Rutilo	(0,0,2)	62,756
	Tiα	(1,0,1)	40,42		Rutilo	(3,0,1)	69,004
	Tiα	(1,0,2)	53,28		Rutilo	(1,1,2)	69,802
OT-650	Tiα	(1,1,0)	63,55				
	Anatasa	(1,0,1)	25,335				
	Rutilo	(1,1,0)	27,436				
	Tiα	(1,0,0)	35,33				
	Rutilo	(1,0,1)	36,08				
	Tiα	(1,0,1)	40,42				
	Rutilo	(2,1,1)	54,321				
	Rutilo	(0,0,2)	62,756				

En la figura 19 se muestran los Difractogramas de rayos x de la muestra de Ti6Al4V para un proceso continuo de calentamiento isotérmico desde temperatura ambiente hasta los 900°C. En la muestra de aleación Ti6Al4V sin tratamiento térmico se encontraron principalmente dos fases en la estructura, en los picos a 35°,33', 38°,47', 40°,42', 53°,28', 63°,55' y 78°,1' se encontró titanio α y en el pico a 71 grados se encontró titanio β. A 450°C no hubo ninguna transformación de fase con respecto al titanio sin tratar, por lo tanto, se mantuvieron las mismas estructuras de titanio α y titanio β en los mismos ángulos, aunque con un aumento en la intensidad de los picos de difracción, tal vez debido más aun fenómeno de textura cristalográfica que a otra cuestión.

A partir de la temperatura de 550°C se empiezan a observar las primeras transformaciones de fase ya que la estructura titanio α empieza a cambiar y aparece el primer pico de anatasa en el Angulo 37°,809' y en el Angulo 39°,223' aparece un pico de TiO₂, que posteriormente desaparecerá para la temperatura de 650°C, sin embargo, el pico de anatasa a 37°,809' aumentara su intensidad y aparecerá otro pico de esta fase en el Angulo 53°,809', que desaparecerán completamente en la curva de la temperatura a 850°C. Los primeros picos de rutilo empiezan a aparecer desde la temperatura de 750°C, en esta se observan cinco picos correspondientes a esta fase en los ángulos 27°,46', 36°,08', 54°,321', 62°,759' y 69°,802' que aumentaran su intensidad a 850°C, donde en su mayoría la presencia de picos de estructura rutilo.

Figura 19. Difractograma de rayos x de la muestra de Ti6Al4V para un proceso continuo de calentamiento isotérmico desde temperatura ambiente hasta los 900°C.



En la tabla 7 se pueden observar cada uno de los picos encontrados en los difractogramas de la figura 19 con sus correspondientes fases, ángulos de difracción y planos en el cual se encuentran.

Tabla 7. Planos y estructuras cristalinas obtenidas en las probetas oxidadas térmicamente. Modelo continuo.

MUESTRA	TIPO DE ESTRUCTURA	PLANO (h,k,l)	ANGULO 2θ	MUESTRA	TIPO DE ESTRUCTURA	PLANO (h,k,l)	ANGULO 2θ
	Tiα	(1,0,0)	35,33		Tiα	(1,0,0)	35,33
	Tiα	(0,0,2)	38,47		Anatasa	(0,0,4)	37,809
	Tiα	(1,0,1)	40,42	OT-650	Tiα	(0,0,2)	38,47
T6Al4V	Tiα	(1,0,2)	53,28		Tiα	(1,0,1)	40,42
	Tiα	(1,1,0)	63,55		Anatasa	(1,0,5)	53,921
	Tiβ	(2,1,1)	71		Tiβ	(2,1,1)	71
	Tiα	(1,1,2)	76,8		Rutilo	(1,1,0)	27,436
	Tiα	(1,0,0)	35,33		Tiα	(1,0,0)	35,33
	Tiα	(0,0,2)	38,47		Rutilo	(1,0,1)	36,08
	Tiα	(1,0,1)	40,42		Anatasa	(0,0,4)	37,809
OT-450	Tiα	(1,0,2)	53,28	OT-750	Anatasa	(1,0,5)	53,921
	Tiα	(1,1,0)	63,55		Rutilo	(2,1,1)	54,321
	Tiβ	(2,1,1)	71		Rutilo	(0,0,2)	62,759
	Tiα	(1,1,2)	76,8		Rutilo	(1,1,2)	69,802
	Tiα	(1,0,0)	35,33		Rutilo	(1,1,0)	27,436
	Anatasa	(0,0,4)	37,809		Rutilo	(1,0,1)	36,08
	Tiα	(0,0,2)	38,47		Rutilo	(2,0,0)	39,19
OT-550	TiO ₂	(2,0,0)	39,223		Rutilo	(1,1,1)	41,24
	Tiα	(1,0,1)	40,42		Rutilo	(2,1,0)	44,043
	Tiα	(1,0,2)	53,28	OT-850	Rutilo	(2,1,1)	54,321
	Tiα	(1,1,0)	63,55		Rutilo	(2,2,0)	56,626
	Tiβ	(2,1,1)	71		Rutilo	(0,0,2)	62,759
					Rutilo	(3,1,0)	64,047
					Rutilo	(3,0,1)	69,004
					Rutilo	(1,1,2)	69,802

Entre la figura 17 que muestra difractogramas para muestras individuales y la figura 19 que muestra difractogramas para un tratamiento continuo, se puede observar que desde temperatura ambiente hasta 550^o C, se encontraron las mismas estructuras correspondientes a titanio α y titanio β. Sin embargo, en la figura 19 además de estas estructuras bases también se encontró un pico de anatasa y un pico de TiO₂, caso contrario a la figura 17 donde los primeros picos de anatasa empiezan a aparecer desde la temperatura de 650^oC, esto es debido a que el difractograma de la figura 19 se hizo por medio de un calentamiento continuo de una probeta y no para tratamientos individuales a cada temperatura, sin embargo, para las dos difractogramas (figura 17 y 19) a altas temperaturas empiezan a aparecer picos de rutilo que al final terminan por ocupar toda la curva que corresponde a la oxidación hecha a 850^o C.

Como se muestran en las figuras 17 y 19 a temperaturas altas aproximadas a 850^oC, solo se encuentran picos de rutilo, debido a que esta estructura es la

mas estable a elevadas temperaturas. Esto se puede comprobar en estudios realizados por Kumar et.al., donde se realizó oxidación térmica, con tiempos de mantenimiento de entre 8 y 48 horas y dió como resultado la aparición en su totalidad de estructuras rutilo en temperaturas mayores a 800°C, aunque tambien encontraron un pico de anatasa a 500 °C y 8 horas de mantenimiento, pico cercano al encontrado en las figuras 17 y 19, que aparecen por encima de la temperatura de 550°C.³⁹

Asi mismo Guileryuz encontrò que a temperaturas y tiempos de mantenimiento altos, la totalidad de la fase que se puede encontrar es rutilo, sin embargo a temperaturas menores a 650°C es posible econtrar fases correspondientes a anatasa, como es observable en las figuras 16 y 17 donde se encontraron picos de anatasa a temperatruas aproximadas a 650°C . Sin embargo, estos picos de anatasa se transformaron y a temperaturas superiores a 650°C solo se observan mayormente picos de rutilo.⁴⁰

³⁹ Gülerüz. Op. Cit., P. 3325.

⁴⁰ Kumar. Op. Cit., P. 337.

CONCLUSIONES

- En las muestras que fueron oxidadas térmicamente se evidenció la presencia de una película de óxido que incrementó su espesor con el aumento de temperatura. Se encontraron espesores desde $2,03 \pm 0,28 \mu\text{m}$ para la probeta oxidada a 650°C hasta $14,64 \pm 0,78 \mu\text{m}$ para la probeta oxidada a 850°C .
- Se observó una variación significativa de dureza a partir del tratamiento a 650°C , que fue de $417,2 \text{ HV}_{0,2}$ hasta $781,2 \text{ HV}_{0,2}$ para el tratamiento a 850°C , resultados parecidos han sido encontrados por otros autores. Sin embargo, en este estudio se realizaron los procesos de oxidación con tiempos de sostenimiento mucho mas cortos, lo que genera procesos mas rápidos y económicos con respecto a los realizados en otros estudios.
- Los ensayos de difracción de rayos X, mostraron la presencia de estructuras tipo TiO_2 y Ti_2O_3 , principalmente estructuras de anatasa y rutilo. A partir de 650°C empiezan a evidenciarse los primeros picos de rutilo y anatasa; sin embargo, después de los 750°C la fase predominante es el rutilo.
- La probeta que fue oxidada a 850°C presentó desprendimiento de la capa de óxido debido a la diferencia entre coeficientes de expansión térmica, entre el substrato y la capa de óxido, lo que genera esfuerzos de compresión en el momento del enfriamiento.

RECOMENDACIONES

- Se recomienda realizar la oxidación térmica en intervalos de temperatura más cortos, para observar mejor la influencia de la temperatura en el cambio microestructural de la aleación.
- Realizar ensayos de resistencia a la corrosión para determinar la influencia de la oxidación térmica en esta propiedad.
- Realizar pruebas de rugosidad para determinar el grado de calidad superficial de las muestras.
- Variar los medios y velocidades de enfriamiento, para caracterizar su influencia en el desprendimiento de la película de óxido.

BIBLIOGRAFIA

American Society for Testing and Materials. Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens. E 3 – 01. United States: ASTM, 2001.

American Society for Testing and Materials. Standard Specification for Wrought Titanium-6Aluminum-4Vanadium ELI (Extra Low Interstitial) Alloy for Surgical Implant Applications. F-136. United States: ASTM, 2012. 10 p.

Askeland Donald. Ciencia e ingeniería de los materiales. Tercera edición. Mexico :Thomson, ed., 1998:789.

Bloyce A, Qi P, Dong H, Bell T. Surface modification of titanium alloys for combined improvements in corrosion and wear resistance. 1998; 107:125–132..

Castro, Luisa. El metal más reciente de la industria. En: Metal actual. Pag. 28-35.

Diebold U. The surface science of titanium dioxide. 2002:177.

Gil, F.J. Planell J. Aplicaciones biomédicas del titanio v sus aleaciones. Biomecanica. (Biomateriales):32–33.

González L. Síntesis sonoquímicas de TiO₂ y estudio de sus propiedades optoelectrónicas. Tesis para optar al grado de Ingeniero químico 2009:15–30.

Güteryüz H, Cimenoglu H. Effect of thermal oxidation on corrosion and corrosion – wear behaviour of a Ti6Al4V alloy. *Biomaterials*. 2004;25:3325–3333.

James M, Sankara Narayanan TSN, Chu PK. Thermal oxidation of titanium: Evaluation of corrosion resistance as a function of cooling rate. *Mater. Chem. Phys.* 2013;138(2-3):565–572.

Jesus P. Estudio nanometrico de biocompatibilidad y adhesividad celular a biomateriales utilizados en cirujias ortopédicas. 2008:241.

Joon B. Park Joseph DB. *Biomaterials principles and applications*. (CRC press, ed.). Boca raton; 2002:267.

Kumar S, Narayanan TSNS, Raman SGS, Seshadri SK. Thermal oxidation of CP-Ti: Evaluation of characteristics and corrosion resistance as a function of treatment time. *Mater. Sci. Eng. C*. 2009;29(6):1942–1949.

Kumar S, Sankara Narayanan TSN, Ganesh Sundara Raman S, Seshadri SK. Thermal oxidation of Ti6Al4V alloy: Microstructural and electrochemical characterization. *Mater. Chem. Phys.* 2010;119(1-2):337–346. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0254058409005550>. Accessed October 28, 2013.

Leyens C, Peters M. *Titanium and Titanium Alloys. Fundamentals and applications*. Weinheim: Wiley-Vch.; 2003. . 496 Pag. (14)

Montes M de lourdes. Estudio teorico termodinamico y cinético de la oxidación a altas temperaturas de aleaciones. 2007:56.

Rafael Romero JR. Evaluación del efecto de la temperatura de anodizado sobre la respuesta tribológica de recubrimientos anódicos sobre la aleación Ti6Al4V. 2012:72.

Videhi J. Titanium alloys an atlas of structures and fracture features. (Press C, ed.). Boca raton; 2006:227.

Xiong D, Yuanyuan Y, Yaling D. Bio-tribological properties UHMWPE against surface modified titanium alloy. Surf. Coatings Technol. 2012.