

Efecto de la Composición Química de la Solución de Anodizado en la Formación de Capas Anódicas sobre la Aleación Ti6Al4V para Aplicaciones Aeronáuticas

Mayra Alejandra Gómez Méndez
Carlos Hernando Durán Pabón

Trabajo de grado proyecto de investigación, para optar al título de Ingeniero Metalúrgico y de Materiales

Director

Sandra Judith García Vergara
PhD en Corrosión

Codirector

María Ángeles Arenas Vara
PhD en Ciencias Físicas



Universidad Industrial De Santander
Facultad De Ingenierías Físicoquímicas
Escuela De Ingeniería Metalúrgica Y Ciencia De Materiales
Bucaramanga

2018

Dedicatoria

*Mentiría si dijese que todo lo que he alcanzado ha sido meramente por mis capacidades cuando el responsable de todos los triunfos, logros y metas alcanzados ha sido, es y seguirá siendo el **Único y Verdadero Dios, Señor y Salvador Jesucristo** y es a Él a quien primeramente dedico esta tesis de grado. Gracias a Él por todas sus bendiciones y su infinita misericordia al permitir que mis anhelos estén dentro de los propósitos que Él tiene para mí y así lograr la consecución de una de tantas metas propuestas.*

¡Todo, absolutamente todo, se lo debo a Dios!

*A mi madre **Alejandrina Méndez Hernández**, esa mujer incansable que con su incondicional amor se ha esforzado día tras día para sacar a sus hijos adelante y brindarles un mejor futuro. Ella me lo ha dado todo sin esperar nada a cambio, ha sembrado en mí principios y valores y con su ejemplo de vida me ha enseñado a luchar y vencer los obstáculos y adversidades que se presentan en el diario vivir, ella con sus constantes consejos me guía por el camino del bien y me inspira e impulsa para salir adelante y querer ser mejor persona cada día. Para ella todo mi amor, respeto y más grande admiración.*

*A mi hermano y amigo **Jaime Andrés Gómez Méndez** por su leal compañía, quien en todo momento ha estado motivándome para romper barreras y convertir las limitaciones en peldaños para llegar a la meta.*

*A mi padre **Evangelista Gómez Suárez**.*

*A mi novio **Esteban O. Zepeda Iglesias** por su constante cariño y apoyo.*

Familia, este logro no es únicamente mío, este logro es de todos nosotros, pues ustedes siempre han estado a mi lado dándome la determinación y denuedo para triunfar y mostrarme que nada es imposible, si bien esta no es la cima del éxito, si es un peldaño más que Dios nos ha permitido ascender y confiando en Él, sé que vendrán muchos logros más.

Pero por la gracia de Dios soy lo que soy; y su gracia no ha sido en vano para conmigo, antes he trabajado más que todos ellos; pero no yo, sino la gracia de Dios conmigo.

1 Corintios 15:10 (RV/R 1960)

Porque de Él, por Él y para Él son todas las cosas. A Él sea la gloria por los siglos. Amén.

Romanos 11: 36 (RV/R 1995)

M. Alejandra Gómez Méndez.

Dedicatoria

A Dios por guiar mis pasos en todo momento, por permitirme cumplir todas mis metas y quien en su infinita misericordia hoy me permitirme terminar una etapa más en la vida.

*A mi madre **María Elida, Pabón Ochoa** por su apoyo, comprensión y amor incondicional, por siempre creer en mí, por impulsarme a luchar y seguir mis sueños y principalmente por acompañarme en los momentos de mayor dificultad.*

*A mi padre **Juan de Dios Durán Rojas**, quien con su sacrificio y esfuerzo me ha ayudado a ser quien soy, por enseñarme las cosas más básicas, pero a su vez las más importantes en mi vida.*

*A mis hermanas, **Mónica, Ximena y Diana**, quienes me han acompañado y orientado en todo momento, por brindarme aquellas palabras de aliento cuando no creí ser capaz de lograr mis metas. Por hacer de mi vida una gran anécdota para contar.*

*A mi sobrinita **Sara Valentina**, por ser la alegría y el motor de nuestra familia, por todas aquellas locuras y travesuras que en su momento me permitieron escapar de la rutina y retomar energías para continuar.*

Carlos Hernando Durán Pabón.

Agradecimientos

Agradecemos primeramente a Dios por ser nuestro refugio, por guiarnos, por fortalecernos para superar las limitaciones y permitirnos culminar satisfactoriamente nuestra carrera universitaria.

A nuestras familias, por creer en nosotros y brindarnos su cariño, comprensión y apoyo incondicional en todas las circunstancias de la vida, haciendo de nosotros mejores personas.

A la Ph.D. Sandra Judith García Vergara y a la Ph.D. María Ángeles Arenas Vara, por la orientación y acompañamiento en la realización de este proyecto.

A las ingenieras Diana Naranjo y Marly Blanco, por la constante ayuda durante la realización de este proyecto.

Al grupo de Investigación en Corrosión (GIC) por la colaboración y disponibilidad de equipos y reactivos, para la realización de las pruebas de este proyecto de grado

Al Dr. Ángel Manuel Meléndez Reyes y al Centro de Materiales y Nanociencia (CMN) por la colaboración y disponibilidad de equipos, para la realización de pruebas de este proyecto de grado.

A la Dr. Eley María Córdoba Tuta por la colaboración y disponibilidad del equipo de Microscopía Confocal para la realización de pruebas de este proyecto de grado.

Al M. Sc. Carlos Alberto Chacón Ávila y al Laboratorio de Microscopia de la Universidad Industrial de Santander por la colaboración y disponibilidad de equipos, para la realización de pruebas de este proyecto de grado.

A todo el personal de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales por la colaboración y disposición en todo momento, en especial a la Dra. Ana Emilse Coy Echeverria y al Dr. Ángel Manuel Meléndez Reyes por contribuir no solo en nuestra formación profesional sino también personal. Ellos nos han inspirado con sus experiencias de vida y nos han incentivado a

emprender nuevos retos y dirigir nuestra mirada a otros horizontes proyectándonos a ir siempre más allá y cambiar el miedo por ilusión.

A la Universidad Industrial de Santander UIS por propiciar en nosotros una excelente formación profesional y capacitarnos para enfrentar los diversos desafíos que se presentan a lo largo de la vida.

A la Universidad Nacional Autónoma de México UNAM, por acogernos durante un semestre académico y permitirnos vivir experiencias únicas e inolvidables.

A nuestros amigos y compañeros de estudio que hicieron de nuestro paso por la universidad un espacio más ameno, en especial a Duvan Gómez, Andrés Jerez, Caren Hernández, Andrés Gómez, Fabio Chávez, Tania Pereira, Margareth Castillo, Andrea Zarate y Cristina Mejía.

Finalmente, agradecemos a todas las personas que directa o indirectamente siempre estuvieron apoyándonos de diferentes maneras y contribuyeron en la consecución de esta meta.

Tabla de Contenido

	Pág.
Introducción	16
1. Antecedentes	17
1.1 Estructura Cristalina.....	17
1.2 Aplicaciones del Titanio en la Industria Aeronáutica y Aeroespacial	18
1.3. Anodizado	20
1.4. Variables que Influyen en el Proceso de Anodizado	22
2. Objetivos	24
2.1 Objetivo General.....	24
2.2 Objetivos Específicos.....	24
3. Descripción Experimental.....	25
3.1 Preparación Superficial.	25
3.3. Caracterización Morfológica y de Composición Química de las Capas Anódicas	27
3.4. Evaluación de la Rugosidad	27
3.5. Determinación del Ángulo de Contacto.....	27
4. Resultados y Discusión	28
4.1. Caracterización Morfológica.....	28
4.2 Anodizado	28
4.3. Caracterización Morfológica y Análisis de Composición Química de las Capas Anódicas	30
4.4. Análisis de Rugosidad Promedio.....	33
4.5. Análisis del Ángulo de Contacto	36

EFFECTO DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LA SOLUCIÓN...	10
5. Conclusiones	39
6. Recomendaciones	40
Referencias Bibliográficas	41
Apéndices.....	44

Lista de Tablas

	Pág.
Tabla 1. <i>Principales aleaciones comerciales de titanio y sus propiedades.</i> <i>Tabla reproducida de la referencia (Donachie, 1998) con permiso del autor.</i>	18
Tabla 2. <i>Descripción de los parámetros utilizados para el desarrollo del proceso de anodizado de la aleación Ti6Al4V.....</i>	26
Tabla 3. <i>Análisis elemental de la superficie de la aleación Ti6Al4V anodizada en diferentes soluciones.....</i>	33
Tabla 4. <i>Datos de rugosidad superficial de las películas anódicas formadas sobre la aleación Ti6Al4V.....</i>	34
Tabla 5. <i>Medición ángulo de contacto en probetas de la aleación Ti6Al4V anodizadas.....</i>	36

Lista de Figuras

	Pág.
<i>Figura 1.</i> Esquema de las dimensiones de las probetas utilizadas en el presente trabajo	25
<i>Figura 2.</i> Configuración de la celda utilizada en el proceso anodizado constituida por un ánodo de la aleación Ti6Al4V (probetas circulares) y un cátodo de acero inoxidable 304.....	26
<i>Figura 3.</i> Micrografía óptica de la aleación Ti6Al4V en estado de suministro. 200X.....	28
<i>Figura 4.</i> Curvas de densidad de corriente vs tiempo para el anodizado de la aleación Ti6Al4V en diferentes soluciones por 900 y 1800 s a 30°C.....	29
<i>Figura 5.</i> Fotografías de las probetas de la aleación Ti6Al4V luego del proceso de anodizado	30
<i>Figura 6.</i> Micrografías SEM de la superficie de la aleación Ti6Al4V luego del proceso de anodizado a 30°C en las soluciones (a) NaTESi, 1800 s, (b) AHP, 1800 s, (c) CAA, 900 s y (d) CAA 1800.....	31
<i>Figura 7.</i> Topografías de rugosidad superficial de la aleación Ti6Al4V anodizada a 30°C en las soluciones, (a) NaTESi, 900 s, (b) NaTESi, 1800 s, (c) AHP, 900 s, (d) AHP, 1800 s, (e) CAA, 900 s y (f) CAA 1800 s.....	35

Lista de Apéndices

	Pág.
Apéndice A. Curvas de densidad de corriente vs tiempo.	45
Apéndice B. Micrografías de la microestructura de la capa anódica obtenida con la Solución CAA.....	47
Apéndice C. Espectros de energía dispersa (EDS).....	49
Apéndice D. Ángulo de contacto.....	51

Resumen

Título: Efecto de la Composición Química de la Solución de Anodizado en la Formación de Capas Anódicas sobre la Aleación Ti6Al4V para Aplicaciones Aeronáuticas *

Autores: Mayra Alejandra Gómez Méndez y Carlos Hernando Durán Pabón * *

Palabras Claves: Anodizado, Titanio, Recubrimiento.

Descripción

El titanio y sus aleaciones son frecuentemente empleados en la elaboración de componentes aeronáuticos por su excelente relación peso / resistencia, y en general por sus propiedades de desgaste y corrosión. El presente trabajo tiene como objetivo estudiar la formación de películas de TiO_2 sobre la aleación Ti6Al4V en tres diferentes soluciones de anodizado, esto con el fin de modificar la morfología superficial de la aleación para facilitar su unión adhesiva a materiales poliméricos. Las soluciones de anodizado utilizadas fueron: NaTESi, AHP y CAA, las muestras fueron anodizadas a un voltaje constante de 10 V por 900 y 1800 s, a 30 °C. La morfología, la rugosidad y la mojabilidad de las capas anódicas fue determinada por microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía confocal y mediciones de ángulo de contacto, respectivamente. La morfología superficial es de tipo porosa, observándose ligeras variaciones dependiendo de la solución de anodizado utilizada. De acuerdo a los resultados obtenidos se determina que la solución AHP genera recubrimientos anódicos con características morfológicas similares a los obtenidos con la solución CAA, proporcionando un incremento en la rugosidad y en el área superficial, características que favorecen el perfil de anclaje y por ende la resistencia y durabilidad del enlace adhesivo. Por lo cual se recomienda la solución AHP como alternativa sustituta al tratamiento de anodizado CAA para anodizar la aleación Ti6Al4V para aplicaciones aeronáuticas.

* Proyecto de Grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.
Director: PhD. Sandra Judith García Vergara. Codirector: PhD. María Ángeles Arenas Vara.

Abstract

Title: Effect of the Chemical Composition of the Anodized Solution in the Formation of Anodic Layers on the Alloy Ti6Al4V For Aeronautical Applications *

Authors: Mayra Alejandra Gómez Méndez y Carlos Hernando Durán Pabón * *

Keywords: Anodized, Titanium, Coating.

Description

Titanium and its alloys are frequently used in the manufacture of aeronautical components; this is due to its excellent weight / strength ratio and its wear and corrosion properties. The purpose of this work is the study of growth TiO₂ films over the Ti6Al4V alloy with three different anodizing solutions in order to modify the surface morphology and facilitate its adhesive bonding to polymeric materials. Next anodizing solutions were used in the experiments: NaTESi, AHP and CAA; the samples were anodized at a constant voltage of 10 V for 900 and 1800 s, at 30 ° C. The morphology, roughness and wettability of the anodic layers were determined by scanning electron microscopy (SEM), confocal microscopy and contact angle measurements, respectively. The surface morphology is of porous type, observing slight variations in each one anodizing solution used. According to the results obtained, the AHP solution generates anodic coatings with morphological characteristics similar to those obtained with the CAA solution, providing an increase in the roughness and surface area, these characteristics favor the anchor profile and therefore the resistance and durability of the adhesive bond. Besides, the AHP solution is recommended as a substitute alternative to the CAA treatment for anodizing the Ti6Al4V alloy of aeronautical applications

* Degree project research.

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.
Adviser: PhD. Sandra Judith García Vergara. Coadviser: PhD. María Ángeles Arenas Vara

Introducción

El titanio y sus aleaciones han sido empleados ampliamente en la industria aeroespacial debido a las propiedades que poseen y los beneficios que brinda para dicha aplicación; entre ellas se resalta la excelente resistencia a la corrosión y la buena relación resistencia / peso (Liu et al., 2014). Actualmente, en la nueva generación de aeronaves se destaca una mayor eficiencia estructural y rendimiento mediante la implementación de materiales compuestos (Liu et al., 2014).

Con el fin de mejorar las propiedades superficiales del titanio y mantener sus buenas propiedades macroscópicas se somete a diversos tratamientos superficiales, entre ellos el anodizado (Marín, Conde, García, Lavia & García, 2016). El anodizado es un proceso electroquímico que propicia la formación de una capa fina de óxido (capa anódica) en la superficie del metal, la cual ayuda a proteger el material de los agentes atmosféricos o su entorno en general, mejorando así la resistencia al desgaste (Sharma, 1992). Por medio del proceso de anodizado es posible obtener de manera artificial capas de óxido de mayor espesor y con mejores características de protección que las capas naturales (Paredes 2010).

En la industria aeroespacial la unión entre el titanio y los materiales compuestos se hace mediante remachado (Liu et al., 2014), sin embargo, este método no garantiza la durabilidad de dichas uniones adhesivas estructurales, es por ello que se han implementado tratamientos térmicos, químicos y mecánicos (Mertens et al., 2010).

De acuerdo a lo expuesto anteriormente, en los últimos años las investigaciones se han dirigido a la búsqueda de una superficie con propiedades que permitan una mejor adherencia (Liu et al., 2014), es por ello que el presente estudio se enfocó en mejorar la morfología superficial de la aleación Ti6Al4V usando diferentes soluciones de anodizado, con el propósito de que la superficie sirva para mejorar la calidad de las uniones adhesivas a otros materiales compuestos.

1. Antecedentes

El titanio es el séptimo metal más abundante en la corteza terrestre, presenta buenas propiedades mecánicas, alta resistencia a la corrosión y baja densidad, lo cual conlleva a que presente una excelente relación resistencia / peso (Leyens y Peters, 2005). Estas propiedades características del titanio y sus aleaciones permiten que tengan un amplio uso en el desarrollo de aplicaciones tecnológicas, médicas, químicas, aeroespaciales y aeronáuticas (Lütjering y Williams, 2003), siendo estas dos (2) últimas las principales industrias con mayor demanda del titanio, pues abarcan casi el 50% del titanio producido (Leyens y Peters, 2005). Generalmente, el titanio se encuentra en forma de óxido en minerales como la ilmenita (FeTiO_3 , romboédrica), el rutilo (TiO_2 , tetragonal) más abundante de todos, la anatasa (TiO_2 , tetragonal) y la brookita (TiO_2 romboédrica) (Donachie, 1998).

1.1 Estructura Cristalina

El titanio es un metal alotrópico, es decir, posee dos (2) estructuras cristalinas. Una de ellas es la fase α , la cual presenta una estructura hexagonal compacta (HCP), es estable a temperatura ambiente, tiene una densidad de 4.5 g/cm^3 y se caracteriza por su resistencia a la fluencia y su buena soldabilidad. Por otra parte, a temperaturas superiores a 885°C se obtiene la fase β , con una estructura cúbica centrada en el cuerpo (BCC) y con una densidad de 4.4 /cm^3 (Lütjering y Williams, 2003).

Existen elementos de aleación estabilizadores que se añaden a la aleación para favorecer la formación de la fase α o β . Los elementos como el aluminio, el galio, el germanio y el estaño son estabilizadores de la fase α , ya que estos aumentan la temperatura de transición β , facilitando así

la formación de la fase α brindando a la aleación buena soldabilidad y elevada resistencia a la fluencia. Así mismo, elementos como el vanadio, el hierro, el cromo y el niobio entre otros favorecen la formación de la fase β al disminuir la temperatura de transición β permitiendo que estas sean tratables térmicamente. Por último, elementos neutros como el circonio, el estaño y el hafnio pueden estabilizar la fase α o β de acuerdo a su concentración (Lütjering y Williams, 2003). Por otro lado, de acuerdo a las impurezas disueltas en el titanio y sus concentraciones relativas, se pueden obtener tres (3) tipos de aleaciones: tipo α , tipo β y tipo $\alpha + \beta$ (cuando ambas fases coexisten a temperatura ambiente).

Las aleaciones alfa más beta comprenden entre el 5% y 40% de la fase β a temperatura ambiente y presenta transformación martensítica al enfriarse rápidamente. Estas aleaciones se caracterizan por ser tratadas térmicamente y su buena relación de ductilidad y resistencia. Entre las aleaciones mayormente utilizadas sobresale la aleación Ti6Al4V ya que presenta una relación equilibrada entre sus excelentes propiedades de resistencia, ductilidad, fractura y fatiga. En la tabla 1 se presentan algunas características de dicha aleación (Donachie, 1998).

Tabla 1.

Principales aleaciones comerciales de titanio y sus propiedades (Donachie, 1998).

Tipo de aleación	σ Tracción MPa	Limite elástico MPa	Límite de impurezas (% en peso máximo)				
			N	C	H	Fe	O
Ti-6Al-4V	900	830	0.05	0.10	0.0125	0.30	0.2
Ti-6Al-4V ELI	830	760	0.05	0.08	0.0125	0.25	0.13

1.2 Aplicaciones del Titanio en la Industria Aeronáutica y Aeroespacial

Investigaciones aeronáuticas realizadas por la NASA han recomendado construir en su totalidad los fuselajes de las aeronaves con titanio y aleaciones de titanio ya que estos materiales ayudan a

soportar el calor generado en los vuelos de alta velocidad que en ocasiones llegan a sobrepasar hasta tres (3) veces la velocidad del sonido y generan temperaturas de hasta 315, 6 °C (Brian, 2006). Las aleaciones de titanio son especialmente empleadas en la fabricación de fuselajes, trenes de aterrizaje, tanques de combustible y motores de aeronaves entre otros.

Así mismo, en la reciente generación de aeronaves son importantes los nuevos conceptos de diseño entre los materiales compuestos y el titanio que además de ofrecer ahorros de peso también brindan eficiencia estructural y de alto rendimiento (Matykkina, Garcia, De Damborenea y Arenas, 2011).

Uno de los principales retos a nivel industrial es la interconexión entre los materiales compuestos y el titanio. Actualmente la técnica de remachado mecánico es el principal método de unión para este tipo de estructuras híbridas, no obstante, la concentración de esfuerzos mecánicos y la alta sensibilidad a las muescas son unas de las desventajas que presenta dicho método de unión (Marín, et al., 2016). Para superar estas limitaciones se recurre al ensamble mediante adhesivos, dado que ofrece mayores ventajas en comparación a la unión mecánica, tales como mejorar la distribución de tensiones en la articulación, lo que conduce a mejorar la resistencia a la fatiga, aumentar la flexibilidad en el diseño de aeronaves e incrementa la posibilidad de nuevos diseños con materiales diferentes (Valota et al, 2009).

Sin embargo, se requiere una excelente adhesión entre el titanio y el material compuesto para no comprometer la integridad estructural de la aeronave, lo cual en el caso de sustratos de titanio es bien sabido suele presentar problemas asociados a fallos de adhesión a largo plazo (Liu, Zhong, Liu, Tsai y Thompson, 2015).

Es por ello que se aplican tratamientos superficiales con el fin de incrementar la resistencia del enlace, alterando la superficie del sustrato ya sea aumentando la tensión superficial, la rugosidad

o propiciando cambios químicos en la superficie (Molitor, Barron y Young, 2001). Una alta rugosidad de la superficie permitirá aumentar el área disponible para un enlace químico, así mismo, se logrará que el adhesivo fluya alrededor de las irregularidades para formar el enlace mecánico necesario entre el adherente y el adhesivo (Marín, et al., 2016).

En los últimos años se han venido analizando los principales parámetros que influyen en las características morfológicas de los tratamientos de anodizado, buscando obtener capas más protectoras y con mejores propiedades de adhesión que permitan un óptimo acople entre el sustrato de Titanio y materiales compuestos (Hazabaki, Teraoka, Aoki, Skeldon y Thompson, 2010).

1.3. Anodizado

El proceso de anodizado es un tratamiento superficial aplicado a materiales altamente reactivos con el oxígeno en el que se favorece de forma artificial y controlada la formación de una película de óxido de mayor espesor y uniformidad, brindando mejores características de protección que las proporcionadas por capas naturales (Paredes, 2010). Las películas de óxido formadas electrolíticamente se caracterizan por su excelente resistencia, dureza, baja conductividad y morfología nano-porosa (Liu et al., 2014).

La capa de óxido se obtiene mediante procesos químicos y electrolíticos ya sea en soluciones ácidas, básicas o sales bajo condiciones potencioestáticas (voltaje constante) proceso al cual se le atribuye mayor homogeneidad y espesor de la capa en comparación a los anodizados galvanostáticos (corriente constante).

El proceso de anodizado electrolítico puede darse de dos formas:

Caso 1: Cuando el electrolito no tiene acción disolvente sobre la capa de óxido. Formando así una película de óxido adherente y no conductora, el crecimiento de la película se da hasta que su

resistencia dieléctrica es tan elevada, que impide el flujo de corriente hacia el ánodo (Brunette, Tengvall, Textor y Thomsen, 2001).

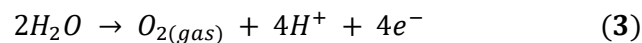
Caso 2: El electrolito tiene acción disolvente. El metal mismo se disuelve y los productos de oxidación originados son solubles en el electrolito, teniendo como consecuencia una competencia entre la formación de la película anódica y la disolución de la misma (Brunette et al., 2001).

Para ambos casos la formación de la película de óxido comprende la implementación de un electrolito el cual permitirá el flujo de electrones desde el cátodo hacia el ánodo (pieza a anodizar) que en nuestro caso consistirá en una lámina de Acero inoxidable 304 y probetas circulares de la aleación Ti6Al4V respectivamente y podrá ser descrita bajo las siguientes ecuaciones.

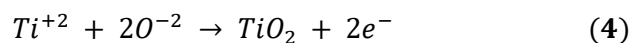
En la interfase Ti/Óxido de Ti (Oxidación):



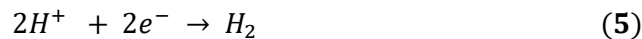
En la interfase óxido de Ti/ Electrolito (Disociación Electrolítica):



En ambas interfaces (Formación del óxido):



En el cátodo (Reducción del Hidrógeno):



El proceso de anodizado del titanio y sus aleaciones se destaca entre otros tratamientos de superficie, dado que permite adaptar la microestructura, el espesor y la composición química de la capa de óxido (Brian, 2006).

A nivel industrial, el principal proceso de anodizado es realizado en una solución de ácido crómico (CAA) con el cual se logra un mayor grado de micro-rugosidad superficial y por ende una mayor durabilidad del enlace adhesivo (Marín, et al., 2016) (Mertens et al., 2010). Sin

embargo, las preocupaciones ambientales dadas la alta toxicidad y carcinogenicidad del cromo, han obligado a buscar otras alternativas. Las soluciones de anodizado alcalinas como la desarrollada por Matz (NaTESi) son una alternativa atractiva para sustituir las CAA, debido a la similitud en las características del óxido de titanio producido y al hecho de que al formarse el óxido en una solución alcalina se impide la fragilización por hidrógeno del titanio (Mertens et al., 2010).

El proceso de anodizado NaTESi produce recubrimientos con una estructura abierta y porosa, óptima para prevenir fallos de durabilidad en la unión adhesiva a largo plazo, adicionalmente estudios recientes concluyeron que la morfología superficial obtenida por anodizado en esta solución se rige principalmente por las reacciones electroquímicas en equilibrio (Marín, et al., 2016) (Yong et al., 2015).

Y debido a que se ha determinado que la formación de capas de óxido cristalino, asociadas a la evolución de oxígeno durante el anodizado disminuye la durabilidad de la unión adhesiva (Hernandez, Conde, Deamborenea, Arenas y Garcia, 2016), y que por el contrario estructuras amorfas y nanotubulares generan mayor área superficial y por ende un mayor perfil de anclaje.

1.4. Variables que Influyen en el Proceso de Anodizado

Modificando adecuadamente los parámetros del proceso de anodizado como potencial, corriente, agitación, composición y temperatura del electrolito entre otros, la película anódica obtenida tendrá mejores características fisicoquímicas, morfológicas y estructurales. Destacando coloraciones y morfologías típicas de ciertos procesos de anodizado (Xiaolong, Kyo, y Yongsoo,

2001). A continuación, se describe el efecto de los principales parámetros del proceso de oxidación anódica.

1.4.1. Concentración de iones de la solución. Siendo los iones los encargados de transportar la corriente del circuito y el electrolito el medio que proporciona los iones. Una mayor concentración de iones en el electrolito, originará una mayor movilidad de los iones por ende una mayor conductividad. Sin embargo, concentraciones muy altas afectarán la homogeneidad del crecimiento de la capa anódica.

1.4.2. Efecto del tiempo de anodizado. El tiempo de anodizado está íntimamente relacionado con la variación de la densidad de corriente, de manera que cuando el valor de la densidad de corriente tiende a estabilizarse, la capa anódica deja de crecer, es decir, independientemente del tiempo de exposición que se tenga, hay un límite en el cual la densidad de corriente se vuelve constante y para dicho valor ya no habrá más crecimiento de la capa anódica, sin embargo un tiempo de exposición alto puede generar variaciones en la intensidad del color.

1.4.3. Efecto de la temperatura de la solución. Al igual que la concentración, un incremento de la temperatura del electrolito durante el proceso de anodizado aporta una mayor movilidad de los iones por ende una mayor conductividad y crecimiento de la capa anódica, sin embargo, temperaturas muy elevadas originan heterogeneidades en el crecimiento del óxido de titanio.

2. Objetivos

2.1 Objetivo General

Estudiar el efecto de la composición química de la solución de anodizado en la formación de capas anódicas sobre la aleación Ti6Al4V para aplicaciones aeronáuticas.

2.2 Objetivos Específicos

- Formar capas anódicas sobre la aleación Ti6Al4V, variando la composición química de la solución de anodizado.
- Caracterizar morfológica y químicamente las capas anódicas formadas.
- Proponer la mejor composición de la solución de anodizado con miras a usar el tratamiento para aplicaciones aeronáuticas

3. Descripción Experimental

3.1 Preparación Superficial.

Se utilizaron muestras circulares de la aleación Ti6Al4V con diámetro de 1,4 cm y espesor de 0,4 cm aproximadamente (Figura. 1), el área expuesta fue de 4,84 cm².

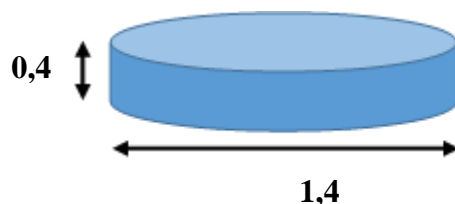


Figura 1. Esquema de las dimensiones de las probetas utilizadas en el presente trabajo.

La preparación superficial de las muestras se llevó a cabo de la siguiente manera:

3.1.1. Desbaste. Las probetas se pasaron en húmedo sobre papel lija N° 180 hasta N° 1200 para lograr uniformidad de la superficie.

3.1.2. Decapado. En una solución de HF (40% en peso): HNO₃ (65% en peso): H₂O con una relación de volumen de 1:4:5 durante 20 s a temperatura ambiente para desoxidar la superficie del metal. Posteriormente se sumergió en agua destilada, luego en etanol con agitación suave y finalmente se secó con aire frío.

3.1.3. Limpieza. Las probetas se llevaron a limpieza ultrasónica en el equipo Elma Ultrasonic LC30 H, con etanol durante 900 s para quitar las impurezas.

3.1.4. Secado. Finalmente, las probetas se secaron con aire frío.

3.2. Anodizado

El proceso de anodizado se llevó a cabo en una celda compuesta por dos electrodos (Figura 2). El ánodo constituido por una probeta cilíndrica de la aleación Ti6Al4V y el cátodo constituido por

un cilindro hueco de acero inoxidable 304. El ensayo fue realizado usando 200 ml de solución y una agitación constante de 150 rpm. Los principales parámetros utilizados para el proceso de anodizado son descritos en la Tabla 2.

La variación de la corriente durante el proceso de anodizado fue registrada usando una fuente de poder marca Kepco modelo BHK.MG 40 WATT.



Figura 2. Configuración de la celda utilizada en el proceso anodizado de la aleación Ti6Al4V.

Tabla 2.

Descripción de los parámetros utilizados para el desarrollo del proceso de anodizado de la aleación Ti6Al4V.

Solución de anodizado	Composición de la solución de anodizado	Potencial (V)	Parámetros	
			Temperatura (°C)	Tiempo (s)
NaTESi (pH: 13.43)	7,5 M Hidróxido de sodio 0,33 M Tartrato de sodio y potasio 0,067 M EDTA 0,02 M Silicato de sodio	10	30	900-1800
AHP (pH: 13.09)	1 M Peróxido de hidrógeno 0,5 M Hidróxido de sodio	10	30	900-1800
CAA (pH:1.5)	0,5 M Trióxido de cromo 0,018 M Bifloruro de amonio	10	30	900-1800

Inmediatamente después de finalizado el anodizado, las probetas fueron enjuagadas con agua destilada durante 180 s, Después se sumergieron en etanol por 60 s, finalmente se secaron con aire frío durante 30 s y se almacenaron en bolsas de polietileno con cierre hermético y se guardaron en un desecador. Se trabajó por triplicado y se tomaron las curvas de densidad de corriente-tiempo para todas las muestras anodizadas como factor de aceptación.

3.3. Caracterización Morfológica y de Composición Química de las Capas Anódicas

Las películas de óxido obtenidas fueron examinadas por microscopia electrónica de barrido (SEM). El análisis se llevó a cabo mediante el microscopio electrónico marca Quanta FEG 650 (Field Emission Gun), usando un voltaje de aceleración de 20 kV en alto vacío. El análisis de composición química de las superficies se obtuvo con un espectrómetro de dispersión de energía (EDS) EDAX APOLOX con una resolución de 126.1 eV (en Mn $K\alpha$) y un voltaje de aceleración de 10 kV.

3.4. Evaluación de la Rugosidad

La rugosidad de la superficie se caracterizó mediante el análisis de imágenes 3D utilizando un microscopio electrónico digital marca Hirox 7700. Las imágenes tomadas fueron a 560X.

3.5. Determinación del Ángulo de Contacto

Las mediciones del ángulo de contacto se realizaron con el equipo Dataphysics Model OCA 15 EC. Empleando el método de la gota sésil a partir del uso de agua destilada como fluido a interactuar.

4. Resultados y Discusión

4.1. Caracterización Morfológica

En la Figura 3 se observa la micrografía óptica de la aleación Ti6Al4V en estado de suministro, la cual está constituida por una fase α (zonas claras) de menor dureza y una fase β (zona negra), microestructura característica de la aleación

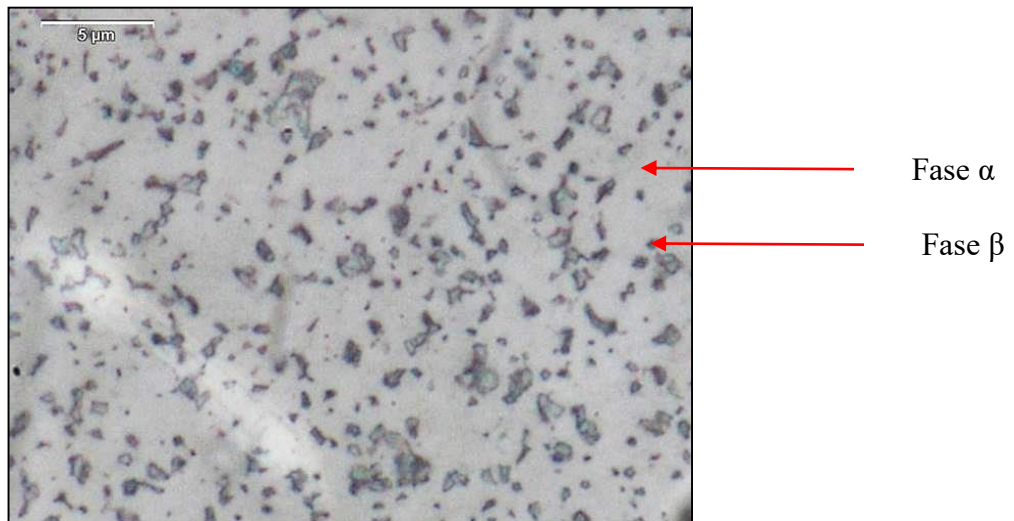


Figura 3. Micrografía óptica de la aleación Ti6Al4V en estado de suministro. 200X.

4.2 Anodizado

Las curvas de la Figura. 4 muestran el comportamiento característico de las curvas de densidad de corriente vs tiempo para el proceso de anodizado realizado en las tres (3) soluciones empleadas en este trabajo. Estas describen el proceso de formación de una capa de óxido a través del tiempo. En la etapa inicial de las curvas se observa un pico de densidad de corriente de 82 (mA/cm^2), asociado con la presencia de una película de óxido delgada formada naturalmente sobre la aleación Ti6Al4V. A partir de dicho pico la densidad de corriente disminuye drásticamente en pocos segundos hasta llegar a su valor mínimo, como resultado de la formación de la capa compacta la cual se opone al paso de corriente, seguidamente la densidad de corriente empieza a elevarse

nuevamente, pero de manera moderada, en ese momento se considera que se da inicio a la formación de poros. Finalmente, la densidad de corriente tiende a estabilizarse indicando que se presenta un equilibrio dinámico entre el crecimiento de la película y la disolución de la misma. Sin embargo, la intensidad del color reflejado del anodizado puede variar ligeramente para tiempos de exposición adicionales (Espinosa y Jaimes, 2006). De acuerdo a cada solución de anodizado empleada se obtienen diferentes morfologías y espesores, esto debido a que cada curva se estabiliza en un valor diferente de densidad de corriente, a su vez se aprecia una diferencia en la transferencia de corriente (electrones) suministrada durante el proceso de anodizado, siendo significativamente mayor para el proceso de anodizado en la solución NaTESi registrando un valor de 108,73 (mA) en comparación a las soluciones AHP y CAA los cuales reportaron valores de 45,85 (mA) y 10,11 (mA), respectivamente.

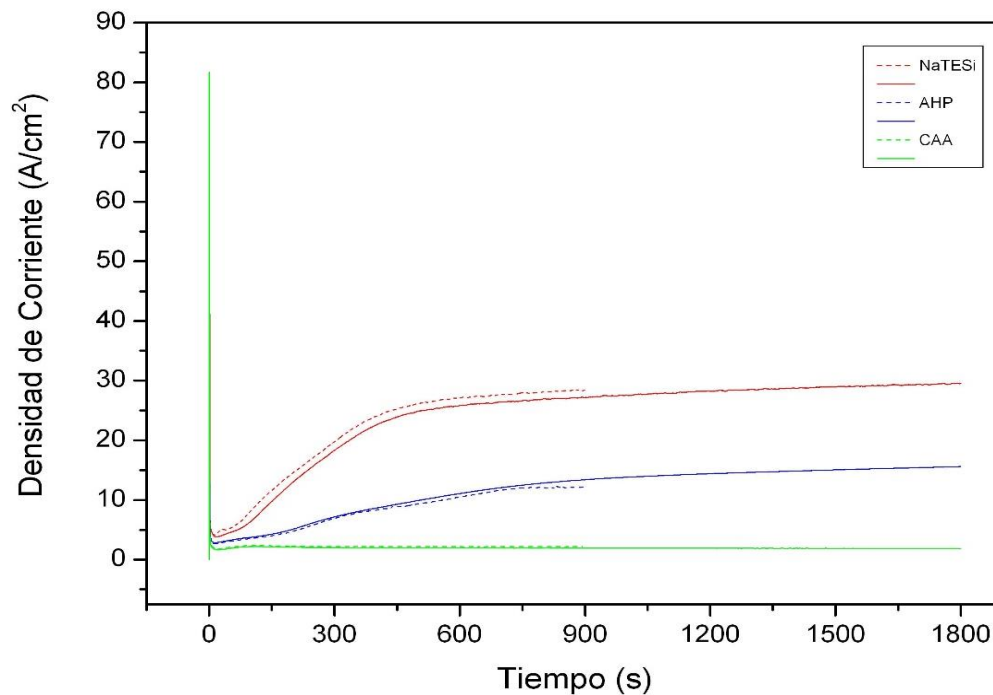


Figura 4. Curvas densidad de corriente vs tiempo para el anodizado de la aleación Ti6Al4V en diferentes soluciones por 900 y 1800 s a 30°C.

Así mismo en el anexo A se muestran las curvas de densidad de corriente (mA/cm^2) vs tiempo (s) obtenidas durante cada proceso de anodizado a 30°C durante 900 y 1800 s en NaTESi, AHP y CAA.

En la Figura 5 se muestran las probetas de la aleación Ti6Al4V luego del proceso de anodizado en las tres (3) soluciones estudiadas en el presente trabajo. Se observa que el color de la superficie cambia dependiendo de las soluciones de anodizado que se use, esto puede estar relacionado directamente con el espesor y la morfología de la capa anódica formada

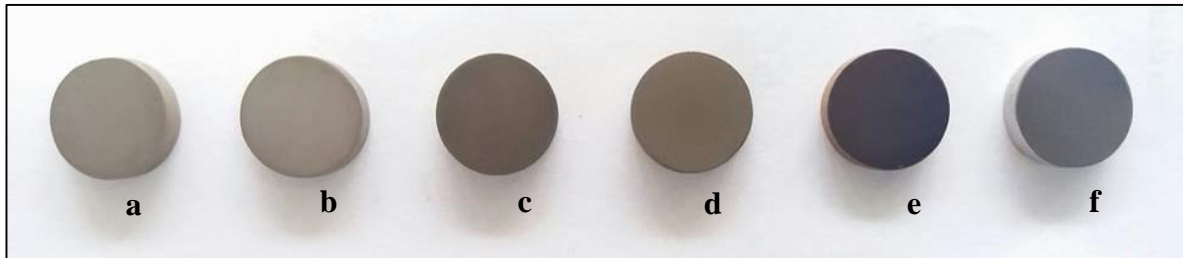


Figura 5. Fotografías de las muestras de la aleación Ti6Al4V luego del proceso de anodizado en (a) NaTESi por 900 s, (b) NaTESi por 1800 s, (c) AHP por 900 s, (d) AHP por 1800 s, (e) CAA por 900 s y (f) CAA por 1800 s.

4.3. Caracterización Morfológica y Análisis de Composición Química de las Capas Anódicas

4.3.1. Caracterización morfológica (SEM). Para las muestras anodizadas en la solución CAA durante 900 s (Figura 6(c)) se observa una estructura porosa / nanotubular ordenada con diámetro aproximado de 43,25 nm con disolución preferencial del óxido formado en la fase β de la aleación Ti6Al4V, morfología característica de dicha solución dada la presencia de iones fluoruro en la solución (Lee et al., 2009). Sin embargo, en la Figura 6(d) para un tiempo de anodizado de 1800 s ya no se observa claramente la estructura porosa/nanotubular debido a una posible disolución de

la misma (Anexo B). Cabe resaltar que las diferentes morfologías del óxido obtenidas para cada solución de anodizado generan un incremento del área superficial lo cual favorecería la adhesión entre la aleación Ti6Al4V y los materiales compuestos.

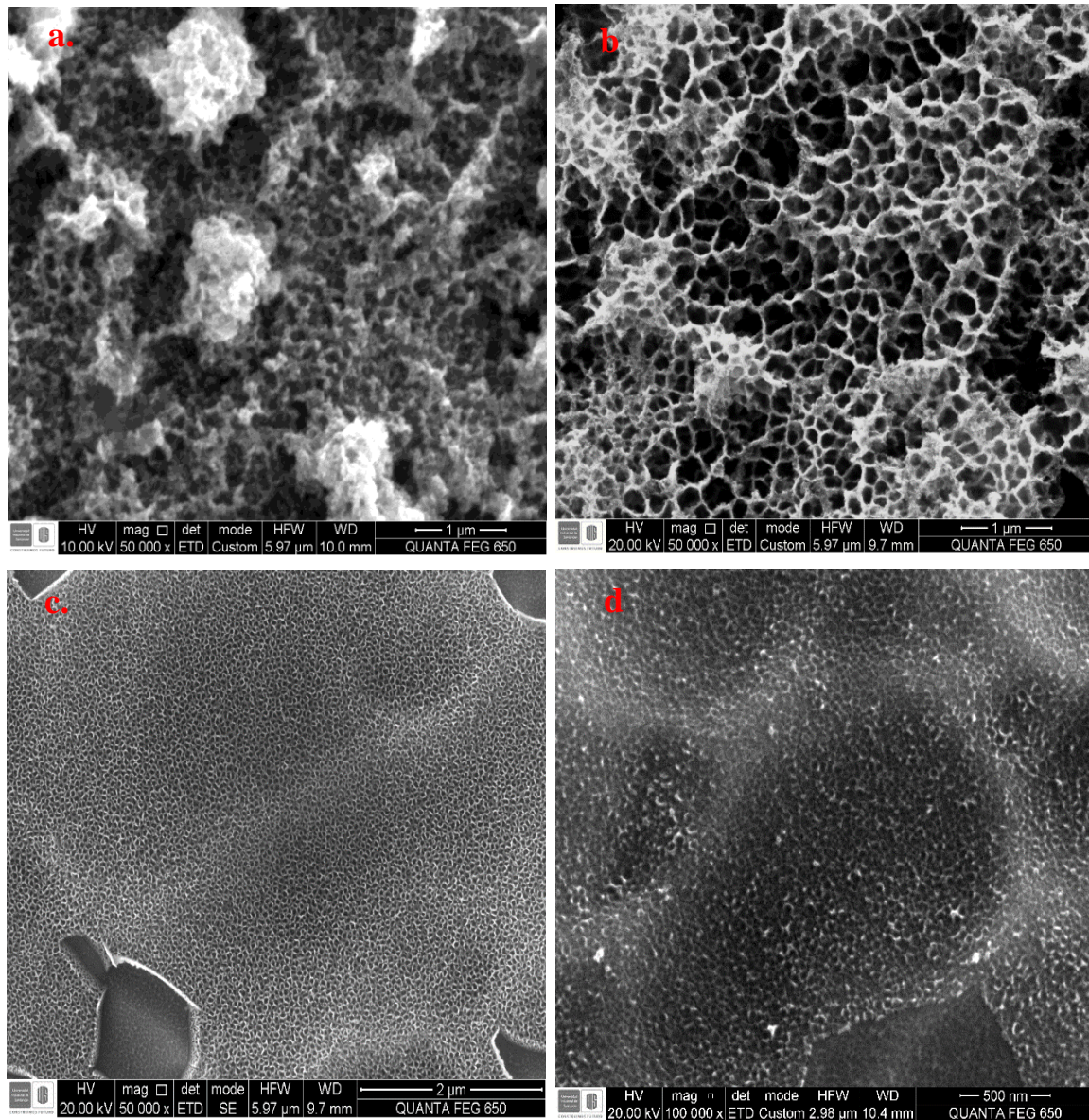


Figura 6. Micrografías SEM de la superficie de la aleación Ti6Al4V luego del proceso de anodizado a 30°C en las soluciones: a) NaTESi por 1800 s, (b) AHP por 1800 s, (c) CAA por 900 s y (d) CAA por 1800, s.

4.3.2. Análisis elemental de la superficie. En la Tabla 3 se muestran los datos del análisis elemental (porcentaje en peso) de las películas anódicas formadas con cada una de las soluciones de anodizado empleadas. Así mismo, en el anexo C se muestran los espectros de energía dispersa (EDS). Según la información obtenida en investigaciones previas se debe tener en cuenta que los espesores de las capas anódicas formadas con las soluciones de anodizado NaTESi, AHP y CAA corresponden al orden nanométrico (Mertens et al., 2010) (Molitor, Barron & Young, 2001), por lo tanto, con el análisis de EDS no es posible determinar la composición química de la película ya que la información elemental que se percibe en gran parte corresponde al sustrato. Pese a ello es importante resaltar, que a la capa externa de cada película anódica (interfaz oxido/electrolito) se incorporan cierta cantidad de especies provenientes de la solución de anodizado (Habazaki et al, 2003), En el caso de la solución NaTESi se puede apreciar la incorporación de especies de sodio y silicio, mientras que cuando se empleó la solución CAA, a la capa anódica se incorporaron especies de flúor. Sin embargo, cuando se analiza la solución AHP no se observa que se hayan incorporado nuevas especies sobre la película anódica, no obstante, esta posee una mayor cantidad de oxígeno y carbono en comparación con las soluciones NaTESi y CAA. Se debe tener en cuenta que los valores del porcentaje en peso de las especies incorporadas en la película anódica son mínimos, tal como se mencionó anteriormente esto se debe a que los espesores de las capas son muy bajos, por lo cual no es posible determinar la composición química de las películas anódicas mediante esta técnica, ya que en gran parte se obtiene información del sustrato y no de la película, sin embargo si se puede corroborar la formación de óxidos ya que se obtienen valores superiores de oxígeno a los permitidos comercialmente en la aleación (Tabla 2).

Tabla 3.

Análisis elemental de la superficie de la aleación Ti6Al4V anodizada en diferentes soluciones.

Solución de anodizado	Tiempo de anodizado (s)	Análisis elemental (Wt %)							
		Ti	Al	V	O	C	Na	Si	F
NaTESi	1800	73.75	4.93	2.05	17.14	1.43	0.54	0.15	-
AHP	1800	72.81	5.08	1.72	18.69	1.69	-	-	-
CAA	1800	86.85	6.28	2.25	3.47	0.45	-	-	0.70

4.4. Análisis de Rugosidad Promedio

La Tabla 4 muestra los datos de la rugosidad superficial de las muestras de la aleación Ti6Al4V en estado de suministro y la de las películas anódicas formadas sobre dicha aleación en diferentes soluciones de anodizado, estos datos fueron tomados del perfil topográfico mostrado en la Figura 7.

Para este análisis se debe tener en cuenta que el valor de rugosidad promedio de la superficie de la probeta patrón es de $2.753 \mu\text{m}$, estos valores pueden disminuir o aumentar de acuerdo a las variaciones morfológicas que experimenta la aleación debido al proceso de oxidación anódica. Al analizar los perfiles de rugosidad de la Figura 7 se puede establecer que para las muestras anodizadas en las soluciones NaTESi y CAA por 1800 s, se obtiene una mayor rugosidad. Sin embargo, para las muestras anodizadas en la solución AHP se aprecia lo contrario, pues se presenta una mayor rugosidad luego de 900 s. En la Tabla 4 se presenta un resumen de los valores de

rugosidad obtenidos para las muestras anodizadas en las diversas soluciones por diferentes tiempos.

Cabe resaltar que la unión adhesiva entre el área de contacto de las aleaciones de titanio con materiales compuestos se consigue mediante el enclavamiento mecánico (Molitor, Barron y Young, 2001), es decir, una mayor rugosidad representa el aumento en el área disponible para la unión química, ya que presenta topografías donde el adhesivo puede penetrar y proporcionar mayor durabilidad y resistencia del enlace (Marín, et al., 2016) (Yong et al., 2015). De acuerdo a esto los valores más altos de rugosidad promedio permiten tener un mejor perfil de anclaje, como es el caso de las muestras anodizadas en la solución CAA (1800 s) y en la solución AHP (900 s) que presentaron valores de rugosidad de 3,922 μm y 3.623 μm , respectivamente.

Tabla 4.

Datos de rugosidad superficial de las películas anódicas formadas sobre la aleación Ti6Al4V.

Solución de anodizado	Tiempo de anodizado (s)	Rugosidad ₁ μm	Rugosidad ₂ μm	Rugosidad ₃ μm	Rugosidad _{promedio} μm
Patrón	-	2.779	2.736	2.744	2.753
NaTESi	900	2.022	2.434	2.151	2.202
	1800	2.344	2.863	3.243	2.817
AHP	900	3.867	3.732	3.271	3.623
	1800	2.694	2.793	2.690	2.726
CAA	900	2.957	2.878	3.027	2.954
	1800	3.603	3.985	4.179	3.922

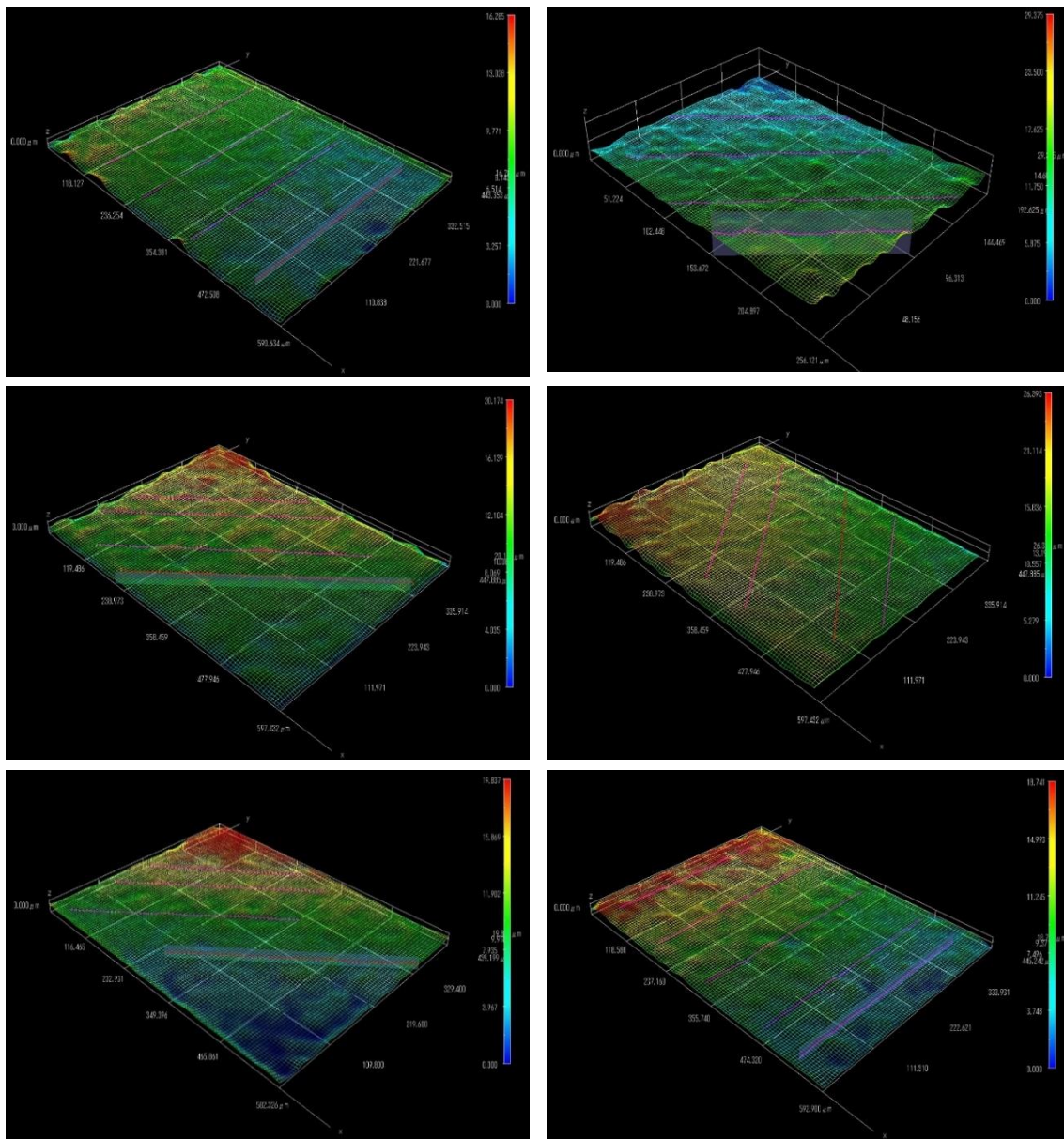


Figura 7. Topografías de rugosidad superficial de la aleación Ti6Al4V anodizada a 30°C en las soluciones, (a) NaTESi, 900 s, (b) NaTESi, 1800 s, (c) AHP, 900 s, (d) AHP, 1800 s, (e) CAA, 900 s y (f) CAA 1800 s.

4.5. Análisis del Ángulo de Contacto

La medición del ángulo de contacto es un método que permite cuantificar la mojabilidad de un sustrato mediante el estudio de la interacción de fuerzas cohesivas y de adherencia entre un líquido y la superficie en contacto, clasificando a esta última como hidrofílica ($\theta < 90$) o hidrofóbica ($\theta > 90$) en el caso de que el líquido estudiado sea agua.

La Tabla 5 muestra los valores del ángulo de contacto de pequeñas gotas de agua destilada sobre las películas anódicas formadas sobre la aleación Ti6Al4V en cinco (5) ubicaciones diferentes en cada probeta. Así mismo, en el anexo D muestran las imágenes de caracterización de mojabilidad.

Tabla 5.

Medición ángulo de contacto en probetas de la aleación Ti6Al4V anodizada en diferentes soluciones.

Solución de Anodizado	Tiempo de anodizado (s)	Mediciones					
		Ángulo 1	Ángulo 2	Ángulo 3	Ángulo 4	Ángulo 5	Ángulo _{prom}
Patrón	-----	36,7	35	36,9	36,4	38,1	36,6
NaTESi	900	149,5	149,2	151,7	149,6	150,3	150,6
	1800	121,6	121,3	123,7	122,5	122,8	122,4
AHP	900	139,4	139,2	139,1	138,7	138,7	139,0
	1800	132,9	134,3	133,5	132,1	132,8	133,1
CAA	900	136,0	135,8	137,4	136,2	136,7	136,4
	1800	112,8	111,1	113,3	112,8	112,1	112,4

De acuerdo a los datos de la Tabla 5 se puede establecer que todas las películas anódicas formadas presentan un carácter hidrofóbico, el cual se reduce al aumentar el tiempo de anodizado. Si bien, el proceso de anodizado conlleva a un comportamiento hidrofóbico de la película anódica, este resultado no implica necesariamente una mala humectación de la superficie debido a que el proceso de curado adhesivo es realizado simultáneamente con aplicación de presión mecánica, la cual facilitará la penetración dentro de las asperezas de la superficie. Esto en vista de que el contacto de la gota sondada se ve afectada por el aire atrapado dentro de las asperezas de la superficie (Rotella, Orazi, Alfano, Candamano & Gnilitzkyi, 2017).

Teniendo en cuenta que en numerosas investigaciones realizadas previamente para aplicaciones aeronáuticas se ha buscado obtener una película anódica con características específicas que proporcione una óptima adhesión con materiales compuestos para aplicaciones aeronáuticas. Se ha encontrado que con la solución CAA se obtienen capas anódicas con una morfología que brinda una mayor rugosidad superficial. Lo anterior permite sugerir que estas superficies favorecerán una unión adhesiva más resistente y duradera. Sin embargo, dicha solución presenta efectos tóxicos en el ambiente ya que su pH es muy ácido (1.5) y adicionalmente genera una alta emisión de cromo hexavalente, es por ello que en esta investigación también se analizaron las películas anódicas obtenidas al utilizar la solución CAA, además dos (2) soluciones alcalinas como lo son la solución NaTESi (pH 13.43) y AHP (pH 13.09), esto con el fin de comparar la variación de las propiedades adhesivas de las mismas. Los procesos de anodizado se efectuaron bajo las mismas condiciones de voltaje, tiempo de anodizado y temperatura y agitación de la solución, las cuales en algunos casos difirieron de las empleadas a nivel industrial. De acuerdo a los resultados obtenidos y al análisis de los mismos se determinó que las películas obtenidas con cada solución

presentan espesores muy bajos cuya composición química no es posible determinar por EDS, sin embargo, debido a su estructura morfológica ofrecen mayor área superficial, favoreciendo así el enclavamiento mecánico y químico con el adhesivo. Es importante resaltar que la solución AHP al igual que la CAA permite la formación de capas anódicas con morfologías que generan topografías con mayor variación de crestas y valles, las cuales permite un mejor anclaje con mayor durabilidad de la unión adhesiva. Es por ello que con el fin de promover alternativas amigables con el medio ambiente se propone la utilización del proceso AHP como una óptima alternativa para sustituir y evitar los efectos tóxicos de la solución CAA, pero garantizando buenos resultados de adherencia.

5. Conclusiones

Al analizar el efecto de la variación de la composición química de las soluciones de anodizado empleadas sobre la formación de capas anódicas sobre la aleación Ti6Al4V se obtuvieron diferentes características morfológicas, perfiles de rugosidad y mojabilidad, sin embargo entre ellas se destacaron las capas obtenidas por anodizado en solución AHP, ya que de acuerdo a su morfología y rugosidad se estableció que esta presenta gran variación entre crestas y valles ofreciendo así un mejor perfil de anclaje para adherir sobre ella recubrimientos poliméricos que proporcionen una mayor durabilidad del enlace adhesivo. Es por ello que la solución AHP se presenta como una óptima alternativa para sustituir la solución CAA que por sus efectos tóxicos se ha dejado de utilizar.

En general se estable que los procesos de anodizado realizados conllevaron a obtener una película anódica hidrofóbica como consecuencia del aire atrapado en los poros formados. Sin embargo, es posible que la técnica implementada no haya sido la más adecuada para determinar la humectabilidad del sustrato debido a la sensibilidad de la misma.

De acuerdo al análisis químico elemental con energía de dispersión de rayos X (EDS) se puede establecer que aunque en la película anódica se hayan incorporado especies provenientes de la solución de anodizado, dichos porcentajes en peso son muy mínimos, lo cual pudo haber ocurrido como consecuencia del poco espesor de las capas anódicas, que posiblemente permitió obtener señales del sustrato, sin embargo, si se logra corroborar la formación de óxidos debido al apreciable aumento en la cantidad de oxígeno obtenido.

6. Recomendaciones

Para posteriores investigaciones se recomienda:

Hacer cortes transversales para medir el espesor de cada una de las películas anódicas mediante SEM.

Determinar las fases y/o compuestos presentes en las películas anódicas mediante la aplicación del ensayo de difracción de rayos X (DRX).

Referencias Bibliográficas

- Brian, J. (2006). NASA: Hojas del hecho de la NASA Dryden – SR-71 Blackbird. Información disponible en la página web de la NASA. Recuperado de http://www.nasa.gov/centers/dryden/espanol/FS-030-DFRC_espanol.html#backtotop.
- 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.
- Donachie, M. (1998). *Titanium: A Technical Guide*. Cleveland, USA: ASM International.
- Espinosa, D & Jaimes, M. (2006). Anodizado de aleaciones de Titanio (Ti6Al4V), ELI, utilizados en la fabricación de implantes. Universidad Industrial de Santander. Colombia.
- Hazabaki, H., Teraoka, M., Aoki, Y., Skeldon, P & Thompson, G. (2010). Formation of porous anodic titanium oxide films in hot phosphate/glycerol electrolyte. *Electrochimica Acta*, 55 (12), 3939-43. Recuperado de <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.02.036>.
- Habazaki, H., Uozumi, M., Konno, H., Shimizu, K., Skeldon, P. & Thompson, E. (2003). Crystallization of anodic titania on titanium and its alloys. *Corrosion Science*, 45, 2063-2073. Recuperado de [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(03\)00040-4](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(03)00040-4).
- Hernandez, J., Conde, A., Deamborenea, J., Arenas, M & Garcia, I. (2016). Electrochemical response of TiO₂ anodic layers fabricated on Ti6Al4V alloy with nanoporous, *Dual and nanotubular morphology*. *Corrosion Science*, 112, 194-203. Recuperado de <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.07.021>.
- Lee, B., Choi, J., Lee, S., Jeong, Y., Oh, H & Chi C. (2009). Formation behavior of anodic TiO₂ nanotubes in fluoride containing electrolytes. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 19 (4), 842-845. Recuperado de [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(08\)60361-1](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(08)60361-1).

- Leyens, C. & Peters, M. (Ed.). (2005). *Titanium and Titanium Alloys. Fundamentals and Applications*. Nueva Jersey, Estados Unidos: Wiley-VCH.
- Liu, Z., Liu, H., Zhong, X., Hasimoto, T., Thompson, G & Skeldon, P. (2014). Characterization of anodic oxide growth on commercially pure titanium in NaTESi electrolyte. *Surface and Coatings Technology*, 258, 1025-1031. Recuperado de <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.07.036>
- Liu, Z., Zhong, X., Liu, H., Tsai, I & Thompson, G. (2015). Characterization of anodic oxide film growth on Ti6Al4V in NaTESi electrolyte with associated adhesive bonding behaviour. *Electrochimica Acta*, 182, 482-492. Recuperado de <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.09.089>.
- Lütjering, G. & Williams, J. (2003). *Titanium second edition*. Berlin, Germany: Springer,
- Marín, M., Conde, A., García, M., Lavia, A & García, I. (2016). Durability of titanium adhesive bonds with surface pretreatments based on alkaline anodisation. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 70, 225-233. Recuperado De <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2016.07.001>.
- Matykkina, E., Garcia, I., De damborenea, J & Arenas, M. (2011). Comparative determination of TiO₂ surface free energies for adhesive bonding application. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 31, 832-839. Recuperado de www.elsevier.com/locate/ijadhadh.
- Mertens, T., Gammel, F., Kolb, M., Rohr, O., Kotte, L., Tschocke, S., Kaskel, S & Rupp, U. (2012). Investigation of surface pre-treatments for the structural bonding of titanium. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 34, 46-54. Recuperado de <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2011.12.007>.

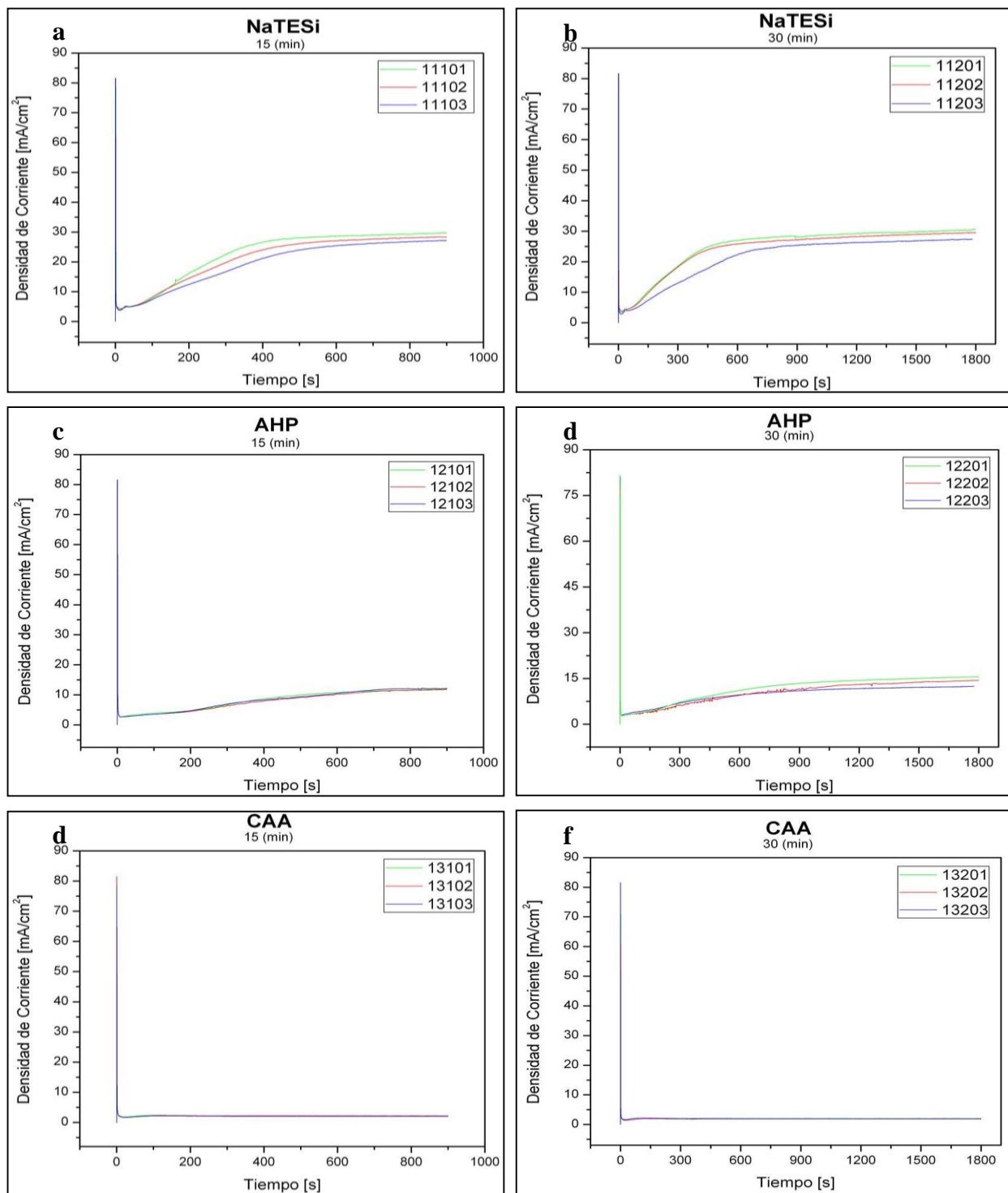
- Molitor, P., Barron, V & Young, T. (2001). Surface treatment of titanium for adhesive bonding to polymer composites: a review. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 21 (2), 129-136. Recuperado de [https://doi.org/10.1016/S0143-7496\(00\)00044-0](https://doi.org/10.1016/S0143-7496(00)00044-0).
- Paredes, J. (2010). El uso de la anodización en materiales. Universidad Autónoma Metropolitana.
- Rotella, G., Orazi L., Alfano, M., Candamano, S & Gnilitzkyi, L. (2017). Innovative high speed femtosecond laser nano-patterning for improved adhesive bonding of Ti6Al4V titanium alloy. *CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology*. 18, 101-106. Recuperado de <https://doi.org/10.1016/j.cirpj.2016.10.003>.
- Sharma, A.K. Anodizing Titanium for space applications. (1992). *Thin Solid Films*, 208 (1), 48-54. Recuperado de [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(92\)90946-9](https://doi.org/10.1016/0040-6090(92)90946-9)
- Valota, A., Leclere, D., Skeldon, P., Curioni, M., Hashimoto, T., Berger, S ... & Thompson, G. (2009). Influence of water content on nanotubular anodic titania formed in fluoride/glycerol electrolytes. *Electrochimica Acta*, 54 (18), 4321-4327. Recuperado de <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.02.098>.
- Xiaolong, Z., Kyo, H & Yongsoo, J. (2001). Anodic oxide films containing Ca and P of titanium biomaterials, *Biomaterials*, 22 (16), 2199-2206. Recuperado de [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(00\)00394-X](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(00)00394-X).
- Yong, Y., Sheng, Lan., Ming-he, Che., Ning, Wang & Hui, wang. (2015). Surface characteristics and adhesive strength to epoxy of three different types of titanium alloys anodized in NaTESi electrolyte. *Surface and Coatings Technology*, 280, 122-28. Recuperado de <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.09.010>.

Apéndices

Apéndice A. Curvas de densidad de corriente vs tiempo.

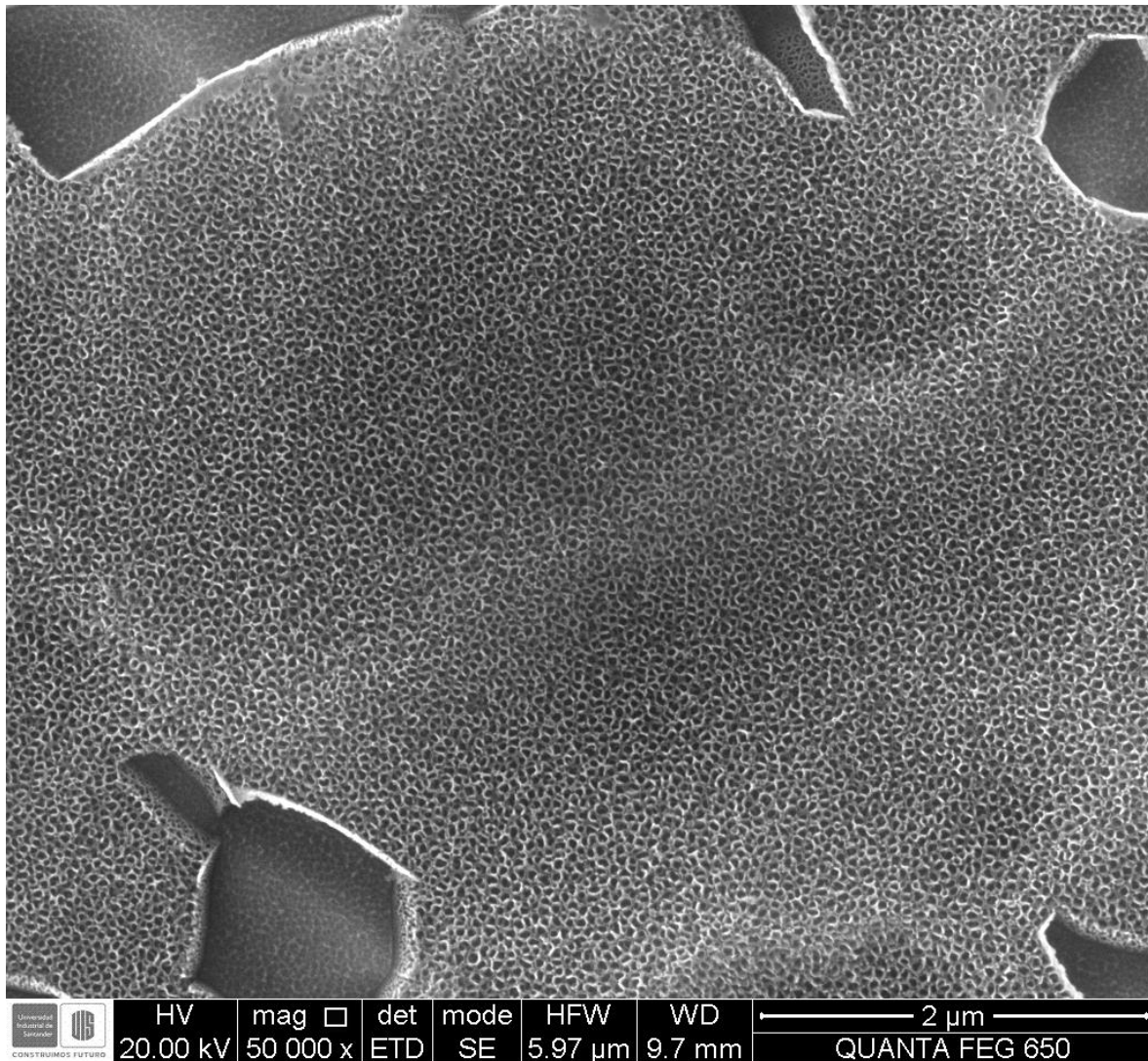
A continuación, se presentan las curvas de densidad de corriente (mA/cm²) vs tiempo (s) obtenidas durante el proceso de anodizado a 30°C durante 900 y 1800 s respectivamente en a-b) NaTESi, (c-d) AHP y (e-f) CAA.

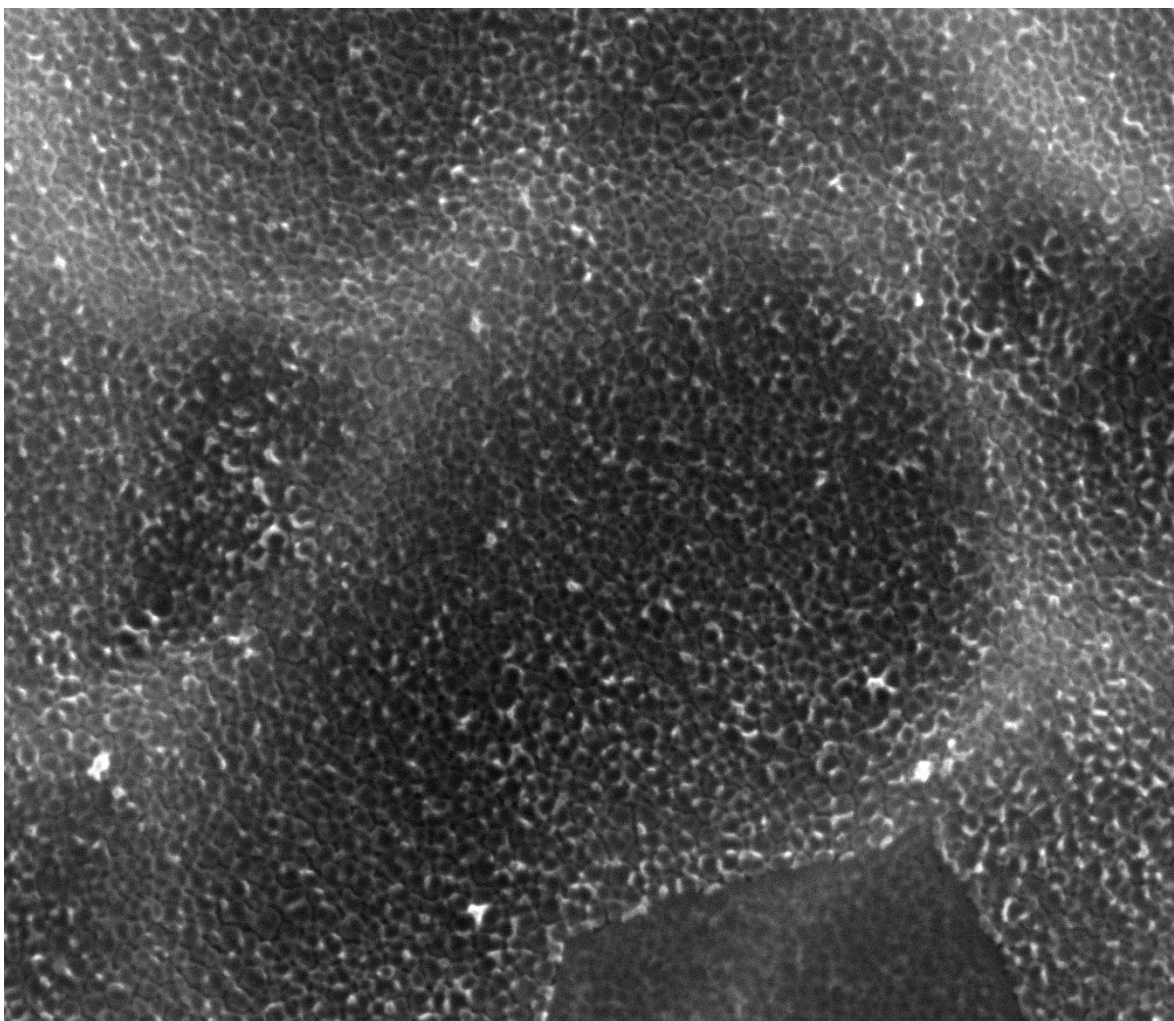
Allí se observa que cada prueba se realizó por triplicado y según la tendencia de las curvas se puede determinar que estas son reproducibles ya que la desviación entre ellas es mínima.



Apéndice B. Micrografías de la microestructura de la capa anódica obtenida con la solución CAA.

A continuación, se presentan las micrografías de la solución CAA en un proceso de anodizado de 900 y 1800 s respectivamente.

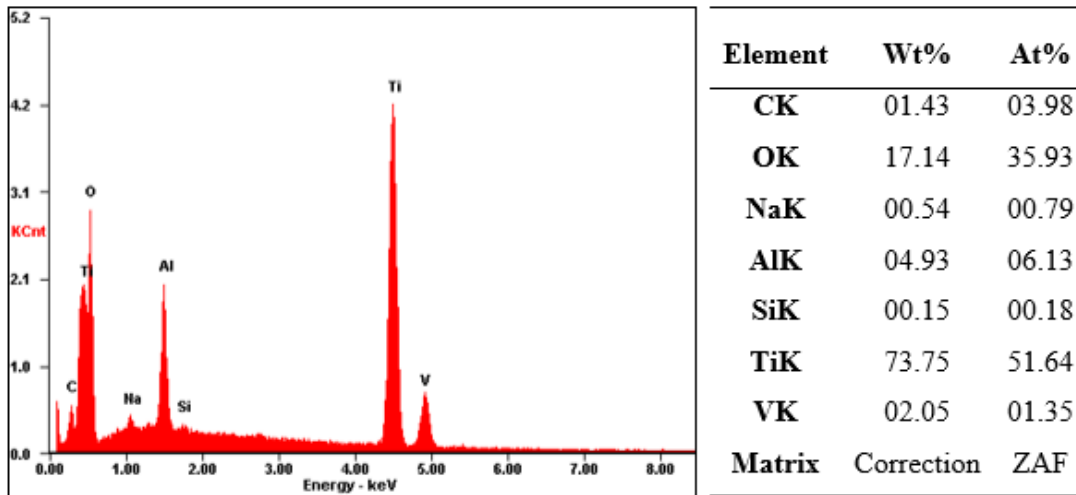




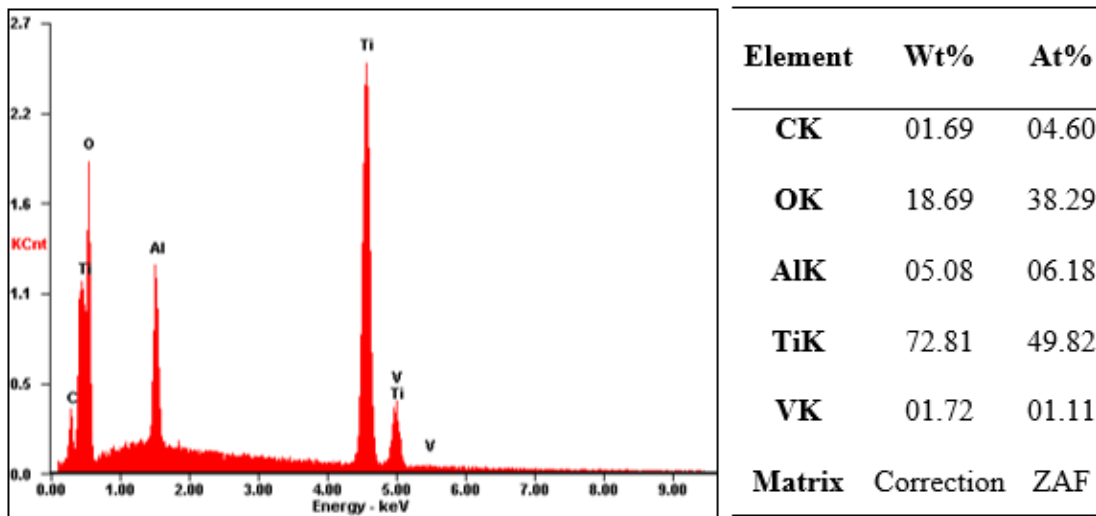
 CONSTRUIAMOS FUTURO	HV	mag	det	mode	HFV	WD	— 500 nm —
	20.00 kV	100 000 x	ETD	Custom	2.98 μ m	10.4 mm	QUANTA FEG 650

Apéndice C. Espectros de energía dispersa (EDS).

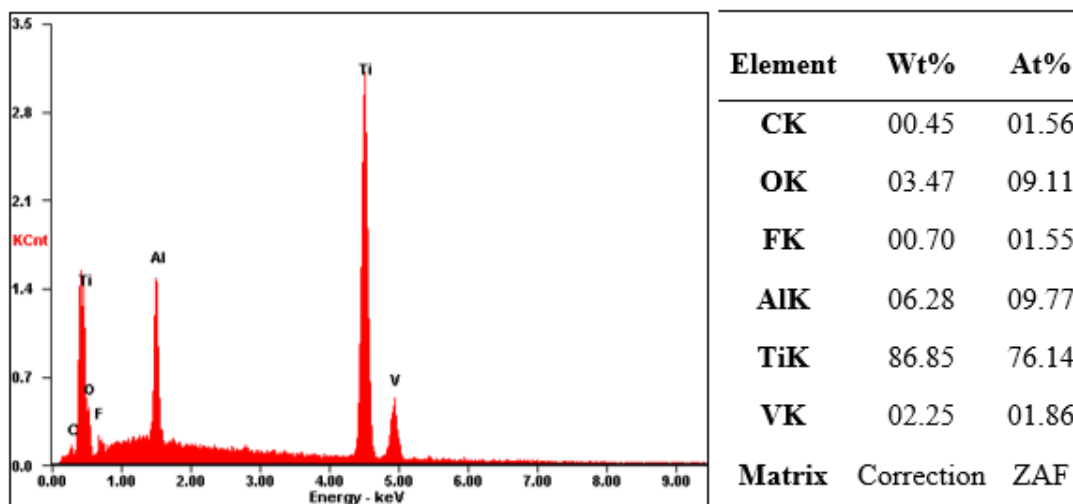
A continuación, se muestran los espectros de energía dispersa (EDS) obtenidos para cada una de las películas anódicas formadas en las soluciones de estudiados NaTESi, AHP y CAA.



Análisis composicional de la capa de óxido formada en la solución NaTESi (1800 s) y espectro característico



Análisis composicional de la capa de óxido formada en la solución AHP (1800 s) y espectro característico.



Análisis composicional de la capa de óxido formada en la solución CAA y espectro característico.

Apéndice D. Ángulo de contacto.

A continuación, se presenta el registro fotográfico del procedimiento de medición del ángulo de contacto por el método de gota sésil para las distintas soluciones, NaTESi (a. y b.), AHP (c. y d.) y CAA (e. y f.) a 30°C durante 900 y 1800 s respectivamente.

