

**Efecto de la Composición de la Solución de Anodizado Alcalino sobre la Morfología
Superficial de la Aleación Ti6Al4V de Uso Aeroespacial**

Cesar Alejandro Lozano Romero, Larry Fabián Muñoz Gutiérrez

Trabajo de Grado para Optar por el Título de Ingeniero Metalúrgico

Director

Sandra Judith García Vergara

PhD en Corrosión

Codirector

Diana Isabel Naranjo Zuluaga

Ingeniera Metalúrgica

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Físicoquímicas

Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales

Bucaramanga

2019

Dedicatoria

A:

Mis Padres, Carmenza Gutiérrez y Pedro Muñoz, porque sin ustedes esto no sería posible. Este logro es tanto mío como de ustedes, resultado de aquellos sacrificios y adversidades que nos pone la vida. Vivo orgulloso de los dos, porque desde pequeño me enseñaron a ser un hombre de respeto, amor y bondad, además me dieron un hermano, Diego Fernando con el que puedo contar. Sé que no pudieron brindarme todas las cosas que hubieran deseado darme, pero me dieron lo más importante de todo, su fe en mí.

Mi tía Belcy, quien fue como un ÁNGEL para mí. Siempre estuvo en los momentos más difíciles, animándome y motivándome a ser cada día mejor en todos los aspectos. Muchas gracias por su confianza, espero nunca fallarle.

Con amor, Larry Fabián Muñoz Gutiérrez.

Dedicatoria

A Cesar Lozano Zabala, Biely Romero Pérez y Laura Katherine Lozano Romero, porque no hay agradecimiento más grande que el de tener todo su amor, consejo y apoyo en mi vida. No tengo palabras para todo lo que me han dado, pero sé que mis logros son de alegría para todos, porque los amo mucho les doy esta dedicatoria, siendo este trabajo una de nuestras metas.

A mis abuelos, primos, tíos, que están presentes o por causas de la vida ya no están, llevo cada cosa buena de ustedes como enseñanza para mí vida.

A aquellas amistades que aprecio siendo Santiago Gómez una muestra de una verdadera amistad. Muchas gracias porque siempre recibí más de lo que esperaba, realmente aprecio y valoro todos los momentos que he tenido con todos ustedes, espero que, así como he logrado una meta en mi vida, ustedes puedan lograr muchas más.

Cesar Alejandro Lozano Romero.

Agradecimientos

A la Universidad Industrial de Santander y a la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales, por ser nuestro segundo hogar, en donde además de formarnos como profesionales, nos formamos como personas.

A nuestra directora de proyecto Sandra Judith García Vergara, por habernos dado la oportunidad y confianza de ser parte de este proyecto.

A nuestra codirectora Diana Isabel Naranjo Zuluaga, por su paciencia, consejos y tiempo dedicado a la revisión del trabajo de grado.

Al grupo de Investigación en Corrosión (GIC) y en especial al profesor Darío Peña, por la colaboración y disponibilidad de equipos de laboratorio para llevar a cabo las pruebas experimentales.

Al profesor Ángel Manuel Meléndez Reyes y al Centro de Materiales y Nanociencia (CMN), en especial a Natalia y Alejandra, por la orientación acerca del manejo del equipo de medición de Ángulo de Contacto.

Al profesor Carlos Alberto Villareal perteneciente al laboratorio de Microscopia de la Universidad Industrial de Santander, por la disposición para realizar las pruebas de SEM necesarias para la experimentación del proyecto.

A nuestro amigo Andrey Jiménez, por su ayuda y consejos, además de facilitarnos algunos materiales usados en la experimentación de este proyecto.

A todos los profesores pertenecientes a la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales por compartir experiencias, conocimiento y herramientas que nos permitirán convertirnos en los profesionales del mañana.

Tabla de Contenido

	Pág.
Introducción	16
1. Objetivos	19
1.1 Objetivo General	19
1.2 Objetivos Específicos.....	19
2. Antecedentes	20
3. Metodología Experimental.....	23
3.1 Caracterización microestructural mediante análisis metalográfico	23
3.2 Preparación superficial para el anodizado	24
3.2.1 Proceso de desbaste.....	24
3.2.2 Limpieza ultrasónica.....	24
3.2.3 Decapado químico.	24
3.2.4 Desengrasado.	24
3.3 Anodizado.....	25
3.4 Caracterización de las capas anódicas	27
3.4.1 Determinación de la morfología superficial.	27
3.4.2 Evaluación de la mojabilidad de la superficie.	27
3.4.3 Determinación de la energía superficial	27
3.4.4 Determinación del trabajo de adhesión.....	29
4. Resultados y Discusión.....	29
4.1 Caracterización microestructural del sustrato.....	29

4.2 Curvas de Anodizado	30
4.3 Caracterización de las capas anódicas	32
4.3.1 Caracterización morfológica mediante SEM.	32
4.3.2 Medición del ángulo de contacto y estimación de la energía superficial	40
5. Conclusiones	45
6. Recomendaciones	46
Referencias Bibliográficas	48

Lista de Tablas

	Pág.
Tabla 1. <i>Parámetros del proceso de anodizado utilizados en el presente proyecto de grado</i> __	26
Tabla 2. <i>Componentes energéticos de los líquidos utilizados a interactuar.</i> _____	28
Tabla 3. <i>Tamaño de poros de las capas anódicas formadas por anodizado en las soluciones propuestas.</i> _____	37
Tabla 4. <i>Correlación entre el tiempo del proceso y concentración del agente complejante en la morfología y rugosidad de la capa anódica.</i> _____	37
Tabla 5. <i>Ángulo de contacto de la aleación Ti6Al4V antes y después del anodizado en las cuatro soluciones.</i> _____	40
Tabla 6. <i>Determinación de la energía superficial mediante los componentes polares y dispersivos.</i> _____	43

Lista de Figuras

	Pág.
<i>Figura 1. Imágenes SEM de Ti6Al4V después del proceso de anodización: ácido crómico (a y b), NaTESi (c y d).</i>	23
<i>Figura 2. Plano isométrico de las muestras utilizadas durante el presente trabajo.</i>	24
<i>Figura 3. Montaje experimental utilizado para el proceso de anodizado.</i>	26
<i>Figura 4. Micrografías ópticas de la aleación Ti6Al4V grado 5 a x1000 (a) y x2000 (b).</i>	30
<i>Figura 5. Curvas densidad de corriente (A/cm^2) Vs tiempo (s) del proceso de anodizado en las cuatro soluciones propuestas de la aleación Ti6Al4V por 900 s, a 30 °C y 10 V.</i>	31
<i>Figura 6. Curvas densidad de corriente Vs tiempo del proceso de anodizado en las cuatro soluciones propuestas de la aleación Ti6Al4V por 1800 s, a 30°C y 10 V.</i>	32
<i>Figura 7. Tamaño de poros medidos mediante software Imagej a partir de imagen obtenida con el microscopio electrónico de barrido (SEM) de Ti6Al4V anodizado 0.33 M NaK 0.33 a 10 V, 30°C y por 1800 s.</i>	34
<i>Figura 8. Micrografías SEM de la aleación Ti6Al4V después del proceso de anodizado por 900 s: NaTESi (a y b), 0.165 M NaK (c y d), 0.33 M NaK (e y f) y 0.66 M NaK (g y h).</i>	38
<i>Figura 9. Micrografías SEM de la aleación Ti6Al4V después del proceso de anodizado por 1800 s: NaTESi (a y b), 0.165 M NaK (c y d), 0.33 M NaK (e y f) y 0.66 M NaK (g y h).</i>	39
<i>Figura 10. Valores de ángulo de contacto con agua desionizada de la aleación Ti6Al4V antes y después del proceso de anodizado en las cuatro soluciones propuestas.</i>	41
<i>Figura 11. Valores de ángulo de contacto con diclorometano de la aleación Ti6Al4V antes y después del proceso de anodizado en las cuatro soluciones propuestas.</i>	41

Figura 12. Determinación de las componentes dispersivos y polares del sólido mediante el método gráfico. Los cálculos se realizaron para un tiempo de 900 s. _____ 42

Figura 13. Valores de energía superficial de los tratamientos realizados sobre Ti6Al4V. ____ 43

Lista de Apéndices

Apéndice A. Medición de poros y Morfología de las capas anódicas.

Apéndice B. Medición de ángulo de contacto y cálculos de energía superficial.

Los apéndices están adjuntos en el CD y puede visualizarlos en base de datos de la biblioteca UIS.

RESUMEN

TÍTULO: EFECTO DE LA COMPOSICIÓN DE LA SOLUCIÓN DE ANODIZADO ALCALINO SOBRE LA MORFOLOGÍA SUPERFICIAL DE LA ALEACIÓN Ti6Al4V DE USO AEROESPACIAL*

AUTORES: CESAR ALEJANDRO LOZANO ROMERO Y LARRY FABIÁN MUÑOZ GUTIÉRREZ**

PALABRAS CLAVE: AGENTE COMPLEJANTE, NATESI, HUMECTABILIDAD

DESCRIPCIÓN

La aleación Ti6Al4V combina propiedades como buena resistencia a la fatiga, soldabilidad y resistencia a la corrosión. Esta aleación ha mostrado buenos resultados de durabilidad, permeabilidad y estabilidad estructural en la implementación de uniones con láminas de materiales compuestos para la fabricación de aeronaves. Estructuralmente las aeronaves se componen de materiales de distinta naturaleza, que se encuentran unidos a las aleaciones de titanio mediante adhesión mecánica o química. En el trabajo presentado, se investiga el efecto del agente complejante ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) sobre la morfología superficial de las capas anódicas de TiO_2 obtenidas sobre la aleación Ti6Al4V con tres diferentes modificaciones de la solución NaTESi, de acuerdo con la concentración de la solución. Se adoptaron varios parámetros para la anodización (voltaje anódico: 10 V, tiempo de anodización: 900 y 1800 segundos, temperatura de la solución: 30 °C). La morfología superficial y la mojabilidad de las capas anódicas fueron evaluadas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y mediciones de ángulo de contacto a través del método de la gota sésil. Los resultados arrojan que la concentración del agente complejante y el tiempo del tratamiento influye proporcionalmente sobre la morfología y rugosidad superficial de la capa anódica. La mojabilidad, energía superficial y trabajo de adhesión de las capas anódicas están relacionados directamente, por ende, es posible obtener mediante la solución 0.165 M NaK una capa anódica con características que favorecen el desarrollo de uniones adhesivas óptimas.

* Proyecto de grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.
Director: PhD. Sandra Judith García Vergara. Codirector: Ingeniera. Diana Isabel Naranjo.

ABSTRACT

TITLE: EFFECT OF THE COMPOSITION OF THE ALKALINE ANODIZING SOLUTION ON THE SURFACE MORPHOLOGY OF THE AEROSPACE TI6AL4V ALLOY *

AUTHORS: CESAR ALEJANDRO LOZANO ROMERO Y LARRY FABIÁN MUÑOZ GUTIÉRREZ**

KEYWORDS: COMPLEXING AGENT, NATESI, WETTABILITY.

DESCRIPTION

Ti6Al4V alloy combines properties such as good fatigue strength, weldability and corrosion resistance. This alloy has shown good results in durability, permeability and structural stability in the implementation of composite sheet joints for aircraft manufacturing. Aircraft are structurally composed of materials of different nature, which are bonded to titanium alloys by mechanical or chemical bonding. In the work presented, the effect of the complexing agent ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) on the surface morphology of the anodic TiO_2 layers obtained on the Ti6Al4V alloy with three different modifications of the NaTESi solution, according to the concentration of the solution, is investigated. Several parameters were adopted for the anodization (anodic voltage: 10 V, anodization time: 900 and 1800 seconds, solution temperature: 30 °C). The surface morphology and wettability of the anodic layers were evaluated by scanning electron microscopy (SEM) and contact angle measurements through the sessile drop method. The results show that the concentration of the complexing agent and the treatment time proportionally influences the morphology and surface roughness of the anodic layer. The wettability, surface energy and adhesion work of anodic layers are directly related, therefore, it is possible to obtain by means of 0.165 M NaK solution anodic layers with characteristics that advantage the development of optimal adhesive bonds.

* Degree project research

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.
Adviser: PhD. Sandra Judith García Vergara. Coadviser: Engineer. Diana Isabel Naranjo Zuluaga.

Introducción

Desde la última década del siglo pasado hasta la actualidad han ocurrido un total de 73 accidentes en el mercado de las aeronaves, debido a errores humanos o a fallas técnicas según datos de la Organización Internacional de Aviación, de éstos, 37 han sido de Airbus y 36 de Boeing principales empresas fabricantes de aviones en el mundo (Arago, 2019). Por ello, ambas empresas avanzan para fortalecer sus procesos de fabricación y mantenimiento en términos de una mayor seguridad operativa. Un gran desafío para la industria aeroespacial es desarrollar un método efectivo de unión entre dos materiales, alternativo al remachado mecánico que por las muescas asociadas a su sistema de ensamble afecta la integridad de los materiales compuestos, pudiendo ocasionar accidentes mortales (T Mertens et al., 2012). Para superar dicha limitación, el ensamble se realiza también mediante adhesivos. Las uniones adhesivas ofrecen ciertas ventajas respecto a las uniones mecánicas; tales como aumento de la resistencia a la fatiga y flexibilidad en el diseño de aeronaves, siendo posible la incursión de nuevos conceptos de diseño que involucren la unión entre materiales disímiles (T Mertens et al., 2012). Entre las aleaciones más representativas del titanio para la industria aeroespacial, se encuentra la aleación Ti6Al4V, esta posee buena resistencia a la fatiga, soldabilidad y resistencia a la corrosión (K. Chen, B. Yu, C. Y. Yue, y J. Yang, 2013). Ésta ha mostrado buenos resultados de durabilidad, permeabilidad y estabilidad estructural en la implementación de uniones adhesivas con láminas de materiales compuestos para la fabricación de aeronaves (M. M. Laboratories, 1984). Para producir una unión adhesiva fuerte y duradera entre la aleación Ti6Al4V y otros materiales, es necesario realizar tratamientos superficiales sobre la aleación que permitan ajustar la capacidad adhesiva de la superficie (Marín-Sánchez, A. Conde, M. García-Rubio, A. Lavia y I. García, 2016). Los tratamientos empleados

para la preparación de superficies de uniones adhesivas abarcan procesos mecánicos, químicos y electroquímicos (Marín-Sánchez et al., 2016). Entre los procesos electroquímicos, el anodizado es uno de los métodos más prometedores para aumentar la fuerza de adhesión entre el metal y el material compuesto, debido a su versatilidad técnica y económica (Marín-Sánchez et al., 2016). Consiste en un tratamiento superficial que genera una capa anódica de óxido, a la que es posible adaptar la morfología, el espesor y la composición química de la capa (Matz, 1988). El color, el grosor, la composición química y demás propiedades de las capas anódicas varían de acuerdo con la solución de anodizado, las condiciones del proceso y el sustrato utilizado (Matz, 1988). Matz (1988) determinó un proceso de anodizado en medio alcalino que contiene NaOH (*hidróxido de sodio*) como componente mayoritario, pero incluye en su composición agentes complejantes del titanio como $C_4H_4Na_2O_6 \cdot 2H_2O$ (*tartrato de sodio*), Na_2SiO_3 (*silicato de sodio*), $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2H_2O$ (*ácido etilendinitrilotetraacético sal disódica dihidrato "EDTA"*) que permiten un grabado superficial satisfactorio para uniones adhesivas. Este proceso se lleva a cabo durante un tiempo de 900 s aplicando un voltaje de 10 V a 30 °C, con base en los resultados de las investigaciones relacionadas (Y. S. Yu, L. S. Xie, M. H. Chen, N. Wang, y H. Wang, 2015), (Matz, 1988), (G.A. Lwrance, 2013). Hasta ahora, se realizan estudios para verificar la influencia de diferentes parámetros externos que son desconocidos en el proceso de anodizado de la aleación Ti6Al4V con hidróxido de sodio; estos son: efecto de agentes complejantes, temperatura de anodizado, tiempo y potencial. Dichos efectos deben ser tenidos en cuenta para definir su influencia sobre las propiedades de las capas anódicas formadas, y así mismo, sobre la capacidad adhesiva de la aleación (G.A. Lwrance, 2013). En el presente trabajo, se elaboró una solución de anodizado basada en la composición química de la solución NaTESi. Se espera que la morfología de las capas anódicas incremente en rugosidad, al cambiar el tartrato disódico por una sal del

mismo agente secuestrante del titanio, pero con un contraión diferente $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{H}_2\text{O}$ (tartrato *de sodio y potasio*), con base en las propiedades estereoquímicas de cada sal (F. Basolo y R. Johnson, 2013), (I. Inagaki, 2014). Así mismo, se evaluará cómo cambia la mojabilidad de la superficie de las capas anódicas formadas sobre la aleación Ti6Al4V Grado F5, en tiempos de anodizado de 900 s y 1800 s.

1. Objetivos

1.1 Objetivo General

Evaluar el efecto de la adición de un agente complejante ($NaKC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$) a una solución alcalina de anodizado sobre la morfología superficial de las capas formadas en la aleación Ti6Al4V de uso aeroespacial.

1.2 Objetivos Específicos

- ✓ Obtener una capa anódica sobre la aleación Ti6Al4V utilizando una solución alcalina de anodizado, a la cual se adicionarán diferentes cantidades de $NaKC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$, como agente complejante.
- ✓ Evaluar la morfología superficial y la mojabilidad de la capa anódica formada.
- ✓ Establecer una correlación entre las diversas soluciones de anodizado usadas y la morfología superficial de la aleación Ti6Al4V.

2. Antecedentes

Titanio en la industria aeroespacial

El titanio y sus aleaciones se utilizan ampliamente en la industria aeroespacial como material de peso ligero (*su densidad es alrededor del 60% del acero*), alta resistencia mecánica y excelente resistencia a la corrosión (Y. Su, M. de Rooij, W. Grove, y R. Akkerman, 2017). Recientemente la aplicación de materiales compuestos como CFRP (*Plástico Reforzado con Fibra de Carbono*) en los fuselajes y piezas de motor ha incrementado para disminuir el consumo de combustible de las aeronaves. Actualmente el diseño de uniones que compromete materiales disímiles implica tener en cuenta la prevención de la corrosión por diferencia de potencial (*corrosión galvánica*) y la eliminación de esfuerzos causados por la diferencia en los coeficientes de expansión térmica, con lo cual, la demanda de titanio ha venido en aumento ya que posee una excelente compatibilidad y características físicas similares con respecto a los materiales CFRP (Y. Su et al., 2017).

Tratamientos superficiales

Entre las aleaciones de titanio más representativas de la industria aeroespacial, se encuentra la aleación Ti6Al4V. Esta aleación está diseñada para mantener una buena relación de propiedades, incluyendo: resistencia mecánica, ductilidad, características de fluencia, soldabilidad, resistencia a la fatiga y corrosión (Y. Su et al., 2017). Las uniones entre los materiales compuestos junto con las aleaciones de titanio se realizan mediante remachado mecánico, al cual los materiales compuestos presentan susceptibilidad por las muescas generadas, de tal forma que, para superar dicha limitación, los ensambles se realizan usando adhesivos como por ejemplo resinas termoplásticas (J. Liu, X. Zhong, H. Liu, I. L. Tsai, U. Donatus, y G. E. Thompson, 2015).

La resistencia de las uniones consolidadas depende en gran medida de las propiedades superficiales de los dos materiales unidos, además de la geometría de la unión, los esfuerzos residuales inherentes y la resistencia interfacial (J. Liu et al., 2015). Cuando se dispone de una geometría bien diseñada y los materiales seleccionados son los adecuados, la manera más efectiva de potenciar la unión es modificando la resistencia de la interfaz. La mejora en la resistencia interfacial se logra mediante la selección de un tratamiento superficial adecuado de los adherentes (J. Liu et al., 2015). Un tratamiento superficial exitoso es capaz de modificar la morfología superficial mejorando la resistencia interfacial debido al efecto del anclaje mecánico (J. Liu et al., 2015). La oxidación superficial mediante decapado químico, anodizado y oxidación electrolítica por plasma pueden modificar la superficie creando una delgada capa de óxido de metal con un rango de espesor de nanómetros a micrómetros.

La capa de óxido presenta una topografía superficial porosa lo que favorece el anclaje mecánico (J. Liu et al., 2015). Entre los tratamientos de oxidación superficial, el anodizado es uno de los métodos más prometedores ya que permite con facilidad el diseño microestructural y el ajuste elemental de la capa de óxido, lo que da un mejor resultado en la fuerza adhesiva y durabilidad (Y. S. Yu et al., 2015). Con este procedimiento se consigue la oxidación (*capa anódica*) de la superficie de titanio, en donde la pieza se conecta en el ánodo de la celda electrolítica y se introduce sobre una variedad de soluciones. El espesor de la capa permanece controlado por los perfiles de voltaje.

La naturaleza de las soluciones utilizadas para anodizar se clasifica en: (1) a base de ácido crómico, (2) a base de flúor y (3) a base de hidróxidos (Z. J. Liu, X. Zhong, H. Liu, I. L. Tsai, U. Donatus, y G. E. Thompson, 2015). El anodizado usando ácido crómico ha producido desde el comienzo de su uso, las uniones más fuertes y duraderas debido a la formación de capas de óxido

microporosas (Z. J. Liu et al., 2015). A escala industrial, el anodizado en ácido crómico se ha usado de forma extensiva debido a que permite obtener buenos resultados en cuanto a adherencia y durabilidad de las uniones adhesivas de titanio, sin embargo, la alta toxicidad y carcinogenicidad del cromo (VI) conducen a la búsqueda de procesos alternativos que permitan obtener los mismos resultados pero que sean amigables con la salud y el medio ambiente (Marín-Sánchez et al., 2016). Estudios anteriores han demostrado que el anodizado con hidróxido de sodio permite obtener una fuerza de adherencia y durabilidad similares a la que se logra mediante el proceso de anodizado en ácido crómico (Z. J. Liu et al, 2015).

Anodizado alcalino NaTESi

La solución de anodizado NaTESi además de producir uniones adhesivas de alta resistencia y buena durabilidad en condiciones de humedad, temperatura y esfuerzo, está compuesta por sustancias que son amigables con el medio ambiente y menos peligrosas (Marín-Sánchez et al., 2016). Así mismo, el anodizado NaTESi presenta la ventaja de que el óxido se forma en un baño alcalino que previene la fragilización por hidrógeno en el titanio (Matz, 1988).

En la [Figura 1](#) (a y b) se observa una morfología porosa/nanotubular ordenada y una disolución referencial del óxido debido a la presencia de iones de fluoruro propia del proceso de anodizado en ácido crómico (Y.S. Yu et al., 2015). En las imágenes c y d de la [Figura 1](#), la estructura granular del óxido formado en la solución NaTESi está determinado por la competición entre el crecimiento de TiO_2 y la disolución química promovida por la presencia del ion tartrato $(C_4H_4O_6)^{2-}$ que genera un complejo soluble en el baño alcalino (Y.S. Yu et al., 2015).

Las morfologías superficiales generadas en estos dos procesos han revelado que son las más adecuados en cuanto a durabilidad a largo plazo (Y.S. Yu et al., 2015). Por lo tanto, el presente el

trabajo busca estudiar el efecto de la concentración del agente complejante en la solución de anodizado sobre la morfología y la mojabilidad de la aleación Ti6Al4V.

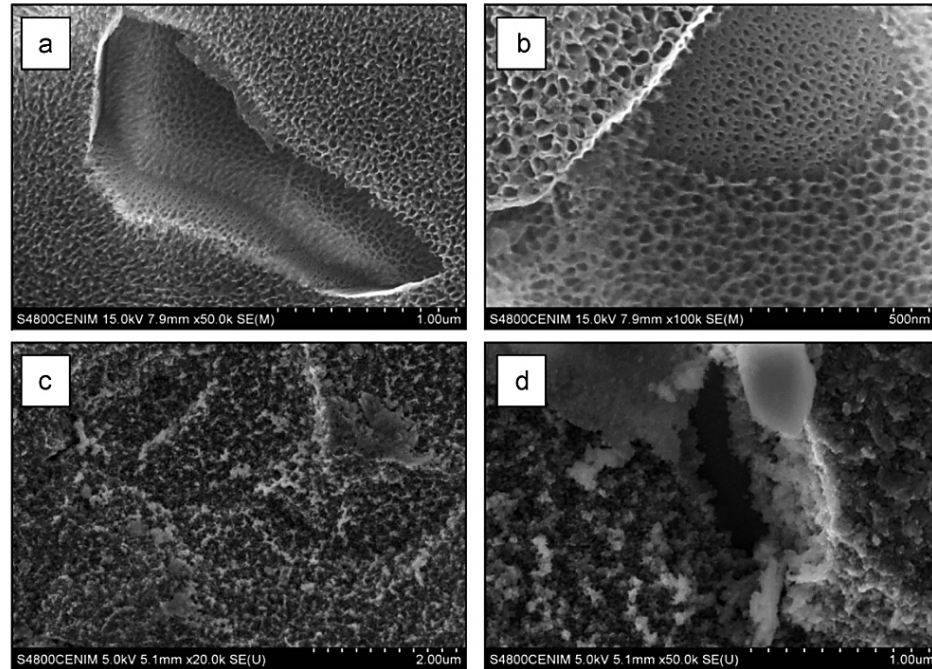


Figura 1. Imágenes SEM de Ti6Al4V después del proceso de anodización: ácido crómico (a y b), NaTESi (c y d). Adaptado de *Durability of titanium adhesive bonds with surface pretreatments based on alkaline anodization*.

3. Metodología Experimental

3.1 Caracterización microestructural mediante análisis metalográfico

Se realizó la caracterización microestructural mediante análisis metalográfico de las muestras a anodizar, efectuando el procedimiento de desbaste y pulido según lo estipulado en la norma ASTM E3-11 (2017), usando como abrasivo papel de óxido de aluminio con granulometría descendente desde la #80 hasta la #600 y un pulido mecánico con partículas de Al_2O_3 (óxido de aluminio) de 1, 0.05 y 0.03 μm (ASTM E3-11, nd). La solución de ataque para revelar la microestructura siguió

lo sugerido por la norma ASTM E407-07 (2015), que contiene un 85% de H₂O (*agua*), 5% de HNO₃ (*ácido nítrico*) y 10% de HF (*ácido fluorhídrico*). El revelado se realizó mediante inmersión por 30 s (ASTM E407-07, nd). Se tomaron micrografías a x1000 y x2000 usando un microscopio óptico Olympus GX71.

3.2 Preparación superficial para el anodizado

Se usaron muestras cilíndricas de la aleación Ti6Al4V grado F5 de 1.4 cm de diámetro y 0.3 cm de espesor (Figura 2). El área total de anodizado fue de 4.4 cm².

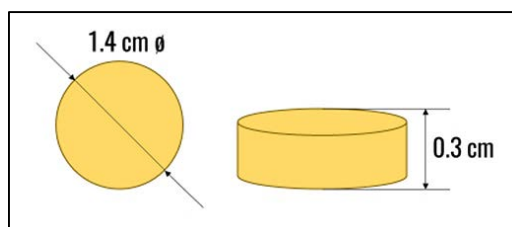


Figura 2. Plano isométrico de las muestras utilizadas durante el presente trabajo.

3.2.1 Proceso de desbaste. Las muestras se desbastaron mediante el uso de papel abrasivo de Al₂O₃ (*óxido de aluminio*) con granulometría descendente desde la #80 hasta la #600.

3.2.2 Proceso de limpieza inicial. Las muestras fueron lavadas con agua y jabón líquido para eliminar suciedad y grasa poco adherida.

3.2.2 Limpieza ultrasónica. Las muestras fueron sumergidas en acetona durante 900 s, utilizando un baño ultrasónico Elma LC30 H.

3.2.3 Decapado químico. Las probetas se depositaron en una solución acuosa 40% v/v de HNO₃ (*Ácido nítrico*) y 10% v/v de HF (*Ácido fluorhídrico*) durante 45 s a temperatura ambiente.

3.2.4 Desengrasado. Posteriormente se realizó la inmersión de las muestras en una solución acuosa de 25 g/l de H₂O₂ (*Peróxido de hidrógeno*) y 32 g/l de NaOH (*Hidróxido de sodio*) durante 900 s a 60 °C, con el propósito de eliminar los contaminantes orgánicos.

Entre cada etapa de limpieza, las muestras se lavaron con agua desionizada y se secaron con aire frío.

3.3 Anodizado

El tratamiento de anodizado de las muestras pretratadas se efectuó en una celda compuesta por dos electrodos; un cátodo de acero inoxidable 316 y como ánodo las muestras de la aleación Ti6Al4V (Figura 3). El proceso se realizó usando 250 mL de solución y una agitación magnética constante de 300 rpm. Las diferentes concentraciones de $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (*tartrato de sodio y potasio*) y los parámetros del proceso se estipulan en la Tabla 1. La variación de la corriente a lo largo del proceso se registró usando una fuente de poder marca Kepco modelo BHK.MG 40 WATT.

Una vez finalizado el proceso, las muestras se retiraron de la solución de anodizado y se lavaron con abundante agua desionizada (*a temperatura ambiente*) hasta garantizar que no hubiese residuos de la solución de anodizado. Seguidamente las muestras se secaron con aire frío y se almacenaron en un desecador. Cada tratamiento se realizó por triplicado para garantizar la reproducibilidad del proceso.

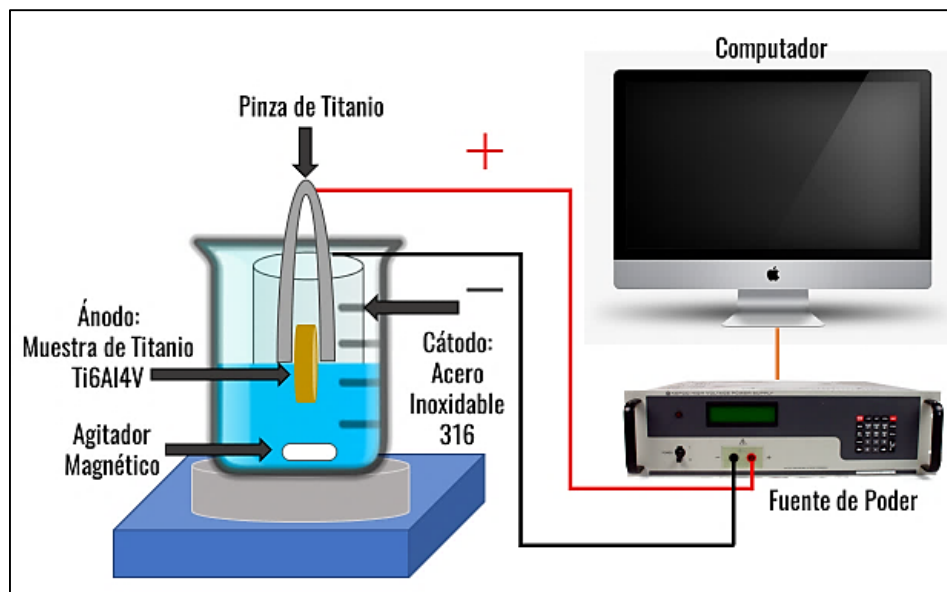


Figura 3. Montaje experimental utilizado para el proceso de anodizado.

Tabla 1.

Parámetros del proceso de anodizado utilizados en el presente proyecto de grado.

Tipo de anodizado realizado	Parámetros del anodizado			
	Composición química de la solución	Voltaje (V)	Temperatura (°C)	Tiempo (s)
1*	7.5 M NaOH 0.33 M Na ₂ C ₄ H ₄ O ₆ .4H ₂ O 0.067 M EDTA 0.02 M Na ₂ SiO ₃	10	30	900 y 1800
2*	7.5 M NaOH 0.165 M NaKC ₄ H ₄ O ₆ .4H ₂ O 0.067 M EDTA 0.02 M Na ₂ SiO ₃	10	30	900 y 1800
3*	7.5 M NaOH 0.33 M NaKC ₄ H ₄ O ₆ .4H ₂ O 0.067 M EDTA 0.02 M Na ₂ SiO ₃	10	30	900 y 1800
4*	7.5 M NaOH 0.66 M NaKC ₄ H ₄ O ₆ .4H ₂ O 0.067 M EDTA 0.02 M Na ₂ SiO ₃	10	30	900 y 1800

**En el presente documento, la solución de anodizado 1 tomará el nombre de NaTESi, ya que posee la composición química del proceso original (tartrato disódico en lugar de tartrato de sodio y potasio). La solución 2 será 0.165 M NaK que contiene tartrato de sodio y potasio a la mitad de concentración de la NaTESi original. La solución 3 será 0.33 M NaK que posee la misma concentración de tartrato que la solución 1. Por último, la solución de anodizado 4 cambiará el nombre a 0.66 M NaK que tiene el doble de la concentración de tartrato de sodio y potasio respecto a la solución 3.*

3.4 Caracterización de las capas anódicas

3.4.1 Determinación de la morfología superficial. Para evaluar la topografía superficial de las muestras después del proceso de anodizado, se empleó un microscopio electrónico de barrido FEI Quanta 650 FEG con un detector para análisis EDS EDAX APOLO X (resolución de 126.1 eV (Mn α)). Las imágenes se tomaron a x10000 y x50000, con alto vacío y con un voltaje de aceleración 15 kV, con el detector para imágenes de electrones secundarios (SE): Everhart Thornley detector ETD (*para observar morfología*) y electrones retrodispersados (BSE): Back scattered electron detector (BSED) tipo SSD (*para observar variaciones de composición*).

3.4.2 Evaluación de la mojabilidad de la superficie. Para estimar la mojabilidad de las muestras de la aleación Ti6Al4V, se empleó un equipo de medición de ángulo de contacto Dataphysics OCA 15 EC y el software SCA 20U basado en el método de la gota sésil a partir del uso de agua desionizada, C₂H₆O₂ (*etilenglicol*) y CH₂Cl₂ (*diclorometano*) (cantidad de gota 5 μ L a una velocidad de 0.5 μ L/min) como fluidos de prueba.

3.4.3 Determinación de la energía superficial. Mediante la medición de los ángulos de contacto de los fluidos, es posible determinar la energía superficial del sólido. La tensión superficial de los líquidos, incluidos sus componentes dispersos y polares, son conocidos. Estos componentes se utilizan para calcular la tensión interfacial entre el sólido y un líquido basándose en el modelo OWRK de Owens, Wendt, Rabel y Kaelble (E. Matykina, I. Garcia, J. J. De Damborenea, y M. A.

Arenas, 2011), que considera la media geométrica de las partes dispersas y polares de la tensión superficial del líquido y de la energía superficial del sólido:

$$\gamma_l (1 + \cos \theta) = 2\sqrt{\gamma_s^d \cdot \gamma_l^d} + 2\sqrt{\gamma_s^p \cdot \gamma_l^p} \quad (1)$$

Sustituyendo la ecuación (1) en la ecuación de Young, se obtiene una ecuación lineal del tipo $y = mx + b$

$$\frac{\gamma_l (1 + \cos \theta)}{2\sqrt{\gamma_l^d}} = \underbrace{\sqrt{\gamma_s^p}}_m \cdot \underbrace{\sqrt{\frac{\gamma_l^p}{\gamma_l^d}}}_x + \underbrace{\sqrt{\gamma_s^d}}_b \quad (2)$$

En donde θ de la ecuación (2) representa el ángulo de contacto medido entre el líquido y la superficie γ_l es la tensión superficial total del líquido, γ_l^d y gamma γ_l^p son los componentes dispersivos y polares del líquido los cuales son conocidos como se describen en la [Tabla 2](#).

Tabla 2.

Componentes energéticos de los líquidos utilizados a interactuar.

	γ_l	γ_l^d	γ_l^p
Agua	72.8	21.8	51.0
Etilenglicol	48	29	19
*Diclorometano	26.5	23.18	3.32

*Unidades: mJ/m². Adaptado de Comparative determination of TiO₂ surface free energies for adhesive bonding application (E. Matykina, I. Garcia, 2011). * Los valores del líquido diclorometano fueron obtenidos a partir del Software SCA 20 (Janczuk et al.).*

Los componentes dispersivos (γ_s^d) y polares (γ_s^p) no conocidos del sólido están contenidos en el intercepto (b) del eje ordenado y en la pendiente m , respectivamente. Estos parámetros se determinan creando una línea de regresión cuando se miden ángulos de contacto con al menos dos

líquidos de prueba. Finalmente se suman los valores dispersivos y polares obtenidos anteriormente y se obtiene la energía superficial.

3.4.4 Determinación del trabajo de adhesión. Una vez determinados los componentes dispersivos y polares del sólido, es posible determinar el trabajo de adhesión, el cual se define como el trabajo necesario para separar el sustrato y la capa superior líquida, mediante las siguientes ecuaciones (E. Matykina et al., 2011):

$$W_A^d = 2 * \sqrt{\gamma_l^d \cdot \gamma_s^d} \rightarrow \text{Trabajo de adhesión dispersivo} \quad (3)$$

$$W_A^p = 2 * \sqrt{\gamma_l^p \cdot \gamma_s^p} \rightarrow \text{Trabajo de adhesión polar} \quad (4)$$

$$W_A = W_A^d + W_A^p \quad (5)$$

Sustituyendo los valores $W_A^d + W_A^p$ en la ecuación (5), es posible determinar el trabajo de adhesión.

4. Resultados y Discusión

4.1 Caracterización microestructural del sustrato

Con el fin de determinar las fases presentes en el sustrato, se realizó la caracterización microestructural mediante análisis metalográfico de la aleación Ti6Al4V grado F5 que fue utilizada para el proceso de anodizado alcalino. Se aprecian en la micrografía (Figura 4) dos fases equiaxiales, en la cual hay una matriz blanca correspondiente a la fase alfa (α) que posee *aluminio*

como estabilizador principal y granos dispersos muy finos de color negro correspondientes a la fase beta (β) con *vanadio* como estabilizador. La microestructura obtenida se encuentra en concordancia con lo esperado para este tipo de aleaciones (ASM International,nd), (Brunette, D., Tengvall, P., Textor, M & Thomsen, P., 2001).

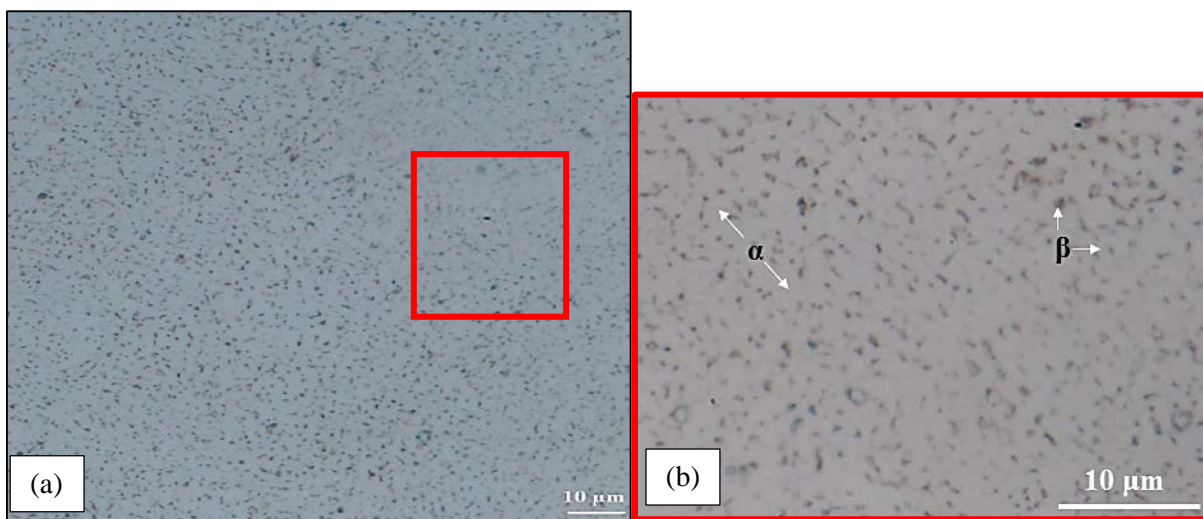


Figura 4. Micrografías ópticas de la aleación Ti6Al4V grado 5 a $\times 1000$ (a) y $\times 2000$ (b).

4.2 Curvas de Anodizado

Las Figuras 5 y 6 presentan la variación de la densidad de corriente contra el tiempo durante el proceso de anodizado en las cuatro soluciones por 900 s y 1800 s, a 10 V y 30 °C. Al polarizar anódicamente el electrodo de Ti6Al4V en presencia de un campo eléctrico, ocurren los procesos de carga y descarga de la doble capa eléctrica en la interfaz metal-electrolito, junto con el desprendimiento de aniones OH^- y O^{2-} en el seno de la solución alcalina. Estos iones serán los agentes oxidantes de la superficie metálica para la formación de la capa de óxido.

En la primera etapa de anodizado ocurre la mayor transferencia de electrones de todo el proceso que se refleja en las curvas de densidad de corriente vs tiempo como un incremento marcado de la densidad de corriente al inicio de la curva alcanzando el máximo valor de todo el proceso, que en promedio fue de $0.0863 \text{ (A/cm}^2\text{)}$. El descenso brusco de la densidad de corriente después del

máximo alcanzado indica la formación de una capa compacta de óxido (*en los primeros segundos del proceso*), luego la corriente aumenta progresivamente (*entre los 0 y los 200 s*), debido a que las burbujas de oxígeno dentro del óxido se rompen, permitiendo el ingreso del electrolito cerca de la interfaz metal-óxido, que en conjunto con la disolución del metal por la acción del agente complejante (*tartrato de sodio o tartrato de sodio y potasio*), aumentan progresivamente la conductividad de la capa y favorecen su engrosamiento (Marín-Sánchez et al., 2016).

Se origina una capa continua y porosa, principalmente de óxido de titanio (A. Mazzarolo, M. Curioni, A. Vicenzo, P. Skeldon, y G. E. Thompson, 2012). Después de 200 s, la densidad de corriente se hace estable con valores de 0.030-0.025 (A/cm²), debido al balance entre la oxidación anódica y la disolución de la capa de óxido, en esta etapa sólo ocurre un incremento en el espesor (Y.S. Yu et al., 2015). Para cada solución de trabajo descrita en la [Tabla 1](#), se realizó el procedimiento de anodizado por triplicado y se obtuvieron las curvas densidad de corriente vs tiempo representativas para cada una.

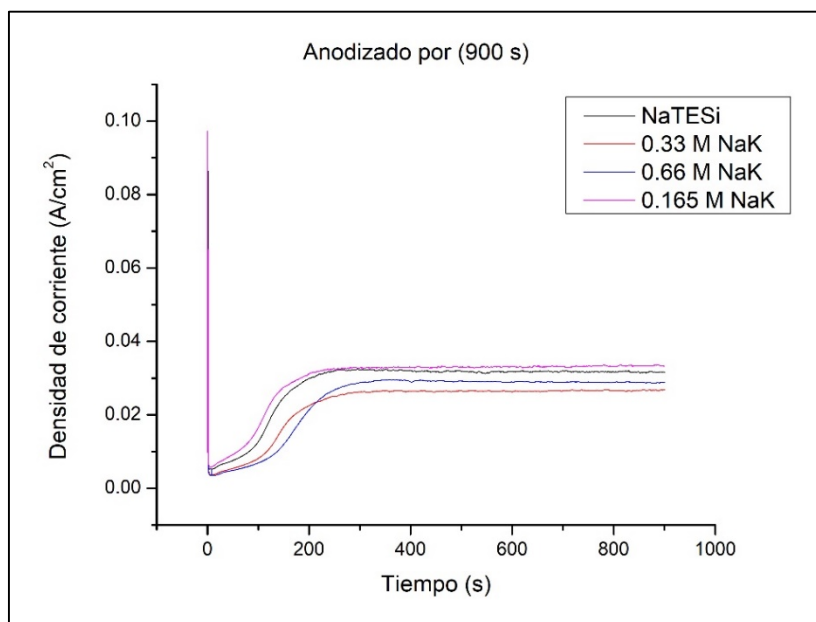


Figura 5. Curvas densidad de corriente (A/cm²) Vs tiempo (s) del proceso de anodizado en las cuatro soluciones propuestas de la aleación Ti6Al4V por 900 s, a 30 °C y 10 V.

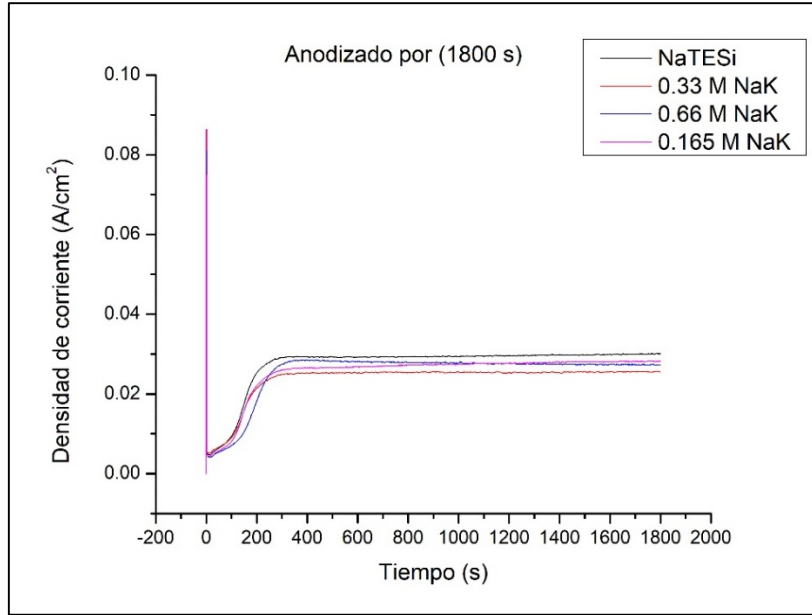


Figura 6. Curvas densidad de corriente Vs tiempo del proceso de anodizado en las cuatro soluciones propuestas de la aleación Ti6Al4V por 1800 s, a 30°C y 10 V.

4.3 Caracterización de las capas anódicas

4.3.1 Caracterización morfológica mediante SEM

La Figura 8 (a) y (b) muestra la superficie de la aleación Ti6Al4V obtenida por el anodizado en la solución NaTESi por 900 s. Se observan texturas nodulares con regiones donde la capa de óxido presenta poros abiertos en forma de cesta (Marín-Sánchez et al., 2016)(Z. Liu, H. Liu, X. Zhong, T. Hashimoto, G. E. Thompson y P. Skeldon, 2014).

Zonas aledañas a estas, correspondientes a la capa de óxido formada sobre los granos de fase β del sustrato, presentan una morfología diferente ya que la variación en la composición química de las fases α y β influye directamente sobre el carácter soluble de la capa de óxido que crece sobre ella (Marín-Sánchez et al., 2016).

Estudios previos sobre anodizado de la aleación Ti6Al4V han reportado una mayor velocidad de disolución respecto a la velocidad de formación de la capa de óxido que crece sobre los granos de fase β (Brunette, 2001). Las capas anódicas formadas con la solución 0.33 M de NaK (Figura

8 (e)), presentan la misma morfología de poros abiertos en forma de cesta, obtenida por anodizado en la solución NaTESi. Esto podría asociarse a que la velocidad de disolución de la capa de óxido es similar en las dos soluciones de anodizado utilizadas.

La morfología obtenida por anodizado en las soluciones 0.165 M de NaK y 0.66 M de NaK (Figura 8 (c) y (g)), indican un crecimiento regular de la capa de óxido, con una mayor porosidad. Por lo anterior, se puede pensar en una competencia menos marcada entre los iones OH^- y O^{2-} responsables de la oxidación, respecto al ion tartrato responsable de la disolución. La competencia de iones OH^- y O^{2-} que forman la capa anódica, determina en el óxido una textura nodular sobre la fase β , donde se disuelve más rápido la capa anódica (*lugares donde la solución entra a los cráteres y los iones OH^- y O^{2-} vuelven a reaccionar con el sustrato reduciendo la cantidad de OH^- y O^{2-} en esos espacios*) y unos poros profundos e intermedios abiertos en forma de cesta ubicados sobre la fase α con menor disolución de capa formada (*la cual está en contacto con una mayor cantidad de iones OH^- y O^{2-}*). La morfología de las capas anódicas se explica en el Apéndice A.

En la Figura 7 se presenta la medición del diámetro de los poros mediante el software ImageJ de la capa anódica formada con la solución 0.33 M de NaK por 900 s. En general, el diámetro promedio de los poros formados con todas las soluciones de anodizado oscila entre 120 y 210 nm según se muestra en la Tabla 3. Los poros formados por anodizado en la solución 0.165 M de NaK por 900 y 1800 s, no están bien definidos, presentan baja característica de forma de cesta o texturas de característica nodular.

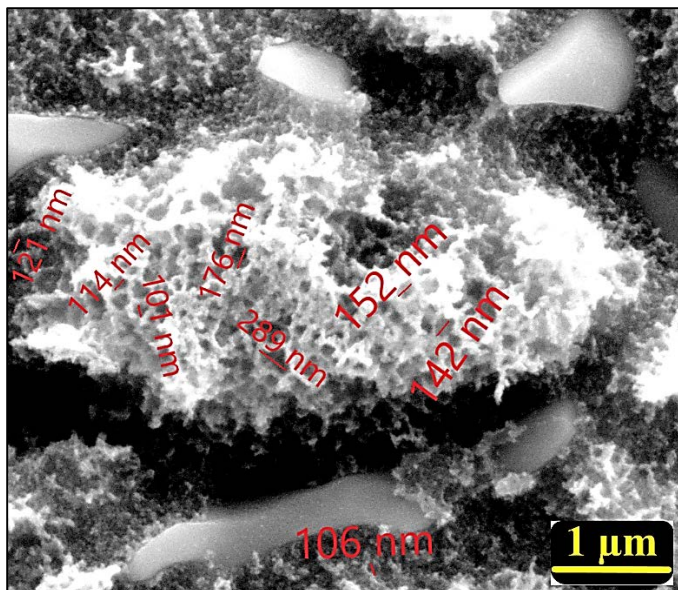


Figura 7. Tamaño de poros medidos mediante software Imagej a partir de imagen obtenida con el microscopio electrónico de barrido (SEM) de Ti6Al4V anodizado 0.33 M NaK 0.33 a 10 V, 30°C y por 1800 s.

Teniendo en cuenta lo dicho anteriormente acerca de la velocidad de disolución de la capa de óxido que crece sobre la fase β , las capas anódicas desarrolladas en las soluciones NaTESi, 0.33 M de NaK y 0.66 M de NaK mostradas en la [Figura 9](#) (a), (e) y (g), presentan una morfología menos rugosa en zonas preferenciales de disolución con respecto a lo presentado a 900 s.

Este cambio puede deberse a que, cuando se dispone de iguales o mayores concentraciones de agente complejante y tiempos prolongados de tratamiento, la reacción entre el metal con los iones OH^- y O^{2-} disminuye debido a un incremento en la interacción entre los iones tartrato ($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$)²⁻ y la capa anódica, dando como resultado una mayor disolución de la capa, lo que conlleva a una mayor rugosidad superficial solo en las zonas propensas a la oxidación.

En la morfología obtenida con la solución 0.165 M de NaK ([Figura 9](#) (c) y (d)), se puede apreciar un crecimiento de la capa de óxido sobre toda la superficie. En este caso, la morfología responde más a protuberancias nodulares que a poros abiertos en forma de cesta, sin embargo,

visualmente la superficie exhibe una rugosidad adecuada dada por los poros sin forma definida y las texturas nodulares sobre las protuberancias.

El crecimiento y formación de nano porosidades en las protuberancias, además de una completa formación de texturas nodulares sobre la fase β , conlleva a que exista una mayor nano y micro-rugosidad. *La morfología de las capas anódicas se explica en el Apéndice A.* Conteniendo en su morfología poros poco definidos con un diámetro promedio de 210 nm, se determina que el anodizado en la solución 0.165 M de NaK permite desarrollar una morfología superficial adecuada en la aleación Ti6Al4V para favorecer uniones adhesivas a otros materiales.

Esta morfología se puede asociar con un menor efecto disolvente del ion tartrato $(C_4H_4O_6)^{2-}$ en el óxido formado sobre los granos de fase β , permitiendo que la reacción de oxidación que ocurre entre la aleación Ti6Al4V y los iones OH^- y O^{2-} predomine sobre la reacción de disolución en estas áreas.

La [Tabla 4](#) denota la correlación determinada entre las morfologías obtenidas con los diferentes tratamientos de anodizado, el tiempo del proceso y la concentración del agente complejante.

Cuando se dispone de tiempos de tratamiento cortos y concentraciones altas de agente complejante, se obtienen capas anódicas con alta porosidad según se puede observar en las micrografías SEM ([Figura 8](#) (b), (d), (f), (h)).

Cuando el tiempo de anodizado es corto, el efecto disolvente del agente complejante es menor en comparación a tiempos de anodizado prolongados. Por ello, cuando se manejan bajas concentraciones de agente complejante, y tiempos cortos de anodizado, tendrá lugar el crecimiento de la capa de óxido incluso en las zonas más susceptibles a disolverse (fase β).

En este sentido, para tiempos prolongados de tratamiento y concentraciones altas de agente complejante ocurrirá un efecto marcado de disolución respecto a la oxidación, y, por ende, crecerá

una capa de óxido con escaso espesor sobre los granos de fase β , notoriamente menor que el espesor de la capa de óxido crecido sobre la fase α .

Esto no se evidencia en bajas concentraciones, que de acuerdo con la [Figura 9 \(d\)](#), la morfología obtenida mediante los tratamientos a mayores tiempos en comparación con la obtenida a menores tiempos ([Figura 8 \(d\)](#)) se evidencia un aumento de la porosidad de las zonas más propensas a oxidarse (fase α), sumando a esta también ocurre el crecimiento de una capa de óxido incluso en las zonas más susceptibles a disolverse.

De otro lado, al analizar el efecto del cambio del agente complejante del proceso NaTESi (*tartrato de sodio*) por tartrato de sodio y potasio en la misma concentración, se observa que la capa anódica formada en los tratamientos que contienen tartrato de sodio y potasio logran una mayor porosidad y crecimiento de la capa en las zonas más propensas a oxidarse respecto al proceso de referencia NaTESi. No obstante, también se produce el incremento de zonas profundas con bajo espesor.

Esto se puede apreciar en las imágenes tomadas por SEM ([Figura 8 \(b\)](#), (f) y [Figura 9 \(b\)](#),(f)) que permiten ver la diferencia en el espesor de la capa de óxido crecido sobre ambas fases de la aleación base.

Las zonas claras equivalen a una capa de óxido de mayor espesor (zonas más propensas a oxidarse) y las zonas oscuras representan zonas de la capa de óxido más profundas, es decir, de menor espesor (zonas más propensas a disolverse).

Tabla 3.

Tamaño de poros de las capas anódicas formadas por anodizado en las soluciones propuestas.

Tipo de anodizado realizado	Poros		
	Tiempo (s)	Diámetro promedio (nm)	Desviación estándar (nm)
NaTESi	900	161,43	± 32,07
	1800	160,29	± 40,57
0.165 M NaK*	900	120,14	± 21,40
	1800	210,57	± 91,40
0.33 M NaK	900	170,29	± 61,00
	1800	173,29	± 20,69
0.66 M NaK	900	194,33	± 83,53
	1800	143,17	± 33,13

Nota: Las imágenes de la medición de poros se incluyen en el Apéndice A.

Tabla 4.

Correlación entre el tiempo del proceso y concentración del agente en la morfología y rugosidad de la capa anódica.

Agente complejante	NaTESi	0.165 M NaK	0.33 M NaK	0.66 M NaK
900 s				
Morfología	Poros en forma de cesta, texturas nodulares y zonas de bajo espesor.	Texturas nodulares con poros no definidos.	Poros en forma de cesta, texturas nodulares y zonas de bajo espesor.	Texturas nodulares, protuberancias con poros no definidos.
1800 s				
Morfología	Poros en forma de cesta, texturas nodulares y zonas de bajo espesor	Texturas nodulares con poros no definidos	Poros en forma de cesta, texturas nodulares y zonas de bajo espesor	Texturas nodulares, zonas de bajo espesor

**Las figuras representan el grado de aumento o disminución de la rugosidad respecto a la solución de referencia NaTESi; referencia, aumento, disminución y equivalente.*

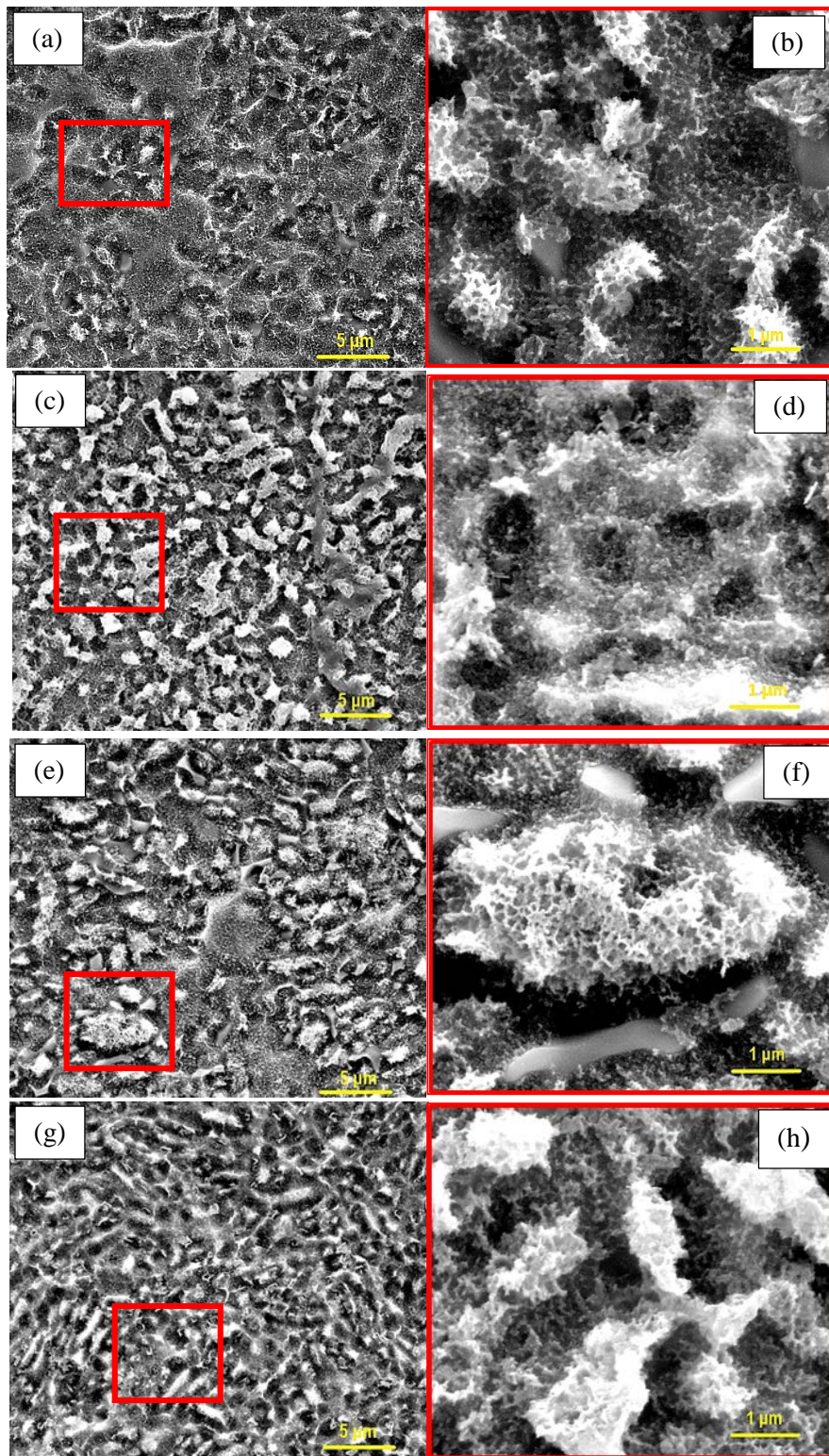


Figura 8. Micrografías SEM de la aleación Ti6Al4V después del proceso de anodizado por 900 s: NaTESi (a y b), 0.165 M NaK (c y d), 0.33 M NaK (e y f) y 0.66 M NaK (g y h).

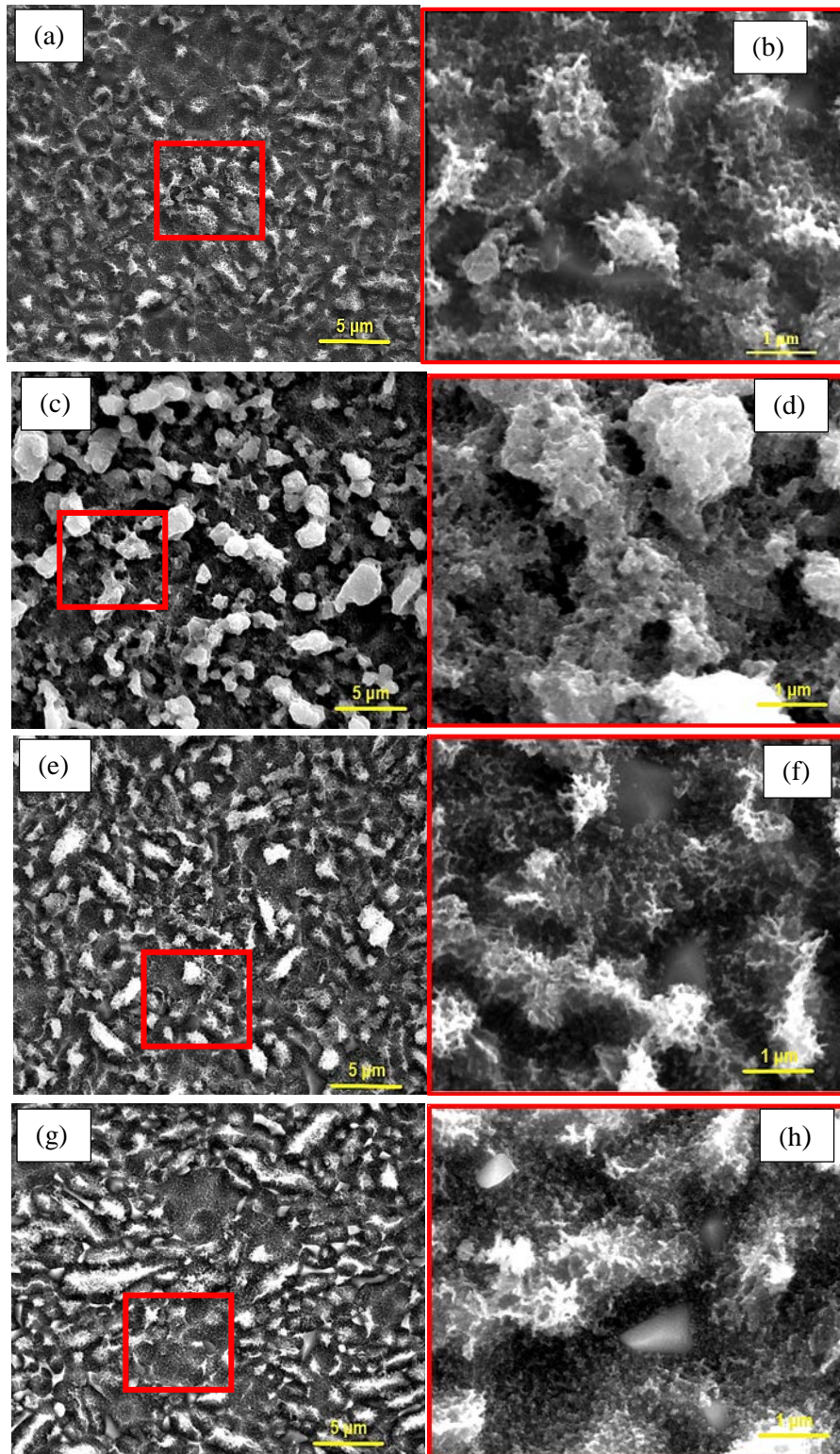


Figura 9. Micrografías SEM de la aleación Ti6Al4V después del proceso de anodizado por 1800 s: NaTESi (a y b), 0.165 M NaK (c y d), 0.33 M NaK (e y f) y 0.66 M NaK (g y h).

4.3.2 Medición del ángulo de contacto y estimación de la energía superficial

Mediante la medición del ángulo de contacto es posible cuantificar la interacción entre un líquido y una superficie. Una superficie donde el ángulo de contacto se encuentra entre 0° - 90° es una superficie hidrofílica, en cambio, si la superficie es hidrofóbica, se observará un ángulo de contacto mayor de 90° (L. Baoye y L. Simin, 2016). La determinación del ángulo de contacto tiene como objetivo evaluar las propiedades de mojado del líquido sobre la superficie y de esta manera prever si será posible una adhesión exitosa entre el adhesivo y adherente. La [Tabla 5](#) contiene los valores de ángulo de contacto usando dos líquidos de prueba; agua desionizada (*polar*) y diclorometano (*apolar*). Las [Figuras 10](#) y [11](#) presentan las variaciones de los ángulos de contacto.

Tabla 5.

Ángulo de contacto de la aleación Ti6Al4V antes y después del anodizado en las cuatro soluciones.

Tipo de anodizado realizado	Ángulo de contacto		
	Tiempo (s)	Agua desionizada	Diclorometano
Sin Tratamiento	--	$34,40 \pm 2,10$	$34,80 \pm 3,34$
NaTESi	900	$22,13 \pm 3,95$	$12,37 \pm 1,70$
	1800	$19,00 \pm 2,65$	$11,57 \pm 0,09$
0.165 M NaK	900	$17,20 \pm 4,03$	$13,18 \pm 2,01$
	1800	$7,93 \pm 1,93$	$11,93 \pm 0,53$
0.33 M NaK	900	$22,00 \pm 10,98$	$11,95 \pm 0,87$
	1800	$20,83 \pm 5,90$	$12,43 \pm 0,38$
0.66 M NaK	900	$14,28 \pm 6,01$	$11,80 \pm 0,00$
	1800	$28,98 \pm 6,39$	$11,78 \pm 0,64$

Nota: Los valores de ángulo de contacto del etilenglicol se encuentran incluidos en el Apéndice B.

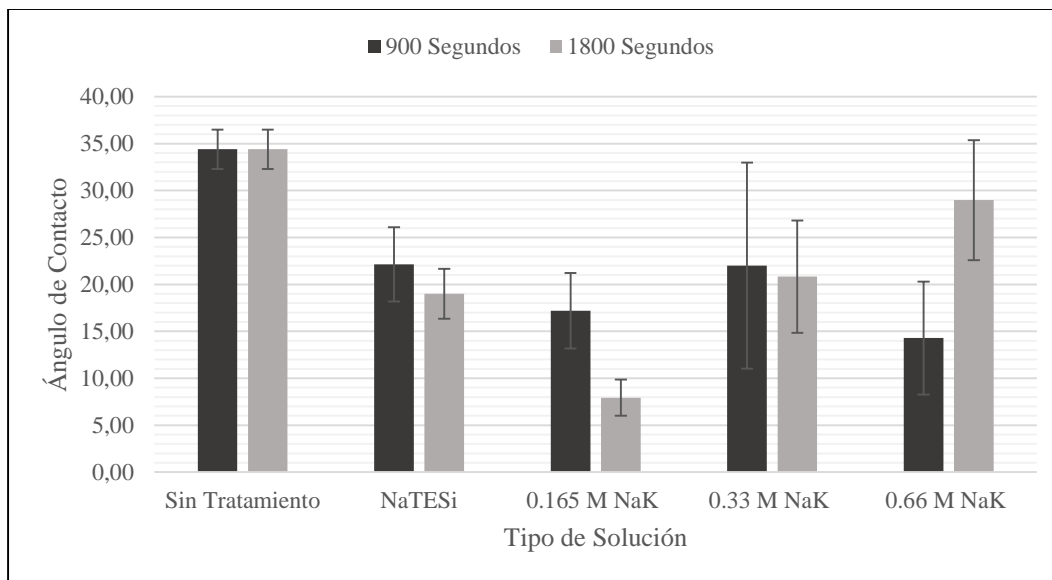


Figura 10. Valores de ángulo de contacto con agua desionizada de la aleación Ti6Al4V antes y después del proceso de anodizado en las cuatro soluciones propuestas.

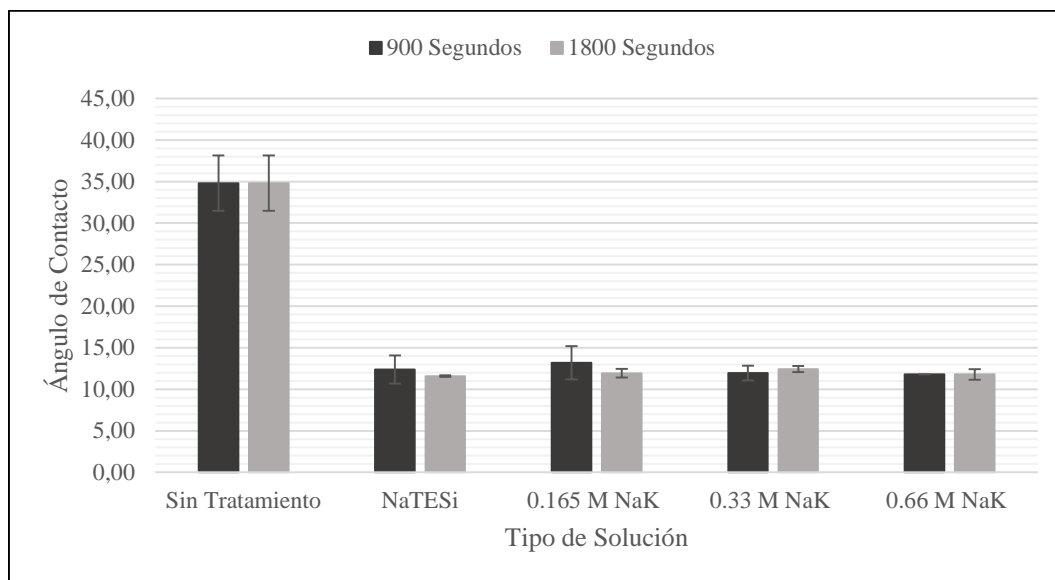


Figura 11. Valores de ángulo de contacto con diclorometano de la aleación Ti6Al4V antes y después del proceso de anodizado en las cuatro soluciones propuestas.

Es posible observar que los ángulos de contacto de la superficie sin tratar de la aleación son considerablemente mayores en comparación con la aleación anodizada. Después de anodizar por 900 s, el ángulo de contacto medido entre las muestras y los líquidos disminuye, lo cual indica que la superficie de la muestra toma un comportamiento más hidrofílico. Prolongando el tiempo de

anodizado a 1800 s, el ángulo de contacto medido tiende a disminuir significativamente (*a excepción de la solución de anodizado en 0.66 M de NaK*), lo cual se relacionaría con la morfología obtenida, presentando a una concentración de 0.66 M de tartrato de sodio y potasio una mayor disolución de la capa de óxido a 1800 s.

La [Figura 12](#) representa la ubicación de los puntos establecidos mediante el método OWRK (E. Matykina, I. Garcia, J. J. De Damborenea, y M. A. Arenas, 2011), con el propósito de determinar los componentes dispersivos y polares del sólido. En el Apéndice B se incluye la gráfica de los puntos en un tiempo de 1800 s y el procedimiento para determinar los componentes mediante el método OWRK.

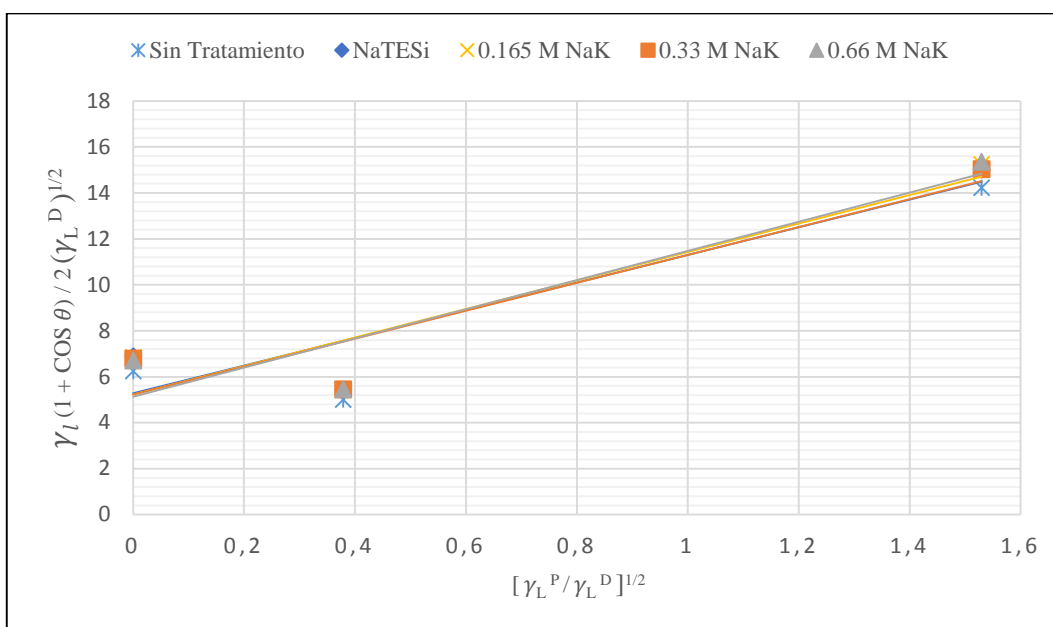


Figura 12. Determinación de las componentes dispersivos y polares del sólido mediante el método gráfico. Los cálculos se realizaron para un tiempo de 900 s.

La [Tabla 6](#) muestra los valores de energía superficial y trabajo de adhesión de las superficies obtenidas luego del anodizado en las cuatro soluciones propuestas, usando como líquido de prueba agua desionizada. *Las gráficas de los componentes polar y dispersivo, trabajo de adhesión se incluyen en el Apéndice B.*

Tabla 6.

Determinación de la energía superficial mediante los componentes polares y dispersivos.

Tipo de anodizado realizado	Tiempo (s)	γ_s^p	γ_s^d	Energía superficial (mJ/m ²)	Trabajo de adhesión (mJ/m ²)
Sin Tratamiento	--	34,49	22,65	57,14	128,32
NaTESi	900	36,22	27,96	64,17	135,33
	1800	38,70	26,47	65,17	136,89
0.165 M NaK	900	38,40	27,39	65,79	137,38
	1800	40,05	27,93	67,98	139,74
0.33 M NaK	900	36,88	27,27	64,17	135,50
	1800	36,91	27,71	64,62	135,93
0.66 M NaK	900	40,25	26,33	66,58	138,53
	1800	32,84	28,52	61,36	131,72

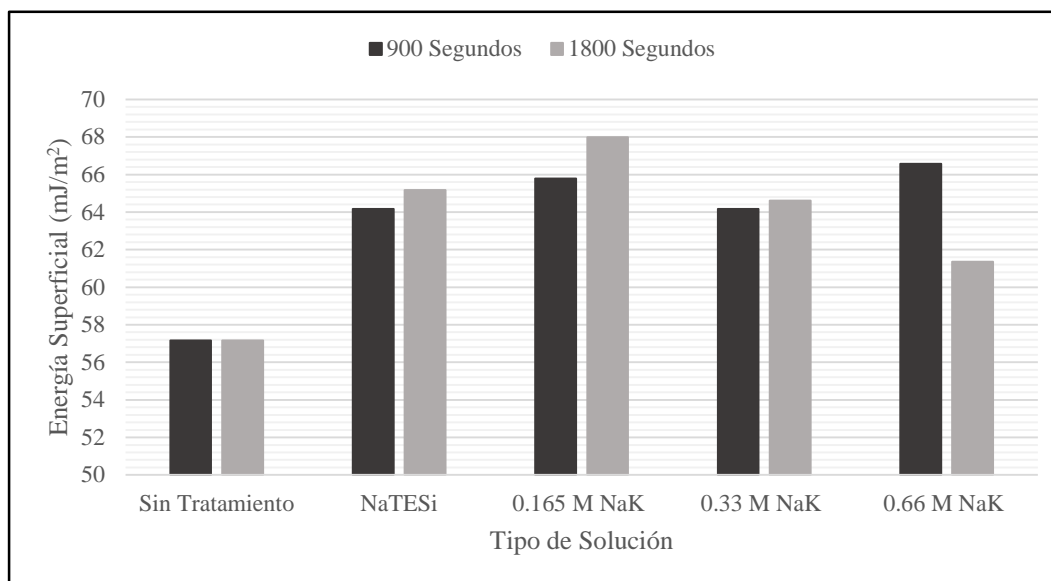


Figura 13. Valores de energía superficial de los tratamientos realizados sobre Ti6Al4V.

Los resultados de energía superficial de la [Tabla 6](#) muestran que hay una mayor contribución por parte del componente polar del sólido, el cual aumenta a medida que se incrementa el tiempo del tratamiento. De forma contraria, el componente dispersivo no varía significativamente en

comparación con el tiempo. La energía superficial de las muestras representadas en la [Figura 13](#), indica que esta aumenta considerablemente frente a una superficie sin tratar. Cuando se dispone de la misma concentración del agente complejante en las soluciones NaTESi y 0.33 M de NaK, existe una variación de alrededor el 12% en la energía superficial frente a una superficie sin tratamiento. En el anodizado en la solución 0.165 M NaK por 1800 s, se alcanza el valor más alto de energía superficial ($67,98 \text{ mJ/m}^2$). El incremento de la mojabilidad de las superficies anodizadas conlleva a un aumento de la energía superficial, lo cual se asociaría a la presencia de grupos hidroxilos (OH) (*poseen una alta energía superficial*) provenientes de la formación de complejos de tartrato de titanio y cambios de rugosidad en las capas anódicas. Una superficie hidrofílica facilita un buen flujo y esparcimiento del adhesivo sobre dicha superficie, lo cual puede resultar en una mayor fuerza adhesiva de la superficie al ser unida a otra utilizando una resina epóxica. Los valores de trabajo de adhesión calculados mediante la ecuación (5), señalan que existe una correlación entre energía superficial y trabajo de adhesión, en donde los valores de trabajo de adhesión varían considerablemente frente a una superficie sin tratar. A concentraciones iguales del agente complejante entre las soluciones NaTESi y 0.33 M de NaK, los valores de trabajo de adhesión son similares. La variación entre los resultados de trabajo de adhesión de los tratamientos de anodizado se debe probablemente al desarrollo de fuerzas intermoleculares entre la superficie y el líquido, en donde dichas fuerzas (*enlaces de Van der Waals y enlaces de hidrógeno*) aumentan el número de enlaces entre las cadenas de la superficie y el líquido cuanto mayor sea la mojabilidad del líquido sobre el sustrato. La superficie desarrollada mediante la solución de anodizado 0.165 M NaK en 1800 s, requiere de un mayor trabajo de separación para lograr desacoplar las interfaces, lo que conduciría a una mayor fuerza de adhesión con la resina epóxica.

5. Conclusiones

La elaboración de uniones adhesivas óptimas entre dos materiales disímiles se podría lograr mediante el desarrollo de capas anódicas que posean una energía superficial y una humectabilidad adecuada.

En el presente trabajo se obtuvieron capas anódicas mediante la realización de un proceso de anodizado a diferentes concentraciones. Las variaciones en los procesos de anodización estudiados mejoran significativamente las propiedades superficiales respecto a una superficie sin tratar, mediante el desarrollo de capas de óxido porosas.

Existe una relación directa entre la mojabilidad, energía superficial y trabajo de adhesión; menores ángulos de contacto se asocian con una mayor energía superficial y en consecuencia con un mayor trabajo de adhesión. Las propiedades superficiales obtenidas con los tratamientos de anodizado realizados, obedecen a la formación de poros abiertos profundos con protuberancias porosas y texturas nodulares, con una disolución selectiva en zonas con mayor susceptibilidad. Las particularidades anteriores generan un aumento de la energía superficial y por ende su mojabilidad. Estas características morfológicas dependen del tiempo de tratamiento, ya que la reacción de disolución selectiva responsable de la porosidad que obedece a la interacción entre la capa de óxido anódico y el ion tartrato ($C_4H_4O_6$)²⁻ aumenta con el tiempo.

La diferencia entre la energía superficial y la morfología de las capas anódicas que se pueden desarrollar mediante los anodizados realizados, resultan de la competencia de procesos de oxidación y disolución. Una topografía adecuada, la cual posee una distribución de poros grandes y abiertos, con formación de texturas nodulares sobre las zonas susceptibles a disolución, se obtiene con concentraciones altas de agente complejante y tiempos cortos de tratamiento, o

mediante bajas concentraciones de agente complejante y tiempos prolongados del tratamiento. Esto supone la creación de topografías en donde el adhesivo puede penetrar, facilitando el fenómeno de la sujeción mecánica.

Las mejores propiedades superficiales se obtienen a través del desarrollo de capas anódicas en la solución de anodizado 0.165 M de NaK. En 1800 s, dicho tratamiento arrojó valores de energía superficial de alrededor de 67,98 (mJ/m²) y un trabajo de adhesión de 139,74 (mJ/m²). La capa porosa de la superficie posee protuberancias con poros en su superficie, y los poros profundos son abiertos y en forma de cesta. Este tipo de topografías poseen sitios por los que un adhesivo líquido puede fluir y anclarse, logrando un mayor trabajo de adhesión que podría significar desarrollar uniones adhesivas fuertes y durables.

6. Recomendaciones

Se recomienda realizar la medición de la rugosidad superficial mediante la técnica AFM (*atomic force microscope*), con el fin de verificar la relación entre morfología y adhesión.

Para evaluar la adhesión y durabilidad de la unión adhesiva en condiciones de humedad y temperatura a través del tiempo, se recomienda realizar un *Wedge Test*. Es de esperar que, si la capa anódica desarrolló una micro-rugosidad, esta contribuye a que las uniones adhesivas sean más durables en el tiempo.

Referencias Bibliográficas

A. Mazzarolo, M. Curioni, A. Vicenzo, P. Skeldon, and G. E. Thompson, "Electrochimica Acta Anodic growth of titanium oxide: Electrochemical behaviour and morphological evolution," vol. 75, pp. 288–295, 2012.

Arago, E. (20 de Marzo 2019). Las cifras de la carrera de Boeing y Airbus para evitar accidentes. La vanguardia. Recuperado de <https://www.lavanguardia.com/economia/20190320/461134912759/airbus-boeing-accidentes-seguridad.html>.

ASM international, ASM Handbook Volume 2: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials, p1770-1781, ISBN 978-0-87170-378-1.

ASTM E407-07. "Standard Practice for Microetching Metals and Alloys," ASTM Int, pp. 1-22, 2015.

ASTM International, "ASTM E3-11(2017) Preparation of Metallographic Specimens 1," Area, vol. 03, no. July, pp. 1–17, 2001.

Brunette, D., Tengvall, P., Textor, M & Thomsen, P. (Ed). (2001). Titanium in medicine Material Science, Engineering, Biological Responses and Medical Applications. Berlín. Europe: Springer Verlag.

E. Matykina, I. Garcia, J. J. De Damborenea, and M. A. Arenas, "International Journal of Adhesion & Adhesives Comparative determination of TiO₂ surface free energies for adhesive bonding application," vol. 31, pp. 832–839, 2011.

F. Basolo and R. Johnson, "Química los compuestos Coord.," pp. 7, 86, 1980.

G. A. Lawrance, "Introduction to Coordination Chemistry," 2013.

He, K. Chen, B. Yu, C. Y. Yue, and J. Yang, "Surface microstructures and epoxy bonded shear strength of Ti6Al4V alloy anodized at various temperatures," Compos. Sci. Technol., vol. 82, pp. 15–22, 2013.

I. Inagaki, "Application and Features of Titanium for the Aerospace Industry," no. 106, 2014.

L. Bae and L. Shimin, "Surface Roughness and Hydrophilicity of Titanium after Anodic Oxidation," Rare Met. Mater. Eng., vol. 45, no. 4, pp. 858–862, 2016.

M. M. Laboratories, "Review Adhesion and durability of metal-polymer bonds," vol. 19, pp. 2431–2453, 1984.

Marín-Sánchez, A. Conde, M. García-Rubio, A. Lavia, and I. García, “Durability of titanium adhesive bonds with surface pretreatments based on alkaline anodisation,” *Int. J. Adhes. Adhes.*, vol. 70, pp. 225–233, 2016.

Matz, “Optimization of the durability of structural titanium adhesive joints,” *Int. J. Adhes. Adhes.*, vol. 8, no. 1, pp. 17–24, 1988.

T. Mertens et al., “Investigation of surface pre-treatments for the structural bonding of titanium,” *Int. J. Adhes. Adhes.*, vol. 34, pp. 46–54, 2012.

Y. S. Yu, L. S. Xie, M. H. Chen, N. Wang, and H. Wang, “Surface characteristics and adhesive strength to epoxy of three different types of titanium alloys anodized in NaTESi electrolyte,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 280, pp. 122–128, 2015.

Y. Su, M. de Rooij, W. Grouve, and R. Akkerman, “The effect of titanium surface treatment on the interfacial strength of titanium – Thermoplastic composite joints,” *Int. J. Adhes. Adhes.*, vol. 72, no. September 2016, pp. 98–108, 2017.

Z. J. Liu, X. Zhong, H. Liu, I. L. Tsai, U. Donatus, and G. E. Thompson, “Characterization of anodic oxide film growth on Ti6Al4V in NaTESi electrolyte with associated adhesive bonding behaviour,” *Electrochim. Acta*, vol. 182, pp. 482–492, 2015.

Z. Liu, H. Liu, X. Zhong, T. Hashimoto, G. E. Thompson, and P. Skeldon, “Surface & Coatings Technology Characterization of anodic oxide growth on commercially pure titanium in NaTESi electrolyte,” *Surf. Coat. Technol.*, vol. 258, pp. 1025–1031, 2014.