



**GRADO EN INGENIERÍA EN ORGANIZACIÓN  
INDUSTRIAL**

**Curso académico 2022/2023**

**Trabajo Fin de Grado**

**Comportamiento a corrosión de aleaciones de  
titanio y de aluminio obtenidas mediante  
fabricación aditiva.**

Autor: Jorge Herreros Álvarez

Tutores: Rocío Cortés Jiménez y Claudio José Múnez Alba



## LISTADO DE SIGLAS Y ACRÓNIMOS

Al	<i>Aluminio</i>
Ti	<i>Titanio</i>
MPa	<i>Megapascales</i>
Kg	<i>Kilogramo</i>
m	<i>Metro</i>
V	<i>Vanadio</i>
3D	<i>3 Dimensiones</i>
CAD	<i>Computer-aided design</i>
DMLM	<i>Direct Metal Laser Melting Process</i>
EDM	<i>Electron Beam Melting process</i>
NaCl	<i>Cloruro de sodio</i>
g	<i>Gramo</i>
OCP	<i>Potencial en circuito abierto</i>
EIS	<i>Espectroscopía de impedancia electroquímica</i>
CRPP	<i>Corriente de ruptura de película pasiva</i>
RP	<i>Resistencia a la polarización</i>
$i_{\text{corr}}$	<i>Densidad de corriente</i>
$E_{\text{corr}}$	<i>Potencial de corrosión</i>
K	<i>Grados Kelvin</i>
HPCS	<i>High Pressure Cold Spray</i>
LPCS	<i>Low Pressure Cold Spray</i>
CRPP	<i>Corriente de ruptura de película pasiva</i>
SiC	<i>Carburo de silicio</i>
$i_{\text{corr}}$	<i>Densidad de corrosión</i>
$E_{\text{corr}}$	<i>Potencial de corrosión</i>
$E_{\text{pic}}$	<i>Potencial de picadura</i>
$V_c$	<i>Velocidad de corrosión</i>

## LISTADO DE FIGURAS

**Figura 1** – Primer vuelo controlado de los hermanos Wright, diciembre 1903

**Figura 2** – Spirit of Saint Louis

**Figura 3** – Junkers J1, Alemania finales 1915

**Figura 4** – Junkers G-24

**Figura 5** – Titanio de alta pureza (99,99%)

**Figura 6** – Esquema de los componentes principales del sistema original de CS

**Figura 7** – Descripción general de un sistema de rociado en frío de alta presión: (b) Pistola/boquilla de proyección en frío comercializada, diseñada en la Universidad Helmut Schmidt y (c) Pistola/boquilla original desarrollada por Anatolii Papyrin [21].

**Figura 8** – Esquema celda electroquímica de 3 electrodos

**Figura 9** – Curva de polarización de las curvas catódica y anódica y calculo de las pendientes para hallar  $i_{corr}$

**Figura 10** – Gráfica polarización anódica del recubrimiento de aluminio depositado con la técnica de knitting

**Figura 11** – Comparación Ensayo OCP de los distintos materiales de titanio

**Figura 12** – Comparación Ensayo OCP de los distintos materiales de Aluminio

**Figura 13** – Gráficos Impedancia ( $Z$ ) vs frecuencia de las muestras de Ti-knit, Ti-Tra y Ti 6.4

**Figura 14** – Comparación entre el Ti-tra, Ti-knit y Ti6Al4V de la gráfica fase vs frecuencia

**Figura 15** – Gráficos Impedancia ( $Z$ ) vs frecuencia de las muestras de Al-knit, Al-Tra y Al 6.4

**Figura 16** – Comparación entre el Al-tra, Al-knit y AlC355 de la gráfica fase vs frecuencia

**Figura 17** – Esquema sobre la curva de polarización anódica del Ti-knit de las pendientes Tafel y el potencial de corrosión.

**Figura 18** – Media de los valores de densidad de corrosión en las muestras de Titanio

**Figura 19** - Curvas Tafel del Ti6Al4V de los distintos ensayos

**Figura 20** - Curvas tafel del Ti6Al4V de los distintos ensayos junto con las curvas del Ti-Tra y Ti-knit.

**Figura 21** – Media de los valores de densidad de corrosión en las muestras de Aluminio

**Figura 22** - Curvas tafel del Ti6Al4V, Ti-Tra y Ti-knit.

**Figura 23** – Curva de polarización anódica de las muestras de Ti-knit1

**Figura 24** – Curva de polarización anódica del Ti-Tra1 y determinación del potencial de picadura

**Figura 25** - Curva de polarización anódica de la muestra de Ti-6Al4V

**Figura 26** – Curvas de polarización anódica de las muestras de Aluminio

**Figura 27** – Comparación curvas de polarización anódica del AlC355, Al-knit y Al-tra

## **LISTADO DE TABLAS**

**Tabla 1** – Propiedades mecánicas madera de abeto y abedul

**Tabla 2** – Propiedades del Aluminio

**Tabla 3** – Composición del Aluminio C355

**Tabla 4** – Composición Ti 6Al-4V

**Tabla 5** – Propiedades Ti 6Al-4V

**Tabla 6** – Propiedades Ti grado 2.

**Tabla 7** – Propiedades del Aluminio

**Tabla 8** – Composición Ti 6Al-4V

**Tabla 9** – Composición del Aluminio C355

**Tabla 10** – Nomenclatura de los materiales sujetos a ensayo ensayos

**Tabla 11** – Ensayos OCP del Ti-Knit

**Tabla 12** – Ensayos OCP del Ti-Tra

**Tabla 13** – Valores de OCP del Ti-6.4.

**Tabla 14** – Valores OCP del Al-Kni

**Tabla 15** – Valores OCP del Al-Tra

**Tabla 16** – Ensayos OCP del Al-C355

**Tabla 17** – Impedancia en 0,01Hz de las muestras de Titanio, media y desviación típica

**Tabla 18** – Impedancia en 0,01Hz de las muestras de Aluminio, media y desviación típica.

**Tabla 19** – Cuadro resumen de los datos del titanio obtenidos en las curvas de polarización anódica.

**Tabla 20** – Cuadro resumen de los datos del Aluminio obtenidos en las curvas de polarización anódica.

**Tabla 21** - Cuadro de los potenciales obtenidos en las curvas de polarización anódica de las muestras de Ti-Tra

**Tabla 22** - Cuadro resumen de los potenciales obtenidos en las curvas de polarización anódica de las muestras de Aluminio

# ÍNDICE DE CONTENIDOS

<b>LISTADO DE SIGLAS Y ACRÓNIMOS.....</b>	<b>2</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS.....</b>	<b>3</b>
<b>ÍNDICE DE TABLAS.....</b>	<b>5</b>
<b>1. RESUMEN.....</b>	<b>8</b>
<b>2. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>9</b>
<b>2.1 Historia de la aeronáutica.....</b>	<b>9</b>
<b>2.2 Primeros materiales usados en aeronáutica: Madera y acero.....</b>	<b>11</b>
<b>2.3 Metales usados en aeronáutica en la actualidad.....</b>	<b>13</b>
<b>2.4 Fabricación aditiva.....</b>	<b>16</b>
<b>2.5 Proyección térmica en frío.....</b>	<b>17</b>
<b>2.5.1 Mecanismos de unión.....</b>	<b>19</b>
<b>2.5.2 Selección de parámetros.....</b>	<b>19</b>
<b>2.5.3 Ventajas de las propiedades del material depositado.....</b>	<b>20</b>
<b>2.5.4 Ventajas de fabricación.....</b>	<b>21</b>
<b>2.5.5 Limitaciones del proceso.....</b>	<b>22</b>
<b>3. OBJETIVOS.....</b>	<b>23</b>
<b>4 METODOLOGÍA.....</b>	<b>24</b>
<b>4.1 Materiales.....</b>	<b>24</b>
<b>4.1.1 Polvo de titanio puro.....</b>	<b>24</b>
<b>4.1.2 Polvo de aluminio puro.....</b>	<b>24</b>
<b>4.1.3 Materiales de referencia.....</b>	<b>25</b>
<b>4.2 Preparación de probetas.....</b>	<b>25</b>
<b>4.3 Ensayo de corrosión.....</b>	<b>26</b>
<b>5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>31</b>
<b>5.1 Materiales a ensayar.....</b>	<b>31</b>
<b>5.2 Ensayo OCP.....</b>	<b>31</b>
<b>5.3 Ensayo EIS.....</b>	<b>33</b>
<b>5.3.1 Resistencia de polarización (RP).....</b>	<b>33</b>
<b>5.4 Tafel.....</b>	<b>38</b>
<b>5.4.1 Velocidad de corrosión.....</b>	<b>38</b>
<b>5.5 Polarización anódica.....</b>	<b>43</b>
<b>5.5.1 Calculo de los potenciales de picadura.....</b>	<b>43</b>
<b>6. CONCLUSIONES.....</b>	<b>47</b>

<b>7. Bibliografia.....</b>	<b>49</b>
-----------------------------	-----------



## **1. RESUMEN**

En aeronáutica la evolución de los materiales utilizados para la fabricación ha variado mucho a lo largo de su historia. Pero siempre los materiales utilizados debían tener buenas propiedades mecánicas para permitir el desarrollo de la actividad. A medida que la aeronáutica y las técnicas de fabricación han sido muchos los materiales utilizados, pero en la actualidad los principales metales usados en aeronáutica son: el titanio y el aluminio.

Tanto el titanio como el aluminio son materiales indispensables en la industria aeronáutica hoy en día por sus propiedades, pero, otro problema que ha causado muchos problemas es la corrosión, que puede definirse como la reacción química o electroquímica de un metal o aleación con su medio circundante, con el consiguiente deterioro de sus propiedades. Este fenómeno supone un gran coste anualmente para cada país y siempre trataremos de evitarlo en aeronáutica pues puede provocar consecuencias fatales.

En el presente proyecto se estudia la resistencia a la corrosión del aluminio y del titanio en materiales que han sido fabricados con técnicas diferentes. Compararemos piezas fabricadas por el método de proyección térmica en frío (CS) con dos tipos de proyección distinto: Tradicional y knitting o tejido, con aleaciones típicas usadas en aeronáutica como son el Ti 6Al4V y el AlC355

## 2. INTRODUCCIÓN

### 2.1 Historia de la aeronáutica

“Cuenta la leyenda que Ícaro y Dédalo, prisioneros en la isla de Minos, se hicieron alas de plumas y cera para escapar. Ícaro se acercó demasiado al Sol y la cera de sus alas comenzó a derretirse, lo que provocó que se hundiera en el mar y muriera”. Esta leyenda es una advertencia sobre los intentos de llegar al cielo, similar a la historia de Torre de Babel en la Biblia, e ilustra el deseo milenar del hombre de volar [1].

Aparte de la leyenda, los primeros intentos humanos de volar están encapsulados en artefactos de madera y plumas, paracaídas hechos a mano, globos aerostáticos y dirigibles hechos de tela y papel, hasta en planeadores (que causó bastantes accidentes a intrépidos inventores). Fue en el siglo XVIII cuando se produjo el primer vuelo tripulado con éxito por los hermanos Montgolfier con la creación de los globos de aire caliente y posteriormente desarrollando globos de gas que permitió a los humanos levantarse del suelo y poder viajar por el aire por primera vez. Ya en el siglo XIX el considerado por algunos padre de la aeronáutica, Sir George Carley realizó grandes contribuciones a la materia estableciendo los principios básicos de vuelo en uno de sus artículos, incluso llegó a construir algunos modelos y planeadores que sirvieron de base para el desarrollo de los aviones más pesados que el aire.

Ya en 1903 Samuel Langley, ingeniero y científico estadounidense intento construir el primer avión tripulado, conocido como el “*Aerodrome*”, el cual realizo un vuelo fallido. Meses después en Kitty Hawk, Carolina del Norte, Estados Unidos, los hermanos Wright realizaron el primer vuelo tripulado y propulsado con éxito de la historia volando unos 40 metros. Durante ese vuelo, Orville Wright pilotó el avión mientras Wilbur observaba desde tierra. Este evento histórico es ampliamente reconocido como el primer vuelo exitoso de un avión propulsado por motor en la historia.



**Figura 1** – Primer vuelo controlado de los hermanos Wright, diciembre 1903

La construcción de aviones era un oficio practicado por inventores y exploradores en pequeños talleres. La contribución modesta pero decisiva de los aviones a motor permitió la fabricación de los primeros aviones militares en la Primera Guerra Mundial llevando la construcción de aviones del taller a la producción en masa, desarrollando aviones cada vez más especializados como cazas, bombarderos o aviones de reconocimiento, así como mejoras en los motores.

Los aviones de segunda generación permitieron a los operadores de la posguerra ingresar al sector comercial, principalmente transportando correo expreso y carga. En ese momento, los aviones estaban aun mal calefactados, la cabina del piloto no estaba presurizada correctamente, y no podía volar en condiciones climáticas adversas. En 1927, Charles Lindberg realizó con éxito el primer viaje transatlántico volando desde Nueva York hasta París en su avión "*Spirit of Louis*", fabricado con una estructura en madera, fuselaje de acero revestido exteriormente de tela, durante 33 horas de vuelo sin escala [2].



**Figura 2** –Spirit of Saint Louis

A pesar de estas limitaciones, se visualizó un aumento en el tráfico de pasajeros, produciéndose en 1955 un mayor número de desplazamientos aéreos en comparación con el transporte terrestre. Convirtiéndose en 1957, el avión, como el medio de transporte preferente para cruzar el Atlántico. Los avances sustanciales en la tecnología aeronáutica y el uso de la Fuerza Aérea durante la Segunda Guerra Mundial impulsaron el crecimiento vertiginoso en la fabricación de aviones que tuvo lugar en los Estados Unidos, el Reino Unido y la Unión Soviética después del final del conflicto

Las tecnologías de comunicaciones por satélite destinadas a la orientación geográfica y predicción meteorológica tienen una importancia comercial cada vez mayor. A finales de la década de 1950, con la introducción de aviones como el Boeing 707 y Douglas DC-8 y la llegada de los motores a reacción comerciales revolucionaron el mundo de la aviación, esto hizo que los viajes aéreos fueran más rápidos y cómodos, lo que estimuló el crecimiento de los viajes aéreos comerciales, llegando a cuadruplicarse el número de pasajeros entre 1955 y 1972. Además, la caída de las tarifas en los años 70s permitió a la clase media que fuera más asequible, acabando de esta forma con la exclusividad de los viajes en avión. Este desarrollo en aeronáutica se vio enormemente favorecido por el avance en el uso del aluminio y sus aleaciones junto con el uso de fibras

metálicas, así como un posterior desarrollo de los materiales compuestos y el titanio han permitido conseguir los avances necesarios para convertirlo en el medio de transporte más seguro del mundo [3].

## 2.2 Primeros materiales usados en aeronáutica: Madera y acero

La madera surgió como una opción excelente a comienzos del desarrollo de este sector pues proporcionaba unas características muy apropiadas para esta actividad teniendo una elevada resistencia y un peso ligero. Con un comportamiento frente a esfuerzos, similar al de un material compuesto. En el caso de la madera, este material está compuesto por matriz de celulosa y fibra de lignina, constituida a través de capas formando una especie de fibra similar a la del carbono. Posee mejores propiedades en la dirección longitudinal de la fibra que en la transversal, lo que le proporciona una resistencia y módulo elástico muy altos en comparación a su peso. Dos de las maderas más utilizadas por aquel entonces por sus características son la madera de abeto y la de abedul. En la tabla 1, se puede observar las propiedades de cada una de ellas [4].

	Módulo de elasticidad, E [MPa]	Resistencia a la tracción [MPa]	Densidad [kg/m <sup>3</sup> ]
Abeto	9130 – 11590	58 - 74.4	400 - 530
Abedul	7930 - 14970	84.8 - 122.5	560 - 735

**Tabla 1** – Propiedades mecánicas madera de abeto y abedul [5,6].

A pesar de poseer unas buenas propiedades mecánicas, la madera, también traía consigo una serie de problemas que limitaban el avance de la industria aeronáutica:

- **Higroscopicidad:** La madera posee una gran capacidad de absorber agua lo que supone cambios en sus dimensiones y en sus propiedades lo que supone una problemática debido a la variabilidad meteorológica con la que opera un avión.
- **Deterioro:** La madera es sensible a los ataques biológicos y al permanecer a la intemperie los aviones sufrían un rápido deterioro.
- **Combustibilidad:** Muy alta, arde y se quema. Lo que supone un gran problema sobre todo con el uso posterior de motores y depósitos de gasolina muy inflamables en los que cualquier chispa o calentamiento podría detonar el proceso de combustión en la estructura del avión.
- **Tenacidad/Fragilidad:** La madera tiene una baja capacidad de absorber golpes fuertes provocando que esta se astille o se fracture con facilidad algo muy negativo para aviones sometidos a tantos esfuerzos en las distintas fases del vuelo.

Todos estos factores sumados a la necesidad de una mayor resistencia llevaron al desarrollo de la industria a otro nivel, utilizando materiales metálicos para su ensamblaje. Fue en la Primera Guerra Mundial, cuando se comenzaron a fabricar los primeros fuselajes de tubos de acero soldados por parte de la compañía *Fokker* y por parte de la compañía *Junkers* fabricando aviones totalmente metálicos de doble tubo de acero y con una cubierta de aluminio.



**Figura 3 – Junkers J1, Alemania finales 1915**

*Junkers* desarrolló su revolucionario J1 de acero que fue el primer avión totalmente metálico del mundo. Pese que el J1 nunca entró en producción en serie sentó las bases en la industria para la evolución material. Construyéndose de esta forma aviones más fuertes, ligeros, rápidos y eficientes.

En general, el acero es utilizado principalmente para estructuras debido a su capacidad de aguantar grandes cargas sin embargo abarcan un número limitado de aplicaciones en aeronaves debido a los problemas de corrosión y su elevada densidad. La aleación ferrosa de mayor tonelaje utilizada para fuselajes es la aleación 4340M (o 300M), también conocida como acero de baja aleación de alta resistencia (HSLA). Esta aleación se utiliza a una resistencia de tracción mínima de 1930 MPa, con una tenacidad de  $\sim 60 \text{ MPa m}^{1/2}$ . Pese a que existen numerosas aleaciones de acero con variaciones en sus propiedades, mostrándose a continuación algunas de las más relevantes [7].

- **Soldabilidad:** Es una propiedad que afecta en gran medida a la facilidad de fabricación. Es la facilidad con la que se puede soldar un material algo muy importante en la estructura de un avión debido a sus formas aerodinámicas y angulosas.
- **Resistencia al desgaste:** Es la resistencia de los materiales a una pérdida superficial producida por algún tipo de desgaste como puede ser la abrasión, la erosión, la adhesión o la fatiga.

El resto de las propiedades como el módulo elástico o la resistencia a tracción varían sustancialmente en función del tipo de aleación. Pero el acero también tenía una serie de problemas para su aplicación en aeronáutica como hemos comentado previamente:

- **Densidad:** Tiene una densidad alta lo que provoca que las aeronaves fabricadas con él fueran muy pesadas en sí mismas y no permitieran un gran transporte de carga, así como claros problemas de eficiencia y velocidad.
- **Corrosión:** Pese a la existencia de los aceros inoxidables su elevado precio no hacía rentable la fabricación con este tipo de material. El acero es un material que se ve claramente afectado por este fenómeno necesitando una importante labor de mantenimiento y de limpieza.

## 2.3 Metales usados en aeronáutica en la actualidad

### Aluminio

Pese a que se ha seguido utilizando el acero en componentes aeronáuticos no representan un gran volumen del total, como en la fabricación de los trenes de aterrizaje debido a la necesidad de que soporten la carga del avión durante el despegue y aterrizaje. De esta manera surgió la necesidad de utilizar nuevos materiales con propiedades más apropiadas para el resto del avión.

*Junkers*, del que hemos hablado anteriormente se dio cuenta que su avión fabricado en acero a pesar de ser resistente y duradero era demasiado pesado, tenía muy poca maniobrabilidad y capacidad de carga.

Entonces centró su atención en el aluminio el cual había surgido a principios del siglo XX como un material de fabricación viable. El aluminio es material ligero y resistente, pesando un tercio del acero, lo que lo convierte en un metal ideal para su uso en aviones. *Junkers* utilizó este material para desarrollar los primeros aviones civiles del mundo, como el F-13 y el G-24. El trabajo de *Junkers* fue utilizado por Henry Ford el cual fabricó el Ford Trimotor en 1925.



**Figura 4 – Junkers G-24**

Estos aviones dieron la bienvenida a la era de la aviación de pasajeros de larga distancia. Fabricando de esta manera aviones rápidos, confiables, cómodos y fáciles de mantener. [8]. Algunas de sus propiedades más relevantes en aeronáutica se recogen a continuación:

- **Ligero:** Es un metal muy ligero aun siendo muy resistente. Esto permite reducir en gran parte el peso del avión favoreciendo un uso más eficiente del combustible y una mayor capacidad de carga



- Alta resistencia: Pese a ser un metal ligero es muy resistente lo que permite sustituir otros metales sin perder resistencia, beneficiado por su menor peso.
- Resistencia a la corrosión: A diferencia que el acero el aluminio es altamente resistente a la corrosión y a entornos químicos, lo cual lo hace un material muy valioso para emplear en entornos marítimos altamente corrosivos.

Todas estas propiedades varían según el tipo de aleación, pero suponen siempre una mejora de sus características base dirigidas a la función que vaya a realizar. En esta investigación hemos comparado con aluminio puro que es en un metal blanco y brillante que ocupa el segundo lugar en la escala de maleabilidad, el sexto en ductilidad y es de los más resistentes a la corrosión con las siguientes propiedades del material:

Propiedades	Aluminio(Al)
Valencia	3
Número atómico	13
Módulo Elástico	76000MPa
Densidad	2.7 g/ml
Resistencia a tracción	90MPa
Punto de fusión	660°C
Descubridor	Hans Christian Oersted en 1825

**Tabla 2** – Propiedades del Aluminio [9].

Por otro lado, existen aleaciones que combinando el aluminio con otros metales dan propiedades mucho más aptas y específicas para la función que van a realizar, siendo las que se utilizan en aeronáutica. Las aleaciones de aluminio fundido se dividen en dos grupos básicos: las de fundición y las de forja.

Nosotros nos vamos a centrar en el Aluminio C355 T6 para compararlo con nuestras piezas de aluminio fabricadas mediante fabricación aditiva de la que hablaremos más adelante. El aluminio C355.0-T6 es aluminio C355.0 en el temple T6. Para lograr este temple, el metal se trata térmicamente en solución y se envejece artificialmente hasta que cumple con los requisitos de propiedades mecánicas estándar siendo su composición:

Metal	%
Aluminio (Al)	91,7 – 94,1
Silicio (Si)	4,5 – 5,5
Cobre (Cu)	1 – 1,5
Magnesio (Mg)	0,4 – 0,6
Hierro (Fe)	0 – 0,2
Titanio (Ti)	0 – 0,2
Manganeso (Mn)	0 – 0,1
Zinc (Zn)	0 – 0,1

**Tabla 3** – Composición del Aluminio C355 [10].

Esta aleación es especialmente adecuada para la aeronáutica debido a su mayor resistencia mecánica de 200MPa en comparación con los 90MPa del aluminio puro, una propiedad muy importante en este sector debido a los esfuerzos a los que se someten las piezas en servicio en aeronáutica. También es importante destacar su mejor comportamiento frente a la corrosión un fenómeno al que las piezas están expuestas durante su vida útil, además de tener una mejor estabilidad estructural a altas temperaturas debido a su composición. [10].

## Titanio

A medida que los aviones a reacción de alta velocidad se hicieron más comunes, los ingenieros aeroespaciales comenzaron a mirar más allá del acero y el aluminio. Debido a su relación fuerza-densidad y resistencia a la corrosión, la fatiga y las altas temperaturas, lo que lo convertía en un material atractivo para la aeronáutica, pero difícil de extraer y muy caro



**Figura 5** – Titanio de alta pureza (99,99%)

A finales de la década de 1950, las piezas pequeñas comenzaron a integrarse en motores y secciones expuestas a altas temperaturas, como carenados de escape o bordes de ataque de las alas. Sin embargo, las limitadas reservas de titanio y los altísimos costos de producción restringieron el uso adicional de lo que todavía era un metal exótico. Esto también se debe a que el titanio se encuentra combinado prácticamente en la totalidad de las rocas, arena o arcilla siendo aislado por primera vez en 1910 por el metalúrgico Matthew A. Hunter [8].

El titanio puro posee una densidad de casi la mitad que el hierro y cerca del doble de la densidad del aluminio. Constituye un metal con una conductividad eléctrica y térmica baja y es paramagnético, es decir, que se ve débilmente atraído por un imán. Además, es un metal duro y refractario que posee una excelente resistencia a la corrosión debido a la formación de una película superficial de óxido pasivo. No se produce corrosión notable a pesar de estar expuesto en un medio salino durante más de tres años [11].

También debemos destacar que en la industria pocas veces se utilizan los materiales en su forma pura, sino que se combinan con otros metales para mejorar sus propiedades como se suele hacer con el titanio en aeronáutica con el fin de aumentar sus propiedades mecánicas y en concreto la resistencia a la tracción.

Durante la investigación hemos hecho uso del Titanio Ti 6Al-4V como sustrato. Esta es la aleación más utilizada hoy en día, esto se debe gracias a su alta resistencia, peso ligero, conformabilidad y alta resistencia a la corrosión. La densidad de Ti 6Al-4V es del 50 % en comparación con otras aleaciones con base de níquel y aceros inoxidable. Por lo tanto, es ampliamente utilizado en diversas aplicaciones debido a su alta relación resistencia-peso.



Se utiliza comúnmente en estado recocido a temperaturas de servicio de hasta 400 °C. Y su composición química es:

Metal	%
Titanio (Ti)	88 - 90
Aluminio (Al)	6 - 6,25
Vanadio (V)	4
Carbono (C)	0 - 0,8
Nitrógeno (N)	0 - 0,05
Hierro (Fe)	0 - 0,3
Oxígeno (O)	0 - 0,2
Otros	0 - 0,4

**Tabla 4** – Composición Ti 6Al-4V [12].

Y las siguientes propiedades mecánicas:

Nombre	Ti-6Al-4V
Módulo Elástico	114GPa
Densidad	4,5 g/ml
Resistencia a tracción	1170MPa
Punto de fusión	1660°C

**Tabla 5** – Propiedades Ti 6Al-4V [12].

## 2.4 Fabricación aditiva

Esta técnica consiste en un proceso de conformado en frío. Como definición de impresión 3D usaremos: fabricación capa a capa sin necesidad de moldes. Este es otro avance tecnológico hecho posible al pasar de procesos analógicos a digitales. En las últimas décadas, los medios, la imagen, la arquitectura y la ingeniería han experimentado sus propias revoluciones digitales. La fabricación aditiva ahora puede aportar flexibilidad y eficiencia digital a las operaciones de fabricación.

El proceso de impresión 3D nos permite crear geometrías complejas capa por capa con distintos materiales. Este tipo de impresión utiliza software de diseño asistido por computadora (CAD) donde haremos un primer diseño de la pieza y posteriormente otro más detallado con todos los orificios y características necesarias y finalmente modificando los parámetros de impresión pertinente podemos obtener nuestra pieza [13].

Como sugiere el nombre, la fabricación aditiva agrega materiales para crear un objeto. Por el contrario, cuando se crea un objeto con métodos tradicionales, a menudo es necesario eliminar el material mediante fresado, mecanizado, tallado, modelado u otros métodos.

Aunque los términos "impresión 3D" y "creación rápida de prototipos" se usan arbitrariamente para hablar sobre la fabricación aditiva, cada proceso es en realidad un subconjunto de la fabricación aditiva.

Si bien la fabricación aditiva puede parecer nueva para muchas personas, en realidad existe desde hace varias décadas. En las aplicaciones adecuadas, la fabricación aditiva ofrece el trío perfecto de rendimiento mejorado, geometrías complejas y fabricación simplificada. Por lo tanto, hay muchas oportunidades para aquellos que adoptan activamente la fabricación aditiva [14].

Existen distintos tipos de procesos de fabricación aditiva para metales

- **Proceso de fusión directa por láser de metal (DMLM):** La deposición y fusión de material se realizan al mismo tiempo (en la impresión 3D el material se aplica en forma de polvo). Es un proceso rápido (funde muy rápido y enfría muy rápido). En este caso las geometrías obtenidas son las más simples de todos los procesos de impresión 3D de metales que veremos. Es el proceso que peores acabados superficiales [13].
- **Proceso de fusión por haz de electrones (EBM):** El proceso es el mismo que el anterior, fundimos sobre un lecho de polvo, pero la diferencia está en que, en vez de fundir con un láser, lo hacemos con una ráfaga de electrones. Esta técnica consiste en concentrar la energía de los electrones en la capa de polvo. Este proceso es el más lento.

Este proceso es mucho más lento, ya que permite fabricar capas muy finas (incluso más finas que el propio polvo). Nos proporciona una mayor calidad de detalle, además de ser el proceso de tecnologías de fabricación de metales que permite fabricar geometrías más complejas [13].

- **Proceso de inyección de aglutinante:** esparcimos una capa de polvo sobre una base, fundimos con el láser la forma que queramos dar a nuestra pieza, bajamos la base y repetimos el proceso. (el polvo sobrante es reutilizable, aunque no infinito, ya que se daña térmicamente) [13].

Todos estos procesos se realizan en caliente o fundiendo el material para depositarlo capa a capa, existe otra técnica de fabricación aditiva vanguardista que se está empezando a utilizar hoy en día y de la cual no somos aún conscientes de sus posibles aplicaciones. Esta es la técnica de proyección térmica en frío (Cold Spray, CS).

## 2.5 Proyección térmica en frío

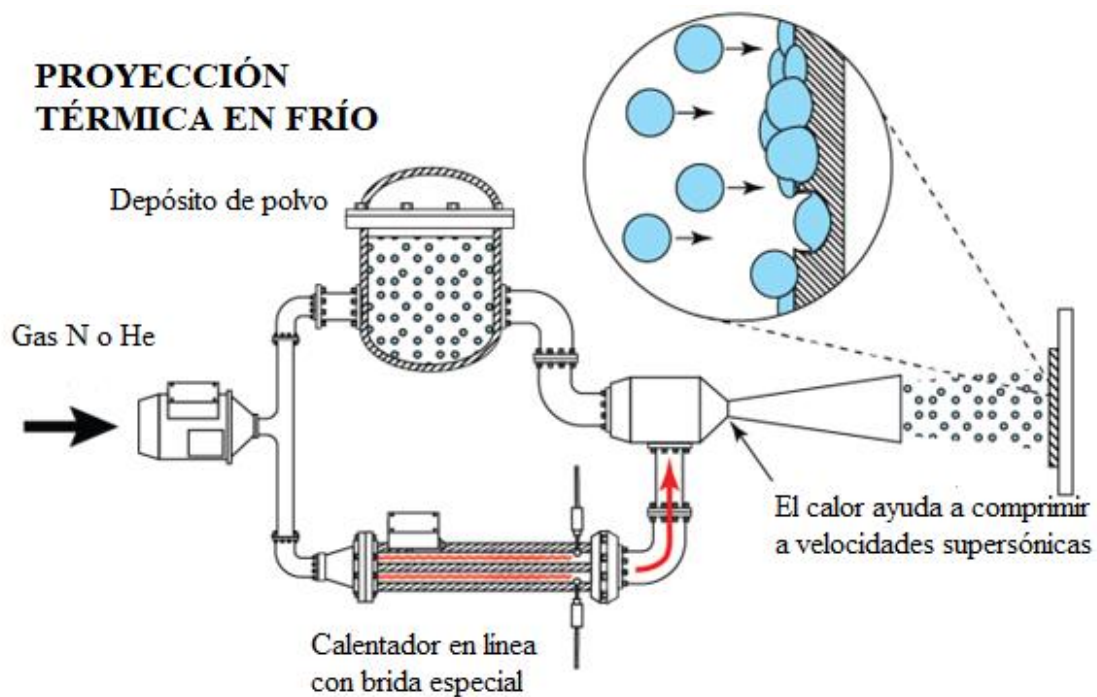
La pulverización en frío (CS) es una técnica de deposición de materiales en estado sólido, en la que partículas micrométricas de un polvo se adhieren a un sustrato como resultado de un impacto a alta velocidad y la grave deformación plástica asociada. La aceleración de las partículas a altas velocidades se obtiene mediante la expansión de un gas presurizado e (irónicamente) "caliente" a través de una boquilla divergente-convergente. A pesar del calentamiento del gas de proceso para aumentar la aceleración de este y facilitar la deformación de las partículas por reblandecimiento térmico. La materia prima permanece en estado sólido durante todo el proceso

De ahí el nombre de pulverización "en frío". La pulverización térmica convencional, es en la que las partículas se funden total o parcialmente al impactar contra el sustrato. Otros términos alternativos son pulverización de gas frío, micro pulverización de gas frío, pulverización dinámica de gas frío, pulverización cinética, deposición supersónica de partículas y aplicación de polvo metálico. aplicación de polvo metálico, todos los cuales se refieren al mismo principio de deposición de polvo en estado sólido descrito anteriormente. El CS se utiliza para recubrimiento y reparación. También se utiliza para la fabricación aditiva a tasas de deposición relativamente altas en comparación con los métodos basados en la fusión selectiva por láser o haz de electrones.

La principal ventaja del CS es que alivia los problemas asociados al procesamiento de materiales a alta temperatura, como la oxidación y la corrosión. procesamiento de materiales a alta temperatura, como la oxidación y los cambios estructurales desfavorables.

Posiblemente sea el único método continuo para producir componentes a granel de materiales metaestables sólo están disponibles en forma de polvo, por ejemplo, los obtenidos por atrición mecánica o atomización con gas.

La invención del CS moderno tuvo lugar, de forma un tanto fortuita, en Rusia hace unas tres décadas. Las primeras patentes tienen más de 20 años, pero desde entonces ha habido un número creciente de patentes relacionadas desde la invención del CS [21].

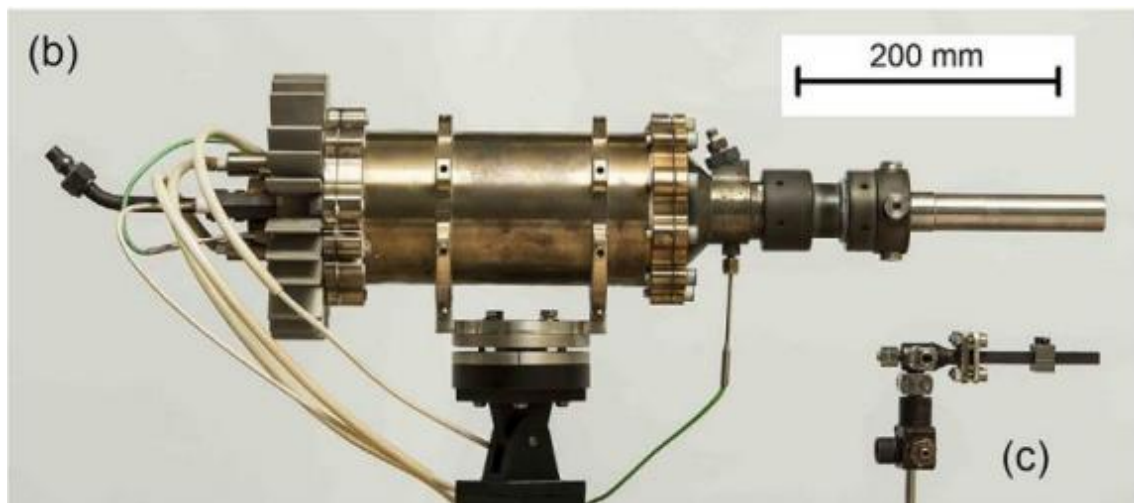


**Figura 6** – Esquema de los componentes principales del sistema original de CS [18].

El principal objetivo del CS es asegurar que las partículas de polvo de materia prima incidan en el sustrato en o más allá de una velocidad crítica. Esto se logra por medio de un sistema presurizado y con gas de proceso precalentado normalmente nitrógeno, aunque en algunos casos helio. Este se expande a través de una tobera (covergente/divergente). En la figura 7 se muestra una vista general de un sistema CS de alta presión. En este sistema, un polvo fluidizado se alimenta del gas del proceso aguas arriba, es decir, a alta presión entrando en la boquilla. Las partículas de polvo son así aceleradas por el gas del proceso alcanzando velocidades de hasta 1200m/s o más. La temperatura de la partícula en el momento del impacto puede ser de 1000 K o más dependiendo del proceso. Esto provoca que el impacto contra la superficie del sustrato sea suficiente para romper la capa de óxido y establecer una fuerte unión mecánica [21].

### 2.5.1 Mecanismos de unión

La deposición de material por CS es el resultado de impactos consecutivos de partículas sólidas de tamaño micrométrico sobre un sustrato. El impacto de las partículas está asociado con la deformación viscoplástica de los cuerpos que interactúan, lo que conduce a la compactación secuencial del polvo de materia prima en un depósito y la unión metalúrgica sobre una fracción significativa de las interfaces partícula-partícula. Ambos procesos son fundamentales para obtener un depósito denso y fuerte; la compactación incompleta da como resultado una alta porosidad, mientras que la mala adherencia da como resultado una baja resistencia del depósito. Por otro lado, tanto los procesos de compactación como de unión se producen por impacto de partículas y la severa deformación resultante. Por lo tanto, entender el mecanismo de deposición en CS requiere una comprensión de la deformación de partículas [21].



**Figura 7** – Descripción general de un sistema de rociado en frío de alta presión: (b) Pistola/boquilla de proyección en frío comercializada, diseñada en la Universidad Helmut Schmidt y (c) Pistola/boquilla original desarrollada por Anatolii Papyrin [21].

La deposición CS de casi todos los materiales metálicos y compuestos metal-cerámica a cualquier espesor por encima de 50mm es técnicamente factible. Para una revisión de aplicaciones y sistemas de materiales estudiados y rociados en frío con éxito, véase, por ejemplo, referencias [22,23].

### 2.5.2 Selección de parámetros

Convencionalmente, la velocidad crítica se ha tomado como una medida de pulverización de distintos materiales. Sin embargo, esto puede ser engañoso. Muchas propiedades de pulverización en frío dependen no solo de la velocidad crítica sino también de las condiciones de impacto de las partículas. Por tanto, la pulverización debe ser apropiada. En este proceso afectan parámetros como:

- **Temperatura:** Un aumento de la temperatura del gas de trabajo CS también aumenta la velocidad del gas dentro de la boquilla, lo que aumenta la velocidad de la partícula. El aumento de la temperatura del gas de entrada aumenta la temperatura de impacto de las partículas. El aumento de velocidad de las partículas y el aumento de la temperatura de impacto conducen a un aumento de la fuerza de adhesión
- **Presión:** Un aumento en la presión del gas de proceso aumenta la velocidad de aceleración de las partículas en la boquilla, lo que permite que las partículas alcancen velocidades significativamente altas antes de salir de la boquilla. Por lo tanto, un aumento en la

presión del gas de proceso produce un impacto de alta energía de las partículas en el sustrato, lo que mejora el enclavamiento mecánico y promueve la unión metalúrgica en las interfaces partícula-sustrato y partícula-partícula. Además, el impacto de mayor energía da como resultado una penetración más profunda de las partículas en el sustrato y las capas consecutivas.

- Gas de proceso: El gas de proceso, también llamado gas de trabajo, y su temperatura influyen en mayor medida en las propiedades del recubrimiento. Los gases inertes, como el nitrógeno o el helio, se utilizan para HPCS, y el aire comprimido o el nitrógeno se emplean para LPCS. Comúnmente se prefiere el gas nitrógeno puro debido a su bajo costo y disponibilidad. El helio es varias veces más caro que el nitrógeno. En su artículo al. Influencia de la velocidad de las partículas cuando son propulsadas con gas mixto N<sub>2</sub> o N<sub>2</sub>-He sobre las propiedades de los recubrimientos de Ti6Al4V proyectados en frío [24] depositó Ti6Al4V sobre un sustrato de Ti6Al4V utilizando helio y nitrógeno como gases de proceso. Observaron que el helio dio como resultado recubrimientos con una microestructura más densa y una mayor fuerza de adhesión debido a la deformación más severa de las partículas de Ti64 cuando el helio es el gas de trabajo.

Para una revisión exhaustiva de los parámetros que influyen en el proceso de CS véase [25].

Como cualquier otra técnica de consolidación de materiales, el proceso de proyección en frío tiene su propias ventajas y limitaciones. El principal atributo del proceso de proyección en frío es el hecho de que es un proceso de estado sólido, lo que resulta en muchas características únicas. La limitación más obvia surge del plástico inherente deformación de partículas, lo que conduce a la pérdida de ductilidad a expensas de la resistencia

Esto último, sin embargo, puede ser una ventaja para ciertas aplicaciones Hay muchas maneras en que las ventajas y limitaciones podrían ser presentado.

### **2.5.3 Ventajas de las propiedades del material depositado**

Las ventajas de la propiedad de recubrimiento por pulverización en frío se resumen a continuación abarcando con más detalle todos los factores relacionados con las propiedades de recubrimientos por aspersion en frío. Muchas de estas propiedades están interrelacionadas; Por ejemplo, características de rociado en frío como alta densidad, baja porosidad y sin oxidación maximizar la conductividad térmica y eléctrica y, dependiendo de la corrosión medio ambiente, puede ser propicio para mejorar la resistencia a la corrosión. Algunas de estas ventajas son:

- Sin fusión de polvo
- Sin crecimiento de grano
- Sin cambio de fase
- Sin Oxidación
- Alta densidad, baja porosidad
- Alta conductividad térmica y eléctrica
- Fuerza de enlace
- Esfuerzos residuales de compresión
- Resistente a la corrosión

#### 2.5.4 Ventajas de fabricación

A menudo, el ritmo al que se desarrollan acepta y adoptan las nuevas tecnologías es proporcional a la necesidad de nuevas soluciones a los problemas de ingeniería. En su estado actual, la tecnología de pulverización en frío se está convirtiendo en una herramienta para la refabricación; una tendencia emergente nacida de nuestra urgencia por reducir el impacto medioambiental negativo de las prácticas de fabricación actuales, como la sobreexplotación de recursos, la eliminación de residuos, la contaminación y las emisiones de efecto invernadero. Algunas de las ventajas de la pulverización en frío representan alternativas más respetuosas con el medio ambiente a tecnologías como la galvanoplastia, la soldadura y la pintura. Entre las ventajas de fabricación destacan:

- Sin enmascaramiento: En la pulverización térmica tradicional, el enmascaramiento es una necesidad, ya que las partículas calientes del exceso de pulverización tienden a adherirse muy bien a las superficies fuera del objetivo; a menudo, el enmascaramiento debe realizarse manualmente, lo que aumenta significativamente los costes de fabricación.
- Flexibilidad en la selección del sustrato-recubrimiento: La pulverización en frío se ha utilizado para una amplia selección de combinaciones de recubrimiento-sustrato. Debido a que la unión por pulverización en frío es una combinación de enclavamiento mecánico y unión metalúrgica, la naturaleza del sustrato es de menor importancia y, por lo tanto, se puede crear un número increíble de combinaciones.
- Acoplamiento de materiales disímiles: La posibilidad de integrar materiales disímiles en productos con propiedades exóticas es un fuerte motor para explorar nuevos métodos de fabricación. Por ejemplo, la resistencia al desgaste de los sustratos de aleación de aluminio puede mejorarse mediante el revestimiento con aleaciones a base de hierro. Debido a su temperatura de proceso mucho más baja combinada con una mayor velocidad de las partículas, el proceso de pulverización en frío puede formar fácilmente depósitos densos de muchos materiales, como aluminio, cobre, níquel, 316L y Ti64, sobre sustratos distintos. La capacidad de mezclar una amplia gama de materiales hace que la pulverización en frío sea ideal para crear compuestos de matriz metálica (MMC) y formas libres con propiedades personalizadas.
- Recubrimientos ultra gruesos: Cuando se construyen depósitos gruesos por proyección térmica convencional, se produce una acumulación progresiva de tensiones superficiales de tracción a medida que aumenta el espesor; la fuerza de adherencia disminuye progresivamente. A diferencia de los procesos térmicos, los revestimientos por pulverización en frío tienden a someterse a tensiones de compresión en la superficie, por lo que se minimiza o elimina el gradiente de espesor que se crea en el proceso de producción de revestimientos gruesos por pulverización térmica.
- Eficacia de depósito: la eficacia de depósito (ED): representa la relación, expresada generalmente en porcentaje, entre el peso del polvo depositado sobre el sustrato y el peso del polvo pulverizado.
- Medio ambiente, salud y seguridad: Debido a la ausencia de humos, gases combustibles, chispas y llamas, la pulverización en frío representa una alternativa aún mejor desde el punto de vista de la salud y la seguridad.

Tras hablar de las ventajas del proceso de proyección térmica en frío (Cold Spray) ahora vamos a comentar las limitaciones del proceso [16].

### 2.5.5 Limitaciones del proceso

Como cualquier otra técnica de procesamiento de materiales, el proceso de proyección en frío tiene sus propias limitaciones dependiendo de la perspectiva desde la que se evalúe, tal y como se explica a continuación [16].

- Ductilidad casi nula: La principal desventaja del proceso de pulverización en frío se deriva de la necesaria deformación plástica de las partículas, que conduce a una pérdida de ductilidad del revestimiento. En los materiales pulverizados en frío, hay una gran cantidad de energía almacenada en forma de deformación plástica que puede convertirse en recristalización y consolidación cuando se calienta el material.
- Gama limitada de materiales pulverizables: A diferencia de la mayoría de los procesos tradicionales de pulverización térmica, que son capaces de depositar una amplia gama de materiales, desde metales hasta cerámicas, en su estado actual, la pulverización en frío se limita esencialmente a depositar metales o materiales compuestos que posean un grado suficiente de ductilidad a baja temperatura.
- El material del sustrato debe ser lo suficientemente duro: En la pulverización en frío, el material del sustrato debe ser lo suficientemente duro (en relación con el material de pulverización) para inducir una deformación plástica suficiente de las partículas entrantes para una unión aceptable.
- Consumo de gas: El consumo de gas en la pulverización en frío es mucho mayor que en muchos procesos de pulverización térmica. Esto se debe a las altas velocidades y caudales necesarios para propulsar las partículas. El helio, el nitrógeno y el aire puro son los gases portadores elegidos.
- Línea de visión: Al igual que todos los demás procesos de pulverización térmica y a diferencia de procesos como el electrochapado, el depósito físico en fase vapor y el depósito químico en fase vapor, la pulverización en frío es un proceso de línea de visión. Por lo tanto, es difícil pulverizar materiales en superficies interiores, como el diámetro interno de las tuberías, sin una consideración especial del diseño de la boquilla. A diferencia de la pulverización térmica tradicional, la distancia de separación del sustrato en la pulverización en frío es del orden de 10 mm, mucho menor que en la pulverización térmica.
- Disponibilidad limitada de especificaciones estándar: Sin embargo, numerosas empresas ya disponían de sus propias especificaciones internas de pulverización en frío o estaban en proceso de desarrollarlas. Muchas de estas empresas pioneras operan en los sectores aeroespacial y del transporte.

### 3. OBJETIVOS

El objetivo principal del trabajo es evaluar el comportamiento frente a la corrosión de piezas fabricadas mediante la técnica de Cold spray en aeronáutica hechas a base de titanio y aluminio puro comparándolas con materiales que ya se usan a día de hoy en aeronáutica como son las aleaciones: Ti 6Al4V y AlC355. Este estudio realiza en un ambiente salino (disolución de NaCl 3,5% en peso) que simule condiciones que aceleren este proceso de corrosión. Este se divide en 4 ensayos con objetivos diferentes:

1. Potencial de circuito abierto (OCP): Su objetivo es poder determinar que materiales tienen un comportamiento más o menos noble en un medio específico sin aplicar ningún tipo de corriente.
2. Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS): Su objetivo es medir la resistencia eléctrica de la muestra en un medio corrosivo como es el de nuestra disolución
3. Tafel: Su objetivo es medir la velocidad de corrosión del metal en el medio corrosivo
4. Polarización anódica: Este ensayo nos permite conocer el potencial de picadura de nuestro material si es que lo tiene, es decir, zonas donde se produce corrosión localizada que puede comprometer la integridad del material. También nos permite conocer si el comportamiento del material es activo o pasivo y relacionado con la velocidad de corrosión.



## 4 METODOLOGÍA

Para la caracterización a corrosión de los materiales obtenidos por fabricación aditiva se hicieron ensayos electroquímicos en corriente continua y en corriente alterna. También se llevaron a cabo los mismos ensayos sobre placas laminadas de aleaciones típicas en la industria aeronáutica, como son el Ti6Al4V y el aluminio C355, para comparar.

### 4.1 Materiales

Los materiales involucrados en el estudio son el titanio puro depositado mediante CS y aluminio puro depositado de la misma manera.

La deposición de material se ha realizado mediante dos técnicas distintas dando lugar a distintas morfologías:

- Proyección tradicional: Se proyecta directamente el material sobre el sustrato mediante un sistema de rociado en frío de alta presión.
- Proyección Knitting: Es un tipo de proyección en frío del material depositado con ondulaciones formando lo que podría parecer un tejido de ahí que su traducción del inglés sea “tejer”

Además de otros dos materiales que nos servirán de referencia como el Titanio 6Al-4V y el aluminio C355.

#### 4.1.1 Polvo de titanio puro

El titanio puro ofrece un excelente balance entre resistencia y ductilidad, así como una buena resistencia al impacto y fácil soldabilidad. Además, es un metal resistente a la corrosión en entornos agresivos como las soluciones salinas acuosas. Todas estas características lo convierten en un material idóneo para la aeronáutica. Por ello se ha seleccionado este tipo de polvo de titanio puro para el presente estudio. Este polvo ha sido depositado mediante la técnica de fabricación CS en el Centro de Proyección térmica de la Universidad de Barcelona. El titanio comercial puro, también conocido como Ti grado 2, tiene las siguientes propiedades:

Nombre	Ti grado 2
Límite Elástico	116GPa
Densidad	4,51 g/ml
Resistencia a tracción	1160MPa
Punto de fusión	1941°C

**Tabla 6** – Propiedades Ti grado 2 [27].

#### 4.1.2 Polvo de aluminio puro

El aluminio ha sido elegido material de estudio debido a sus propiedades que son ideales en la industria aeronáutica. Posee una resistencia y dureza altas, aunque menores que las del titanio, pero lo compensa con su maleabilidad lo que le permite ser moldeado o doblado sin romperse. Pero sobre todo porque es un metal resistente a la corrosión. Este polvo ha sido depositado mediante la técnica de fabricación CS en el Centro de Proyección térmica de la Universidad de Barcelona. A continuación, se muestra una tabla con la composición estándar.

Propiedades	Aluminio(Al)
Valencia	3
Número atómico	13
Módulo Elástico	76000MPa
Densidad	2.7 g/ml
Resistencia a tracción	90MPa
Punto de fusión	660°C
Descubridor	Hans Christian Oersted en 1825

**Tabla 7** – Propiedades del Aluminio [9].

#### 4.1.3 Materiales de referencia

El comportamiento frente a la corrosión de las muestras fabricadas por CS se compara con dos sustratos de Ti 6Al-4V y Al C355. Los cuales utilizaremos a modo de referencia pues son materiales que se utilizan en la actualidad en aeronáutica como comentamos en la introducción.

Con la siguiente composición:

Metal	%
Titanio (Ti)	88 - 90
Aluminio (Al)	6 - 6,25
Vanadio (V)	4
Carbono (C)	0 – 0,8
Nitrógeno (N)	0 – 0,05
Hierro (Fe)	0 – 0,3
Oxígeno (O)	0 – 0,2
Otros	0 – 0,4

**Tabla 8** – Composición Ti 6Al-4V [12].

Metal	%
Aluminio (Al)	91,7 – 94,1
Silicio (Si)	4,5 – 5,5
Cobre (Cu)	1 – 1,5
Magnesio (Mg)	0,4 – 0,6
Hierro (Fe)	0 – 0,2
Titanio (Ti)	0 – 0,2
Manganeso (Mn)	0 – 0,1
Zinc (Zn)	0 – 0,1

**Tabla 9** – Composición del Aluminio C355 [10].

#### 4.2 Preparación de probetas

Se realizaron cortes transversales en cada una de las probetas según la norma ASTM E3-95. Estos fueron realizados por una microcortadora incidiendo primero en la parte de la proyección evitar posibles desprendimientos producidos por el avance de la cuchilla. Estos cortes se realizaron con una microcortadora Buehler Isomet 5000 Biometra. La velocidad de giro de la herramienta se fija en 2500 rpm y el avance en 1.2 mm/s para las piezas de titanio y de 2500 rpm y 2 mm/s para las

muestras de aluminio. Los discos empleados para el corte también varían en función del material cortado:

- Aluminio: Utilizamos el disco de corte de corindón es uno de los tipos de discos abrasivos utilizados en las cortadoras metalográficas para cortar materiales blandos y menos abrasivos.
- Titanio: El disco de diamante es un tipo de disco de corte utilizado en las cortadoras metalográficas para cortar materiales duros y abrasivos, como el titanio.

El titanio es un metal duro y resistente que puede ser difícil de cortar con discos de corte convencionales. El disco de diamante, en cambio, está recubierto de partículas de diamante sintético que le confieren una gran dureza y resistencia a la abrasión. Esto hace que el disco de diamante sea especialmente eficaz para cortar materiales duros y abrasivos como el titanio.

A continuación, Siguiendo la norma UNE-EN ISO 17475:2009 todas las muestras fueron desbastadas por etapas con papeles de desbaste de SiC de:

1. P120
2. P400
3. P600
4. P1200

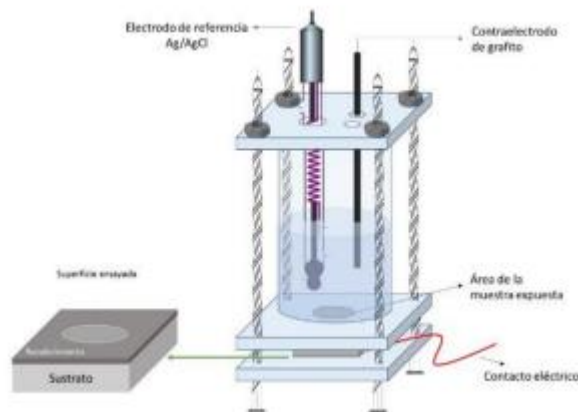
Tras este proceso, se rociaron las muestras con isopropanol para limpiar la superficie y evitar su oxidación siendo el paso previo a los ensayos de corrosión

### **4.3 Ensayo de corrosión.**

En primer lugar, es importante nombrar que los ensayos son repetitivos se han realizado 4 ensayos de cada tipo de material con el fin de obtener resultados fiables y evitar fallos de medición

Los ensayos de corrosión se han realizado utilizando como electrolito una disolución de 3,5% en peso de NaCl, de la cual se han añadido en la celda electroquímica para cada ensayo 100 mL de esta disolución. Hemos utilizado un medio salino para los ensayos pues la presencia de NaCl acelera los procesos de corrosión en metales debido a la formación de un electrolito y al establecer un medio conductor para las reacciones electroquímicas. Un electrolito muy usado para comparar el comportamiento a corrosión.

Cuando el NaCl se disuelve en agua, se disocia en iones de sodio ( $\text{Na}^+$ ) y cloruro ( $\text{Cl}^-$ ). Estos iones actúan como electrolitos y permiten la conducción de corriente eléctrica en el agua. Cuando el metal se expone al agua salada, se instala una celda electroquímica para acelerar la corrosión. Esta celda electroquímica consta de dos regiones: Un ánodo y un cátodo.



**Figura 8** – Esquema celda electroquímica de 3 electrodos

El proceso no influye por igual a toda la superficie metálica, pues en las regiones de comportamiento anódicas es donde el material se disuelve.

La celda electroquímica se provee de:

- **Electrodo de trabajo:** El electrodo de trabajo es una de las tres partes fundamentales de una celda electroquímica en un kit de celda de corrosión, y su función principal es la de servir como la superficie metálica en la que se produce la reacción electroquímica. En este caso nos referiremos a las muestras a ensayar de cada material sujeto a estudio.
- **Electrodo de referencia:** El electrodo de referencia en una celda electroquímica se utiliza para medir el potencial de la solución electroquímica que se está estudiando. El potencial del electrodo de referencia es conocido y estable, lo que permite medir con precisión el potencial del electrodo de trabajo en la solución. En este caso el electrodo de referencia utilizado es el de Ag/AgCl (plata-cloruro de plata) con un potencial de  $-0.222\text{V}$
- **Contraelectrodo:** El contraelectrodo en una celda electroquímica se utiliza como un electrodo secundario para completar el circuito eléctrico en la celda. Este electrodo se coloca en la solución de la celda junto con el electrodo de trabajo y se utiliza para medir la corriente que fluye a través de la celda. El cual para nuestros ensayos hemos utilizado uno compuesto de grafito en su totalidad.

Estos electrodos se conectan a un potenciostato, AUTOLAB PGSTAT 303N que con la ayuda del software NOVA 2.1 nos permite la obtención de datos.

Para estudiar el proceso de corrosión haremos 4 ensayos por muestra:

1. **Potencial de circuito abierto (OCP):** es un método utilizado en los ensayos de corrosión para medir el potencial eléctrico de un metal o aleación en un medio corrosivo, sin aplicar una corriente externa. Es la primera etapa pues los electrodos deben ser sumergidos durante aproximadamente 1 hora de acuerdo con la norma ASTM G59. Este paso es necesario para que el potencial de corrosión se estabilice antes de proceder al ensayo

El ensayo de OCP es útil para determinar el comportamiento más o menos noble de un material para resistir la corrosión en un medio específico. El potencial eléctrico medido en el ensayo de OCP puede indicar si el material está siendo corroído activamente, pasivamente o si se encuentra en un estado de equilibrio termodinámico con el medio corrosivo.

2. Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS): es un método utilizado en los ensayos de corrosión para medir la resistencia eléctrica de una muestra de metal o aleación en un medio corrosivo.

En este ensayo, se aplica una pequeña señal de corriente alterna a una muestra de metal sumergida en el medio corrosivo y se mide la respuesta del sistema en términos de impedancia, es decir, la resistencia que opone el sistema a la señal eléctrica. Esta respuesta se representa gráficamente en un diagrama de impedancia. De este proceso podremos obtener los diagramas de Nyquist y Bode, pero solo trabajaremos con este último.

3. Tafel: Es un método utilizado en los ensayos de corrosión electroquímica para medir la velocidad de corrosión de un metal o aleación en un medio corrosivo.

En este ensayo, se realiza un barrido de potencial desde -100mV a 100mV y medimos en densidad de corriente la respuesta del material.

La curva Tafel nos sirve para conocer el potencial de corrosión ( $E_{\text{corr}}$ ) y también la densidad de corriente ( $i_{\text{corr}}$ ), que es la corriente eléctrica asociada con  $E_{\text{corr}}$  y con la que podremos determinar la velocidad de corrosión.

Para conocer la  $i_{\text{corr}}$  usamos el método de resistencia de polarización. Este consiste en que en las zonas circundantes del  $E_{\text{corr}}$  los incrementos de la curva  $i$  vs  $E$ , cuando son muy pequeños pueden considerarse incrementos lineales.

Basándose en esta simplificación, Stern y Geary desarrollaron la fórmula para poder calcular esta densidad de corrosión ( $i_{\text{corr}}$ ) a partir de la ecuación [19]:

$$\left(\frac{\Delta E}{\Delta i}\right)_{\Delta E \rightarrow 0} = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2,3 \cdot i_{\text{corr}}(\beta_a + \beta_c)}$$

$\beta_a$  y  $\beta_c \equiv$  Pendientes de la rama anódica y catódica respectivamente, de la curva de tafel (V/década)

$\left(\frac{\Delta E}{\Delta i}\right)_{\Delta E \rightarrow 0} \equiv$  Término conocido como resistencia a la polarización,  $R_p$ . El valor del incremento de potencial debe ser menor que 10 o 20 mV para que la ecuación pueda ser aplicable, al asegurarse así una variación cuasi-lineal entre  $I$  y  $E$ .

Por lo tanto, si despejamos de la ecuación anterior el término de  $i_{corr}$  [19]:

$$i_{corr} = \frac{\beta a \cdot \beta c}{2,3 \cdot Rp \cdot (\beta a + \beta c)}$$

La cual podemos relacionar con la velocidad de corrosión mediante la siguiente ecuación:

$$V_C = \frac{i_{corr} \cdot t \cdot M}{2 \cdot F}$$

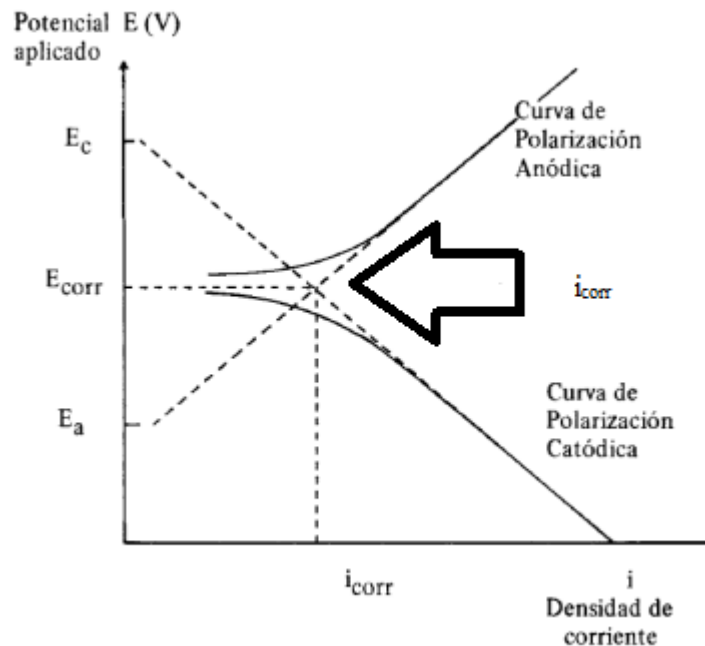
$M \equiv$  peso específico del material

$t \equiv$  Tiempo de ensayo

$i_{corr} \equiv$  Densidad de corriente

$F \equiv$  Cte de Faraday

Por lo que podemos deducir que a mayor  $i_{corr}$  mayor velocidad de corrosión pues el resto de los parámetros apenas afectará cuando comparemos el mismo material fabricado con técnicas distintas.

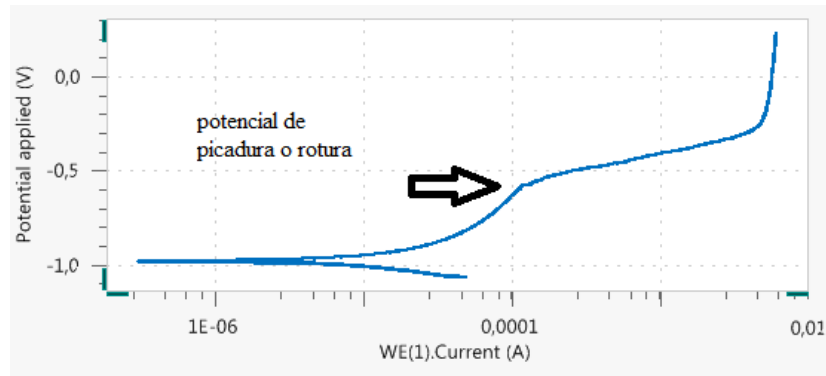


**Figura 9** – Curva de polarización de las curvas catódica y anódica y cálculo de las pendientes para hallar  $i_{corr}$

4. Polarización anódica: es un método utilizado en los ensayos de corrosión para determinar el potencial de protección de un metal o aleación en un medio corrosivo.

Realizamos un barrido de potencial desde -100mV a 1200mV, es decir, el potenciostato va imponiendo potenciales y la celda de corrosión mide la respuesta del material en densidad de corriente como vemos en la figura 10.

En la curva de polarización anódica El potencial de picadura hace referencia al valor de potencial crítico a partir del cual un material sufre corrosión localizada, específicamente en forma de picaduras. Estas picaduras son pequeñas áreas de corrosión profunda y localizada que pueden comprometer la integridad del material.



**Figura 10** – Gráfica polarización anódica del recubrimiento de aluminio depositado con la técnica de knitting

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.1 Materiales a ensayar

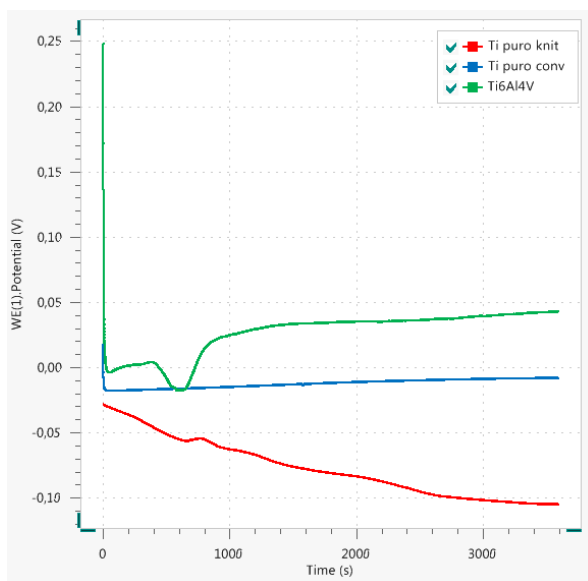
En la siguiente tabla se recogen los materiales que vamos a estudiar con su nomenclatura abreviada:

Material	Nomenclatura
Titanio fabricado mediante proyección térmica en frío tradicional	Ti-Tra
Titanio fabricado mediante proyección térmica en frío tipo knitting	Ti-Knit
Aluminio fabricado mediante proyección térmica en frío tradicional	Al-Tra
Aluminio fabricado mediante proyección térmica en frío tipo knitting	Al-Knit
Aluminio C355	Al-C355
Titanio 6Al-4V	Ti-6.4

**Tabla 10** – Nomenclatura de los materiales sujetos a ensayo ensayos

### 5.2 Ensayo OCP

valores OCP recogidos se obtienen una vez el sistema ya está estabilizado pues el tiempo escogido para el registro de este parámetro (3600 s) suficiente para que el sistema alcance el estado estacionario como vemos en la figura 11:



**Figura 11** –Comparación Ensayo OCP de los distintos materiales de titanio

Tanto las muestras de Titanio convencional como la de referencia Ti6Al4V alcanzan antes ese potencial de equilibrio, es decir, se estabiliza antes.



A continuación, se muestran los valores de OCP obtenidos de cada ensayo:

Ensayo	Valor OCP(V)
1	-0,102
2	-0,093
3	-0,105
4	-0,126

**Tabla 11** – Ensayos OCP del Ti-Knit

Ensayo	Valor OCP (V)
1	-0,0008
2	-0,011
3	-0,013
4	-0,012

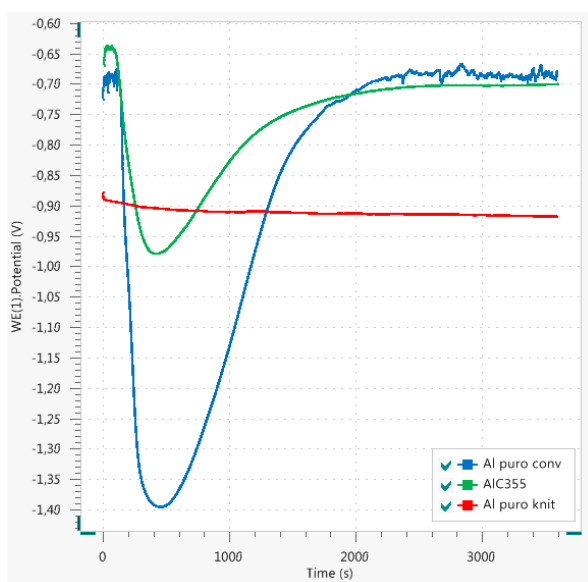
**Tabla 12** – Ensayos OCP del Ti-Tra

Ensayo	Valor OCP (V)
1	-0,209
2	-0,045
3	-0,043
4	-0,072

**Tabla 13** – Valores de OCP del Ti-6.4.

Por lo tanto, el Ti-Tra es el que tiene los valores de OCP más altos, es decir, es el que tendrá un comportamiento más noble, siendo muy similares los valores del potencial de equilibrio del material de referencia y el Ti-knit.

Por otro lado, se muestran las curvas obtenidas del ensayo de OCP para los materiales de Aluminio, en este caso el primero que se estabiliza es el Al-knit frente al material de referencia y al Al-Tra que tardan más, pero obtienen valores de OCP similares.



**Figura 12** –Comparación Ensayo OCP de los distintos materiales de Aluminio

A continuación, se muestran las tablas los valores de OCP obtenidos de los ensayos realizados en las muestras de aluminio:

Ensayo	Valor OCP (V)
1	-0,711
2	-0,924
3	-0,886
4	-0,976

**Tabla 14** – Valores OCP del Al-Kni

Ensayo	Valor OCP (V)
1	-0,975
2	-0,681
3	-0,8
4	-0,886

**Tabla 15** – Valores OCP del Al-Tra

Ensayo	Valor OCP (V)
1	-0,634
2	-0,7
3	-0,8
4	-0,630

**Tabla 16** – Ensayos OCP del Al-C355

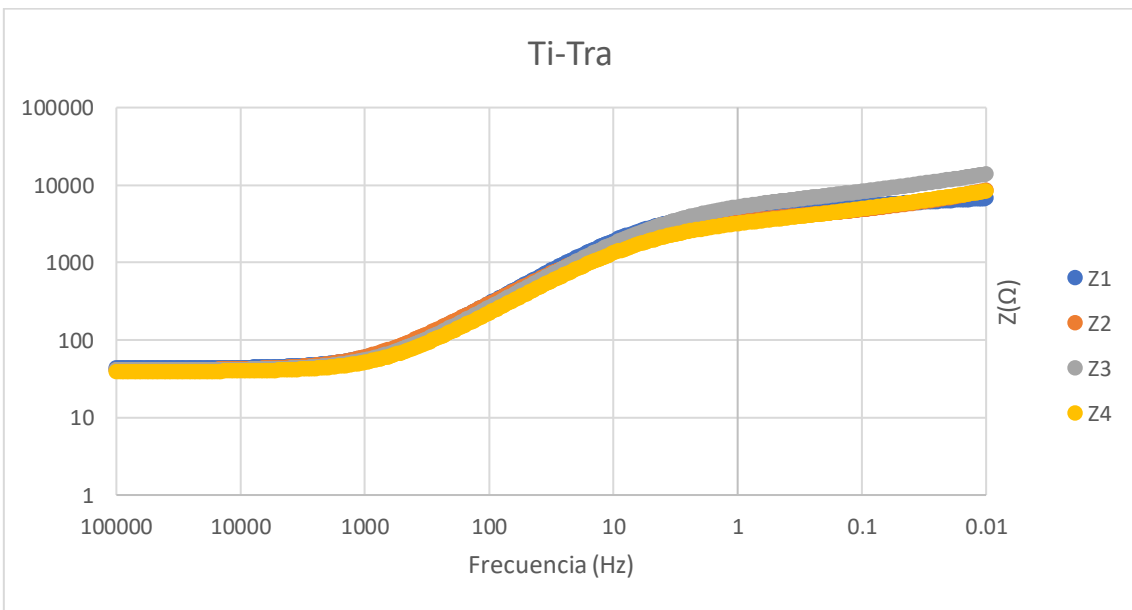
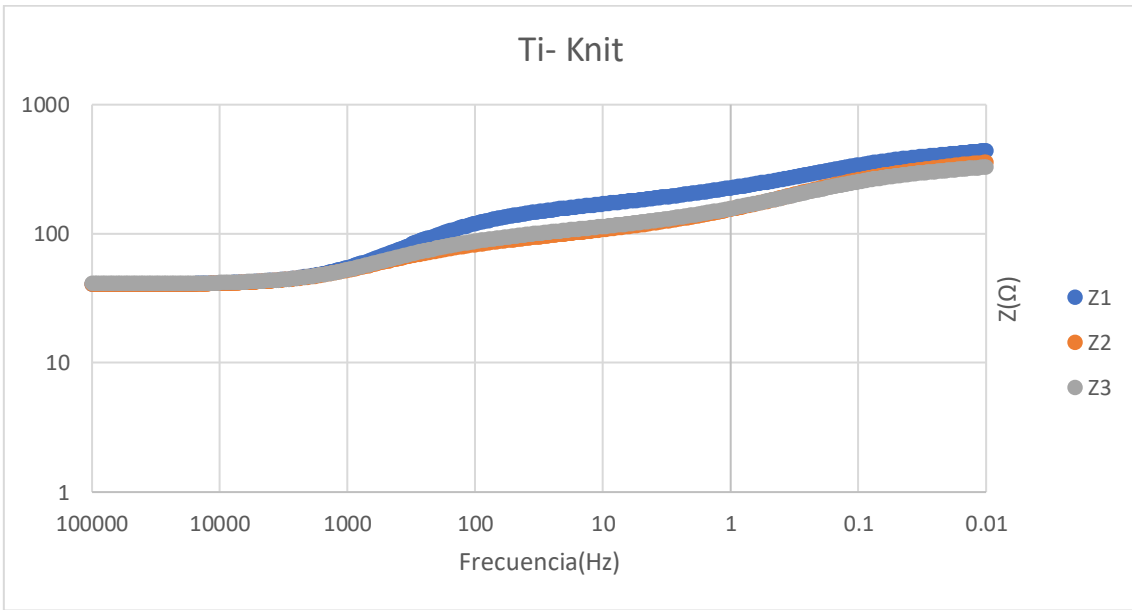
Los valores de OCP obtenidos de los materiales fabricados por CS son más negativos que los del material de referencia por lo que podemos determinar que el material de referencia es el comportamiento más noble, por lo que este presenta el mejor comportamiento.

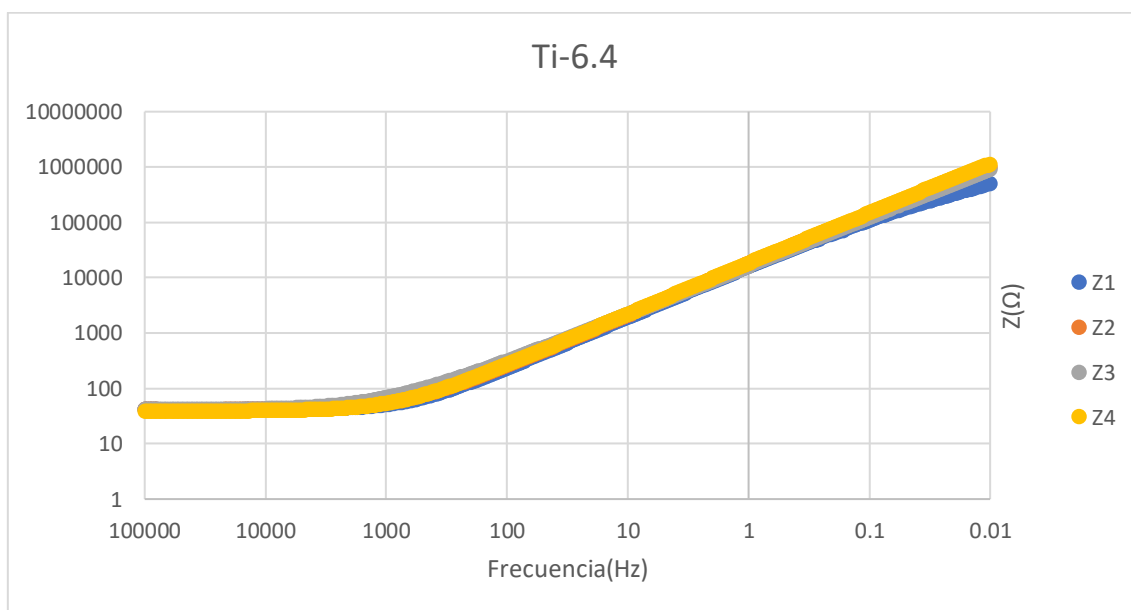
## 5.3 Ensayo EIS

### 5.3.1 Resistencia de polarización (RP)

En este apartado y tras el ensayo EIS podemos extraer las gráficas donde representamos la frecuencia en (Hz) en el eje X frente a la impedancia en ohmios en el Y. En este caso nos quedaremos con la parte real de la impedancia pues a frecuencias bajas (cercas a cero) pues es la región de la cual podemos obtener información sobre la resistividad. Por lo tanto, en esta región podemos observar los valores de impedancia que nos proporcione información de la resistividad del material. Cuanto mayor sea el valor de la impedancia en frecuencias cercanas a cero el material tendrá un mejor comportamiento y por lo tanto una mayor resistividad. A continuación en la figura 13 se comparan los resultados obtenidos.

Algunas de las mediciones obtenidas tras el ensayo no son válidas debido a fallos en la medición, producidos por un mal funcionamiento del software o factores externos como podemos observar en figura 13 para el Al-Tra la recta Z3 se difumina en la región cercana a 0Hz. En las demás gráficas estos fallos de medición los hemos eliminado gráficamente para que no contaminen los resultados. Estos valores se escribirán en las tablas de datos como No Disponible(N/D).





**Figura 13** – Gráficos Impedancia (Z) vs frecuencia de las muestras de Ti-knit, Ti-Tra y Ti 6.4

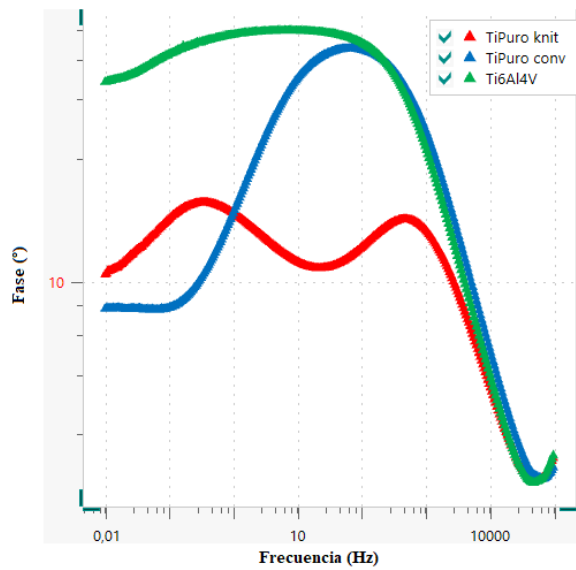
En la Tabla 17 se muestran los valores de impedancia en  $K\Omega$ , junto con la media de estos valores para facilitar su análisis de cada muestra de Titanio obtenidos en la región cercana a 0Hz del ensayo EIS tras un tiempo de ensayo de 3304s:

Muestra	Z1(KΩ)	Z2(KΩ)	Z3(KΩ)	Z4(KΩ)	Media(KΩ)
Ti-Knit	0,44	0,36	0,33	N/D	0,37±0,05
Ti-Tra	6,74	8,47	13,82	8,35	9,34±3,08
Ti-6.4	519,22	1013,46	909,38	1154,90	899,24±272,59

**Tabla 17** – Impedancia en 0,01Hz de las muestras de Titanio, media y desviación típica

Con respecto al comportamiento del titanio relativo a su resistividad observamos que las muestras se comportan de una manera distinta. En primer lugar, la muestra de referencia de Ti-6.4 presenta valores muy altos de Z en la región de frecuencias cercana a 0 Hz en comparación con las muestras fabricadas por CS lo que denota que el Ti-6.4 es el de mayor resistividad por lo tanto tiene un mejor comportamiento.

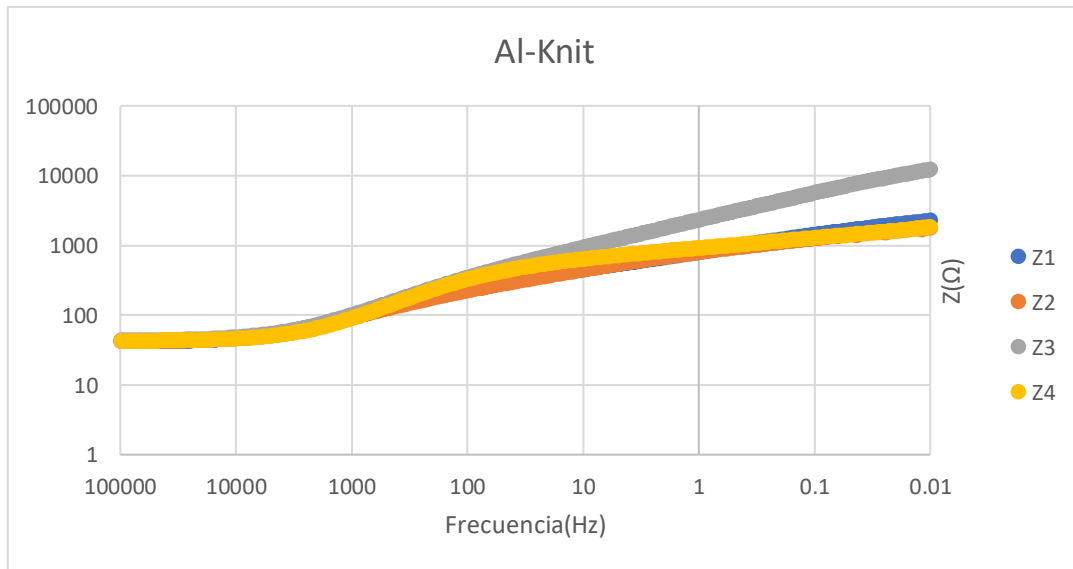
Si representamos la fase frente a la frecuencia obtenemos la figura 14

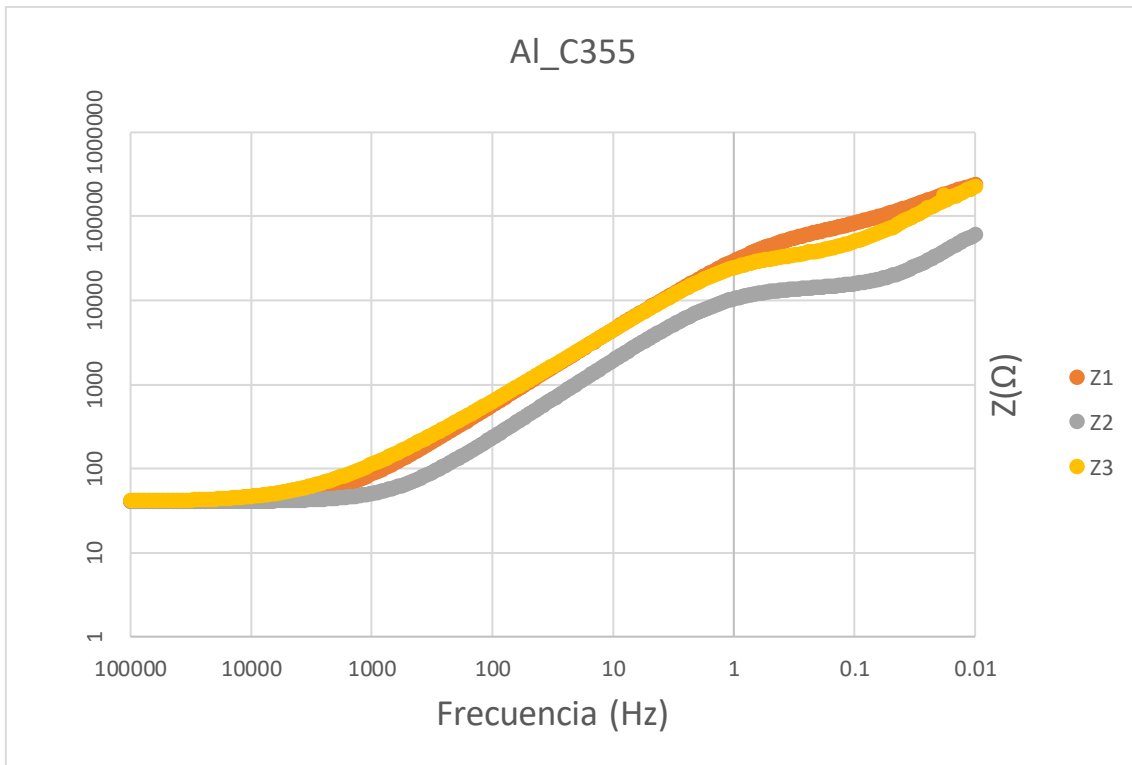
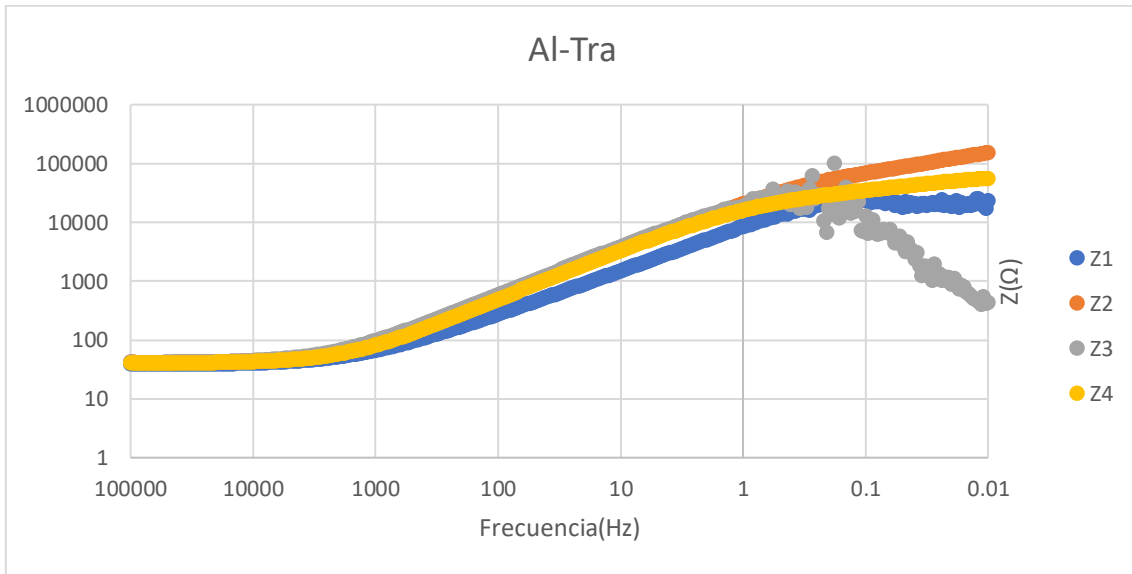


**Figura 14** – Comparación entre el Ti-tra, Ti-knit y Ti6Al4V de la gráfica fase vs frecuencia

De esta curva podemos extraer información sobre los mecanismos de corrosión que están teniendo lugar donde vemos que se dan procesos distintos para cada material pues la respuesta de la fase es distinta, lo que justifica que existen distintos mecanismos de corrosión para cada material y por tanto las variaciones de los valores de impedancia obtenidos.

A continuación, vamos a ver los gráficos referentes a las muestras de aluminio:





**Figura 15** – Gráficos Impedancia ( $Z$ ) vs frecuencia de las muestras de Al-knit, Al-Tra y Al 6.4

En la Tabla 18 se muestran los valores de impedancia en  $K\Omega$  de cada muestra de Aluminio, junto con la media de estos valores que facilitará su análisis, obtenidos en la región cercana a 0Hz del ensayo EIS tras un tiempo de ensayo de 3304s:

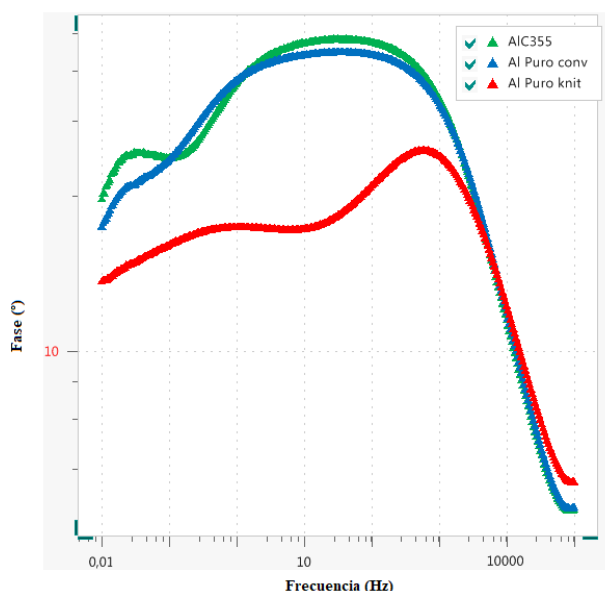
Muestra	Z1( $K\Omega$ )	Z2( $K\Omega$ )	Z3( $K\Omega$ )	Z4( $K\Omega$ )	Media( $K\Omega$ )
Al-Knit	2,29	1,82	12,43	1,84	4,59±5,22
Al-Tra	23,68	157,58	N/D	57,03	79,43±69,7
Al-C355	238,82	61,32	227,04	N/D	175,72±99,25

**Tabla 18** – Impedancia en 0,01Hz de las muestras de Aluminio, media y desviación típica.

En lo que respecta a comparar los distintos tipos de Aluminio, vemos un comportamiento similar al titanio, pues la muestra fabricada con proyección tipo knitting muestra unos valores de impedancia mucho menores a las otras muestras.

Al igual que en el titanio, donde la muestra de referencia Ti-6.4 presentaba valores mayores de impedancia que la muestra de Ti-Tra, el aluminio C355 de referencia presenta valores mayores, pero más cercanos a las otras muestras lo que sugiere que esta resistividad no varía tanto como en el titanio con respecto a las muestras fabricadas por CS, aunque la muestra fabricada en CS se sigue comportando peor. La diferencia, igual que en el caso del Titanio, llega al comprar ambos con el Al-knit pues los valores de la Z en la región cercana a cero son mucho menores lo que justifica una peor resistividad y podemos concluir que la proyección tipo knitting es la que peor comportamiento tiene y el material de referencia el que mejor.

Si representamos la fase frente a la frecuencia obtenemos la figura 16



**Figura 16** – Comparación entre el Al-tra, Al-knit y AlC355 de la gráfica fase vs frecuencia

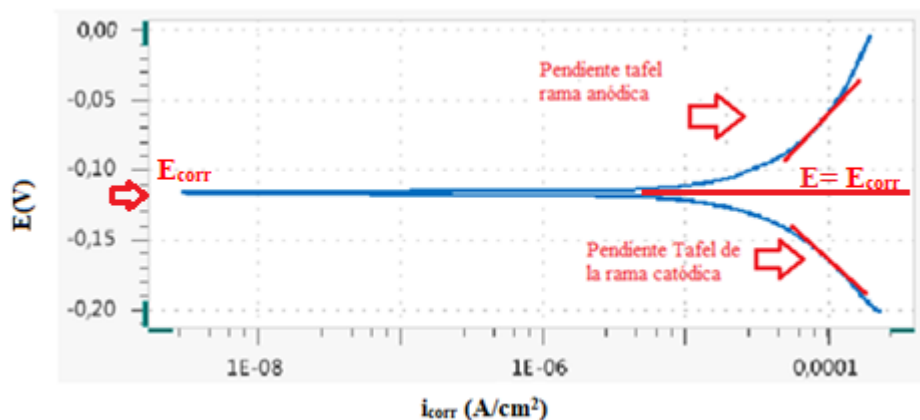
En ella podemos observar como la fase del Al-knit es el que más se diferencia lo que indica que en él se producen mecanismos distintos de corrosión lo que justifica los valores tan bajos de impedancia obtenidos previamente. En cambio, el material de referencia y el fabricado con proyección tradicional tienen una respuesta parecida lo que justifica que en el caso del aluminio la diferencia de los valores de impedancia obtenidos sea menos, es decir, hay mecanismos similares de corrosión, aunque la resistividad no sea la misma.

## 5.4 Tafel

### 5.4.1 Velocidad de corrosión

De las curvas Tafel obtenidas de cada muestra podemos obtener el potencial de corrosión que representa el potencial en el cual no hay flujo de corriente y la velocidad de corrosión es mínima. También podemos calcular la velocidad de corrosión, para ello será necesario conocer la pendiente en la rama catódica y en la anódica en la región lineal de la curva. Este ensayo se hace a una velocidad de barrido de 0,001 V/s.

En la figura 17 podemos observar que el potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ) lo podemos deducir a partir de la gráfica como el potencial en el cual ambas ramas confluyen. También se muestran las pendientes Tafel de ambas ramas que nos permitirán calcular la  $i_{corr}$  con la ecuación de Stern-Geary [26].



**Figura 17** –Esquema sobre la curva de polarización anódica del Ti-knit de las pendientes Tafel y el potencial de corrosión.

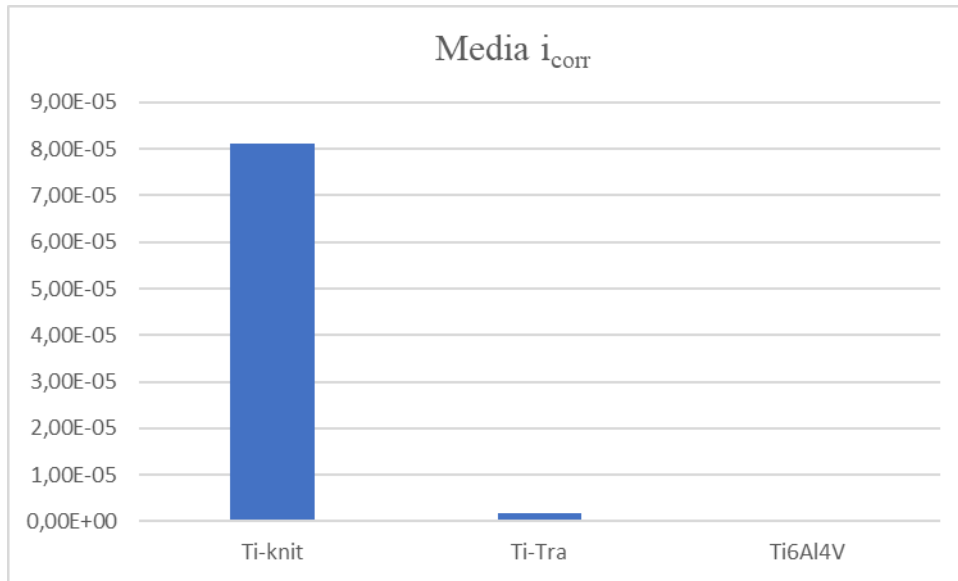
Estas pendientes marcadas en rojo en cada rama del gráfico se determinan a partir de las zonas de activación alejadas del potencial de corrosión, es decir, unos  $\pm 0,3V$  respecto al potencial de corrosión. Con las pendientes Tafel ya calculadas,  $\beta_a$  y  $\beta_c$ , se procede al cálculo de la  $i_{corr}$  reingeniendo estos valores en la tabla 19.

Probeta	$E_{corr}(mV)$	$\beta_a$	$\beta_c$	$I_{corr}(A/cm^2)$
Ti-Knit1	-114	30,7	101	2,32E-05
Ti-Knit2	-114	93	105	5,95E-05
Ti-Knit3	-151	455	167,31	1,61E-04
Ti-Tra1	-25	19,43	113,52	1,07E-06
Ti-Tra2	-10	72,57	74,6	1,88E-06
Ti-Tra3	-41	212,96	59,98	1,47E-06
Ti-Tra4	-31	189	66,8	2,56E-06
Ti-6.4 1	-230	107	52,1	2,93E-08
Ti 6.4 2	-95	132	41,8	1,36E-08
Ti 6.4 3	25	78,4	81	1,90E-08
Ti 6.4 4	45	74,5	48,8	1,10E-8

**Tabla 19** – Cuadro resumen de los datos del titanio obtenidos en las curvas de polarización anódica.

Haciendo una media de los resultados de  $i_{corr}$  obtenidos de cada material los representamos en la figura 18.

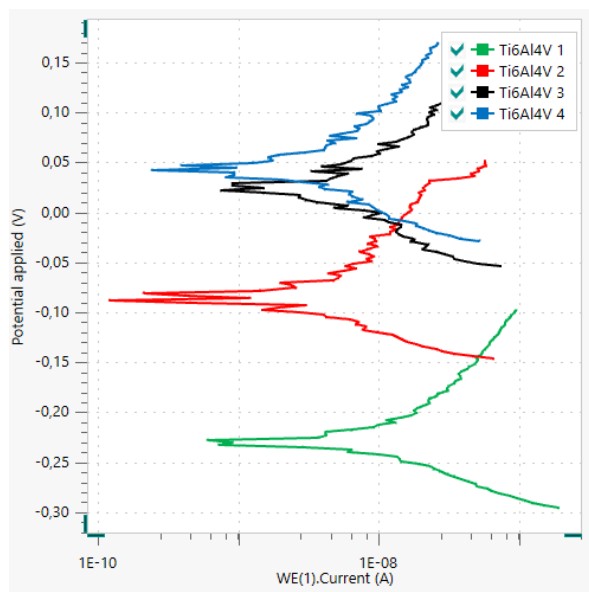




**Figura 18** – Media de los valores de densidad de corrosión en las muestras de Titanio

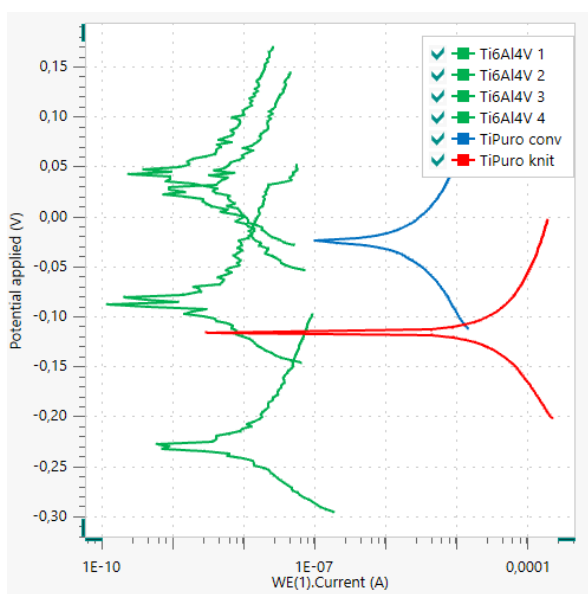
Al observar las distintas densidades de corrosión junto con la media de cada material vemos una gran diferencia. Con ayuda de la relación nombrada en la metodología que relaciona una mayor densidad de corrosión con una mayor velocidad de corrosión podemos afirmar que el que tiene una menor velocidad de corrosión es la muestra de referencia Ti6Al4V pues presenta los valores de  $i_{corr}$  más bajos mientras que la que peor se comporta es la muestra fabricada por CS con proyección tipo knitting.

Pese a tratarse de un ensayo repetitivo y realicemos 4 ensayos por tipo de material. Aun así, en el caso del Ti6Al4V dificulta su comparación gráfica debido a la variabilidad obtenida en los distintos ensayos como se muestra en la figura 21.



**Figura 19**- Curvas Tafel del Ti6Al4V de los distintos ensayos

Comparando los valores obtenidos con las curvas de las muestras fabricadas por CS que si son repetitivas se obtiene la figura 22.



**Figura 20-** Curvas tafel del Ti6Al4V de los distintos ensayos junto con las curvas del Ti-Tra y Ti-knit.

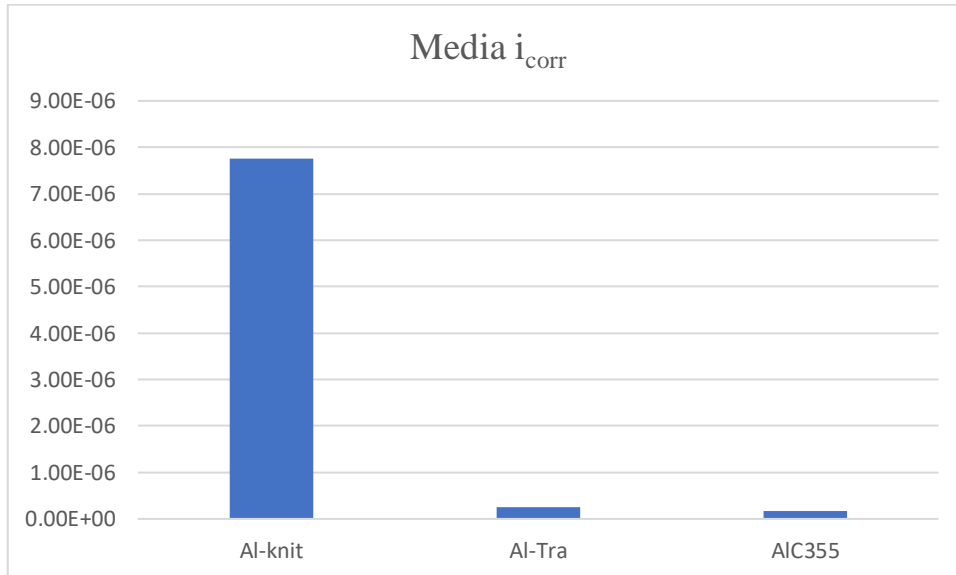
Por lo que no podemos determinar con exactitud que material ha tenido un comportamiento más noble pues dos de los ensayos del Ti6Al4V corresponden a potenciales de corrosión más altos por lo que serían más nobles. Pero los otros dos ensayos no lo cumplen por lo que de esta gráfica podemos obtener información de la velocidad de corrosión. El Ti6Al4V es el que más a la izquierda respecto al eje X se encuentra en todos los casos, es decir, para cada variación de potencial siempre le corresponden valores menores de densidad de corriente y como hemos relacionado anteriormente la velocidad de corrosión será menor en él, por lo que tendrá un mejor comportamiento. El material con peores resultados es el fabricado por CS con proyección tipo knitting pues tiene el comportamiento menos noble y la mayor velocidad de corrosión.

Por otro lado, en la tabla 20 se representan los valores obtenidos para el Aluminio

Probeta	$E_{corr}(mV)$	$\beta_a$	$\beta_c$	$I_{corr}(A/cm^2)$
Al-Knit1	-980	98,1	93	9,06E-06
Al-Knit2	-890	149	82	1,26E-05
Al-Knit3	-930	109	80,6	1,62E-06
Al-Knit4	-930	101	82,3	4,28E-06
Al-Tra1	-710	27,3	118	4,06E-07
Al-Tra2	-770	93,5	76,6	1,16E-07
Al-Tra4	-860	87	109	2,65E-07
Al-C355 1	-705	59,8	64,2	5,63E-08
Al-C355 2	-685	120	89	3,62E-07
Al-C355 3	-800	179	57,9	8,37E-08

**Tabla 20** – Cuadro resumen de los datos del Aluminio obtenidos en las curvas de polarización anódica.

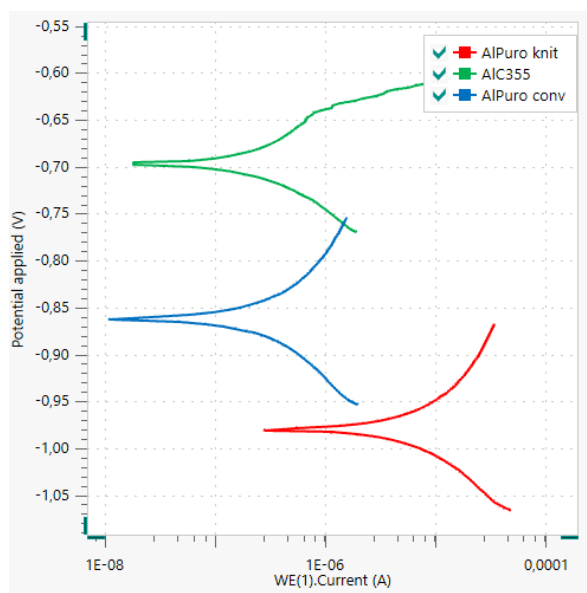
Haciendo una media de los resultados de  $i_{\text{corr}}$  obtenidos de cada material los representamos en la figura 21.



**Figura 21** – Media de los valores de densidad de corrosión en las muestras de Aluminio

Al igual que en el caso del Titanio en el Aluminio los valores de densidad de corrosión registrados son más altos para la muestra fabricada por CS con proyección tipo knitting y la que tiene un mejor comportamiento o una menor velocidad de corrosión es el material de referencia AIC355. Aunque a diferencia del titanio el material fabricado por CS con proyección tradicional o convencional se comporta de manera similar al de referencia.

En este caso, los ensayos si son repetitivos por los que en la figura 22 se muestra una comparación de las curvas Tafel de cada material de Aluminio.



**Figura 22-** Curvas tafel del Ti6Al4V, Ti-Tra y Ti-knit.

Podemos observar que el comportamiento más noble es el del material de referencia mientras que la velocidad de corrosión del material de referencia y el material fabricado por CS con proyección tradicional será similar pues las variaciones de densidad de corriente son menores, lejos de los valores de densidad obtenidos en la proyección tipo knitting que tiene el peor comportamiento teniendo el comportamiento menos noble y la mayor velocidad de corrosión.

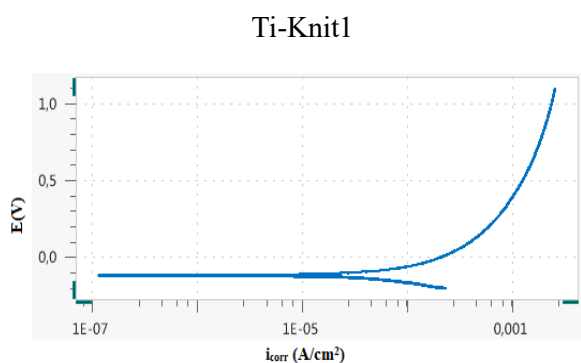
## 5.5 Polarización anódica

### 5.5.1 Calculo de los potenciales de picadura

Se procede al estudio de las muestras para conocer si sufren ataque localizado. Como hemos mencionado en la metodología, se ponen en contacto las probetas con una disolución de 3,5% en peso de NaCl simulando condiciones marinas y estudiando su comportamiento mediante las curvas de polarización anódica podremos determinar su potencial de picadura.

Este potencial de picadura indica el límite de potencial por encima del cual el material tiene tendencia termodinámica a picarse. Para calcularlo, se observa la gráfica en la región donde existe un aumento brusco en la densidad de corriente a pequeñas variaciones de potencial. A la diferencia entre el potencial de corrosión y el de picadura se le denomina potencial de trabajo

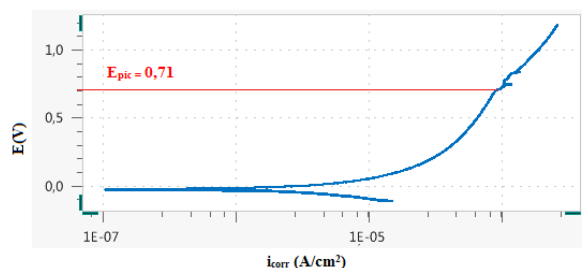
Como se muestra en la figura 23, las muestras de Ti-knit tienen cierto carácter anódico, pero no se produce picadura pues no observamos ningún cambio brusco en la pendiente de la rama anódica producido por un carácter pasivo del material. Se determina por tanto que tiene un buen comportamiento.



**Figura 23** – Curva de polarización anódica de las muestras de Ti-knit1

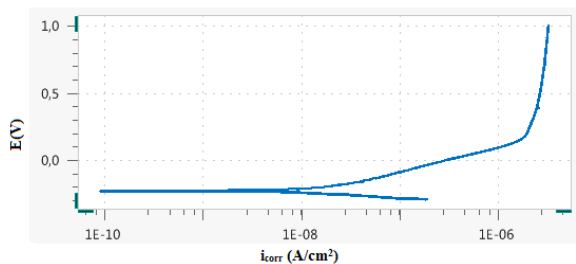
En cambio, en las curvas de las muestras de Ti-Tra podemos observar claramente este cambio brusco de pendiente como se observa en la figura 24. En ese punto el potencial se dispara la densidad de corriente. Por lo que se genera una zona anódica muy pequeña rodeada de una catódica muy grande disparándose la disolución de material en esa zona.

Ti-Tra1



**Figura 24** – Curva de polarización anódica del Ti-Tra1 y determinación del potencial de picadura

En cambio, en la figura 25 podemos observar que el Ti6Al4V no presenta corrosión localizada, pero sin embargo la rama anódica tiene una menor inclinación, esto supone que tiene un comportamiento más activo pues para los mismos barridos de potencial la respuesta de la densidad de corriente es mayor y se produce corrosión generalizada.



**Figura 25** - Curva de polarización anódica de la muestra de Ti-6Al4V

En la tabla 21 se recogen los valores obtenidos para el Ti-Tra tanto de potencial de corrosión como el de picadura, así como la resta entre ambos que nos da como resultado el potencial de trabajo:

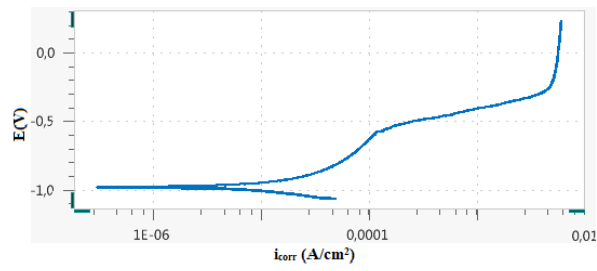
Probeta	$E_{corr}(mV)$	$E_{pic}(mV)$	$E_{Trabajo}(mV)$
Ti-Tra1	-25	710	685
Ti-Tra2	-10	850	840
Ti-Tra3	-40	650	610
Ti-Tra4	-30	600	570

**Tabla 21** - Cuadro de los potenciales obtenidos en las curvas de polarización anódica de las muestras de Ti-Tra

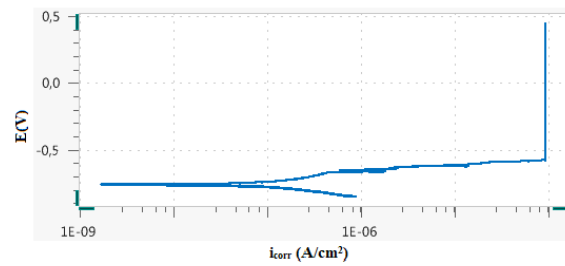
Pese a que el potencial de trabajo de las muestras de Titanio fabricadas por CS con proyección tradicional es alto los otros materiales (Ti 6Al4V y Ti-Knitting) no presentan potencial de picadura por lo que tienen un mejor comportamiento, destacando que el material de referencia tiene un comportamiento más activo.

En cambio, en las probetas de Aluminio todas presentan un potencial de picadura como se ve en la figura 26.

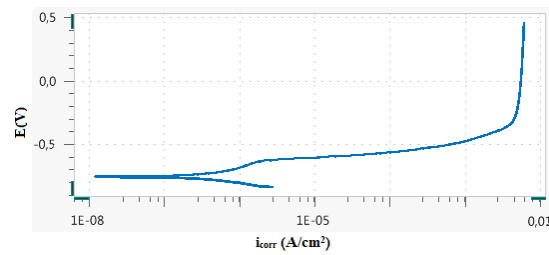
Al-Knit1



Al-Tra2

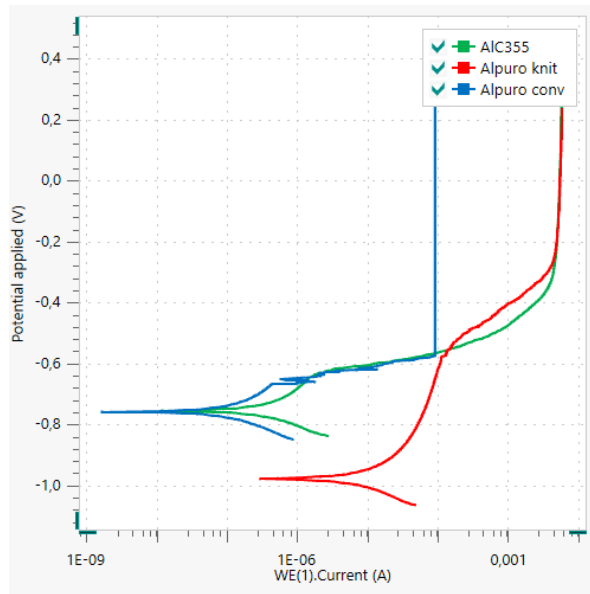


Al-C355 1



**Figura 26** – Curvas de polarización anódica de las muestras de Aluminio

En todas ellas se produce corrosión localizada, pero existen diferencia en su comportamiento, como vemos en la figura 27, siendo el Al-knit el material con un comportamiento más pasivo, es decir, presentará una menor velocidad de corrosión. Por otro lado, el comportamiento del material de referencia y el Al-tra es muy activo lo que produce que aparte de darse esta corrosión localizada la velocidad de corrosión sea alta y tengan un peor comportamiento respecto al Al-knit.



**Figura 27** – Comparación curvas de polarización anódica del AIC355, Al-knit y Al-tra

En la siguiente tabla se recogen los valores obtenidos para el Aluminio tanto de potencial de corrosión como el de picadura, así como la resta entre ambos que nos da como resultado el potencial de trabajo:

Probeta	$E_{corr}(mV)$	$E_{pic}(mV)$	$E_{Trabajo}(mV)$
Al-Knit1	-980	-580	400
Al-Knit2	-890	-520	370
Al-Knit3	-930	-620	310
Al-Knit4	-930	-500	430
Al-Tra2	-730	-650	80
Al-Tra3	-775	-690	85
Al-Tra4	-860	-610	250
Al-C355 1	-705	-610	95
Al-C355 2	-685	-390	295
Al-C355 3	-800	-520	280
Al-C355 4	-715	-530	185

**Tabla 22** - Cuadro resumen de los potenciales obtenidos en las curvas de polarización anódica de las muestras de Aluminio

Se puede observar que pese a presentar picadura el material que mejor se comporta es el fabricado por CS de proyección tipo knitting, pues es el que tiene un mayor potencial de trabajo.

## 6. CONCLUSIONES

El objetivo principal del estudio era evaluar la viabilidad del empleo de piezas de titanio y aluminio fabricadas mediante la técnica Cold Spray en aeronáutica respecto de aleaciones que ya se utilizan en la actualidad como Ti6Al4V o AlC355.

Para ello se han realizado 4 ensayos, en los que podemos extraer conclusiones del comportamiento a corrosión:

1. En el estudio de OCP donde nuestro objetivo es medir el potencial eléctrico de un metal o aleación en un medio corrosivo, sin aplicar una corriente externa.

Tras el ensayo de OCP concluimos que las piezas fabricadas en Titanio son las que tienen un comportamiento más noble en contacto con el medio si no aplicamos ninguna corriente. Lo que justifica su mayor resistencia a corrosión respecto del Aluminio.

Por otro lado, comparando los materiales fabricados en Titanio el que tiene un potencial de equilibrio más pequeño es el fabricado por CS con proyección tradicional por lo que podemos decir que tiene un comportamiento más noble y desde el punto de vista de corrosión para su aplicación en aeronáutica sería viable mientras que el fabricado por CS con proyección tipo knitting tiene un comportamiento similar a la referencia lo que también justifica su viabilidad.

En cambio, para el aluminio obtenemos valores de OCP más grandes y negativos en las piezas fabricadas por CS lo que se traduce en un comportamiento menos noble que el de referencia por lo que no sería viable su aplicación en aeronáutica pues no consigue igualar ni mejorar las características del material de referencia.

2. Tras el ensayo EIS hemos podido extraer conclusiones sobre la resistividad eléctrica de una de las muestras en un medio corrosivo, así como la variación de los mecanismos de corrosión que se dan.

En ambos casos las piezas fabricadas por CS con proyección tipo knitting han presentado peores valores de resistividad, seguidos de las fabricadas por CS con proyección tradicional, esto explica, que los valores de fase obtenidos en el diagrama de bode sean distintos por lo que se producen distintos mecanismos de corrosión.

Por lo que podemos determinar que las piezas fabricadas mediante CS no suponen ninguna ventaja en términos de resistividad y desde el punto de vista de la corrosión no sería viable su aplicación en aeronáutica.

3. El lo que respecta a la velocidad de corrosión podemos concluir que, tanto en el caso del Aluminio como en el Titanio, el comportamiento frente a la corrosión es peor en las piezas fabricadas por CS. Pues en ambos casos presentan mayores velocidades de corrosión por lo que no mejora las características de los materiales de referencia y no sería viable su uso.



4. Finalmente hemos estudiado la rama anódica de cada material para poder extraer conclusiones sobre su comportamiento.

Podemos concluir para el titanio que las muestras fabricadas por CS con proyección tipo knitting tienen un comportamiento pasivo y no se genera corrosión localizada. A diferencia de las piezas fabricadas mediante proyección tradicional o convencional que presentan un potencial de picadura y por tanto este fenómeno de corrosión localizada que tratamos de evitar a toda costa.

Esto se debe a la diferencia de las geometrías del material depositado, de manera que la proyección tipo knitting ofrece un carácter más pasivo, así como retrasa o evita la formación de picadura, como también podemos observar en el caso del aluminio.

En cambio, las piezas fabricadas por CS con proyección tradicional presentan antes este potencial de picadura y tienen un carácter más activo por lo que la velocidad de corrosión es mayor.

Por lo tanto, el único material viable para su aplicación en aeronáutica es el fabricado con proyección tipo knitting pues la geometría del material proyectado favorece su carácter pasivo, así como evita o retrasa la aparición de picadura con respecto al material de referencia tanto en el caso del Aluminio como del Titanio, de la misma manera las muestras con un peor comportamiento son las de proyección tradicional por lo que uso no supondría ninguna mejora respecto a los materiales de referencia.

## 7. Bibliografía

- [1] Seguí, T. (2023, mayo 2). Mito de Ícaro y Dédalo. Mitos y leyendas del mundo. <https://mitosyleyendasdelmundo.com/mito-de-icaro-y-dedalo/>
- [2] Crouch, T. D., Bilstein, R. E., & Boyne, W. J. (2023). History of flight. En Encyclopedia Britannica.
- [3] The evolution of the commercial flying experience. (s. f.). Airandspace.si.edu., de <https://airandspace.si.edu/explore/stories/evolution-commercial-flying-experience>
- [4] Airplane - wood, metal, and composite materials. (s. f.). En Encyclopedia Britannica.
- [5] The Wood Database. (s. f.). Wood-database.com; The Wood Database., de <https://www.wood-database.com/?s=birch>
- [6] The Wood Database. (s. f.). Wood-database.com; The Wood Database., de <https://www.wood-database.com/?s=fir>
- [7] Boyer, R. R., Cotton, J. D., Mohaghegh, M., & Schafrik, R. E. (2015). Materials considerations for aerospace applications. MRS Bulletin, 40(12), 1055-1066. <https://doi.org/10.1557/mrs.2015.278>
- [8] Aviation's material evolution (2017, febrero 18)(s. f.). Airbus.com., de <https://www.airbus.com/en/newsroom/news/2017-02-aviations-material-evolution>
- [9] Rodríguez, H. (2022, mayo 14). Propiedades del aluminio (Al). National geographic. [https://www.nationalgeographic.com.es/ciencia/propiedades-aluminio-al\\_18221](https://www.nationalgeographic.com.es/ciencia/propiedades-aluminio-al_18221)
- [10] C355.0-T6 Cast Aluminum. (s. f.). Makeitfrom.com., de <https://www.makeitfrom.com/material-properties/C355.0-T6-Cast-Aluminum/>
- [11] The Editors of Encyclopedia Britannica. (2023a). titanium. En Encyclopedia Britannica.
- [12] Connor, N. (2021, junio 15). Ti-6Al-4V. Material Properties. <https://material-properties.org/es/ti-6al-4v-densidad-resistencia-dureza-punto-de-fusion/>

- [13] Alberto Jiménez Suárez, Xoan Xosé Fernández Sánchez-Romate “Tecnologías de fabricación en materiales metálicos y cerámicos”. Apuntes asignatura Tecnologías de fabricación. Universidad Rey Juan Carlos.
- [14] Pelleg, J. (2020). What is additive manufacturing? En Additive and Traditionally Manufactured Components (pp. 1-2). Elsevier.
- [15] Metal additive processes. (s. f.). Www.ge.com. Recuperado 21 de junio de 2023, de <https://www.ge.com/additive/additive-manufacturing/information/additive-manufacturing-processes>
- [16] Villafuerte, J. (Ed.). (2016). Modern cold spray: Materials, process, and applications. Springer International Publishing.
- [17] Papyrin, A., Kosarev, V., Klinkov, S., Alkhimov, A., & Fomin, V. M. (2007). Cold Spray Technology. Elsevier Science.
- [18] Preheaters for cold spray research. (s/f). Tutco Surheat. Recuperado el 4 de julio de 2023, de <https://www.tutcosureheat.com/applications/cold-spray?i=110>
- [19] Arévalo, Z. G. (2007). Comportamiento a corrosión de materiales compuestos con aplicaciones electrónicas. Rey Juan Carlos.
- [20] Rohde, & Schwarz International. (s/f). Introducción a los diagramas de Bode. Rohde-schwarz.com. De [https://www.rohde-schwarz.com/es/productos/test-y-medida/essentials-test-equipment/digital-oscilloscopes/introduccion-a-los-diagramas-de-bode\\_254514.html](https://www.rohde-schwarz.com/es/productos/test-y-medida/essentials-test-equipment/digital-oscilloscopes/introduccion-a-los-diagramas-de-bode_254514.html)
- [21] Assadi, H., Kreye, H., Gärtner, F., & Klassen, T. (2016). Cold spraying – A materials perspective. Acta Materialia, 116, 382–407. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.06.034>
- [22] W. Li, H. Liao, H. Wang, Pulverización en frío de aleaciones ligeras. Ingeniería de superficies de aleaciones ligeras: aleaciones de aluminio, magnesio y titanio, Elsevier, 2010.
- [23] A. Moridi, SM Hassani-Gangaraj, M. Guagliano, M. Dao, Revestimiento por pulverización en frío: revisión de sistemas de materiales y perspectivas futuras, Surf. Ing. 30 (2014) 369e395

[24] Bronceado, A.; Lek, J.; Sol, W.; Bhowmik, A.; Marinescu, I.; Canción, X.; Zhai, W.; Li, F.; Dong, Z.; Boothroyd, C.; et al. Influencia de la velocidad de las partículas cuando son propulsadas con gas mixto N<sub>2</sub> o N<sub>2</sub> -He sobre las propiedades de los recubrimientos de Ti6Al4V proyectados en frío . Recubrimientos 2018, 8, 327.

[25] Singh, S., Raman, R. K. S., Berndt, C. C., & Singh, H. (2021). Influence of cold spray parameters on bonding mechanisms: A review. Metals, 11(12), 2016.  
<https://doi.org/10.3390/met11122016>

[26] J.A. González Fernández “Control de la corrosión: Estudio y medida por técnicas electroquímicas”. CSIC, Madrid (1989)

[27] Connor, N. (2021b, junio 16). Titanio puro. Material Properties. <https://material-properties.org/es/titanio-puro-densidad-resistencia-dureza-punto-de-fusion/>