

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



## **TESIS DOCTORAL**

Pretratamientos superficiales de aleaciones de titanio para uniones adhesivas  
estructurales de estructuras aeroespaciales híbridas Ti6Al4V / CFRC

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

**Miguel Marín Sánchez**

DIRECTOR

**Ignacio Manuel García Diego**



**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**  
**PROGRAMA DE DOCTORADO EN QUÍMICA**  
**AVANZADA**



**TESIS DOCTORAL**

**Pretratamientos superficiales de aleaciones de titanio  
para uniones adhesivas estructurales de estructuras  
aeroespaciales híbridas Ti6Al4V / CFRC**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

**Miguel Marín Sánchez**

DIRECTOR

**Dr. Ignacio Manuel García Diego**

Madrid, 2023

CENTRO NACIONAL DE INVESTIGACIONES METALÚRGICAS (CENIM)  
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (CSIC)





*A mi familia.*

*A Lorena y Jorge.*

*A mis amigos.*

*A mi gente.*

*En memoria de Jore.*



*“...Eso desean quienes viven estos tiempos,  
pero no les toca a ellos decidir.  
Solo tú puedes decidir qué hacer  
con el tiempo que se te ha dado...”*

***John Ronald Reuel Tolkien***



*Este trabajo de investigación ha sido realizado en el Grupo de Corrosión y Protección de Materiales Metálicos, dentro del Departamento de Ingeniería de Superficies, Corrosión y Durabilidad, del Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM), perteneciente al Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC).*

*Los estudios realizados fueron bajo contratos con AIRBUS ESPAÑA, concretamente con su estructura AIRBUS OPERATIONS S.L., a través de su Departamento de Interior y Tecnología de Superficies, Ingeniería de Materiales y Procesos.*

*Los contratos fueron dentro del marco de los proyectos CENIT – TARGET (Tecnologías Inteligentes y Medioambientales Sostenibles para la Generación de Estructuras en Materiales Compuestos), perteneciente al Programa de “Consortios Estratégicos Nacionales de Investigación Técnica”; y el proyecto ESTENEA (Estudio de Tecnologías de Bajo Coste y Altas Cadencias en Composites).*



## Agradecimientos

Doctor. ¡Qué bien suena!. El más alto grado académico que se puede lograr. Hace unos años daba vértigo solo pensar en ello. Para mí, este título solo era posible para personas prácticamente predestinadas o elegidas para ello.

Pero aquí estamos. Durante años he trabajado en el CENIM-CSIC, uno de los centros más importantes en la historia de la metalurgia en España. Y colaborando nada más y nada menos que con AIRBUS, la principal empresa aeronáutica y aeroespacial a nivel mundial. Yo de pequeño quería ser piloto, y esto es lo más cerca que he estado de ello... Pero diría que trabajar en I+D+i ha sido incluso mejor que aquel sueño. No lo cambio.

Lo que me ha quedado claro es que al final esto no era para elegidos. No hay una varita mágica con la que te tocan y ya puedes afrontar un doctorado. Para nada. Lo que hay es que estar dispuesto a andar un camino nada sencillo. Un camino que exige un gran esfuerzo, constancia y dedicación. La exigencia es máxima y requiere lo mejor de ti. Desde la humildad, hay que estar orgulloso de uno mismo tras tan ardua tarea.

Pero ahora, en este punto, mirando hacia atrás desde la serenidad y la tranquilidad de conciencia por “haberlo dado todo”, te das cuenta de que el título es lo de menos. Entiéndame. No quisiera quitar mérito ni valor a tan elevado grado. Pero al final, solo es la culminación de un proceso. De un viaje ya que estamos metafóricos. Y todo lo que involucra llegar a esta meta, es lo importante. Siempre digo que el “qué” no es la clave, sino el “cómo”. Y en este caso, en el “cómo” entran sin duda las personas que me han acompañado en este viaje, sin los cuales no lo hubiera podido lograr:

Mi madre Josefina, mi padre Carlos y mi hermana Elena con su apoyo incondicional, independientemente del momento de mi vida en el que estuviera. Incluyo a mis sobrinos Gema y Héctor, que son la alegría de la casa.

Lorena, mi mejor amiga y a la vez mi mujer, con la que tengo lo mejor de mi vida: Jorge. Los pilares de mi vida. Me quedo con el recuerdo de estar escribiendo esta tesis en el hospital, esperando a que Jorgito naciera...

Mi familia de Cantoria, esos primos y “titos” que son realmente hermanos, hermanas, padres y madres.

Y mi otra familia, mis amigos. Los del “Lokal”, los de “Cantoria”, los de la “Uni” ... entre otros “los de”. Soy un hombre afortunado por tener tan buenos amigos.

Pilar Ocón, catedrática de la UAM que acogió y dio una oportunidad en su laboratorio a un chaval del que no sabía mucho. A aquel becario le enseñó a trabajar duro, tener implicación y su pasión por el I+D. Recuerdo que recibía de madrugada sus correos con las correcciones de los informes. Eso muestra el respeto y humildad de esta gran mujer. Mi madrina profesional, sin lugar a duda.

Y en ese laboratorio, un día apareció un tal Ignacio García. Iñaki para los que le conocemos. Un investigador del CENIM que colaboraba en nuestro proyecto. Para ser investigador del CSIC era atípico, entre otras cosas porque venía de la empresa privada. Spoiler, es el director de esta tesis. Solo puedo darle las gracias por todo lo que ha significado en mi carrera profesional. Más que un “jefe”, para mí ha sido un compañero y un guía al que guardo gran afecto.

Iñaki tenía un contrato con un proyecto de AIRBUS en el CENIM. Y tanto él como Pilar decidieron que sería bueno que yo fuera el investigador contratado que lo llevara a cabo. Y así llegué allí, a la que sería mi casa durante más de 5 años. El CENIM. Sin duda, una gran época. Desde el principio fue como si llevara toda la vida en aquel grupo de investigación con el curioso nombre de COPROMAT, dedicado a ingeniería de superficies y protección de materiales metálicos.

Por un lado, tengo que mencionar a los investigadores y técnicos del grupo: Ana, Geles, Mar, Damborenea y Alfonso. Junto a Iñaki formaban un excepcional grupo de profesionales, que trataban al resto de trabajadores como una gran familia. El desarrollo personal fue a la par del profesional. Cuántas charlas arreglando el mundo y riéndonos de los problemas. Buenos años. Por otra parte, mencionar a todos los compañeros con los que compartí aquellos años: Juanito, Elena, José “cubano”, José “cántabro”, Manuel, Paloma, Meritxell... Y otros tantos, que de una u otra manera hicieron que recuerde con gran cariño esa época de mi vida. Con muchos de ellos la relación rebasó lo profesional, forjando una gran amistad. Así que gracias a todos.

También quiero dar las gracias a mi tutora académica por la UCM, Endzhe Matykina. Ella también es exmiembro del mismo grupo del CENIM, por lo que sabe bien de lo que hablo... Muchas gracias por tu ayuda y apoyo en todo este proceso.

# Diseminación de resultados

## Publicaciones

M. Marín-Sánchez, A. Conde, M. García-Rubio, A. Lavia, I. García. *Durability of titanium adhesive bonds with surface pretreatments based on alkaline anodisation*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2016. 70: p. 225-233.

## Comunicaciones

M. Marín-Sánchez, A. Conde, M. García-Rubio, A. Lavia, I. García. *Evaluación de la adherencia y durabilidad de uniones híbridas Ti6Al4V/CFRC: influencia de los pretratamientos superficiales*. XIV Congreso Nacional de Materiales. Gijón (España), 8–10 de junio.



# Contenido

Resumen.....	i
Abstract .....	iv
Lista de abreviaturas y nomenclatura .....	vii
Lista de figuras .....	viii
Lista de tablas.....	xxiv
<b>Capítulo 1: Introducción.....</b>	<b>1</b>
1.1. Los materiales aeronáuticos .....	1
1.2. Estructuras híbridas Fibra - Metal .....	8
1.3. Uniones Adhesivas en estructuras CFRC - Metal .....	12
1.4. Tratamientos superficiales de la aleación Ti6Al4V.....	14
1.4.1. Anodizado de titanio .....	18
1.5. Mecanismos de adhesión en Uniones Adhesivas .....	24
1.5.1. Modelo de enclavamiento mecánico .....	25
1.5.2. Teoría de difusión o interdifusión .....	25
1.5.3. Teoría de atracción electrostática.....	26
1.5.4. Modelo de la capa límite débil.....	27
1.5.5. Teoría de la unión química o molecular.....	27
1.5.6. Teoría de adsorción.....	28
1.6. Evaluación de uniones adhesivas.....	31
1.6.1. Ensayos de Análisis de Resistencia.....	33
1.6.2. Ensayos de Análisis de Fractura .....	36
1.7. Estabilidad del óxido de titanio.....	40
<b>Capítulo 2: Objetivos.....</b>	<b>42</b>
<b>Capítulo 3: Métodos y materiales .....</b>	<b>43</b>
3.1. Materiales principales .....	43
3.1.1. Aleación Ti6Al4V.....	43
3.1.2. Pintura de imprimación Cytec BR-252 .....	44
3.1.3. Adhesivo Cytec FM 300-2.....	45
3.1.3. Material Compuesto Reforzado con Fibra de Carbono (CFRC).....	46
3.2. Descripción de los tratamientos superficiales realizados .....	46
3.3. Caracterización y análisis de superficies .....	54
3.3.1. Morfología superficial y rugosidad.....	54
3.3.3. Energía libre superficial / Tensión superficial .....	55

3.4. Ensayos durabilidad y adherencia.....	56
3.4.1. Preparación de las estructuras híbridas.....	56
3.4.2. Ensayos mecánicos de adherencia y durabilidad.....	58
3.4.3. Medios de envejecimiento de las estructuras híbridas .....	62
3.4.4. Resumen de los ensayos mecánicos de durabilidad y adherencia realizados .....	67
3.4.5. Estudio microestructural sobre la estabilidad y composición del óxido de titanio generado en los tratamientos superficiales.....	73
<b>Capítulo 4: Resultados experimentales.....</b>	<b>76</b>
4.1. Estudio de la morfología superficial mediante Microscopía Electrónica de Barrido .....	76
4.1.1. Morfología superficial del Ti6Al4V después de los tratamientos superficiales .....	76
4.1.2. Medida del espesor de los óxidos crecidos por el proceso de anodizado .....	109
4.2. Estudio de la rugosidad superficial.....	115
4.2.1. Estudio de imágenes confocales .....	115
4.2.2. Estudio de valores de rugosidad media (Ra) y máxima (Rmax) .....	126
4.3. Estudio de la energía libre superficial / Tensión superficial.....	136
4.4. Estudio de las curvas de intensidad de corriente - tiempo de los procesos electroquímicos.....	146
4.5. Resultados de los ensayos de adherencia y durabilidad.....	149
4.5.1. Ensayos Wedge Crack en distintos medios de exposición .....	149
4.5.2. Ensayo Double Cantilever Beam .....	168
4.5.3. Estudio de la estabilidad del óxido de titanio mediante XPS.....	184
4.5.4. Estudio de la estabilidad del óxido de titanio mediante espectroscopia RAMAN..	200
4.5.5. Estudio de la composición y estabilidad del óxido mediante RBS .....	202
<b>Conclusiones .....</b>	<b>207</b>
<b>Bibliografía .....</b>	<b>210</b>
Anexo A .....	219
Anexo B .....	223
Anexo C .....	227
Anexo D .....	229
Anexo E.....	234
Anexo F.....	239
Anexo G .....	244
Anexo H .....	249
Anexo I.....	252

## Resumen

La sustitución progresiva de materiales metálicos por materiales compuestos reforzados con fibra de carbono (Carbon Fiber Reinforced Composites, CFRC) en estructuras de aviones comerciales, también ha conllevado a la necesidad de rediseñar las estructuras híbridas metal / CFRC. Y en este campo, el titanio y sus aleaciones han adquirido una gran importancia.

Desde principios de los años 50, el titanio y sus aleaciones se han utilizado ampliamente en elementos estructurales para aeronaves. Esto es debido a que presentan ventajosas propiedades como baja densidad, óptimas propiedades mecánicas y alta resistencia a temperaturas elevadas y corrosión, entre otras. El uso de aleaciones de titanio en estructuras híbridas metal / CFRC se enfatiza particularmente porque además de sus notables propiedades mecánicas, tales aleaciones son compatibles con los materiales CFRC desde el punto de vista de la resistencia a la corrosión galvánica.

Hoy en día, el principal proceso de unión para estructuras híbridas metal / CFRC sigue siendo el remachado mecánico. Sin embargo, además de los daños térmicos y mecánicos intrínsecos al proceso de remachado, los materiales compuestos muestran una alta sensibilidad a todo tipo de concentradores de tensiones mecánicas. Para solventar esta problemática, las uniones adhesivas son una óptima solución. Estas presentan notables ventajas sobre las uniones mecánicas, abarcando tanto aspectos como el reparto de cargas y tensiones en la estructura, como los relacionados con corrosión.

El proceso de adhesión es muy complejo y depende en gran medida de la preparación de las superficies de los adherentes. Numerosos artículos han considerado los factores que influyen en la resistencia y durabilidad de los enlaces adhesivo / adherente y las pruebas de laboratorio utilizadas para su evaluación. Los requisitos básicos que se deben seguir para un tratamiento superficial eficaz son los que permiten conseguir una superficie con alta reactividad química con el adhesivo, además del entrelazamiento mecánico del adhesivo sobre la superficie del sustrato. En otras palabras, generar una rugosidad superficial que proporcione un aumento del área disponible para la unión química, así como la creación de topografías donde el adhesivo pueda penetrar y enclavarse. Además, una unión adhesiva siempre requiere una óptima adsorción y contacto entre el adhesivo y el adherente, proporcionado por una energía/tensión superficial adecuada y una humectabilidad efectiva.

Los principales parámetros que determinan la energía superficial del adherente son la composición química y la rugosidad superficial, siendo no sólo la rugosidad media, sino también la topografía a nanoescala. Aunque la rugosidad es un parámetro que siempre ha sido clave a la hora de desarrollar uniones adhesivas, un requisito previo básico es tener una superficie libre de contaminantes que puedan producir reacciones secundarias y un debilitamiento de la interfaz sustrato/adhesivo.

En la literatura se tratan una gran variedad de tratamientos superficiales (mecánicos, químicos y electroquímicos, entre otros) para aleaciones de titanio que modifican el sustrato en diversas formas: energía superficial, rugosidad y composición de la superficie. Estos trabajos recopilan información sobre los pretratamientos superficiales de las uniones adhesivas de titanio y los diversos mecanismos de adhesión que se han propuesto para explicar los efectos observados.

Los procesos de anodizado de aleaciones de titanio se distinguen de otros tipos de tratamiento porque permiten adaptar la microestructura, el espesor y la composición química de la capa de óxido superficial. A escala industrial, el anodizado en ácido crómico (CAA) ha sido el utilizado habitualmente, ya que logra los mejores resultados en términos de adhesión y durabilidad de las uniones adhesivas de titanio. Sin embargo, la toxicidad y carcinogenicidad del Cr (VI) no lo hacen sostenible y obliga a buscar alternativas menos nocivas.

En este contexto, el anodizado NaTESi (denominado MBB internamente por AIRBUS) es una potencial alternativa al anodizado en ácido crómico para el titanio y sus aleaciones. Esto es debido a las ventajosas características del óxido de titanio generado y al hecho de que, al ser un baño alcalino, evita la fragilización del titanio por hidrógeno. Este hecho se destaca en los trabajos publicados en los últimos años, lo que sugiere que el desarrollo y la investigación sobre el proceso de anodización NaTESi es de gran interés.

Por todo ello, en la presente tesis se ha buscado caracterizar diferentes tratamientos superficiales de titanio, donde se han seleccionado los más adecuados en base a criterios técnicos de morfología, rugosidad, energía superficial y composición química, para la evaluación de la adherencia y durabilidad que desarrollan en una unión adhesiva, además de la estabilidad del óxido superficial generado.

Otro punto clave ha sido desarrollar ensayos de adherencia y durabilidad de uniones adhesivas que consigan discriminar entre los diferentes tratamientos superficiales, además de ser representativos de los medios a los que se ve expuesta una aeronave en servicio. En este sentido la literatura es escasa más allá del uso de los medios tradicionales de envejecimiento de probetas, en atmósferas de humedad y temperatura. Por ello, destacar la novedad que aporta

la presente tesis doctoral en cuanto a la introducción de medios de envejecimiento de mayor complejidad: el CTB3+TS, basado en ciclos de humedad/secado y atmosfera corrosiva, combinados con ciclos de choque térmico; y el envejecimiento mediante inmersión en la disolución denominada Lap Joint Simulant Solution (LJSS), basada en los electrolitos hallados en las aeronaves tras su servicio.

Los resultados han mostrado la relación clave entre adhesión y la nanoestructura de la superficie, en el diseño de superficies para uniones adhesivas. Esta es vital junto con otros factores como aportar una macrorugosidad que aumente el área efectiva de enlace sustrato/adhesivo, una adecuada tensión superficial y composición química compatible.

También se ha confirmado al anodizado MBB como una clara alternativa para reemplazar al anodizado en ácido crómico, en el desarrollo de uniones adhesivas de sustratos Ti6Al4V. Esto se debe a que el anodizado MBB ofrece unos resultados análogos en todos los medios de exposición, tanto en adherencia inicial, como incremento de longitud de grieta con el tiempo y modo de fallo.

Además, las modificaciones realizadas del anodizado MBB (M1MBB y M2MBB), han demostrado tener un gran potencial como posible vía de estudio y desarrollo. Si bien no consiguen alcanzar el gran desempeño de los tratamientos MBB y CAA, consiguen mejorar la adherencia inicial y en algunos medios de exposición, incluso la durabilidad.

## Abstract

The progressive replacement of metallic materials by Carbon Fiber Reinforced Composites (CFRC) in commercial aircraft structures has also led to the need to redesign hybrid metal/CFRC structures. In this field, titanium and its alloys have become very important.

Since the early 1950s, titanium and its alloys have been widely used in aircraft structural elements. This is due to their advantageous properties such as low density, excellent mechanical properties and high resistance to high temperatures and corrosion, among others. The use of titanium alloys in metal/CFRC hybrid structures is particularly emphasised because in addition to their remarkable mechanical properties, such alloys are compatible with CFRC materials from the point of view of galvanic corrosion resistance.

Today, the main joining process for metal/CFRC hybrid structures is still mechanical riveting. However, in addition to the thermal and mechanical damage intrinsic to the riveting process, composite materials show a high sensitivity to all kinds of mechanical stress concentrators. To overcome this problem, adhesive bonds are an optimal solution. They offer significant advantages over mechanical bonding, covering aspects such as load and stress distribution in the structure, as well as corrosion.

The bonding process is very complex and depends to a large extent on the surface preparation of the adhesives. Numerous articles have considered the factors that influence the strength and durability of adhesive/adhesive bonds and the laboratory tests used for their evaluation. The basic requirements to be followed for an effective surface treatment are to achieve a surface with high chemical reactivity with the adhesive, in addition to the mechanical interlocking of the adhesive on the substrate surface. In other words, generating a surface roughness that provides an increase in the area available for chemical bonding, as well as creating topographies where the adhesive can penetrate and interlock. In addition, an adhesive bond always requires optimal adsorption and contact between the adhesive and the adherend, provided by adequate surface energy/voltage and effective wettability.

The main parameters that determine the surface energy of the adhesive are the chemical composition and the surface roughness, being not only the average roughness, but also the nanoscale topography. Although roughness is a parameter that has always been a key parameter when developing adhesive bonds, a basic prerequisite is to have a surface free of contaminants that can produce side reactions and a weakening of the substrate/adhesive interface.

A wide variety of surface treatments (mechanical, chemical and electrochemical, among others) for titanium alloys that modify the substrate in various ways - surface energy, surface roughness and surface composition - are discussed in the literature. These papers compile information on the surface pre-treatments of titanium adhesive bonds and the various adhesion mechanisms that have been proposed to explain the observed effects.

Anodising processes for titanium alloys differ from other types of treatment in that they allow the microstructure, thickness and chemical composition of the surface oxide layer to be tailored. On an industrial scale, chromic acid anodising (CAA) has been the most commonly used, as it achieves the best results in terms of adhesion and durability of titanium adhesive bonds. However, the toxicity and carcinogenicity of Cr (VI) make it unsustainable, and less harmful alternatives have to be sought.

In this context, NaTESi anodising (internally referred to as MBB by AIRBUS) is a potential alternative to chromic acid anodising for titanium and its alloys. This is due to the advantageous characteristics of the titanium oxide generated and the fact that, being an alkaline bath, it prevents hydrogen embrittlement of the titanium. This fact is highlighted in the works published in recent years, which suggests that the development and research on the NaTESi anodisation process is of great interest.

Therefore, in this thesis we have sought to characterise different titanium surface treatments, where the most suitable ones have been selected based on technical criteria of morphology, roughness, surface energy and chemical composition, for the evaluation of the adhesion and durability that they develop in an adhesive bond, as well as the stability of the surface oxide generated.

Another key point has been to develop adhesion and durability tests for adhesive bonds that can discriminate between different surface treatments, as well as being representative of the environments to which an aircraft is exposed in service. In this sense, the literature is scarce beyond the use of traditional means of ageing specimens in humidity and temperature atmospheres. Therefore, it is worth highlighting the novelty provided by this doctoral thesis in terms of the introduction of more complex ageing methods: CTB3+TS, based on humidity/drying cycles and corrosive atmosphere, combined with thermal shock cycles; and ageing by immersion in the Lap Joint Simulant Solution (LJSS), based on the electrolytes found in aircraft after service.

The results have shown the key relationship between adhesion and surface nanostructure in the design of adhesive bonding surfaces. This is vital along with other factors such as providing a

macroroughness that increases the effective substrate/adhesive bond area, adequate surface tension and compatible chemical composition.

MBB anodising has also been confirmed as a clear alternative to chromic acid anodising in the development of adhesive bonds on Ti6Al4V substrates. This is because MBB anodising offers analogous results in all exposure media, both in initial adhesion, crack length increase with time and failure mode.

In addition, modifications of MBB anodising (M1MBB and M2MBB) have shown great potential as a possible avenue for further study and development. While they do not achieve the high performance of MBB and CAA treatments, they do achieve improved initial adhesion and in some exposure media, even improved durability.

# Lista de abreviaturas y nomenclatura

## Materiales

**CFRC** Carbon Fiber Reinforced Composites

**Ti** Titanio

**FML** Fiber-Metal Laminate

**ARALL** Aramid Reinforced Aluminium Laminates

**GLARE** Glass-Laminate Aluminium Reinforced Epoxy

**CARALL** Carbon Reinforced Aluminium Laminates

**Prepregs** Pre-impregnados

**Cf** Carbon fiber

**PMR** Reactivo Monomérico Polimerizado

**PI** Poliimida

**PEEK** Poliéter-éter-cetona

## Técnicas de caracterización

**SEM** Scanning Electron Microscopy

**EDX** Energy-dispersive X-ray spectroscopy

**XPS** X-ray Photoelectron Spectroscopy

**RBS** Rutherford backscattering spectrometry

**ERDA** Elastic Recoil Detection Analysis

**LEFM** Linear Elastic Fracture Mechanics

## Otros

**DCB** Double Cantilever Beam

**Izq** Izquierda

**Dcha** Derecha

**Cntr** Centro

**LJSS** Lap Joint Smulant Solution

## Parámetros

**G<sub>IC</sub>** Energía de tenacidad a la fractura bajo modo de carga I

**A** Área

**a** Propagación de grieta

**w** Ancho de probeta

**R<sub>a</sub>** Rugosidad media

**R<sub>max</sub>** Rugosidad máxima

**L<sub>m</sub>** Longitud total

**RT** Room Temperature

**T<sub>s</sub>** Tensión superficial

**γ<sub>L</sub>** Tensión superficial de un líquido

**γ<sub>S</sub>** Tensión superficial de un sólido

**γ<sub>L</sub><sup>d</sup>** Componente dispersiva de un líquido

**γ<sub>L</sub><sup>p</sup>** Componente polar de un líquido

**γ<sub>S</sub><sup>d</sup>** Componente dispersiva de un sólido

**γ<sub>S</sub><sup>p</sup>** Componente polar de un sólido

## Procesos

**MBB** Anodizado NaTESi

**CAA** Chromic Acid Anodization

**PAA** Phosphoric Acid Anodization

**SAA** Sulphuric Acid Anodization

**TSA** Tartaric Sulphuric Acid Anodization

**S** Sellado

## Lista de figuras

**Figura 1.** Avión de los hermanos Wright.

**Figura 2.** Aviones Fokker Dr.I (izquierda) y Junker J1 (derecha).

**Figura 3.** Aviones Ford “Tin Goose” (izquierda), Junkers F-13 (derecha arriba) y Douglas DC-3 (derecha abajo).

**Figura 4.** Aviones Mitsubishi A6M Zero (izquierda arriba), Focke-Wulf Fw 190 (abajo izquierda), Boeing B-17 “Flying Fortress” (derecha arriba) y Yakovlev Yak-3 (derecha abajo).

**Figura 5.** Gráfico evolución de la incorporación de materiales compuestos en aviones AIRBUS.

**Figura 6.** Diferencia en la selección de materiales entre el Airbus A380 y el A350.

**Figura 7.** Prototipos de AIRBUS para el proyecto EMISIONES CERO.

**Figura 8.** Esquema laminado fibra-metal

**Figura 9.** Número de publicaciones entre 2017-2022 en base a términos de búsqueda “fiber metal laminates”.

**Figura 10.** Resumen de los principales pretratamientos superficiales de titanio y sus aleaciones.

**Figura 11.** Esquema de una celda electrolítica para el anodizado de titanio.

**Figura 12.** Estructuras cristalinas rutilo (izquierda), anatasa (centro) y brookita (derecha).

**Figura 13.** Esquema del proceso de anodizado y las posibles estructuras superficiales que puede generar.

**Figura 14.** (a) Mojabilidad insuficiente y (b) mojabilidad suficiente.

**Figura 15.** Teoría de difusión de la adhesión (I) interdifusión de los compuestos y (II) intercara en la unión.

**Figura 16.** Doble capa eléctrica en la intercara metal – polímero.

**Figura 17.** Las 7 clases de Bikerman: 1) poros de aire; 2) y 3) impurezas en la superficie; de 4) a 7) reacciones entre los componentes del medio.

**Figura 18.** Gota de líquido sobre una superficie sólida en estado de equilibrio, mostrando el balance de fuerzas.

**Figura 19.** Posibles modos de fallo desarrollados en una unión adhesiva: a) fallo adhesivo, b) fallo cohesivo y c) fallo estructural del sustrato.

**Figura 20.** Ensayo de cizalla (Shear test).

**Figura 21.** Configuración Floating Roller (izquierda) y T-Peel (derecha) para ensayos de pelado.

**Figura 22.** Esquema de probeta wedge crack.

**Figura 23.** Esquema de los modos de fractura.

**Figura 24.** Probeta con configuración Double Cantilever Beam.

**Figura 25.** Método de área en el diagrama carga - desplazamiento.

**Figura 26.** Imagen SEM a 3000 aumentos, de la aleación Ti6Al4V sin ningún tratamiento superficial.

**Figura 27.** Imagen confocal topográfica (20000 aumentos) del material Ti6Al4V norma AIRBUS (izquierda) y análisis de imagen topográfico (derecha).

**Figura 28.** Esquema gráfico de la rugosidad media.

**Figura 29.** Gota de líquido sobre una superficie sólida en estado de equilibrio, mostrando el balance de fuerzas.

**Figura 30.** Configuración del ensayo wedge crack (ASTM D3762).

**Figura 31.** Dimensiones de la probeta de ensayo DCB (izquierda) con detalle de las bisagras de agarre (derecha).

**Figura 32.** Detalle de la muestra DCB en el equipo de ensayo mecánico.

**Figura 33.** Cámara de niebla salina ASCOTT CC1000XP.

**Figura 34.** Diagrama resumen del ciclo CTB3.

**Figura 35.** Esquema de los envejecimientos aplicados en las probetas DCB.

**Figura 36.** Imágenes SEM de la superficie de la muestra con tratamiento B a diferentes aumentos (x200, x3000, x5000 y x50000.)

**Figura 37.** Imágenes SEM de la superficie de la muestra con tratamiento C, a diferentes aumentos (x200, x3000, x10000, x25000).

**Figura 38.** Imágenes SEM de la superficie de la muestra con tratamiento D, a diferentes aumentos (x1000, x10000).

**Figura 39.** Imágenes SEM de la superficie de la muestra con tratamiento E, a diferentes aumentos (x2000, x10000, x50000, x100000).

**Figura 40.** Imágenes SEM de la superficie de la muestra con tratamiento F, a diferentes aumentos (x2000, x10000, x50000, x100000).

**Figura 41.** Imágenes SEM de la superficie de la muestra con tratamiento G a diferentes aumentos (x10000, x50000).

**Figura 42.** Imágenes SEM de la superficie de la muestra con tratamiento H a diferentes aumentos (x2000, x10000, x50000 y x100000).

**Figura 43.** Imágenes SEM a x50000 aumentos de la superficie de la muestra anodizada con MBB a 30°C a partir del pretratamiento H, usando concentraciones de  $C_4H_4O_6Na_2$ : a) 0M, b) 0,33M, c) 0,66M y d) 1M.

**Figura 44.** Imágenes SEM a x50000 aumentos de la superficie de la muestra anodizada con MBB a 40°C a partir del pretratamiento H, usando concentraciones de  $C_4H_4O_6Na_2$ : a) 0M, b) 0,33M, c) 0,66M y d) 1M.

**Figura 45.** Imágenes SEM a x50000 aumentos de la superficie de la muestra anodizada con ácido fosfórico (1M) a partir del pretratamiento H, usando como aditivo del baño: a) ninguno, b)  $NH_4HF_2$  0,55%, c)  $C_4H_4O_6Na_2$  0,33% y d)  $C_4H_6O_6$  0,5M y  $H_3PO_4$  0,5M.

**Figura 46.** Imágenes SEM a x50000 aumentos de la superficie de la muestra anodizada con ácido crómico (0,5%) a partir del pretratamiento H, usando como aditivo del baño: a)  $NH_4HF_2$  0,1% y b) ninguno.

**Figura 47.** Imágenes SEM a x10000 aumentos de la superficie de la muestra anodizada con ácido sulfúrico (2M) a partir del pretratamiento H, usando como aditivo del baño: a) ninguno y b)  $C_4H_6O_6$  0,53M y  $H_2SO_4$  0,46M.

**Figura 48.** Imágenes SEM a x50000 aumentos de la superficie de la muestra anodizada con TURCO 5578 a partir del pretratamiento H, usando como temperatura: a) 30°C y b) 40°C.

**Figura 49.** Imágenes SEM de la superficie de la muestra con tratamiento D+MBB, a diferentes aumentos (x2000, x10000, x50000 y x100000).

**Figura 50.** Imágenes SEM de la superficie de la muestra con tratamiento D+M1MBB, a diferentes aumentos (x2000, x10000, x50000 y x100000).

**Figura 51.** Imágenes SEM de la superficie de la muestra con tratamiento D+M2MBB, a diferentes aumentos (x2000, x10000, x50000 y x100000).

**Figura 52.** Imágenes SEM de la superficie de la muestra con tratamiento D+PAA, a diferentes aumentos (x2000, x10000, x50000 y x100000).

**Figura 53.** Imágenes SEM de la superficie de la muestra con tratamiento D+MPAA, a diferentes aumentos (x2000, x10000, x50000 y x100000).

**Figura 54.** Imágenes SEM de la superficie de la muestra con tratamiento D+CAA, a diferentes aumentos (x2000, x10000, x50000 y x100000).

**Figura 55.** Imágenes SEM de la superficie de la muestra con tratamiento D+MCAA, a diferentes aumentos (x2000, x10000, x50000 y x100000).

**Figura 56.** Imágenes SEM de la superficie de la muestra con tratamiento J+MBB, a diferentes aumentos (x2000, x10000, x50000 y x100000).

**Figura 57.** Imágenes SEM de la superficie de la muestra con tratamiento J+M1MBB, a diferentes aumentos (x2000, x10000, x50000 y x100000).

**Figura 58.** Imágenes SEM de la superficie de la muestra con tratamiento J+M2MBB, a diferentes aumentos (x2000, x10000, x50000 y x100000).

**Figura 59.** Imágenes SEM de la superficie de la muestra con tratamiento J+PAA, a diferentes aumentos (x2000, x10000, x50000 y x100000).

**Figura 60.** Imágenes SEM de la superficie de la muestra con tratamiento J+MPAA, a diferentes aumentos (x2000, x10000, x50000 y x100000).

**Figura 61.** Imágenes SEM de la superficie de la muestra con tratamiento J+CAA, a diferentes aumentos (x2000, x10000, x50000 y x100000).

**Figura 62.** Imágenes SEM de la superficie de la muestra con tratamiento J+MCAA, a diferentes aumentos (x2000, x10000, x50000 y x100000).

**Figura 63.** Imágenes SEM de la superficie de la muestra con tratamiento H+MBB, a diferentes aumentos (x2000, x10000, x50000 y x100000).

**Figura 64.** Imágenes SEM de la superficie de la muestra con tratamiento H+M1MBB, a diferentes aumentos (x2000, x10000, x50000 y x100000).

**Figura 65.** Imágenes SEM de la superficie de la muestra con tratamiento H+M2MBB, a diferentes aumentos (x2000, x10000, x50000 y x100000).

**Figura 66.** Imágenes SEM de la superficie de la muestra con tratamiento H+PAA, a diferentes aumentos (x2000, x10000, x50000 y x100000).

**Figura 67.** Imágenes SEM de la superficie de la muestra con tratamiento H+MPAA, a diferentes aumentos (x2000, x10000, x50000 y x100000).

**Figura 68.** Imágenes SEM de la superficie de la muestra con tratamiento H+CAA, a diferentes aumentos (x2000, x10000, x50000 y x100000).

**Figura 69.** Imágenes SEM de la superficie de la muestra con tratamiento H+MCAA, a diferentes aumentos (x2000, x10000, x50000 y x100000).

**Figura 70.** Imágenes SEM de la superficie de la muestra con tratamiento D+MBB+S, a diferentes aumentos (x2000, x10000, x50000 y x100000).

**Figura 71.** Imágenes SEM de la superficie de la muestra con tratamiento D+PAA+S, a diferentes aumentos (x2000, x10000, x50000 y x100000).

**Figura 72.** Imágenes SEM de la superficie de la muestra con tratamiento D+CAA+S, a diferentes aumentos (x2000, x10000, x50000 y x100000).

**Figura 73.** Imágenes SEM de la superficie de la muestra con tratamiento J+MBB+S, a diferentes aumentos (x2000, x10000, x50000 y x100000).

**Figura 74.** Imágenes SEM de la superficie de la muestra con tratamiento J+PAA+S, a diferentes aumentos (x2000, x10000, x50000 y x100000).

**Figura 75.** Imágenes SEM de la superficie de la muestra con tratamiento J+CAA+S, a diferentes aumentos (x2000, x10000, x50000 y x100000).

**Figura 76.** Imagen SEM ejemplo de la medición de la capa anódica de una muestra con tratamiento D+CAA, a x60000 aumentos.

**Figura 77.** Imágenes SEM de las capas anódicas de la muestra con tratamiento D+MBB, a diferentes aumentos (x50000 y x100000).

**Figura 78.** Imágenes SEM de las capas anódicas de la muestra con tratamiento D+PAA, a x100000 aumentos.

**Figura 79.** Imágenes SEM de las capas anódicas de la muestra con tratamiento D+MPAA, a diferentes aumentos (x50000 y x100000).

**Figura 80.** Imágenes SEM de las capas anódicas de la muestra con tratamiento D+CAA, a x100000 aumentos

**Figura 81.** Imágenes SEM de las capas anódicas de la muestra con tratamiento D+MCAA, a diferentes aumentos (x70000 y x60000).

**Figura 82.** Imágenes SEM de las capas anódicas de la muestra con tratamiento D+M1MBB, a diferentes aumentos (x25000 y x50000).

**Figura 83.** Imágenes SEM de las capas anódicas de la muestra con tratamiento D+M2MBB, a diferentes aumentos (x35000 y x45000).

**Figura 84.** Espesor de óxido de muestras anodizadas tras un tratamiento de pulido a espejo.

**Figura 85.** Imagen confocal topográfica (20000 aumentos) para los tratamientos A (esquina superior izquierda), B (esquina superior derecha), C (esquina inferior izquierda) y D (esquina inferior derecha).

**Figura 86.** Imagen confocal topográfica (20000 aumentos) para los tratamientos E (izquierda) y F (derecha).

**Figura 87.** Imagen confocal topográfica (20000 aumentos) para los tratamientos G (esquina superior izquierda), H (esquina superior derecha), I (esquina inferior izquierda) y J (esquina inferior derecha).

**Figura 88.** Imagen topográfica de la superficie obtenida con perfilometría confocal láser de la muestra con el anodizado D+MBB (izq.), J+MBB (cntr.) y H+MBB (dcha.).

**Figura 89.** Imagen topográfica de la superficie obtenida con perfilometría confocal láser de la muestra con el anodizado D+M1MBB (izq.), J+M1MBB (cntr.) y H+M1MBB (dcha).

**Figura 90.** Imagen topográfica de la superficie obtenida con perfilometría confocal láser de la muestra con el anodizado D+M2MBB (izq.), J+M2MBB (cntr.) y H+M2MBB (dcha).

**Figura 91.** Imagen topográfica de la superficie obtenida con perfilometría confocal láser de la muestra con el anodizado D+PAA (izq.), J+PAA (cntr.) y H+PAA (dcha).

**Figura 92.** Imagen topográfica de la superficie obtenida con perfilometría confocal láser de la muestra con el anodizado D+MPAA (izq.), J+MPAA (cntr.) y H+MPAA (dcha).

**Figura 93.** Imagen topográfica de la superficie obtenida con perfilometría confocal láser de la muestra con el anodizado D+CAA (izq.), J+CAA (cntr.) y H+CAA (dcha).

**Figura 94.** Imagen topográfica de la superficie obtenida con perfilometría confocal láser de la muestra con el anodizado D+MCAA (izq.), J+MCAA (cntr.) e H+MCAA (dcha).

**Figura 95.** Imagen topográfica de la superficie obtenida con microscopía confocal láser de la muestra con el anodizado D+MBB: izq) sin sellar; dcha) sellada.

**Figura 96.** Imagen topográfica de la superficie obtenida con perfilometría confocal láser de la muestra con el anodizado J+MBB: izq) sin sellar; dcha) sellada.

**Figura 97.** Imagen topográfica de la superficie obtenida con perfilometría confocal láser de la muestra con el anodizado D+PAA: izq) sin sellar; dcha) sellada.

**Figura 98.** Imagen topográfica de la superficie obtenida con perfilometría confocal láser de la muestra con el anodizado J+PAA: izq) sin sellar; dcha) sellada.

**Figura 99.** Imagen topográfica de la superficie obtenida con perfilometría confocal láser de la muestra con el anodizado D+CAA: izq) sin sellar; dcha) sellada.

**Figura 100.** Imagen topográfica de la superficie obtenida con perfilometría confocal láser de la muestra con el anodizado J+CAA: izq) sin sellar; dcha) sellada.

**Figura 101.** Ra de muestras tras diversas etapas de limpieza y preparación previa.

**Figura 102.** Rmax de muestras tras diversas etapas de limpieza y preparación previa.

**Figura 103.** Ra de muestras anodizadas tras un tratamiento de pulido a espejo.

**Figura 104.** Rmax de muestras anodizadas tras un tratamiento de pulido a espejo.

**Figura 105.** Ra de muestras anodizadas tras un tratamiento de pulido a espejo, con y sin etapa posterior de sellado.

**Figura 106.** Rmax de muestras anodizadas tras un tratamiento de pulido a espejo, con y sin etapa posterior de sellado.

**Figura 107.** Ra de muestras anodizadas tras un tratamiento de pulido a espejo y decapado alcalino con TURCO 5578.

**Figura 108.** Rmax de muestras anodizadas tras un tratamiento de pulido a espejo y decapado alcalino con TURCO 5578.

**Figura 109.** Ra de muestras anodizadas tras un tratamiento previo de pulido a espejo y decapado alcalino con TURCO 5578, con y sin etapa posterior de sellado.

**Figura 110.** Rmax de muestras anodizadas tras un tratamiento previo de pulido a espejo y decapado alcalino con TURCO 5578, con y sin etapa posterior de sellado.

**Figura 111.** Ra de muestras anodizadas tras un tratamiento de decapado alcalino con TURCO 5578.

**Figura 112.** Rmax de muestras anodizadas tras un tratamiento decapado alcalino con TURCO 5578.

**Figura 113.** Imagen de las gotas de agua (izquierda) y diiodometano (derecha) depositadas sobre una superficie anodizada con PAA (D+PAA).

**Figura 114.** Imagen de las gotas de agua (izquierda) y diiodometano (derecha) depositadas sobre una superficie previamente pulida a espejo y decapada con TURCO 5578 (I).

**Figura 115.** Tensión superficial medida antes de 1h y después de 24 h desde la finalización del tratamiento para distintos procesos limpieza y preparación previa y decapado con TURCO 5578.

**Figura 116.** Tensión superficial medida antes de 1h desde la finalización del tratamiento en muestras anodizadas sobre tratamientos D, H y J.

**Figura 117.** Tensión superficial medida después de 24h desde la finalización del tratamiento en muestras anodizadas sobre tratamientos D, H y J.

**Figura 118.** Tensión superficial medida antes de 1h y tras 24h, de superficies procesadas con el tratamiento D, con y sin posterior anodizado.

**Figura 119.** Tensión superficial medida antes de 1h y tras 24h, de superficies procesadas con el tratamiento J, con y sin posterior anodizado.

**Figura 120.** Tensión superficial medida antes de 1h y después de 24h y 168h desde la finalización del tratamiento en muestras anodizadas sobre superficies previamente decapadas con TURCO 5578.

**Figura 121.** Gráficas densidad de corriente – tiempo, obtenidas en los anodizados básicos MBB.

**Figura 122.** Gráficas densidad de corriente – tiempo, obtenidas en los anodizados de ácido crómico.

**Figura 123.** Gráficas densidad de corriente – tiempo, obtenidas en los anodizados de ácido fosfórico.

**Figura 124.** Grieta inicial de las probetas con los diferentes tratamientos.

**Figura 125.** Evolución del incremento de grieta medio con el tiempo de los diferentes tratamientos de anodizado, con la referencia de decapado.

**Figura 126.** Evolución del incremento de grieta medio con el tiempo de los diferentes tratamientos de anodizado

**Figura 127.** Grieta inicial de las probetas con los diferentes tratamientos.

**Figura 128.** Evolución del incremento de grieta medio con el tiempo de los diferentes tratamientos de anodizado, con la referencia de decapado.

**Figura 129.** Evolución del incremento de grieta medio con el tiempo de los diferentes tratamientos de anodizado.

**Figura 130.** Grieta inicial de las probetas con los diferentes tratamientos.

**Figura 131.** Durabilidad de las probetas wedge crack expuestas en ciclos combinados CTB3+TS.

**Figura 132.** Diagrama carga – posición obtenida en el ensayo DCB en la muestra CFRC-CFRC Ref2.

**Figura 133.** Resumen de los valores de energía de tenacidad a la fractura obtenidos en el ensayo DCB sin exposición posterior al encolado.

**Figura 134.** Diagramas carga – posición obtenidos en los ensayos DCB en las muestras CFRC-CFRC Ref3 y CFRC-CFRC Ref4.

**Figura 135.** Diagramas carga – posición obtenidos en los ensayos DCB en las muestras CFRC-Ti 2MBBb y CFRC-Ti 2MBBc.

**Figura 136.** Resumen de los valores de energía de la tenacidad a la fractura obtenidos en el ensayo DCB con exposición en cámara de humedad.

**Figura 137.** Diagramas carga – posición obtenidos en los ensayos DCB en las muestras CFRC-Ti 2MBBd, CFRC-Ti 2MBBe y CFRC-Ti 2MBBf.

**Figura 138.** Diagramas carga – posición obtenidos en los ensayos DCB en las muestras CFRC-Ti 3MBBd, CFRC-Ti 3MBBe y CFRC-Ti 3MBBf.

**Figura 139.** Resumen de los valores de energía de la tenacidad a la fractura obtenidos en el ensayo DCB con exposición en condiciones CTB3+TS.

**Figura 140.** Espectro XPS de la región 1Os del óxido superficial del titanio sin sputtering.

**Figura 141.** Espectro XPS de la región 1Os de las muestras D+MBB sin sellar (izquierda) y sellada (derecha).

**Figura 142.** Espectro XPS de la región 1Os de las muestras D+PAA sin sellar (izquierda) y sellada (derecha).

**Figura 143.** Espectro XPS de la región 1Os de las muestras D+CAA sin sellar (izquierda) y sellada (derecha).

**Figura 144.** Espectro XPS de la región 1Cs del óxido superficial del titanio sin sputtering.

**Figura 145.** Espectro XPS de alta resolución de una muestra H, de la región O1s medida a 1h (arriba izquierda) y 168h (arriba derecha); y de la región C1s medida a 1h (abajo izquierda) y 168h (abajo derecha).

**Figura 146.** Espectro XPS de alta resolución de una muestra H+PAA, de la región O1s medida a 1h (arriba izquierda) y 168h (arriba derecha); y de la región C1s medida a 1h (abajo izquierda) y 168h (abajo derecha).

**Figura 147.** Espectro XPS de alta resolución de una muestra H+MPAA, de la región O1s medida a 1h (arriba izquierda) y 168h (arriba derecha); y de la región C1s medida a 1h (abajo izquierda) y 168h (abajo derecha).

**Figura 148.** Espectro XPS de alta resolución de una muestra H+CAA, de la región O1s medida a 1h (arriba izquierda) y 168h (arriba derecha); y de la región C1s medida a 1h (abajo izquierda) y 168h (abajo derecha).

**Figura 149.** Espectro XPS de alta resolución de una muestra H+MBB, de la región O1s medida a 1h (arriba izquierda) y 168h (arriba derecha); y de la región C1s medida a 1h (abajo izquierda) y 168h (abajo derecha).

**Figura 150.** Espectro XPS de alta resolución de una muestra H+M2MBB, de la región O1s medida a 1h (arriba izquierda) y 168h (arriba derecha); y de la región C1s medida a 1h (abajo izquierda) y 168h (abajo derecha).

**Figura 151.** Espectros Raman de muestras anodizadas en D+PAA, D+CAA y D+MBB antes y después de ser sometidas a envejecimiento en agua a ebullición durante 15 minutos (D+PAA+S, CAA+S y MBB+S respectivamente). Se insertan también referencias de TiO<sub>2</sub> anatasa y rutilo cristalino.

**Figura 152.** Espectro RBS de muestras pulidas y decapadas con TURCO 5578 (I) y posteriormente desoxidadas (J).

**Figura 153.** Espectros RBS de muestras decapadas con TURCO 5578 y posteriormente anodizadas en PAA, CAA o MBB.

**Figura 154.** Espectros ERDA de muestras decapadas con TURCO 5578 y posteriormente anodizadas en PAA, CAA o MBB.

**Figura 155.** Espectros RBS de muestras pulidas a espejo y posteriormente anodizadas en PAA y anodizadas en PAA y selladas en agua a ebullición.

**Figura 156.** Espectros RBS de muestras pulidas a espejo y posteriormente anodizadas en CAA y anodizadas en CAA y selladas en agua a ebullición.

**Figura 157.** Espectros ERDA de muestras pulidas a espejo y posteriormente anodizadas en PAA y anodizadas en PAA y selladas en agua a ebullición.

**Figura 158.** Espectros ERDA de muestras pulidas a espejo y posteriormente anodizadas en CAA y anodizadas en CAA y selladas en agua a ebullición.

**Figura 159.** Fotografías de las muestras H tras realizar el ensayo wedge crack en una exposición en cámara de humedad.

**Figura 160.** Fotografías de las muestras H+CAA tras realizar el ensayo wedge crack en una exposición en cámara de humedad.

**Figura 161.** Fotografías de las muestras H+MBB tras realizar el ensayo wedge crack en una exposición en cámara de humedad.

**Figura 162.** Fotografías de las muestras H+M1MBB tras realizar el ensayo wedge crack en una exposición en cámara de humedad.

**Figura 163.** Fotografías de las muestras H+M2MBB tras realizar el ensayo wedge crack en una exposición en cámara de humedad.

**Figura 164.** Fotografías de las muestras H+PAA tras realizar el ensayo wedge crack en una exposición en cámara de humedad.

**Figura 165.** Fotografías de las muestras H+MPAA tras realizar el ensayo wedge crack en una exposición en cámara de humedad.

**Figura 166.** Fotografías de las muestras H tras realizar el ensayo wedge crack con exposición en Lap Joint Simulated Solution.

**Figura 167.** Fotografías de las muestras H+CAA tras realizar el ensayo wedge crack con exposición en Lap Joint Simulated Solution.

**Figura 168.** Fotografías de las muestras H+MBB tras realizar el ensayo wedge crack con exposición en Lap Joint Simulated Solution.

**Figura 169.** Fotografías de las muestras H+M1MBB tras realizar el ensayo wedge crack con exposición en Lap Joint Simulated Solution.

**Figura 170.** Fotografías de las muestras H+M2MBB tras realizar el ensayo wedge crack con exposición en Lap Joint Simulated Solution.

**Figura 171.** Fotografías de las muestras H+PAA tras realizar el ensayo wedge crack con exposición en Lap Joint Simulated Solution.

**Figura 172.** Fotografías de las muestras H+MPAA tras realizar el ensayo wedge crack con exposición en Lap Joint Simulated Solution.

**Figura 173.** Fotografías de las muestras H+CAA tras realizar el ensayo wedge crack con exposición en el medio CTB3 + TS.

**Figura 174.** Fotografías de las muestras H+MBB tras realizar el ensayo wedge crack con exposición en el medio CTB3 + TS.

**Figura 175.** Fotografías de las muestras H+M1MBB tras realizar el ensayo wedge crack con exposición en el medio CTB3 + TS.

**Figura 176.** Fotografías de las muestras H+M2MBB tras realizar el ensayo wedge crack con exposición en el medio CTB3 + TS.

**Figura 177.** Fotografía de las muestras Ti-Ti 1MBBa tras realizar el ensayo DCB sin haber aplicado ningún proceso de envejecimiento posterior ni previo al encolado.

**Figura 178.** Fotografía de las muestras Ti-Ti 2MBBa tras realizar el ensayo DCB sin haber aplicado ningún proceso de envejecimiento posterior al encolado, selladas previamente al encolado

**Figura 179.** Fotografía de las muestras Ti-Ti 3MBBa tras realizar el ensayo DCB sin haber aplicado ningún proceso de envejecimiento posterior al encolado, expuestas 168h en condiciones RT previamente al encolado

**Figura 180.** Fotografía de las muestras Ti-Ti 4MBBa tras realizar el ensayo DCB sin haber aplicado ningún proceso de envejecimiento posterior al encolado, selladas y expuestas 168h en condiciones RT previamente al encolado

**Figura 181.** Fotografía de las muestras CFRC-Ti 1MBBa tras realizar el ensayo DCB sin haber aplicado ningún proceso de envejecimiento posterior o previo al encolado.

**Figura 182.** Fotografía de las muestras CFRC-Ti 2MBBa tras realizar el ensayo DCB sin haber aplicado ningún proceso de envejecimiento posterior al encolado, selladas previamente al encolado.

**Figura 183.** Fotografía de las muestras CFRC-Ti 3MBBa tras realizar el ensayo DCB sin haber aplicado ningún proceso de envejecimiento posterior al encolado, expuestas 168h en condiciones RT previamente al encolado.

**Figura 184.** Fotografía de las muestras CFRC-Ti 4MBBa tras realizar el ensayo DCB sin haber aplicado ningún proceso de envejecimiento posterior al encolado, selladas y expuestas 168h en condiciones RT previamente al encolado.

**Figura 185.** Fotografía de las muestras CFRC-CFRC Ref2 tras realizar el ensayo DCB sin haber aplicado ningún proceso de envejecimiento posterior al encolado.

**Figura 186.** Diagrama carga – posición obtenido en el ensayo DCB en la muestra Ti-Ti 1MBBa.

**Figura 187.** Diagrama carga – posición obtenido en el ensayo DCB en la muestra Ti-Ti 2MBBa.

**Figura 188.** Diagrama carga – posición obtenido en el ensayo DCB en la muestra Ti-Ti 3MBBa.

**Figura 189.** Diagrama carga – posición obtenido en el ensayo DCB en la muestra Ti-Ti 4MBBa.

**Figura 190.** Diagrama carga – posición obtenido en el ensayo DCB en la muestra CFRC-Ti 1MBBa.

**Figura 191.** Diagrama carga – posición obtenido en el ensayo DCB en la muestra CFRC-Ti 2MBBa.

**Figura 192.** Diagrama carga – posición obtenido en el ensayo DCB en la muestra CFRC-Ti 3MBBa.

**Figura 193.** Diagrama carga – posición obtenido en el ensayo DCB en la muestra CFRC-Ti 4MBBa.

**Figura 194.** Diagrama carga – posición obtenido en el ensayo DCB en la muestra CFRC-CFRC Ref2.

**Figura 195.** Fotografías de las muestras Ti-Ti 1MBBb y Ti-Ti 1MBBc tras realizar el ensayo DCB tras exposición en cámara de humedad, sin envejecimiento previo al encolado.

**Figura 196.** Fotografías de las muestras Ti-Ti 2MBBb y Ti-Ti 2MBBc tras realizar el ensayo DCB tras exposición en cámara de humedad, selladas previamente al encolado.

**Figura 197.** Fotografías de las muestras Ti-Ti 3MBBb y Ti-Ti 3MBBc tras realizar el ensayo DCB tras exposición en cámara de humedad, expuestas 168h en condiciones RT previamente al encolado.

**Figura 198.** Fotografías de las muestras Ti-Ti 4MBBb y Ti-Ti 4MBBc tras realizar el ensayo DCB tras exposición en cámara de humedad, selladas y expuestas 168h en condiciones RT previamente al encolado.

**Figura 199.** Fotografías de las muestras CFRC-Ti 1MBBb y CFRC-Ti 1MBBc tras realizar el ensayo DCB tras exposición en cámara de humedad, sin envejecimiento previo al encolado.

**Figura 200.** Fotografías de las muestras CFRC-Ti 2MBBb y CFRC-Ti 2MBBc tras realizar el ensayo DCB tras exposición en cámara de humedad, selladas previamente al encolado.

**Figura 201.** Fotografías de las muestras CFRC-Ti 3MBBb y CFRC-Ti 3MBBc tras realizar el ensayo DCB tras exposición en cámara de humedad, expuestas 168h en condiciones RT previamente al encolado.

**Figura 202.** Fotografías de las muestras CFRC-Ti 4MBBb y CFRC-Ti 4MBBc tras realizar el ensayo DCB tras exposición en cámara de humedad, selladas y expuestas 168h en condiciones RT previamente al encolado.

**Figura 203.** Fotografías de las muestras CFRC-CFRC Ref3 y CFRC-CFRC Ref4 tras realizar el ensayo DCB tras exposición en cámara de humedad.

**Figura 204.** Diagramas carga – posición obtenidos en los ensayos DCB en las muestras Ti-Ti 1MBBb y Ti-Ti 1MBBc.

**Figura 205.** Diagramas carga – posición obtenidos en los ensayos DCB en las muestras Ti-Ti 2MBBb y Ti-Ti 2MBBc.

**Figura 206.** Diagramas carga – posición obtenidos en los ensayos DCB en las muestras Ti-Ti 3MBBb y Ti-Ti 3MBBc.

**Figura 207.** Diagramas carga – posición obtenidos en los ensayos DCB en las muestras Ti-Ti 4MBBb y Ti-Ti 4MBBc.

**Figura 208.** Diagramas carga – posición obtenidos en los ensayos DCB en las muestras CFRC-Ti 1MBBb y CFRC-Ti 1MBBc.

**Figura 209.** Diagramas carga – posición obtenidos en los ensayos DCB en las muestras CFRC-Ti 2MBBb y CFRC-Ti 2MBBc.

**Figura 210.** Diagramas carga – posición obtenidos en los ensayos DCB en las muestras CFRC-Ti 3MBBb y CFRC-Ti 3MBBc.

**Figura 211.** Diagramas carga – posición obtenidos en los ensayos DCB en las muestras CFRC-Ti 4MBBb y CFRC-Ti 4MBBc.

**Figura 212.** Diagramas carga – posición obtenidos en los ensayos DCB en las muestras CFRC-CFRC Ref3 y CFRC-CFRC Ref4.

**Figura 213.** Fotografías de las muestras CFRC-Ti 1MBBd, CFRC-Ti 1MBBe y CFRC-Ti 1MBBf tras realizar el ensayo DCB tras exposición en condiciones CTB3+TS, sin envejecimiento previo al encolado.

**Figura 214.** Fotografías de las muestras CFRC-Ti 2MBBd, CFRC-Ti 2MBBe y CFRC-Ti 2MBBf tras realizar el ensayo DCB tras exposición en condiciones CTB3+TS, selladas previamente al encolado.

**Figura 215.** Fotografías de las muestras CFRC-Ti 3MBBd, CFRC-Ti 3MBBe y CFRC-Ti 3MBBf tras realizar el ensayo DCB tras exposición en condiciones CTB3+TS, expuestas 168h en condiciones RT previamente al encolado.

**Figura 216.** Fotografías de las muestras CFRC-Ti 4MBBd, CFRC-Ti 4MBBe y CFRC-Ti 4MBBf tras realizar el ensayo DCB tras exposición en condiciones CTB3+TS, selladas y expuestas 168h en condiciones RT previamente al encolado.

**Figura 216.** Fotografías de las muestras CFRC-CFRC Ref5 y CFRC-CFRC Ref6 tras realizar el ensayo DCB tras exposición en condiciones CTB3+TS.

**Figura 218.** Diagramas carga – posición obtenidos en los ensayos DCB en las muestras CFRC-Ti 1MBBd, CFRC-Ti 1MBBe y CFRC-Ti 1MBBf.

**Figura 219.** Diagramas carga – posición obtenidos en los ensayos DCB en las muestras CFRC-Ti 2MBBd, CFRC-Ti 2MBBe y CFRC-Ti 2MBBf.

**Figura 220.** Diagramas carga – posición obtenidos en los ensayos DCB en las muestras CFRC-Ti 3MBBd, CFRC-Ti 3MBBe y CFRC-Ti 3MBBf.

**Figura 221.** Diagramas carga – posición obtenidos en los ensayos DCB en las muestras CFRC-Ti 4MBBd, CFRC-Ti 4MBBe y CFRC-Ti 4MBBf.

**Figura 222.** Diagramas carga – posición obtenidos en los ensayos DCB en las muestras CFRC-CFRC Ref5 y CFRC-CFRC Ref6.

## Lista de tablas

**Tabla 1.** Composición nominal de la aleación Ti6Al4V (% en peso) según norma ASTM B265.

**Tabla 2.** Propiedades fisicoquímicas de la aleación Ti6Al4V.

**Tabla 3.** Parámetros experimentales de los tratamientos de limpieza y decapado químico y mecánico.

**Tabla 4.** Nomenclatura y definición de los tratamientos de limpieza, preparación previa y decapados químicos realizados a las muestras.

**Tabla 5.** Parámetros experimentales de los tratamientos de anodizado.

**Tabla 6.** Definición de los tratamientos de anodizado realizados a las muestras previamente preparadas según el proceso D (MEK + TURCO 4215 + Pulido mecánico).

**Tabla 7.** Definición de los tratamientos de anodizado realizados a las muestras previamente preparadas según el proceso J (MEK + TURCO 4215 + Pulido mecánico + Decapado TURCO 5578 + Desoxidado).

**Tabla 8.** Definición de los tratamientos de anodizado realizados a las muestras previamente preparadas según el proceso H (MEK + TURCO 4215 + Decapado TURCO 5578 + Desoxidado).

**Tabla 9.** Resumen ensayos wedge crack en los diferentes medios de exposición.

**Tabla 10.** Relación nomenclatura probetas y envejecimiento pre y post-encolado.

**Tabla 11.** Probetas DCB ensayadas, con los medios de envejecimiento y exposición realizados.

**Tabla 12.** Probetas ensayadas para el estudio sobre la estabilidad de las superficies (composición y estructura química).

**Tabla 13.** Espesor de óxido de muestras anodizadas tras un tratamiento de pulido a espejo.

**Tabla 14.** Resumen de los valores Ra, Rmax y error de los tratamientos realizados.

**Tabla 15.** Resumen de los valores Ra, Rmax y error de los tratamientos realizados.

**Tabla 16.** Resultados experimentales del crecimiento de grieta y tipo de fallo para las probetas, expuestas en cámara de humedad.

**Tabla 17.** Resultados experimentales del crecimiento de grieta y tipo de fallo para las probetas, expuestas en la disolución LJSS.

**Tabla 18.** Resultados experimentales del crecimiento de grieta y tipo de fallo para las probetas ensayadas en ciclos combinados CTB3+TS.

**Tabla 19.** Resumen de resultados de los wedge crack en los diferentes medios de exposición.

**Tabla 20.** Resultados experimentales del crecimiento de grieta, energía de tenacidad a la fractura y tipo de fallo desarrollado de las probetas sin envejecimiento posterior al encolado.

**Tabla 21.** Resultados experimentales del crecimiento de grieta, energía de tenacidad a la fractura y tipo de fallo desarrollado de las probetas envejecidas en cámara de humedad.

**Tabla 22.** Resultados experimentales del crecimiento de grieta, energía de tenacidad a la fractura y tipo de fallo desarrollado de las probetas envejecidas en condiciones CTB3+TS.

**Tabla 23.** Resumen de los resultados obtenidos en los ensayos de determinación  $G_{IC}$  bajo configuración DCB.

**Tabla 24.** Áreas obtenidas en los espectros XPS de la región 1Os del óxido, junto con el incremento desarrollado tras el envejecimiento de las superficies.

**Tabla 25.** Áreas obtenidas en los espectros XPS de la región 1Os del óxido, junto con el incremento desarrollado tras el envejecimiento de las superficies.



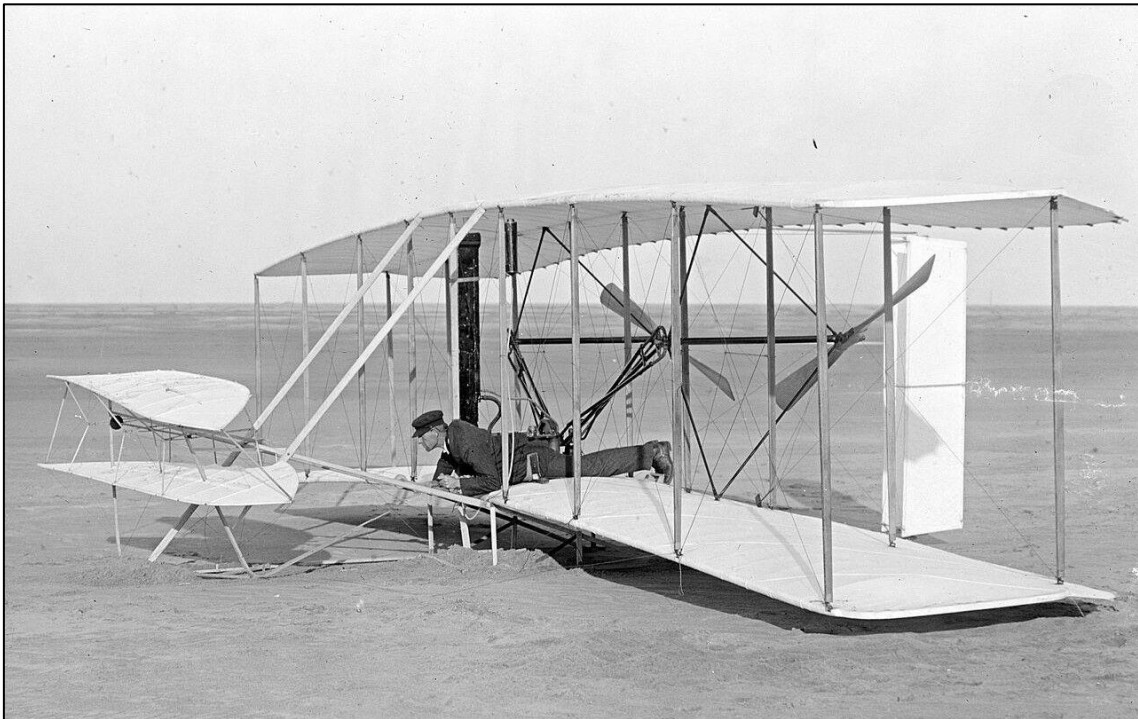
# Capítulo 1: Introducción

---

## 1.1. Los materiales aeronáuticos

Filósofos griegos en el siglo IV a.C., monjes británicos del siglo XI, Leonardo Da Vinci en el Renacimiento... Desde el comienzo de los tiempos y a lo largo de la historia, el ser humano siempre ha sido fascinado por la idea de crear máquinas que pudieran volar.

17 de diciembre de 1903. Los hermanos Wright llevan a cabo *“el primer vuelo de un aparato más pesado que el aire controlado con motor”* (figura 1). Duró 12 segundos y recorrió 36 metros, pero fue el precedente de la industria aeronáutica del siglo XX. Los materiales utilizados fueron sencillos y ligeros: madera para el armazón, tela de muselina para la piel y aluminio para el motor [1].

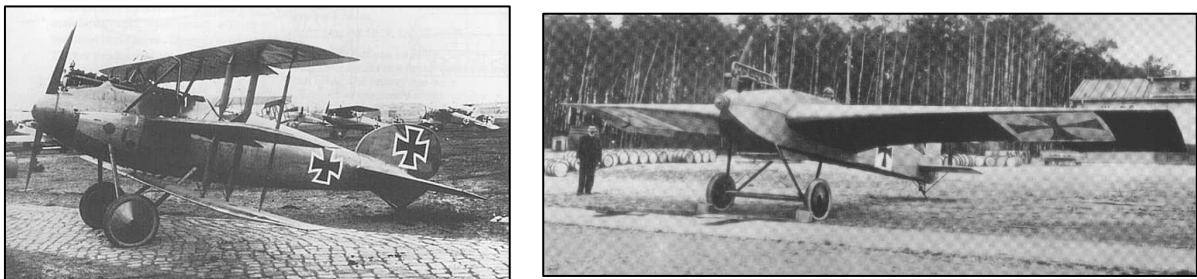


**Figura 1.** Avión de los hermanos Wright.

Y esa fue la línea que siguió el desarrollo de aviones los siguientes años, donde cada vez ganaba más importancia la optimización de un diseño que permitiera una estructura de mayor resistencia, mejor aerodinámica y un menor peso. Así fue con los aviones de carreras franceses Deperdussin, los cazas alemanes Albatros de la Primera Guerra Mundial y el posterior Lockheed Vega estadounidense [2].

Y es que durante la Gran Guerra se empezaron a introducir materiales metálicos dentro de la estructura del avión, con objeto de proporcionar materiales más resistentes y duraderos. Destacar en este caso los triplanos Fokker Dr.I, que empleaban fuselajes de tubos de acero soldados (1917). Uno de los célebres pilotos de estos aviones fue el Barón Rojo, Manfred von Richthofen (figura 2).

Sin embargo, años antes, el pionero alemán Hugo Junkers vio factible fabricar un avión solo de metal, algo impensable en ese momento. Además, conceptualizó el avión no solo como un elemento de batallas aéreas o competiciones de vuelo, sino como un medio de transporte a gran escala de mercancías y pasajeros. Para ello era necesario un cambio importante en la forma de fabricar los aviones. Y así nació en 1915 el revolucionario J 1 (apodado "burro de hojalata" o "burro de chapa"), primer avión completamente metálico de la historia [3] (figura 2).



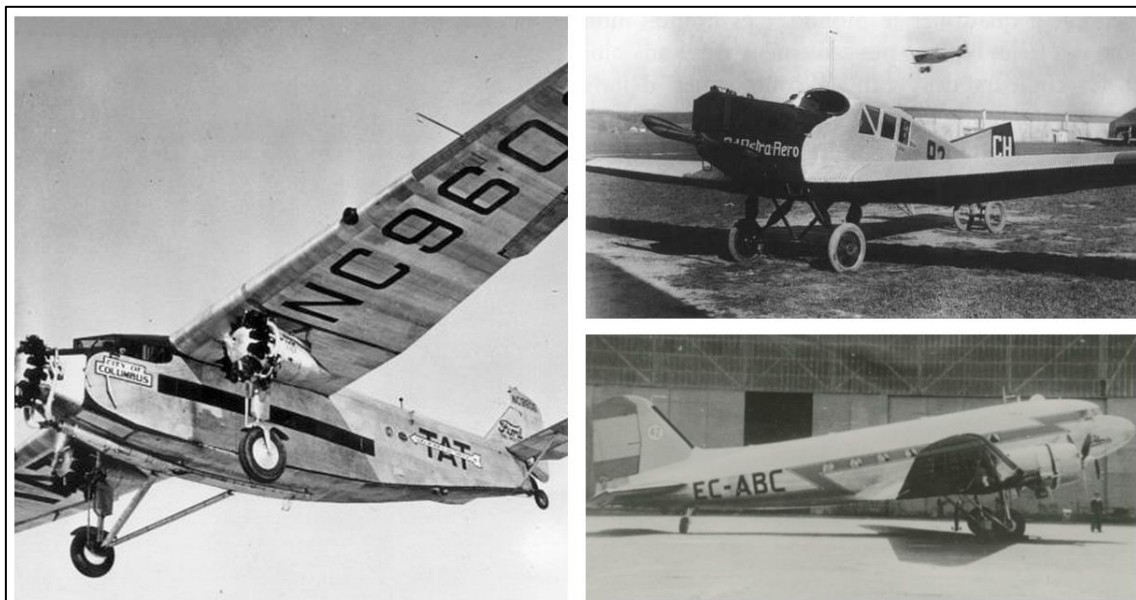
**Figura 2.** Aviones Fokker Dr.I (izquierda) y Junker J1 (derecha).

Para el material del J1, Junkers tuvo que recurrir al acero al silicio laminado, que se empleaba para los núcleos de los transformadores eléctricos. Este material tenía como ventajas una óptima resistencia y durabilidad. Sin embargo, para el pilotaje hacía al avión pesado e inestable. Pero la solución había sido descubierta años antes, concretamente en 1909, año en que Alfred Wilm confeccionó el material conocido como duraluminio (la primera aleación Al-Cu endurecible por precipitación). Junkers diseñó un nuevo modelo de avión metálico en 1916 usando este duraluminio, el Junkers J 3.

## Capítulo 1: Introducción

El duraluminio es una aleación que pertenece a la familia de aleaciones aluminio-cobre. Su nombre no se debe a su dureza, sino a la ciudad alemana donde fue obtenido por primera vez, Düren. Estas aleaciones se utilizan ampliamente en la industria aeroespacial dada su baja densidad y su elevada resistencia específica. Sin embargo, la presencia de cobre, aunque mejora las propiedades mecánicas, puede dar lugar a pares microgalvánicos que aumentan la susceptibilidad a la corrosión [4, 5]

Lo que queda claro es que Junkers, al igual que los diseñadores de aviones de la época, encontró en este material una gran solución. Por ello lo utilizó para desarrollar los primeros aviones civiles de pasajeros, donde el modelo F 13 [6] fue el precursor. Y así el transporte civil comenzó su desarrollo, apareciendo modelos de gran importancia como el Ford Trimotor (1925, apodado como Tin Goose) o el Douglas DC-3, lanzado en 1935 (figura 3).



**Figura 3.** Aviones Ford "Tin Goose" (izquierda), Junkers F-13 (derecha arriba) y Douglas DC-3 (derecha abajo).

Esta transición hacia el uso de aleaciones de aluminio en aeronáutica fue algo totalmente lógico, ya que es un material ligero y resistente, con un peso un tercio menor que el acero. Además es el metal más abundante en la corteza terrestre, por lo que su viabilidad económica estaba asegurada [7]. Por todas estas propiedades, más de un siglo después sigue siendo el metal más utilizado en aeronáutica [8], donde se continúan estudiando mejorar sus propiedades y comportamiento [9].

Pero a finales de la década de 1930, alarmados ante las conquistas de Alemania en Europa, países como Gran Bretaña, Francia, Estados Unidos y la Unión Soviética comienzan a reforzar sus flotas. En este contexto de guerra, los requisitos de los aviones se centran en optimizar resistencia, durabilidad, agilidad y armamento. Estos requerimientos a su vez generan la necesidad de uso de nuevos materiales. Por ejemplo, buscar la mayor velocidad posible en una aeronave, exigía materiales de alta resistencia mecánica y térmica. Esto conllevó que los ingenieros aeroespaciales comenzaron a mirar más allá del acero y el aluminio, continuando por tanto el desarrollo de nuevas aleaciones de aluminio y nuevos materiales denominados como exóticos, entre los que cabe destacar el titanio y sus aleaciones.

Aunque sus reservas eran limitadas, su proceso de producción ineficiente y por tanto sus costes de producción muy altos, desde la década de 1940 - 1950 el titanio y sus aleaciones han ido integrándose en partes clave de las aeronaves, tales como motores y estructuras primarias. Esto es debido a sus excelentes propiedades, como su relación resistencia-densidad y resistencia a la corrosión, fatiga y a altas temperaturas [10].

Durante la Segunda Guerra Mundial nacieron una gran variedad de aviones militares que introdujeron este metal (en 1944, solo en Estados Unidos, 15 constructores de aviones producían 23 tipos de aviones de combate distintos), destacando el Boeing B-17 "Flying Fortress" americano, el Focke-Wulf Fw 190 alemán, Mitsubishi A6M Zero japonés, el Yakovlev Yak-3 ruso y el Hawker Hurricane inglés, entre muchos otros (figura 4).



**Figura 4.** Aviones Mitsubishi A6M Zero (izquierda arriba), Focke-Wulf Fw 190 (abajo izquierda), Boeing B-17 "Flying Fortress" (derecha arriba) y Yakovlev Yak-3 (derecha abajo).

## Capítulo 1: Introducción

Otros de los materiales denominados exóticos que se introdujeron a partir de 1940 en piezas de los aviones, fueron los materiales compuestos. Estos son aquellos que se componen de dos o más componentes, que forman una sinergia en la cual las propiedades del material final son superiores que las de los constituyentes por separado [11]. De manera general, estos se componen de una matriz principal y un refuerzo. Según las diferentes naturalezas de ambos elementos, los materiales compuestos se dividen en una amplia gama de variedades. Por ejemplo, resinas como poliéster, viniléster y epoxi reforzadas con fibras como vidrio, carbono o boro.

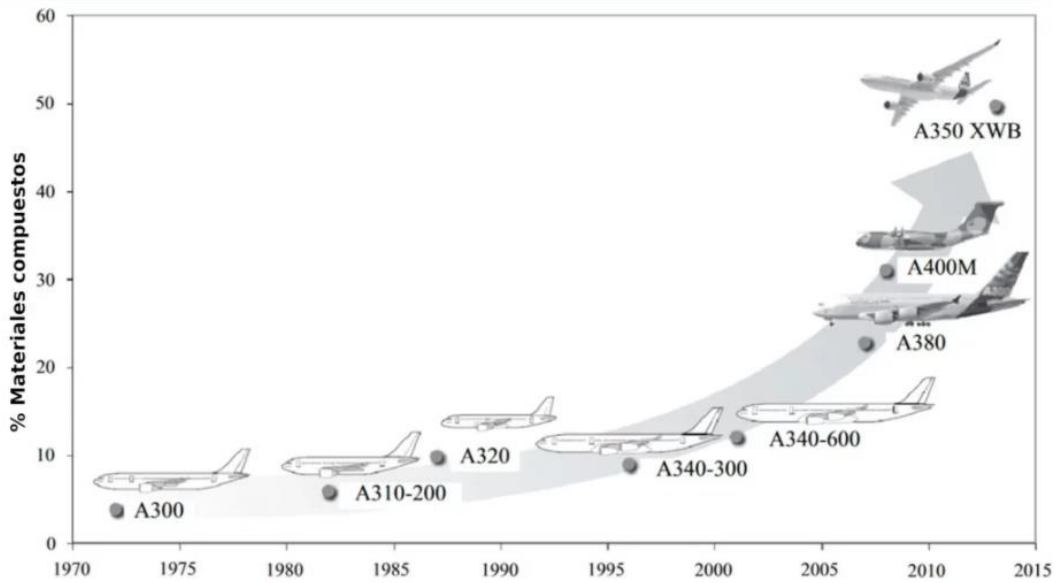
Sus adecuadas propiedades para la aeronáutica, como un bajo peso, elevada resistencia específica y excelente resistencia a la corrosión y a la fatiga, hicieron que comenzaran a ser considerados como materiales del futuro de la aviación. Otro de los impulsores de su uso fue que, durante la Segunda Guerra Mundial, Japón limitó el comercio de metales con Estados Unidos, por lo que se comenzó a sustituir partes metálicas de los aviones americanos por estos materiales [11]. Uno de los primeros ejemplos se dio a finales de los años 30, donde el hidroavión Hughes incorporó a su estructura Duramol, un material compuesto basado en capas de abedul laminado impregnado con resinas fenólicas.

Estos materiales son complejos, por lo que han exigido un gran esfuerzo en desarrollo e investigación para su adecuación y fabricación. Por ello, su implementación en la estructura de una aeronave ha sido gradual, pudiéndose diferenciar tres fases:

En primer lugar, se utilizaron materiales compuestos en componentes estructurales terciarios de los aviones, tales como piezas interiores, paredes laterales, portaequipajes y cocinas. Estas partes no causarían ningún daño a las capacidades de vuelo de la aeronave si las partes fallaran durante la operación.

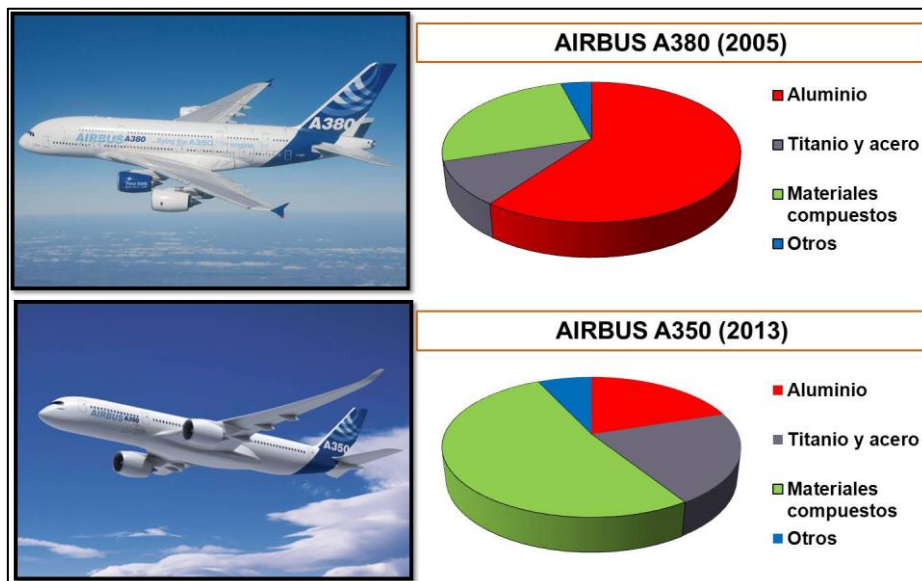
A fines de la década de 1960, cuando ya se había constado el exitoso uso de materiales compuestos en estas estructuras terciarias, se pasó a la introducción de estos materiales en las estructuras secundarias de aeronaves como timones, alerones y flaps.

Y ya a partir de 1980, comenzó la implementación de manera masiva de materiales compuestos en aviación (figura 5). Y no solo en el ámbito militar, sino también comercial, donde estos materiales han entrado en partes críticas de estructuras primarias, tales como estabilizadores, alas y estructuras de fuselaje [12].



**Figura 5.** Gráfico evolución de la incorporación de materiales compuestos en aviones AIRBUS.

Y así hasta nuestros días, donde el titanio y los materiales compuestos han pasado a ser el material estructural principal de una aeronave, en detrimento del aluminio y sus aleaciones. Prueba de ello, es que entre los ocho años que se dieron entre los dos últimos modelos de aviones civiles de AIRBUS, los materiales compuestos pasaron del 16 % en el A380 de 2005 al 52% del A350 en 2013, [13-15] (figura 6). <https://doi.org/10.3390/jcs5080217>



**Figura 6.** Diferencia en la selección de materiales entre el Airbus A380 y el A350.

## Capítulo 1: Introducción

Esta tendencia sigue en clara ascendencia, ya que en la siguiente generación de aviones planeada para 2035 (figura 7), se buscará el concepto emisiones cero [16], a través del uso de una tecnología basada en motores de hidrógeno [17]. Este hecho ha motivado que los requerimientos de materiales livianos y de alta resistencia sean aún mayores. Por ello, se prevé que la composición de las estructuras de estos próximos aviones, esté formada por cerca del 100% de materiales compuestos de nueva generación, mayormente estructuras híbridas fibra - metal [18, 19] y bio-materiales compuestos [20].

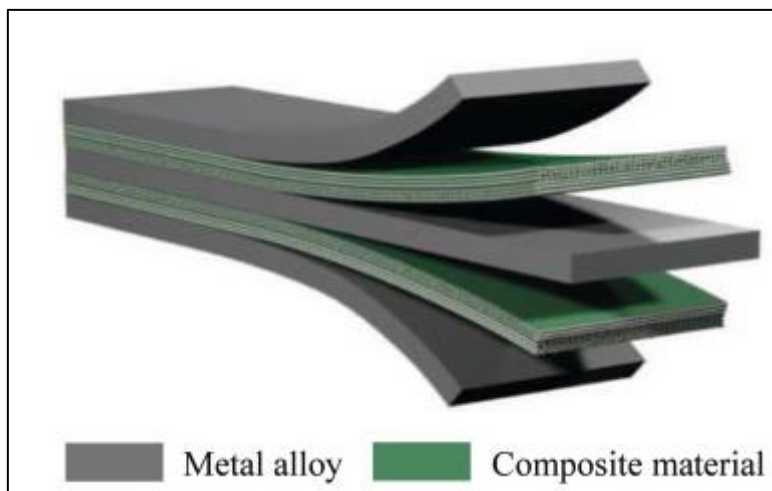


**Figura 7.** Prototipos de AIRBUS para el proyecto EMISIONES CERO.

## 1.2. Estructuras híbridas Fibra - Metal

Tal y como se ha comentado anteriormente, desde hace décadas los materiales compuestos están ganando cada vez más popularidad en numerosos campos industriales tradicionales. Esto es gracias a sus extraordinarias propiedades, tales como alta resistencia específica y rigidez específica en relación con el peso, además de un comportamiento superior a la fatiga y extraordinaria resistencia a la corrosión [21]. Sin embargo, estos materiales presentan ciertas desventajas, destacando su escasa resistencia al impacto, pobre comportamiento plástico e inferior durabilidad respecto las aleaciones metálicas convencionales [22].

Dentro de este contexto, una de las soluciones más prometedoras a esta problemática ha sido el desarrollo de laminados fibra-metal (Fiber-Metal Laminate, FML, figura 8). Estos son un concepto de material híbrido, en el cual intercalando laminados de material compuesto y metal, se aúnan las mejores características y propiedades de ambos materiales, sin compartir sus desventajas individuales. Así, los materiales FML tienen la ductilidad de los metales y el bajo peso de los materiales compuestos, presentando además una elevada relación rigidez/resistencia, notable resistencia a la fatiga y al impacto, una gran tolerancia al daño y resistencia al fuego y corrosión [23-26].



**Figura 8.** Esquema laminado fibra-metal

Con el fin de satisfacer los requisitos de sus amplias aplicaciones, se ha desarrollado una gran variedad de FML y se han clasificado en función de los materiales metálicos constitutivos del metal (por ejemplo, aluminio, acero, magnesio y titanio) y de la fibra (como aramida, vidrio y

## Capítulo 1: Introducción

carbono). Los orígenes del desarrollo de los laminados de fibra-metal se remontan a la estructura de ala de madera contrachapada, introducida por Anthony Fokker en 1916. Al unir varias capas de madera contrachapada, pudo orientar las fibras de madera en las direcciones óptimas para las que se requería resistencia. Esto evitó el problema de que una lámina hecha de una sola pieza de madera tuviera sus fibras orientadas en una única dirección.

Sin embargo, la considerada como primera generación de laminados fibra-metal fue creada alrededor de 1980, con la introducción de los materiales laminados de aluminio reforzados con aramida (Aramid Reinforced Aluminium Laminates , ARALL) [27]. Se utilizaron capas de fibra unidireccionales para las primeras planchas ARALL, puesto que se desarrollaron principalmente para su aplicación en la piel de tensión del ala del avión, un componente crítico para la fatiga. Otro ejemplo fue su uso en las puertas de carga del avión C-17 de la Fuerza Aérea de los Estados Unidos.

En 1987 nace la segunda generación [28], la cual está asociada a los compuestos de aluminio reforzado con fibra de vidrio (Glass-Laminate Aluminium Reinforced Epoxy , GLARE). Esta en particular ha sido de las generaciones más exitosas, pudiendo encontrarse todavía este material en el fuselaje, alas, secciones de cola y otros componentes críticos [29] en el actual AIRBUS A380.

En la tercera generación denominada CARALL, se sustituyeron las fibras de aramida del ARALL por fibras de carbono, desarrollando laminados de aluminio reforzados con carbono (Carbon Reinforced Aluminium Laminates, CARALL). Esta generación presenta un módulo específico más alto, una mejor resistencia al impacto y una mayor resistencia que los materiales GLARE, además de mejorar considerablemente la resistencia a la compresión de los laminados ARALL, como resultado de las excelentes propiedades de la fibra de carbono [30].

En lo que respecta a la fibra de carbono, destacar la amplia utilización de materiales compuestos reforzados con fibra de carbono pre-impregnados, comúnmente llamados prepregs. Gran parte de los laminados fibra-metal utilizados en aplicaciones estructurales, se basan en estos materiales pre-impregnados, ya que presentan unas excelentes propiedades mecánicas, fisicoquímicas y térmicas, además de su facilidad de uso y aplicación, junto con una óptima uniformidad de la resina sobre el soporte [31, 32].

Prepreg deriva del término pre-impregnado. Esto es debido a que esta tecnología implica la pre-impregnación de la fibra de carbono de refuerzo del material compuesto, con un sistema de resina o matriz [33]. Este sistema es típicamente epoxi y termoestable, incluyendo el agente de curado adecuado [34].

El curado es el proceso por el cual la resina epoxi reacciona químicamente a través de una reacción de polimerización con el agente de endurecimiento (bajo una determinada temperatura y presión), pasando de un estado líquido (estado A), a uno viscoso (estado B) hasta su estado sólido final (estado C) [35]. Estas fibras pre-impregnadas se suelen encontrar en el estado B, es decir, están en un estado de pre-polimerización, donde la resina está en un estado viscoso, permitiendo un fácil manejo de estas, además de un menor tiempo de curado.

Volviendo a las generaciones de los laminados fibra-metal, la cuarta generación se denomina generalmente laminados fibra - metal de titanio-grafito (TiGr) y abarca hasta nuestros días. Actualmente se utiliza ampliamente en el sector aeroespacial entre otros campos, debido a sus excelentes propiedades mecánicas y excelente estabilidad térmica, pudiendo sufrir un choque térmico de 0 °C a 300 °C más de 1000 veces sin mostrar delaminación [36].

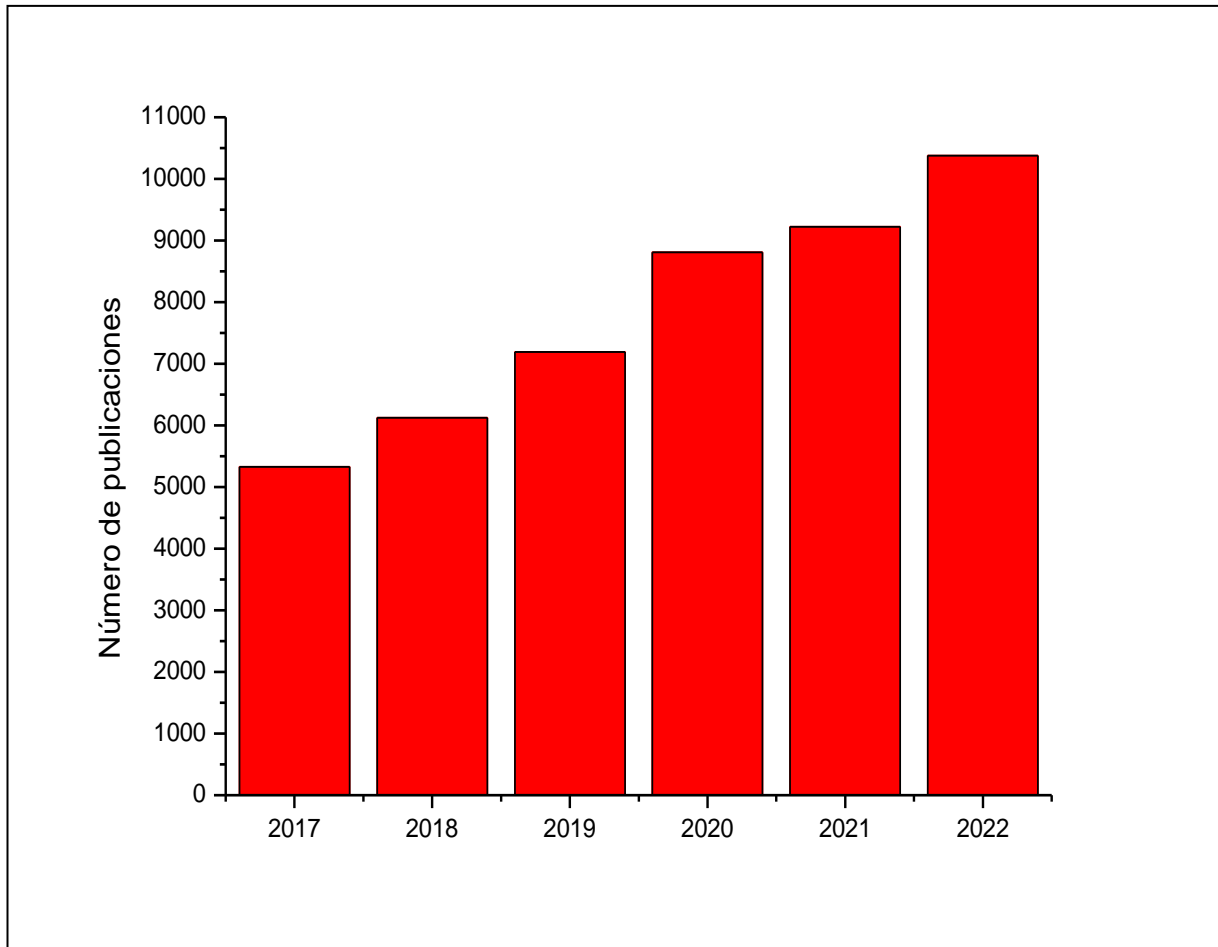
Estos materiales compuestos constan de tres componentes: el metal de titanio, la fibra de carbono (Cf) y un reactivo monomérico polimerizado (PMR). Estos laminados híbridos compuestos Ti/Cf/PMR se componen por finas capas de titanio y resina de materiales como la poliimida (PI) o el poliéter-éter-cetona (PEEK) reforzados por fibras de carbono, que se denominan poliimida reforzada con fibra de carbono (Ti/CFRP) o Ti/PEEK, respectivamente [37]. Las capas de titanio proporcionan una mayor durabilidad y resistencia a los rodamientos y a los impactos, mientras que los núcleos de los laminados de CF/E ofrecen una mayor rigidez y resistencia en relación al peso, así como una mayor resistencia a la fractura y a la fatiga.

Como se puede observar, la tendencia en las dos últimas generaciones es el uso de materiales compuestos reforzados con fibra de carbono, que en muchos casos se tienen que unir a un metal para formar piezas híbridas. Esto queda claramente reflejado en la composición de materiales de los últimos modelos de aviones comerciales lanzados por Boeing y Airbus, donde sus modelos Boeing 787 y Airbus A350 están compuestos por un 50% y un 52% de CFRP (Carbon Fiber Reinforced Polymer), respectivamente. Estos materiales compuestos, generalmente son unidos con titanio y sus aleaciones, para aportar las ventajosas propiedades de ambos materiales [16, 38]. Especialmente la resistencia a la alta temperatura, requerimiento en materiales estructurales aeronáuticos como consecuencia del calentamiento aerodinámico, o para las zonas próximas a los motores. Y ahí es donde el titanio y los materiales CFRP tienen las condiciones idóneas, tal y como se ha visto a lo largo de este apartado [31, 32].

La vigencia de esta temática y tendencia también se refleja en el número de proyectos de I+D+i sobre laminados fibra – metal (CFRC – metal) existentes actualmente, tal y como reflejan las publicaciones de los últimos años (figura 9). Además, tal y como se ha comentado

## Capítulo 1: Introducción

anteriormente, la literatura ha definido como cuarta y actual generación de estructuras híbridas fibra – metal, a la basada en laminados Ti/Cf/PMR [18, 39, 40]. Es decir, la actual generación de estructuras híbridas la marcan los laminados compuestos por uniones adhesivas de titanio y sus aleaciones con materiales compuestos. Esto implica que la preparación del titanio para una unión adhesiva continúa siendo vital hoy en día.



**Figura 9.** Número de publicaciones entre 2017-2022 en base a términos de búsqueda “fiber metal laminates”.

### 1.3. Uniones Adhesivas en estructuras CFRC - Metal

El método de unión en una estructura híbrida tiene una importancia vital en el futuro desempeño de esta. La resistencia de la unión es un factor crítico en el diseño de estructuras con estos materiales, ya que junto con las características de los materiales, van a determinar las propiedades de la estructura resultante. Es por ello por lo que, desde hace décadas, sigue siendo un tema en el cual se destinan amplios recursos para su estudio y desarrollo [41-45].

Como se ha comentado anteriormente, actualmente se está viviendo una transición a estructuras superligeras, que permitan alcanzar los niveles de ecoeficiencia que exige el mundo del transporte actual. Es por ello por lo que los materiales compuestos y sus variaciones han adquirido un papel clave. Y el sector aeronáutico está siendo un claro ejemplo de ello, con la masiva sustitución de metales en su estructura, principalmente por estructuras híbridas CFRC – Metal [46].

Sin embargo, este cambio de tendencia no se está observando tan claramente en el diseño de las uniones de estos materiales. Mientras que las uniones entre metales se realizan mediante soldadura por arco [41], soldadura láser [47] o soldadura por fricción [48], las estructuras de material compuesto e híbridas se unen principalmente mediante elementos mecánicos como pernos y remaches. Esto ya es contradictorio con el concepto de implementar estructuras ligeras, puesto que conlleva un aumento del peso del material por dos motivos: el peso del propio remache (llegando a ser cientos de miles dentro de una aeronave) y el aumento del grosor de los laminados, en las zonas que son atravesados por los elementos mecánicos de unión. Esto se debe a que se deben reforzar las fibras dañadas en la perforación, para impedir la transmisión de las cargas a través de estas, pudiendo poner en riesgo la integridad estructural de la pieza [49]. Este reajuste de la estructura requiere una evaluación y validación experimental junto con simulaciones de la resistencia a la tracción/compresión de la perforación abierta, ya que los fijadores son concentradores de tensiones [50]. Este desajuste entre el uso de nuevos materiales y las técnicas tradicionales de unión de metales es un gran riesgo, ya que puede dar lugar a estructuras totalmente ineficaces.

Y no solo el aumento de peso es una desventaja de las uniones mecánicas. Es conocido que los materiales compuestos muestran una alta sensibilidad a la presencia de entallas y a toda clase de concentradores de cargas mecánicas [51]. Además, la fijación mecánica adolece de una baja capacidad de sellado, problemas de corrosión galvánica metal-remache, junto con los daños térmicos y mecánicos generados en los materiales CFRC durante el proceso de perforación [52]. Por lo tanto, el taladro de fijadores mecánicos en estructuras híbridas CFRC-Ti6Al4V es un

## Capítulo 1: Introducción

proceso que presenta riesgos y problemas, tanto en las láminas de material como en la herramienta: delaminación en el CFRC, virutas y rebabas en el metal y desgaste excesivo de la herramienta [53-55].

En este contexto, las uniones adhesivas (también denominadas encoladas) se presentan como una gran alternativa [56-59]. El uso de un adhesivo que permita la unión de dos sustratos presenta numerosas ventajas frente a las uniones mecánicas [56-58]. Entre estas caben destacar que: los adhesivos distribuyen las cargas y tensiones aplicadas sobre la superficie total del área unida adhesivamente, permitiendo que la unión desarrolle una excepcional resistencia a la fatiga; tienen buenas propiedades de amortiguación del ruido y vibraciones (algo vital en transporte); mayor rigidez frente impactos; ausencia de problemas de corrosión galvánica ya que permite el sellado de la unión evitando la penetración de electrolitos en la estructura; y una reducción del peso, puesto que los adhesivos tienen una densidad mucho menor que las fijaciones mecánicas.

Hoy en día, las aplicaciones de adhesivos van desde uniones críticas como los ensamblajes wing-root (suelen ser de titanio unido a epoxi con fibra de carbono), a estructuras compuestas tipo sándwich en aviones de combate F-18, pasando por aplicaciones de unión y revestimiento en la mayoría de los aviones comerciales y militares en todo el mundo [60].

Sin embargo, el proceso de adhesión es muy complejo y requiere de la correcta preparación de la superficie de los adherentes [61, 62]. En el caso de los materiales compuestos, dada su naturaleza química orgánica análoga a la del adhesivo, una limpieza de la superficie a través de un ligero desbaste y desengrase de esta con disolventes comunes (como el alcohol isopropílico), suele ser suficiente para la óptima formación de una unión adhesiva. Sin embargo, el caso del metal es más complejo, requiriendo la generación de superficies con características muy concretas [61]. Por todo ello, el pretratamiento superficial del metal es clave para la formación y desarrollo de una unión adhesiva estable y resistente.

## 1.4. Tratamientos superficiales de la aleación Ti6Al4V

Como se ha visto anteriormente, desde principios de los años 50, el titanio y sus aleaciones se han utilizado ampliamente en elementos estructurales de aeronaves, debido a propiedades como su baja densidad, buenas propiedades mecánicas y su alta resistencia a temperaturas elevadas y corrosión [10, 21]. Estos son requerimientos comunes en las estructuras aeronáuticas actuales, donde la búsqueda de velocidades cada vez mayores, generan elevados calentamientos aerodinámicos [31]. Por ello, el uso de aleaciones de titanio para estructuras de metal/CFRC es especialmente destacado, puesto que además de sus propiedades mecánicas, dichas aleaciones son compatibles con los CFRC desde el punto de vista de la resistencia a la corrosión galvánica [14, 63, 64]. Prueba de las ventajosas propiedades que presentan estos materiales, es que la última generación de laminados fibra-metal está basada en el uso de este metal [37, 65].

Entre las distintas aleaciones de titanio, cabe destacar el Ti6Al4V. Esta es la más utilizada de todas las aleaciones de titanio de alta resistencia, debido a sus excelentes propiedades mecánicas, baja densidad y resistencia a la corrosión en un amplio intervalo de temperaturas y medios de exposición.

Pertenece a las aleaciones  $\alpha + \beta$ , ya que muestran tanto fase  $\alpha$  como fase  $\beta$  en su microestructura, debido a que tiene elementos estabilizadores de ambos tipos (aluminio y vanadio respectivamente). Estas aleaciones presentan mayor dureza que las aleaciones  $\alpha$  debido a la presencia de la fase  $\beta$ . La resistencia mecánica de dichas aleaciones se puede incrementar mediante tratamientos térmicos. Además, presentan una excelente resistencia a la corrosión en diferentes medios agresivos. Por estas razones, son ampliamente utilizadas como materiales estructurales [66, 67].

Ante la necesidad actual de generar estructuras híbridas Ti6Al4V-CFRC mediante uniones encoladas, es clave desarrollar pretratamientos superficiales de titanio, que permitan llevar a cabo una unión adhesiva de óptima durabilidad y adherencia. La eficacia de la unión adhesiva depende de muchas variables, incluyendo [68]:

- a) La composición polimérica del adhesivo.
- b) La preparación de la superficie de los materiales a unir.
- c) El procedimiento de aplicación del adhesivo.
- d) El buen ajuste de las piezas a unir.

## Capítulo 1: Introducción

- e) La configuración geométrica de la unión y distribución de cargas
- f) El proceso de curado del adhesivo

Aunque el proceso de adhesión es complejo, la preparación de la superficie es posiblemente el proceso más importante que regula la calidad de una unión adhesiva [61]. Numerosos trabajos en la literatura han estudiado los factores que influyen en la resistencia y durabilidad de la unión adherente/adhesivo y los ensayos de laboratorio para su evaluación [61, 69-80]. Los requerimientos básicos que hay que seguir para un tratamiento superficial adecuado son aquellos que permiten conseguir una superficie con una alta reactividad química con el adhesivo y además una cierta interacción mecánica (enclavado mecánico), del adhesivo sobre el sustrato [81]. Es decir, proporcionar una rugosidad superficial que aporte un aumento del área disponible para el enlace químico y la creación de estructuras donde el adhesivo puede penetrar [81]. Una unión adhesiva exige además siempre la existencia de una óptima adsorción y un buen contacto entre los dos adherentes, proporcionado por una adecuada energía superficial y efectiva mojabilidad [82]. También cabe destacar, que un requisito indispensable es el tener una superficie libre de contaminantes que pudieran dar lugar a reacciones secundarias y el debilitamiento de la interfase sustrato/adhesivo [83].

Por tanto, los principales parámetros que determinan la energía superficial del adherente son la composición química superficial y la rugosidad [84, 85]:

- **Energía / Tensión superficial:** Se ha demostrado teóricamente que la energía superficial del adhesivo tiene que ser menor que la del adherente. Este hecho hace que la adsorción sustrato/adhesivo sea óptima, desarrollando una eficaz mojabilidad.
- **Química superficial:** Es de vital importancia generar superficies lo suficientemente activas y compatibles químicamente, para lograr la formación de enlaces entre el adhesivo y el adherente, que presenten una interfase adherente/adhesivo resistente al medio de exposición.
- **Rugosidad superficial:** El aumento de la rugosidad superficial conlleva un aumento en el área superficial que permite que el adhesivo fluya en las irregularidades de la superficie, para favorecer el número de enlaces disponibles y la unión mecánica adhesivo/sustrato.

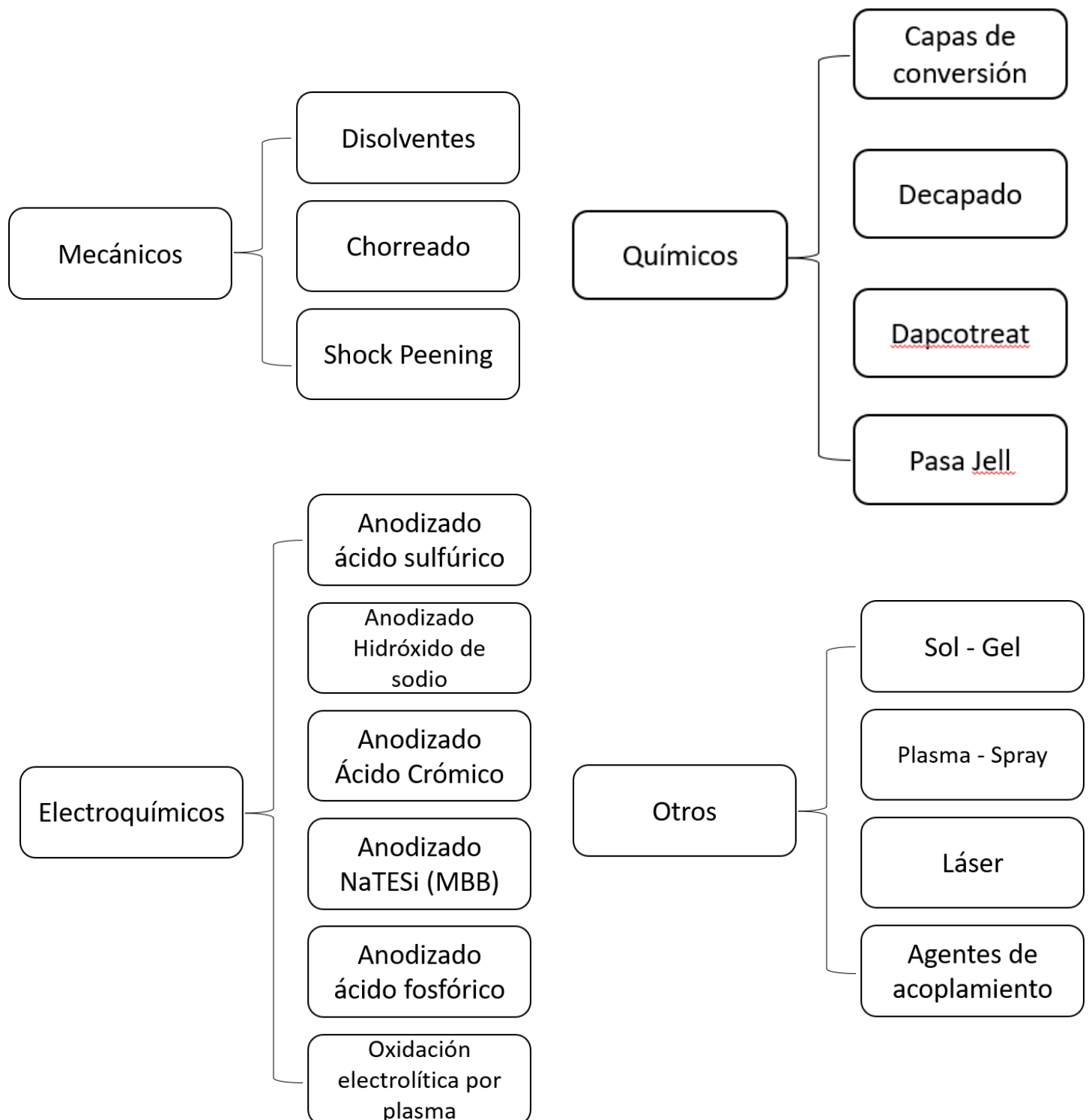
La rugosidad es un parámetro clave en el desarrollo de uniones adhesivas [86]. Y no solo la rugosidad media, sino también la topografía a nivel nanométrico. Esto es debido a que las características más favorables son aquellas en las que la rugosidad permite una mayor superficie específica para los enlaces químicos con el adhesivo, y una microestructura que favorezca el anclaje mecánico (interlocking) entre el adhesivo y el adherente.

En el caso de los tratamientos para encolado de titanio, la rugosidad del sustrato es clasificada por la literatura en tres grupos [87]:

- **Grupo I:** Superficies que presentan baja micro y macrorugosidad.
- **Grupo II:** Superficies que presentan un alto grado de macrorugosidad y en menor medida microrugosidad.
- **Grupo III:** Superficies que muestran un alto grado de microrugosidad.

Estas definiciones se utilizarán a lo largo de esta tesis. Se suele entender por macrorugosidad a las estructuras topográficas superficiales de dimensiones del orden de los micrómetros, mientras que microrugosidad se refiere a accidentes topográficos del orden de los nanómetros (por ejemplo, poros manométricos en capas anódicas porosas). Venables y col. [87] llegan a especificar más, refiriéndose a macrorugosidad a aquellas superficies con accidentes topográficos de más de 1,0  $\mu\text{m}$  de tamaño y microrugosidad con menos de 0,1  $\mu\text{m}$ .

Respecto los tratamientos superficiales de titanio y sus aleaciones, la literatura recoge una gran variedad (figura 10). Principalmente, se agrupan en procesos mecánicos, (como limpieza con disolventes [51, 88], chorreado [89, 90] o shot peening [91, 92]), químicos (capas de conversión [68, 93], decapado [94, 95], Dapcotreat [96] o Pasa Jell [97]), electroquímicos (anodizado en sulfúrico [98], hidróxido de sodio [75], ácido crómico [99], NaTESi [100], ácido fosfórico [101] y oxidación electrolítica por plasma [102]), entre otros tratamientos como sol-gel [103], plasma-spray [104], láser [105] o agentes de acoplamiento [106].



**Figura 10.** Resumen de los principales pretratamientos superficiales de titanio y sus aleaciones.

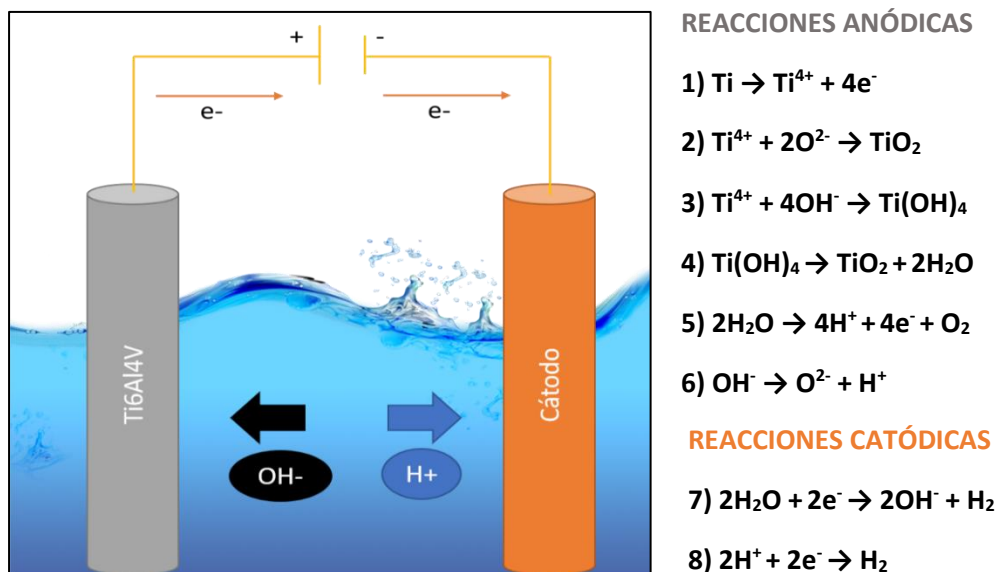
Por lo general, los tratamientos mecánicos y químicos logran generar macrorugosidad, la cual aumenta el área efectiva superficial y favorece el anclaje mecánico del adhesivo. Sin embargo, suelen ser superficies pertenecientes al denominado grupo I o II [68], por lo que no cuentan con una adecuada microrugosidad compuesta por elementos menores de 0,1  $\mu\text{m}$ .

Para aportar este requisito clave en la formación de uniones adhesivas óptimas [87], se requieren de técnicas que permitan un mayor control del diseño de la nanoarquitectura superficial. En este contexto, el anodizado es uno de los tratamientos más apropiados para ello.

### 1.4.1. Anodizado de titanio

El proceso de anodizado es un proceso electroquímico que genera una película de óxido superficial de manera controlada en algunos metales. Como todo proceso electroquímico, se requiere una celda electroquímica, en la cual el titanio actúa como ánodo, ya que es donde se producen las reacciones anódicas de oxidación, mientras que como cátodo se utilizan materiales inertes (grafito, acero o platino). Estos materiales tendrán tanto contacto eléctrico como electrolítico, para el transporte de electrones e iones respectivamente (figura 11).

En el ánodo, en la semirreacción de oxidación el titanio pasa del estado de oxidación  $\text{Ti}^0$  a  $\text{Ti}^{4+}$  (reacción 1). Estos cationes reaccionan con las especies  $\text{O}^{2-}$  (reacción 2) y  $\text{OH}^-$  (reacción 3), provenientes de la oxidación de  $\text{OH}^-$  (reacción 6) y de la reducción de  $\text{H}_2\text{O}$  (reacción 7), para la formación de óxido e hidróxido de titanio,  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  respectivamente.



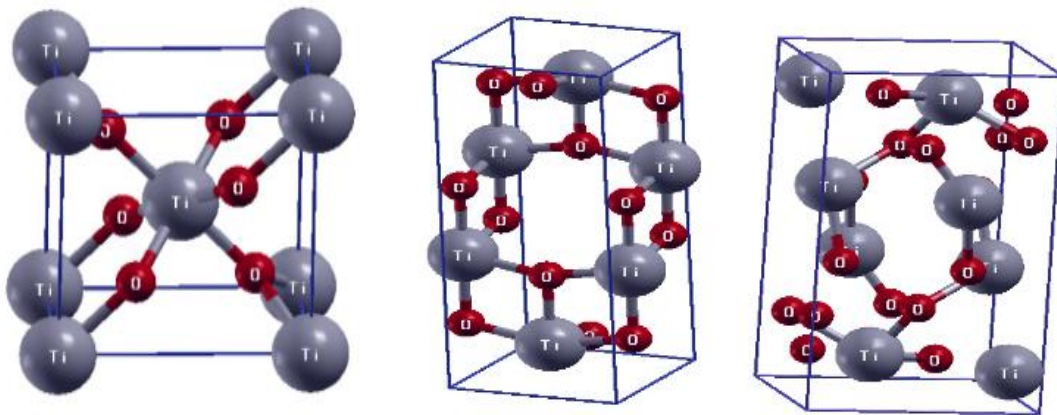
**Figura 11.** Esquema de una celda electrolítica para el anodizado de titanio.

## Capítulo 1: Introducción

Los parámetros clave en este proceso son la diferencia de potencial o corriente aplicada entre ambos materiales, la temperatura y la composición del electrolito.

Este proceso se puede llevar a cabo especialmente en los denominados valve materials [107], a los que pertenece el titanio junto con el aluminio, tántalo, niobio y wolframio entre otros. Estos metales forman espontáneamente una capa superficial de óxido estable cuando son expuestos al aire, agua o cualquier medio con oxígeno.

En el caso del titanio y sus aleaciones, este óxido nativo es  $\text{TiO}_2$ . La capa nativa de óxido tiene un espesor de solo entre 5 y 70 Å dependiendo de la composición del medio al que está expuesto y de la ruta de fabricación de la pieza. Aunque la composición del óxido nativo es mayoritariamente de  $\text{TiO}_2$ , las diferentes condiciones de su formación darán lugar a una estequiometría y estructura cristalina concreta. Además de en su forma amorfa, el  $\text{TiO}_2$  también se puede presentar en las estructuras cristalinas denominadas (figura 12) rutilo (tetragonal,  $a_0=3.78$  Å,  $c_0=9.50$  Å), anatasa (tetragonal,  $a_0=4.58$  Å,  $c_0=2.98$  Å) y la menos común brookita (ortorrómbica,  $a_0=9.17$  Å,  $b_0=5.43$  Å,  $c_0=5.13$  Å). De todas ellas el rutilo es la forma más estable. El titanio también puede formar óxidos con menor relación Ti:O, principalmente  $\text{TiO}$  y  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ .



**Figura 12.** Estructuras cristalinas rutilo (izquierda), anatasa (centro) y brookita (derecha) [108].

El anodizado del titanio y sus aleaciones se puede conseguir en numerosos medios y condiciones. En la revisión efectuada por Alajdem en 1973 se recogían casi 100 artículos sobre oxidación anódica de titanio [109]. Dependiendo de la composición del electrolito y de los parámetros del proceso (principalmente voltaje y temperatura) la capa anódica resultante será  $\text{TiO}_2$  amorfo o cristalino en forma de anatasa o rutilo. Sin embargo, raramente será estequiométrico, puesto que se ha reportado que normalmente en la intercara óxido/metal

existe un ligero exceso de Ti y en la intercara óxido/medio un exceso de oxígeno [110]. Si la estructura del óxido es amorfa o parcialmente amorfa, un aumento de temperatura, aproximadamente entre 150-300 °C, conduce a una transición a fase anatasa [111]. Debido a que la fase anatasa es metaestable, la temperatura de transformación depende de restricciones cinéticas. Es decir, la velocidad de transformación estará condicionada por diversos factores, siendo el principal la presencia de contaminantes o dopantes en su composición. Por esta razón, se reporta en la literatura temperaturas de transición anatasa-rutilo en un rango muy amplio de entre 400 y 1000 °C [112, 113], aunque si no se consideran estas restricciones la temperatura de transición estaría en el rango de 650°C-700°C [111].

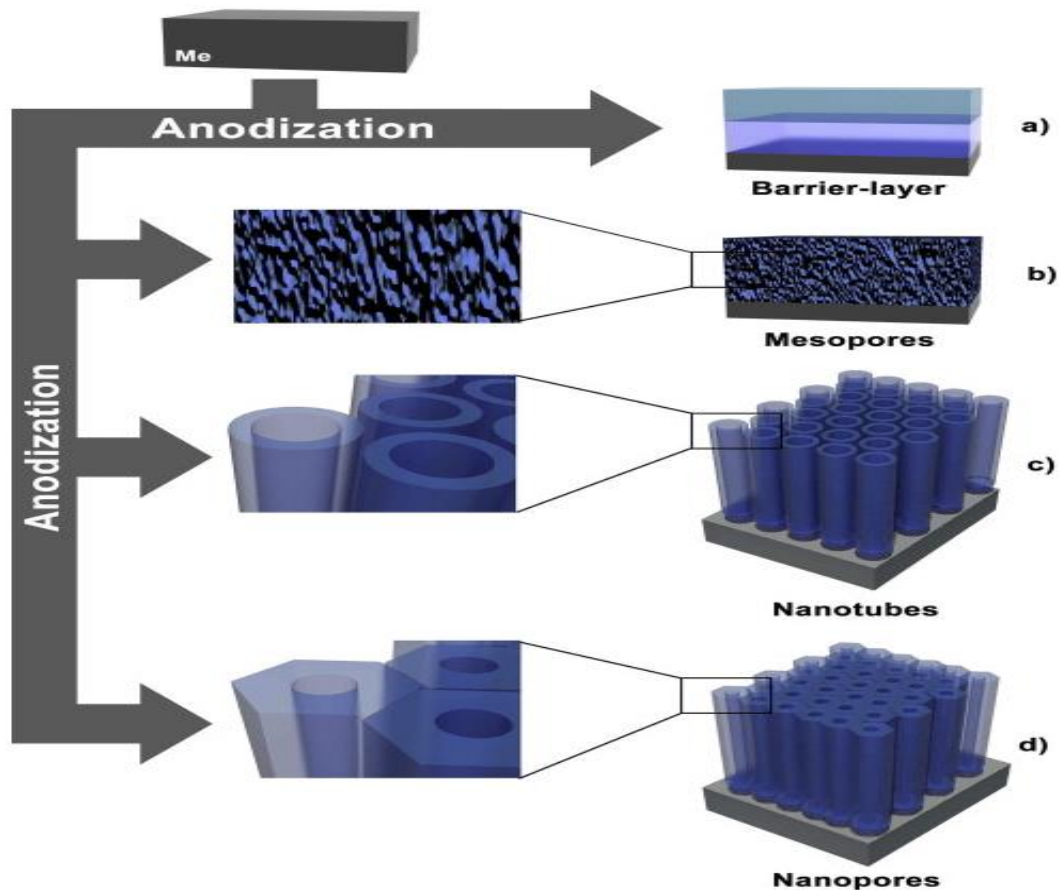
En general, la oxidación en aire a alta temperatura del titanio produce TiO<sub>2</sub> con la estructura de rutilo. Sin embargo, en el caso de la oxidación química o electroquímica existen más factores que determinan la formación de la fase amorfa, rutilo, anatasa o brookita. Si el electrolito es un ácido fuerte se favorece la formación de la fase rutilo, mientras que si el electrolito es alcalino la fase predominante es anatasa aunque con cierta proporción de rutilo [94]. Por otro lado, aunque la mayoría de los valve metals generan capas de óxido amorfas, es conocido que en el caso del titanio la capa anódica crecida por anodizado tiene una transición entre amorfo y cristalino a un potencial que depende de la composición del electrolito [88, 109, 114, 115].

La composición del electrolito y el resto de los parámetros de proceso, por tanto, influyen en la microestructura y composición de la capa anódica. Pudiendo así formar capas de óxido compactas, denominadas óxidos anódicos de tipo barrera, o de óxidos porosos en forma de nanoporos, nanotubos (capas ordenadas o desordenadas), dependiendo principalmente del electrolito utilizado (figura 13). Es decir, el proceso de anodizado permite a través de sus parámetros de proceso, el control de la topografía superficial a escala nanométrica.

La literatura define diferentes mecanismos de formación en base al tipo de estructura anódica formada. Así, en el caso de las estructuras de capa barrera, el mecanismo que controla el proceso es el definido como régimen de campo alto [107, 116]. Este establece la existencia de un campo eléctrico a través del óxido, como resultado de la corriente/voltaje aplicado en el proceso de anodizado. Este campo eléctrico conlleva la migración iónica de iones O<sup>2-</sup> hacia la intercara óxido/metal y de iones Ti<sup>4+</sup> hacia la interfase óxido/electrolito, además de la conducción electrónica.

Para el resto de las estructuras (granulares, nanotubulares, nanoporosos, etc...), la literatura asume que son estructuras dúplex. Esto es debido a que su mecanismo de formación consta de una primera etapa donde se forma una capa barrera de óxido de titanio (según el mecanismo

comentado anteriormente para este tipo de estructura). Tras ello, comienzan a aparecer defectos superficiales como resultado de disoluciones localizadas del óxido. Estos defectos dan lugar a la futura formación de poros. Una vez formados los poros, en base a la competición y control de la disolución asistida por el campo eléctrico, la disolución química del óxido y de formación electroquímica de este, acontece la formación del resto de estructuras comentadas. Estas reacciones vienen a su vez determinadas por los principales parámetros del proceso de anodizado: concentración y componentes del baño, voltaje y temperatura.



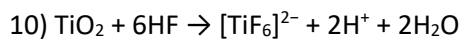
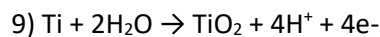
**Figura 13.** Esquema del proceso de anodizado y las posibles estructuras superficiales que puede generar [117].

Debido a que el óxido de titanio tiene una alta estabilidad, incluso en medios agresivos, es necesaria la introducción en el electrolito de especies iónicas que puedan formar compuestos de mayor solubilidad en el medio, para la formación de estas diferentes nanoestructuras, mediante un adecuado equilibrio entre la formación y disolución del óxido de titanio [21].

Entre las especies químicas que dan lugar a compuestos de mayor solubilidad que permitan las reacciones de disolución química del óxido, caben destacar:

## Ion fluoruro (F<sup>-</sup>)

Numerosos trabajos reportan el uso de componentes que contienen fluoruros como aditivo en los baños de anodizado, para realizar modificaciones superficiales del titanio y sus aleaciones mediante la formación de estructuras nanotubulares/nanoporosas [21, 64, 118, 119]. La creación de estas estructuras es el resultado de la competición entre la formación electroquímica del óxido de titanio (reacción 9) y la disolución química localizada de este por los iones fluoruros (reacción 10):



Los primeros óxidos anódicos de titanio con estructura porosa ordenada, se recogen en el trabajo de Zwilling y col. [120], donde utilizaron electrolitos que contenían fluoruros diluidos en ácido crómico.

Respecto a las estructuras nanotubulares, la formación de nanotubos de TiO<sub>2</sub> está afectada por la cantidad de fluoruros presentes en el electrolito. Ventajas de este método es el control de las características de los nanotubos, como diámetro, espesor y organización, mediante el uso de electrolitos apropiados y la modificación de los parámetros de anodizado (voltaje y tiempo) [121]. Por ejemplo, trabajos como el de Minagar [101] y Bauer [121], determinan que el electrolito constituido por H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 1M con fluoruros, es óptimo para formar capas ordenadas de nanotubos.

A nivel industrial, para la preparación de uniones adhesivas de titanio se ha usado extensamente el anodizado en ácido crómico con fluoruros (Chromic Acid Anodization, CAA) según la US Patent 3959091, por los buenos resultados en los ensayos de adherencia y durabilidad [87, 94, 120]. Además, los cromatos aportados a la capa anódica tienen un efector inhibidor de la corrosión [122]. Sin embargo, el cromo hexavalente [Cr (VI)] es un declarado contaminante ambiental mundial, que aumenta el riesgo de varios tipos de cáncer y se reconoce cada vez más como un neurotóxico. De hecho, está recogido como sustancia restringida en el anexo XVII del reglamento REACH. Por ello, su uso no es sostenible y se requiere una búsqueda de alternativas menos dañinas.

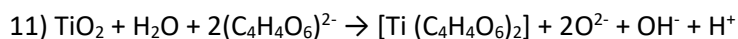
### Ion tartrato ((C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>)<sup>2-</sup>)

En el caso del aluminio, el metal más extensamente utilizado en la industria aeronáutica, el ion tartrato ha sido estudiado y usado, principalmente en el anodizado en ácido sulfúrico - ácido tartárico (TSA) [5, 123]. Con ello se ha buscado la sustitución de electrolitos con cromatos para la formación de capas anódicas protectoras ante la corrosión. Sin embargo, en el caso del titanio, cuando este ion se encuentra en medio ácidos no genera una disolución química del óxido. Además, es bien conocido el mal desempeño del anodizado en ácido sulfúrico (Sulphuric Acid Anodization, SAA) en uniones adhesivas de titanio [68].

Sin embargo, cuando este ion se encuentra en un medio básico, genera estructuras complejas granulares y nanoporosas. En este contexto, destaca el proceso de anodizado denominado NaTESi, desarrollado por Matz [100] para la unión adhesiva estructural de titanio. Este anodizado se denomina NaTESi debido a su composición basada en NaOH 7,5M, Na-Tartrato 0,33M, EDTA 0,1M y Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 0,05M.

Aunque algunos trabajos han reportado los buenos resultados de adherencia que da el óxido producido en este proceso [63, 64, 100, 124-127], no se han estudiado en profundidad todos los aspectos, como por ejemplo los efectos de los diferentes agentes acomplejantes de titanio, temperatura de anodizado, tiempo y voltaje, en los mecanismos de formación, microestructura y propiedades mecánicas de la capa de óxido anódica.

De las publicaciones existentes, destacar la investigación de He Peigang y col. [128], la cual presenta un interesante estudio sobre el anodizado NaTESi en Ti6Al4V. En este trabajo se indica que el proceso de oxidación del Ti6Al4V en este medio es causado por la reacción entre los cationes del metal y los aniones OH<sup>-</sup> y O<sup>2-</sup> provenientes del electrolito alcalino y la disociación del agua. El proceso de disolución es debido a la presencia de iones tartrato que forman complejos de tartrato de titanio. La reacción general de la disolución de la capa de óxido y la disociación del agua en la interfase TiO<sub>x</sub>/electrolito, es expresada como indica la reacción 11:



En este electrolito, la temperatura de anodizado es el factor que ejerce mayor influencia en la morfología de óxido, ya que según aumenta esta se favorece el proceso de disolución química dando lugar a capas de óxido de menor espesor y mayor rugosidad. Específicamente, a 40°C se da una estructura ordenada de panel de abeja que contribuye al enlace mecánico entre el titanio anodizado y el adhesivo, obteniendo los mejores resultados de adherencia, según estos autores.

Como resultado de estas ventajosas características del óxido producido, y al hecho de que al ser un medio básico evita la fragilización por hidrógeno del titanio [100], el anodizado alcalino NaTESi es una seria opción como alternativa del anodizado en ácido crómico para el titanio y sus aleaciones. Este hecho queda reflejado en las numerosas investigaciones publicadas hasta la actualidad, donde el anodizado NaTESi sigue siendo un referente, como pretratamiento superficial de titanio para desarrollar uniones adhesivas [25, 31, 37, 63-65, 124-126, 128-139]. En estos trabajos se sigue estudiando la optimización de este anodizado, o se utiliza como punto de comparación para nuevos procesos. Volver a destacar que la última generación de laminados fibra-metal, basada en laminados Ti/Cf/PMR, el pretratamiento de titanio NaTESi sigue estando muy presente [65, 125].

## **1.5. Mecanismos de adhesión en Uniones Adhesivas**

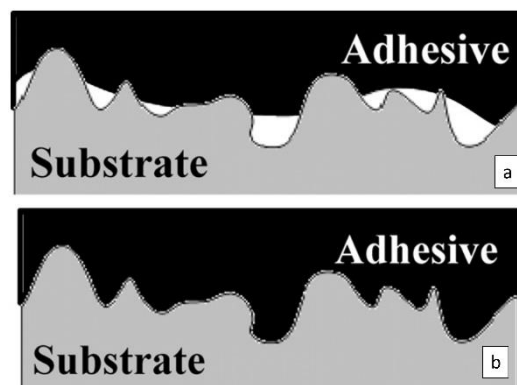
La adhesión se define comúnmente como la interacción interatómica e intermolecular que tiene lugar en la intercara de dos superficies [61]. La adhesión juega un importante papel en la creación de estructuras que requieran de uniones adhesivas para industrias de alta tecnología tales como la aeronáutica y aeroespacial, donde desde hace más de 50 años se investigan adhesivos y los mecanismos asociados a estos. Las interacciones son muy complejas, abarcando varios componentes como química superficial, física, reología, mecanismos de materiales... Por ello, describir el mecanismo de adhesión es difícil a pesar de la existencia de numerosas investigaciones. La conclusión principal sobre esta materia es que no está desarrollada del todo y que no existe un modelo o teoría única global que pueda explicar la contribución y las interrelaciones entre todos los mecanismos en un proceso de adhesión.

Existen seis mecanismos o modelos (teorías) que podrían explicar el proceso de adhesión y que son útiles para explicar este fenómeno asociado a uniones adhesivas [81, 140]. No son teorías excluyentes entre ellas, sino que posiblemente solo la suma de parte o de todas ellas, es lo que permita explicar de manera completa las características de una unión adhesiva:

### 1.5.1. Modelo de enclavamiento mecánico

Este modelo mecánico de enclavamiento o enganche fue una de las primeras teorías de adhesión, siendo propuesta por MacBain en 1925 [61]. Este modelo explica que la adhesión intrínseca es debido al enclavado mecánico del adhesivo en las irregularidades de la superficie del adherente [81]. Se podría decir que una cierta parte del enlace depende íntegramente del enlazado mecánico adhesivo/adherente, debido al aumento de área disponible para el enlace químico y la creación de hendiduras donde el adhesivo puede penetrar.

Sin embargo, esta teoría no explica las interacciones a nivel molecular, sino que expresa el mecanismo (físico) de enclavado. Además, aunque se discute en la literatura los distintos factores que afectan al enclavamiento mecánico (rugosidad, porosidad...), se hace siempre desde la existencia de una suficiente mojabilidad entre el adhesivo y el sustrato, ya que sin esta no se podría formar el enlace adhesivo, independientemente de otros factores (figura 14, [141]).



**Figura 14.** (a) Mojabilidad insuficiente y (b) mojabilidad suficiente.

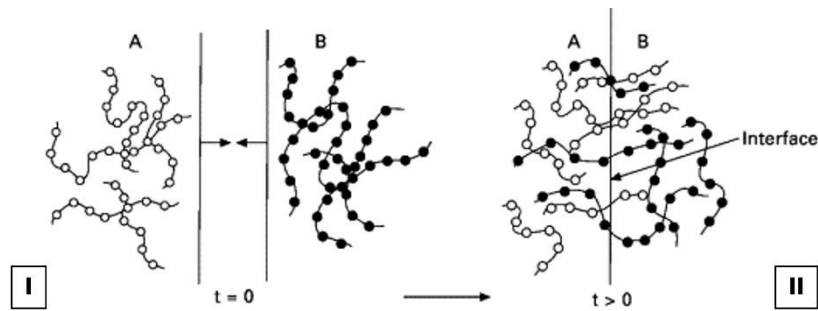
Por todo ello, este modelo solo se puede considerar como una visión simple y su aplicación solo es efectiva en situaciones en las que el sustrato es impermeable respecto al adhesivo y donde la superficie del sustrato es lo suficientemente rugosa.

### 1.5.2. Teoría de difusión o interdifusión

Esta teoría fue propuesta por Voyutski [61] y propone que la adhesión es el resultado de la interdifusión de macromoléculas en la intercara de dos materiales poliméricos (figura 15, [142]). Por tanto, en esta teoría el adhesivo y sustrato son polímeros, los cuales son mutuamente

miscibles y compatibles [143]. Esta teoría sigue la ley de Fick, por lo que los parámetros que terminan la adhesión son concentración, temperatura, coeficiente de difusión molecular, etc.

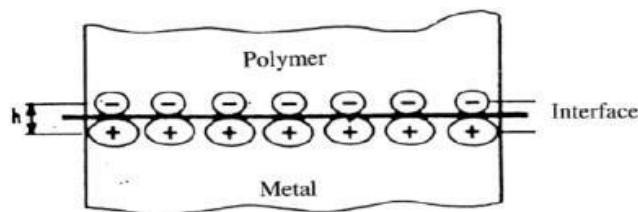
Ese modelo tendría validez para conocer la adhesión entre la pintura de imprimación y el adhesivo, pero no para conocer la unión entre metales y polímeros que es el tema que atañe a este proyecto.



**Figura 15.** Teoría de difusión de la adhesión (I) interdifusión de los compuestos y (II) intercara en la unión.

### 1.5.3. Teoría de atracción electrostática

Este mecanismo postula que dos materiales están enlazados ya que la intercara de la unión está compuesta por dos estructuras de bandas electrónicas diferentes, de tal manera que las fuerzas de atracción que se dan entre las dos superficies son debidas a la carga positiva que se acumula una de ellas y la carga negativa de la otra, como en el caso de las interacciones ácido-base y el enlace iónico (figura 16) [144].

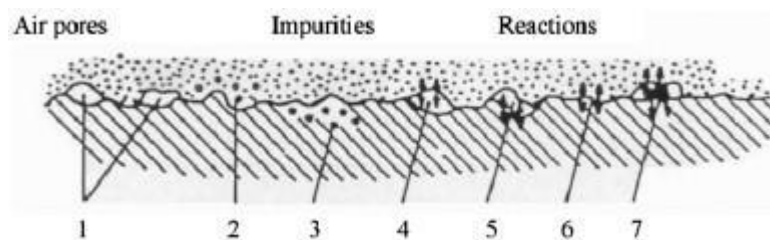


**Figura 16.** Doble capa eléctrica en la intercara metal – polímero.

La diferente carga electrostática entre los constituyentes de la intercara contribuye a la fuerza de la unión, donde la fuerza de la intercara depende de la densidad de carga existente. Se cita como evidencia empírica de la existencia de esta atracción electrostática, en el hecho de que se observan chispas durante el pelado de un adhesivo en un sustrato. El modelo solo es aplicable en el caso de materiales disimilares (como un metal y un polímero).

### 1.5.4. Modelo de la capa límite débil

Este modelo considera que la intercara de una unión de un adhesivo con el sustrato no tendría por qué fallar, pero sin embargo ocurre debido a la formación de una capa límite débil [72]. La existencia de esta capa se debe a las imperfecciones existentes en toda superficie que hacen que esta no sea homogénea. Bikerman [83], concluye que en la separación de una unión es muy poco probable que la propagación del fallo tenga lugar exactamente en la intercara, sino que el mecanismo de fallo se da cuando la fractura avanza por una capa interfacial débil. Esta divide la fractura en varias clases (figura 17) que se basan principalmente en poros de aire, impurezas y reacciones [83].



**Figura 17.** Las 7 clases de Bikerman: 1) poros de aire; 2) y 3) impurezas en la superficie; de 4) a 7) reacciones entre los componentes del medio.

### 1.5.5. Teoría de la unión química o molecular

Esta teoría es la más conocida y antigua de todas las teorías de uniones, siendo el enlace molecular uno de los mecanismos de adhesión entre dos superficies en contacto, más extensamente aceptados. Implica fuerzas intermoleculares entre adhesivos y sustrato, así como interacciones dipolo-dipolo, fuerzas de van der Waals e interacciones químicas (enlace covalente, iónico y metálico).

Un enlace químico está formado entre un grupo químico en la superficie del adhesivo y un grupo químico compatible en el adherente. Por tanto, la fuerza del enlace químico dependerá en gran medida del número y tipo de enlaces formados.

Los tratamientos superficiales a veces involucran procesos químicos que obtienen superficies con distintas composiciones y estequiometrias de óxido. Estos cambios morfológicos influyen en la naturaleza del enlace químico de la unión. Como consecuencia de esto, una de las más

importantes etapas en el diseño y fabricación de adhesivos es usar promotores moleculares, generalmente llamados coupling agents [51]. El estudio de las reacciones químicas en la intercara de la unión, tienen un interés particular para composites de matrices poliméricas ya que ofrecen la mejor explicación sobre el uso de estos agentes.

### 1.5.6. Teoría de adsorción

La teoría de adsorción, propuesta originalmente por Sharpe y Schonhorn, es el modelo más ampliamente aceptado [145]. Esta teoría establece que los materiales se adhieren debido al establecimiento una serie de fuerzas atractivas interatómicas e intermoleculares entre los átomos y moléculas de la superficie del adhesivo y del sustrato, tras el íntimo contacto de estos. Las fuerzas entre el adhesivo y del sustrato incluyen [81]:

- Enlaces secundarios: Fuerzas de Van der Waals y enlaces de hidrógeno.
- Enlaces primarios: Enlace covalente, iónico, metálico e interacciones donante-aceptor.

Esta teoría incluye varios modelos que a su vez pueden considerarse como teorías independientes (teorías sobre mojabilidad, reología o de adhesión química). La teoría de adsorción es también conocida como la teoría termodinámica de adhesión (solo cuando es referida a mojabilidad o teoría ácido-base).

En este trabajo se ha asumido este modelo como guía para el desarrollo de la investigación, por lo que se describe a continuación más en detalle:

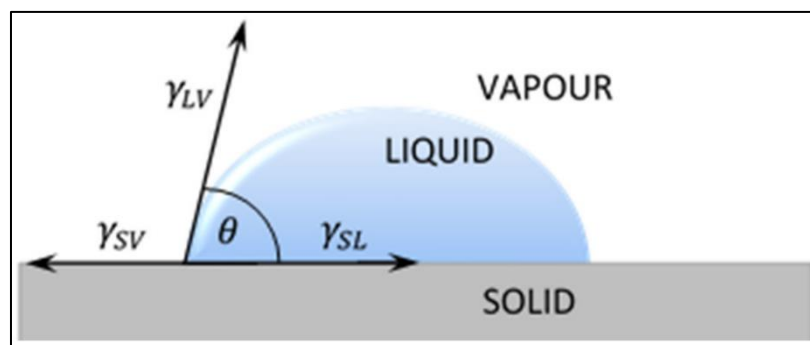
Es bien conocido que para que se dé una buena adsorción y un buen contacto entre dos sustratos es esencial una efectiva mojabilidad [82]. Es decir, para el buen desarrollo de una unión adhesiva el adhesivo debe mojar al adherente. La mojabilidad de un líquido sobre un sólido es un tema de gran interés con muchas implicaciones tecnológicas [146]. Solo si hay suficiente contacto íntimo entre adherente y adhesivo, se puede desarrollar una interacción física entre los átomos de ambas superficies, debido a las interacciones ácido-base, al enlace de hidrógeno y fuerzas de Van der Waals (dipolo-dipolo y fuerzas de dispersión) [82].

Esta mojabilidad se expresa mediante el concepto de energía libre superficial (o tensión superficial, dependiendo si nos referimos en  $J/m^2$  o  $mN/m$ , respectivamente). Según esta teoría la adhesión intrínseca entre el adhesivo y el sustrato parte del concepto de que todos los materiales tienen fuerzas de atracción actuando entre sus átomos y moléculas. Una medida

## Capítulo 1: Introducción

directa de estas fuerzas interatómicas e intermoleculares es la energía superficial. Esta se define como el exceso de energía asociado a la presencia de una superficie.

La determinación de la energía superficial de un sólido se puede obtener de la medida del ángulo de contacto medido de una serie de líquidos depositados sobre la superficie (figura 18). Dependiendo de la superficie examinada y los líquidos elegidos, existen diversos métodos para el cálculo de la energía superficial de un sólido [127, 147].



**Figura 18.** Gota de líquido sobre una superficie sólida en estado de equilibrio, mostrando el balance de fuerzas.

Entre ellos, destaca el método de Fowkes [148-150], ya que permite un alto grado de discriminación entre superficies con distintos tratamientos. Este método propone que la tensión interfacial (o tensión superficial total) podría ser expresada por dos términos: el componente de fuerza dispersiva y el componente polar de la energía superficial.

La componente dispersiva contiene todas las fuerzas de London y dispersión (London – van der Waals), orientación (Keesom-van der Waals), inducción (Debye-van de Waals) y Lifschitz-van der Waals. La componente polar representa todas las fuerzas no dispersivas, incluyendo las de enlace de hidrógeno (ácido/base) y enlace covalente [82].

Hasta este punto se puede concluir que tanto la naturaleza química como física de una superficie, son elementos cruciales en adhesión. La energía superficial va a venir determinada por la composición superficial (química) y morfología superficial (física), donde el efecto de la rugosidad superficial es un factor determinante. Este es un parámetro que siempre se ha tenido

en cuenta a la hora de desarrollar uniones adhesivas [86]. El conseguir una superficie con una alta reactividad química con el adhesivo, no implica una buena adhesión, es también una condición necesaria el obtener una superficie que permita el enclavado mecánico del adhesivo sobre el sustrato.

La relación entre rugosidad y adhesión no es simple. Las condiciones superficiales óptimas para la unión varían de un adhesivo a otro, y dependen del tipo de estrés aplicado. Los efectos positivos de la rugosidad en la adhesión se deben a que esta incrementa el área superficial efectiva, incrementando por tanto los enlaces intermoleculares y el enclavamiento para la adhesión mecánica. Además, estas estructuras permiten llevar el fallo desde la intercara hacia el adhesivo. Sin embargo, actualmente la distribución microscópica del estrés a través de la intercara rugosa es un tema complejo, hecho constatado en algunos estudios como el de Bikerman [83], donde trata sobre cómo afectan las estructuras rugosas a la formación de bolsas de aire al esparcir el adhesivo por la superficie del adherente.

Lo que queda completamente claro en la bibliografía, es que la rugosidad es un parámetro que determina directamente la energía superficial [84, 85], y no solo la rugosidad media, sino también la geometría de la topografía superficial del adherente, es decir, la nanorugosidad.

La conclusión que se obtiene es que al ser la adhesión un fenómeno fisicoquímico, hay que tener en cuenta tanto los modelos de anclaje mecánico como la termodinámica de adhesión, los cuales vienen determinados en gran medida por la topografía superficial del sustrato. Esta morfología superficial es uno de los factores principales requeridos para una unión adhesiva desarrolle una óptima adherencia y durabilidad. Cabe recordar, que una condición necesaria es partir siempre de una superficie libre de contaminantes que eviten reacciones y otros defectos en la unión, como indica Bikerman en sus trabajos citados anteriormente. También se debe tener en cuenta que en algunos casos la resistencia y durabilidad de la unión no es atribuible únicamente a la morfología de la superficie, sino a las características químicas y microestructurales que el proceso ha determinado en la capa de óxido de titanio.

## 1.6. Evaluación de uniones adhesivas

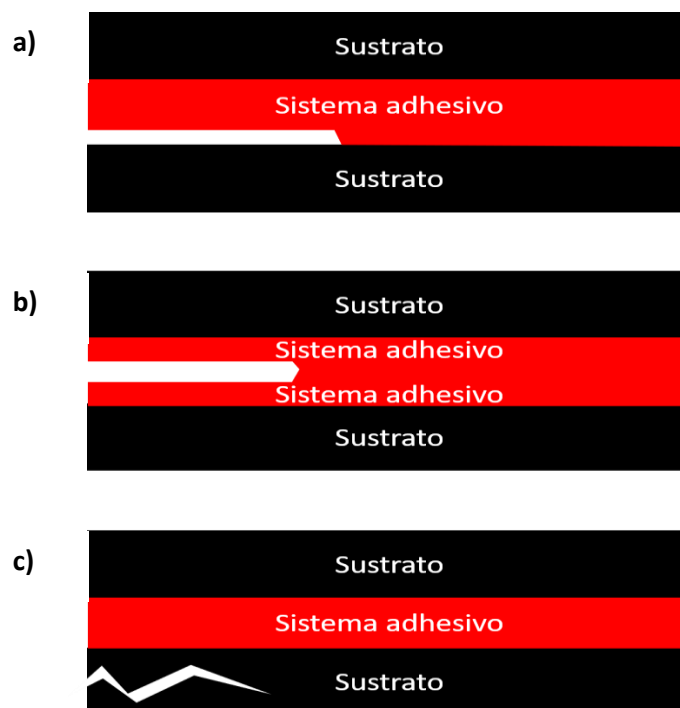
Algunos tratamientos proporcionan uniones con resistencias adecuadas, pero de poca durabilidad cuando se exponen a ambientes con altas temperaturas y humedad, mientras que otros son susceptibles al fallo en presencia de algunos fluidos, combustibles, aceites o disolventes de limpieza, que se encuentran habitualmente en un ambiente aeronáutico/industrial. Cuando las uniones adhesivas se encuentran bajo determinadas condiciones (carga, estrés, medio de exposición...), son sensibles a la aparición de defectos tales como microgrietas, agujeros y separaciones interlaminares, generalmente conocidas como delaminaciones o desuniones [151]. Estos defectos pueden ser resultado de las tensiones residuales derivadas durante el proceso de fabricación, como es el proceso de curado del adhesivo, y/o durante las condiciones de servicio, donde entran otros factores como daños por impacto externo, corrosión por acción del medio, etc.

Los defectos desarrollados pueden causar la degradación estructural del material compuesto o derivar en fallos mecánicos catastróficos, para valores de tensión muy por debajo de los niveles de fuerza calculados cuando se diseñó la unión. Por tanto, la esperanza de vida de las estructuras híbridas encoladas, requiere de una comprensión global de la respuesta del material a la aparición y crecimiento de estos fallos interlaminares.

En la literatura se ha estudiado con profusión los factores que afectan a la resistencia de una unión encolada, entre estos destacan: la rugosidad superficial, la energía superficial y la composición química de la superficie [84]. La consecución de una composición química superficial apropiada es el paso más importante en el proceso de preparación de la superficie. Esto es debido a que la integridad de esta superficie influye directamente en la durabilidad de la unión adhesiva. Por otro lado, hay varios factores que pueden provocar el fallo entre dos superficies adheridas, tales como las condiciones ambientales (calor, frío, luz solar...), disolventes y tensiones físicas que conllevan a la aparición de una fractura.

Cuando se genera esta fractura/grieta en una unión adhesiva, es vital diferenciar exactamente cuál ha sido el locus del fallo, diferenciándose así dos tipos de mecanismo de fallo (figura 19):

- **Fallo adhesivo:** Ocurre cuando la grieta se produce entre el adhesivo y el adherente, es decir los enlaces adherente-adhesivo son los que se rompen durante la propagación de la grieta.
- **Fallo cohesivo:** Se da si la grieta en la unión adhesiva se propaga a través de los polímeros que constituyen el sistema adhesivo, es decir, dentro de la capa del adhesivo.
- **Fallo estructural:** El sustrato falla mecánicamente.



**Figura 19.** Posibles modos de fallo desarrollados en una unión adhesiva: a) fallo adhesivo, b) fallo cohesivo y c) fallo estructural del sustrato.

Para determinar la durabilidad, y por tanto la efectividad de los tratamientos superficiales de las uniones entre la aleación de Ti y el adhesivo, se han descrito en la literatura varios tipos de ensayos desarrollados para simular distintas distribuciones de carga sobre la unión encolada, combinados con distintas condiciones ambientales (humedad, temperatura...)[68].

En los últimos años se ha buscado generar modelos matemáticos a través de simulaciones informáticas [23, 152-154], con objeto de predecir el comportamiento de las uniones adhesivas

sin recurrir a ensayos destructivos. Sin embargo, para la certificación y validación de una unión adhesiva se sigue realizando a través de ensayos mecánicos.

En el nivel de ensayo *coupon* (ensayos con el propósito de seleccionar tratamientos/materiales candidatos a la aplicación objetivo), los métodos de ensayo de uniones adhesivas estructurales están diseñados para dirigirse a modos y condiciones de carga específicos. Esto permite reducir la complejidad en comparación con los ensayos a escala de componentes y estructuras.

A modo general, en este nivel de ensayo, hay dos enfoques básicos para la categorización de criterios de fallo en uniones adhesivas. La primera y más común, se basa en la caracterización de la actuación del estrés desarrollado en piezas unidas adhesivamente, y en la definición de la máxima fuerza que se puede aplicar a una unión adhesiva en cada uno de los principales tipos de carga: tensión, cizalladora, pelado y enclavado. Sin embargo, y aunque este enfoque es relativamente fácil de aplicar, su uso se limita a geometrías de probeta simples [155]. Además, este enfoque no es capaz de abordar los defectos que suelen darse en las uniones adhesivas.

El segundo enfoque se basa en las teorías de mecanismo de fractura, cuyo argumento principal especifica que la máxima carga o estrés que puede soportar un material viene determinada por los defectos que este contiene. Estos mecanismos de fractura se han convertido en una herramienta muy popular para la caracterización de uniones adhesivas, siendo utilizados durante los últimos 30 años de forma rutinaria por la industria, durante el desarrollo de materiales y también como base para estudios de fatiga y durabilidad de materiales [156].

### **1.6.1. Ensayos de Análisis de Resistencia**

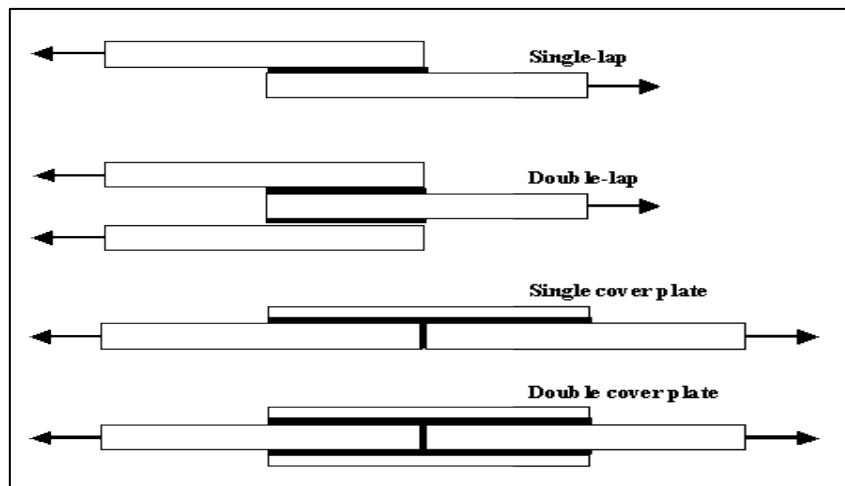
#### **1.6.1.1. Ensayo de resistencia a la cizalla por tracción (Tensile Shear Test)**

Las uniones adhesivas están diseñadas para actuar principalmente en un estado de cizallamiento, donde las fuerzas actúan en paralelo a la sección transversal del adhesivo en direcciones opuestas a su plano [43]. Los ensayos de cizallamiento se utilizan para determinar las cargas máximas que puede resistir un componente adherido, cuando se diseña en consecuencia. En estos ensayos, las fuerzas de cizallamiento se aplican a través de la torsión, la tensión o compresión.

Entre estos, el más ampliamente usado es el ensayo de resistencia a la cizalla por tensión (Tensile Lap Shear Test). Aunque existen diferentes configuraciones para este ensayo, la más utilizado

dada su simplicidad geométrica es la single-lap (figura 20). Por todo ello, existe una amplia literatura que recoge estudios con diferentes configuraciones y medios de envejecimiento [68] [157] [158].

Los ensayos de cizalladura se realizan mediante dos placas unidas en una longitud limitada que se cargan en tensión en ambos extremos. Las fuerzas aplicadas son paralelas a las caras superiores e inferiores de la muestra bajo estudio. Este ensayo puede ser simétrico o no. El parámetro que determina la prueba de durabilidad es la resistencia a cizalla del adhesivo que une dos placas de metales en los que se ejerce la fuerza hasta que se produzca la separación. También se obtiene el parámetro tiempo de fallo, que es el tiempo transcurrido hasta la fractura. La carga aplicada y la tensión inducida se registran para determinar la curva de tensión-deformación para cada tensión aplicada.



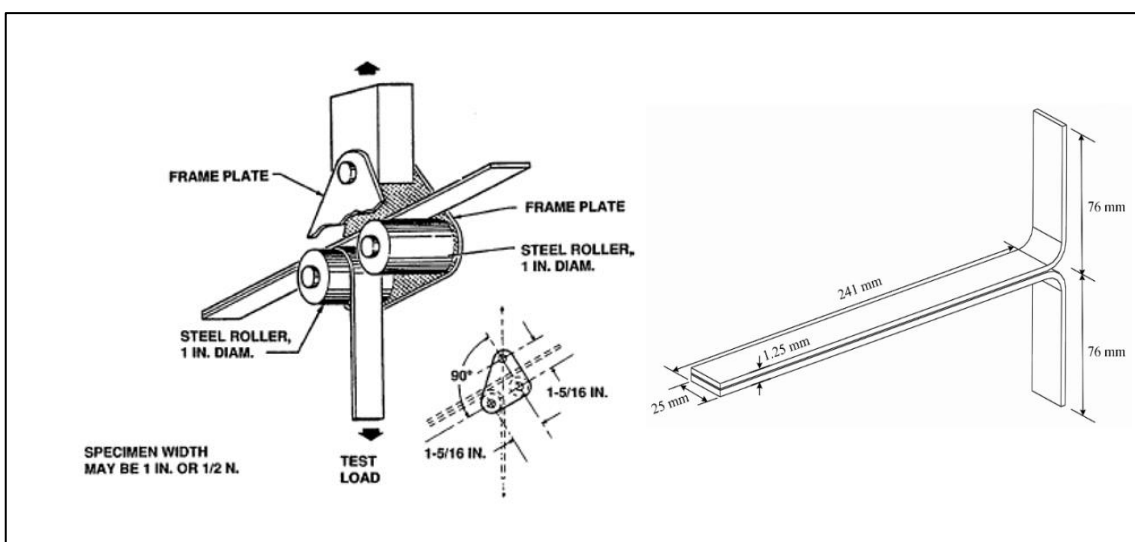
**Figura 20.** Ensayo de cizalla (Shear test).

### 1.6.1.2. Ensayo de pelado (Peel Test)

Los ensayos de pelado [68, 157], se realizan para evaluar la calidad de la unión entre una pieza de unión rígida y otra flexible. El ensayo se utiliza principalmente para la evaluación comparativa de adhesivos y métodos de tratamiento de superficies. Con esta geometría de ensayo se determina la fuerza adhesiva de la unión entre tiras de metal, cuando se fuerza la rotura a un cierto ángulo. Para ello, la muestra a evaluar es montada en la máquina de ensayo en las condiciones ambientales deseadas. En algunos casos se puede acelerar la degradación colocando una gota de agua en la grieta. Si la preparación superficial del sustrato no ha sido la adecuada, usando este ensayo aparece instantáneamente un fallo interfacial que se propaga rápidamente [159].

Las configuraciones Floating Roller y T-Peel (figura 21), son las más utilizadas en este ensayo, siendo usadas en estándares optimizados para uniones metal-fibra. Especialmente versátil es la configuración Floating Roller, ya que se utiliza para pruebas de detección de adhesivos, el efecto de los pretratamientos superficiales, la durabilidad de la unión, etc.

En algunos estudios, el adherente rígido ha sido reemplazado por un material compuesto [160]. Sin embargo, como señalaron Teixeira de Freitas y Sinke [161], este enfoque podría no ser representativo para una estructura CFRC - CFRC. Por lo tanto, los autores desarrollaron el ensayo Composite Peel Test (CPT), donde tanto el adherente rígido como el flexible estaban hechos de epoxi reforzado con fibra de carbono [49].



**Figura 21.** Configuración Floating Roller (izquierda) y T-Peel (derecha) para ensayos de pelado.

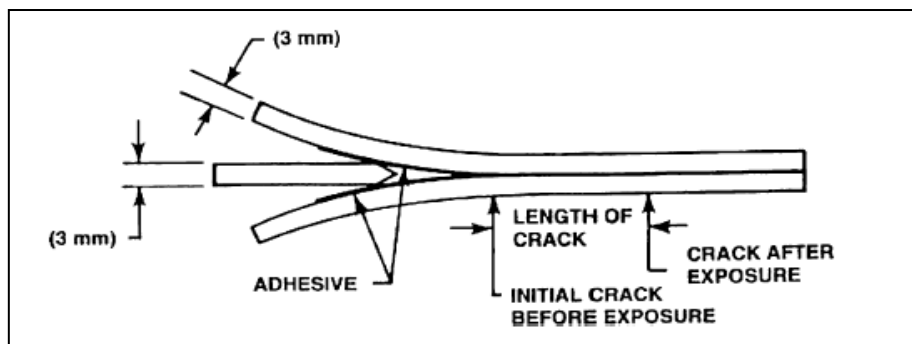
## 1.6.2. Ensayos de Análisis de Fractura

### 1.6.2.1. Ensayo de propagación de grieta “Wedge Crack”

El ensayo de propagación de grieta (wedge crack, denominación usada en adelante por su extendido uso), desarrollado originalmente por Bert Bethune, es posiblemente el más extendido de los adoptados por la industria aeroespacial para determinar la resistencia de uniones encoladas para ensayos a corto y largo plazo [74], donde la norma ASTM D3762 recoge con detalle su procedimiento. El ensayo es simple y consiste en introducir una cuña entre dos placas rígidas del adherente encoladas previamente entre sí (figura 22). Esta cuña ejerce una fuerza de pelado no constante, dado que la distancia cuña - zona de fallo irá siendo mayor según avance la grieta.

La cuña angulada es conducida a través de la apertura de la grieta inicial, para estimular el crecimiento de esta. Tras ello, se van recogiendo datos del crecimiento de esta grieta con el tiempo [62]. La aparición de cualquier signo de fallo interfacial (fallo adhesivo) indica que la preparación superficial del adherente no fue el adecuado. Un crecimiento de grieta pequeño o la inexistencia de este, así como la nula aparición de fallos o en todo caso pequeños fallos adhesivos, indica una óptima preparación superficial.

Este ensayo tiene una gran versatilidad, respecto a medios de exposición a utilizar para el envejecimiento de las probetas tras la inserción de la cuña. El medio de exposición más usado es condiciones de humedad elevada y temperatura [69, 75, 87, 94, 157, 162], aunque se pueden utilizar otros como inmersión en agua a ebullición [163]. Destacar los novedosos medios de exposición que han sido publicados, derivados de la presente investigación [14], como combinación de ciclos de humedad y secado con ciclos de choque térmico y la inmersión en la solución LJSS (apartado 3.4.). Con estos se buscan desarrollar medios que sean representativos de las condiciones que sufrirán las uniones adhesivas durante su servicio.



*Figura 22. Esquema de probeta wedge crack.*

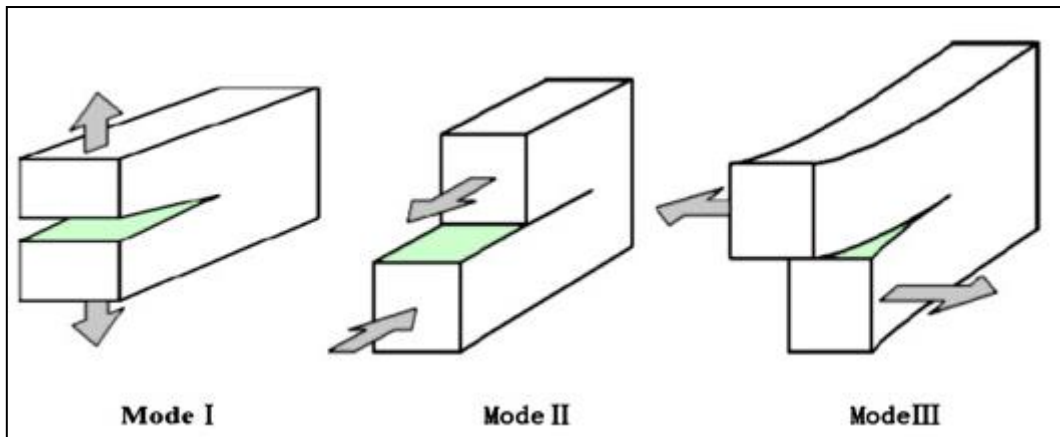
### 1.6.2.2. Ensayo $G_{IC}$ “Determinación de la energía de tenacidad a la fractura bajo modo I para uniones adhesivas”

Aunque los ensayos wedge crack bajo norma ASTM D3762 son una fiable y sencilla herramienta a la hora de estudiar la durabilidad y adherencia de uniones adhesivas, con una gran sensibilidad que permite discriminar entre diferentes pretratamientos superficiales de sustratos, los ensayos wedge crack bajo geometría de probeta de viga en doble voladizo (Double Cantilever Beam (DCB)) aportan una información crucial. Esto es debido a que permiten determinar la fuerza adhesiva y la delaminación de composites bajo el modo I de fractura [164-166], ensayos actualmente estandarizados bajo las normas ASTM D3433 e ISO 25217.

La determinación de la energía de tenacidad a la fractura bajo modo I ( $G_{IC}$ ) en diferentes medios de exposición, no solo permite recopilar una gran cantidad de información en base a esta temática. Además, desde el punto de vista de una futura implementación del proceso a escala industrial, es un parámetro requerido en el diseño y cálculo de estructuras híbridas Metal / CFRC. Este hecho hace que este ensayo sea tan trascendente en el desarrollo de uniones adhesivas.

El enfoque sobre mecánicas de fractura, se basa en la presencia de grietas y defectos en el material. Estos, en combinación con las cargas mecánicas externas que sufre el material en servicio, conducen al inicio de una fractura, que conlleva el crecimiento de una grieta y finalmente el fallo crítico del material.

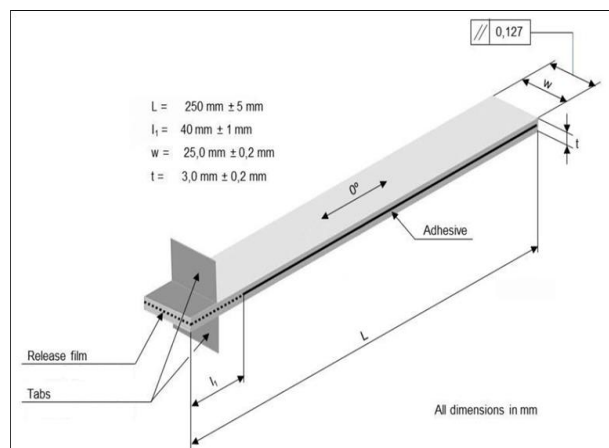
La mecánica de fractura también se aplica a uniones adhesivas, lo cual ha supuesto un gran avance en esta materia. Un parámetro clave es la tenacidad a la fractura de uniones adhesivas. En base a esta, las uniones adhesivas pueden ser evaluadas bajo tres tipos de modos (figura 23): modo I (the tensile opening mode), modo II (the in-plane shear mode) y el modo III (the anti-plane shear mode). De ellos, el modo I es el utilizado con mayor frecuencia en la práctica debido a que es la causa de la mayor parte de los fallos catastróficos y a que la preparación y coste de la muestra es el más bajo [71].



**Figura 23.** Esquema de los modos de fractura.

En 1954, Irwin y Kies desarrollaron los fundamentos para los métodos basados en la Mecánica de Fractura Elástica Lineal (Linear Elastic Fracture Mechanics, LEFM) [167]. Estas se ocupan del estudio de la propagación de grietas interlaminares, donde la extensión de la grieta se relaciona con una disminución neta de la energía potencial almacenada del sistema bajo carga: la tasa de liberación de energía de deformación crítica o tenacidad a la fractura ( $G_c$ ).

Bajo la premisa de estas mecánicas, para medir la tenacidad a la fractura del adhesivo y delaminación de materiales compuestos bajo el modo I de carga ( $G_{IC}$ ), se ha empleado ampliamente la geometría de sustrato Double Cantilever Beam (DCB), geometría mostrada en la figura 24. Su origen se remonta al trabajo de Ripling y col. en los años 60 [168], que derivó en la publicación de la norma ASTM D3433. Más tarde, el ensayo fue revisado y una nueva norma fue publicada en 2009, la ISO 25217.



**Figura 24.** Probeta con configuración Double Cantilever Beam.

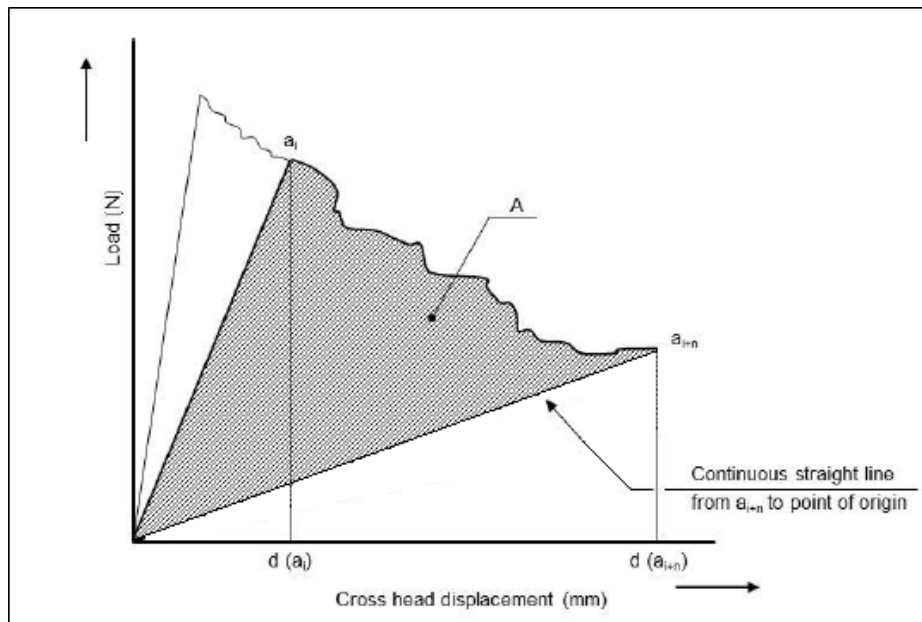
## Capítulo 1: Introducción

Como se ha indicado anteriormente, uno de los parámetros que se obtienen con este método y que determinan la adherencia es la energía específica de fractura ( $G_F$  [ $J/m^2$ ]), cuyo cálculo se realiza bajo los principios y fundamentos de la LEFM, pudiendo diferenciarse dos métodos [151]: el método de área y los métodos de conformidad.

En el método de área (figura 25), el parámetro  $G_{IC}$  puede ser obtenido con la siguiente expresión según la norma AIRBUS AITM-0053:

$$G_{IC} = \frac{A}{a \cdot w} \left( \frac{J}{m^2} \right)$$

$G_{IC}$  = Energía tenacidad a la fractura ( $J/m^2$ )       $a$  = Desplazamiento (m)  
 $A$  = Área bajo la curva ( $N \cdot m$ ) = (J)       $w$  = ancho de la probeta (m)



**Figura 25.** Método de área en el diagrama carga – desplazamiento.

El caso del método de conformidad es válido cuando la curva registrada durante la propagación de la grieta puede ser aproximada a una línea recta y bajo la presunción de que la contribución de los parámetros del adhesivo (como tipo de adhesivo, espesor...) sobre el parámetro  $G_{IC}$  es insignificante. Debido a esto, existen numerosos estudios que han seguido buscando una expresión algebraica para los métodos de conformidad DCB, que tenga en cuenta los parámetros del adhesivo y otros parámetros que puedan influir en la precisión de la medida del valor  $G_{IC}$ , incluyendo tanto métodos destructivos [155, 169], como no destructivos [170, 171].

## 1.7. Estabilidad del óxido de titanio

La durabilidad de una unión encolada de titanio está fuertemente relacionada con la estabilidad del óxido de titanio en el medio donde se expone la unión. Cualquier cambio en la composición y/o cristalografía del óxido puede provocar el mal desempeño y desarrollo de la unión produciendo un fallo crítico en el enlace.

La metodología a seguir para determinar la estabilidad del óxido superficial generado, se basa en el estudio de los cambios en el estado de oxidación del titanio (teniendo en cuenta sus tres óxidos estequiométricos  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}$ ) o en la estructura del óxido (para el caso del  $\text{TiO}_2$ , el más común, las tres formas cristalográficas rutilo, anatasa y brookita, además de su forma amorfa), tras un proceso de envejecimiento.

En la literatura se encuentran diversas técnicas de envejecimiento con este objetivo. Cabe destacar el artículo de Pouilleau [172], donde realiza la etapa de envejecimiento mediante la inmersión de la probeta (titanio con distintos pretratamientos) en ácido sulfúrico 0,5M durante una semana. También estudia los efectos del sellado, usando como técnicas Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) y Espectrometría Rutherford de Electrones Retrodispersados (Rutherford Backscattering Spectrometry, RBS), entre otras. Cabe destacar que en este trabajo también se define el envejecimiento por sellado, como una estabilización de la capa anódica.

Mertens [173], por su parte realiza el envejecimiento exponiendo las muestras en dos atmósferas distintas: una en condiciones ambientales y otra exposición en clima condensado (humedad > 95% y 50°C), estudiando los resultados obtenidos mediante XPS.

Por otra parte, Junheng Xing y col. [174], estudian la influencia del tiempo de anodizado en la formación y cristalización del óxido de titanio, determinando la existencia de una etapa de envejecimiento al sobrepasar un determinado tiempo. El estudio lo caracteriza mediante espectroscopía RAMAN y XPS.

Es decir, aunque existe una amplia gama de técnicas para este fin, las principales técnicas utilizadas para estudiar la estabilidad del óxido de titanio superficial son:

- XPS para determinar los enlaces de los elementos clave (Ti y O principalmente)
- RAMAN para determinar la cristalografía del óxido de titanio
- RBS para estudiar la composición de la superficie con una alta sensibilidad.

## Capítulo 1: Introducción

De estas tres técnicas mencionadas, la más ampliamente usada en la literatura es XPS. Y es que la formación de óxidos sub-estequiométricos ( $\text{Ti}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}$ ) junto con el  $\text{TiO}_2$  durante la oxidación anódica del Ti, ha sido discutida por varios autores que han empleado esta técnica para la caracterización de dichas capas de óxido. Salvo en algunos casos concretos, como en la referencia [175], se suele detectar siempre la presencia de estos estados de oxidación sub-estequiométricos ( $\text{Ti}^{+3}$ , y  $\text{Ti}^{+2}$ ) junto con el  $\text{Ti}^{+4}$  debido a la complejidad del diagrama Ti-O donde una gran número de compuestos  $\text{Ti}_x\text{O}_y$  son estables y por tanto la composición es muy sensible a la posible deficiencia y vacantes de oxígeno [176, 177].

La penetración de los rayos X empleados en XPS en los materiales es muy pequeña. En el caso del  $\text{TiO}_2$  aproximadamente de 2 nm [177], por lo que la información que proporciona es muy superficial. Para poder obtener la composición de capas más gruesas es necesario combinar el XPS con un sputtering de iones de argón que elimina progresivamente el material de la superficie, permitiendo tomar los espectros de XPS a profundidades de capa mayores. Sin embargo, es conocido que los óxidos de titanio son muy sensibles al sputtering con iones de argón [175], ya que experimentan un sputtering selectivo del oxígeno, por lo que los resultados presentan normalmente una mayor relación Ti/O que la real [173, 178, 179]. Por esta razón, se debe ser cauto a la hora de determinar realizar este proceso de sputtering.

## Capítulo 2: Objetivos

---

El objetivo general de la presente investigación ha sido mejorar la fiabilidad de las uniones adhesivas entre Ti6Al4V y CFRC a través del estudio de la durabilidad de los tratamientos superficiales de anodizado de Ti6Al4V y su optimización.

Para ello, las tareas fijadas han sido:

- a) Fijar el nivel de requerimientos técnicos a alcanzar para la limpieza y tratamiento de una superficie de titanio en comparación con el mejor tratamiento disponible, que es el anodizado en ácido crómico y fluorhídrico, tratamiento que no es admisible debido al uso de sustancias altamente tóxicas y cancerígenas.
- b) Seleccionar mediante un exhaustivo estudio bibliográfico de la literatura científica los procesos alternativos más prometedores para lograr una unión adhesiva de alta resistencia y durabilidad.
- c) Definir ensayos acelerados en cámara climática y en inmersión en soluciones simuladas, que sean representativos de las condiciones ambientales a las que se ven sometidos los materiales durante su servicio. Estos ensayos tienen que ser capaces de discriminar la durabilidad de las uniones encoladas en comparación con la referencia de anodizado crómico-fluorhídrico.
- d) Evaluar la durabilidad de los tratamientos basados en anodizado, tanto ácido como alcalinos, y caracterizarlos desde el punto de vista microestructural y composicional.
- e) Optimizar la composición y parámetros del proceso de anodizado alcalino para conseguir valores de resistencia adhesiva y durabilidad análogos a los obtenidos en el anodizado crómico-fluorhídrico en ensayos de propagación de grieta.
- f) Desarrollar una metodología para la cuantificación de las propiedades mecánicas de uniones encoladas Ti/CFRC mediante ensayos de energía de propagación de grieta (wedge crack y  $G_{IC}$ , tenacidad a fractura interlaminar) y su evolución con el tiempo en condiciones de envejecimiento acelerado de la unión en diferentes medios.

# Capítulo 3: Métodos y materiales

## 3.1. Materiales principales

### 3.1.1. Aleación Ti6Al4V

Las muestras de titanio utilizadas fueron de la aleación Ti6Al4V (Grado 5), siendo suministrado por AIRBUS como material avionable bajo norma AIRBUS, cuya composición nominal y propiedades mecánicas aparecen en las tablas 1 y 2, respectivamente.

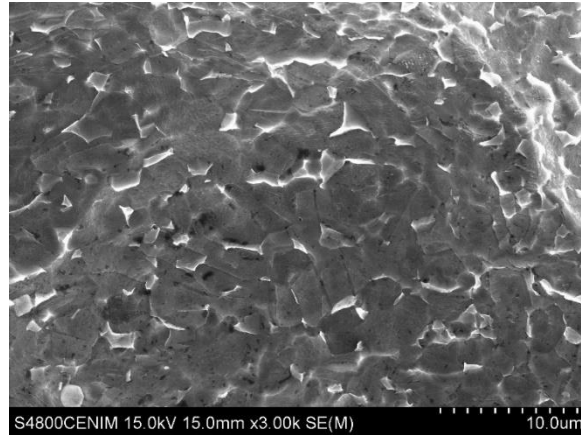
**Tabla 1.** Composición nominal de la aleación Ti6Al4V (% en peso) según norma ASTM B265.

Ti (%)	Al (%)	V (%)	Fe (%)	C (%)	N <sub>2</sub> (%)	O <sub>2</sub> (%)	H <sub>2</sub> (%)
90.44-88.19	6.510	4.800	0.1600	0.0100	0.05	0.019	0.0016

**Tabla 2.** Propiedades fisicoquímicas de la aleación Ti6Al4V.

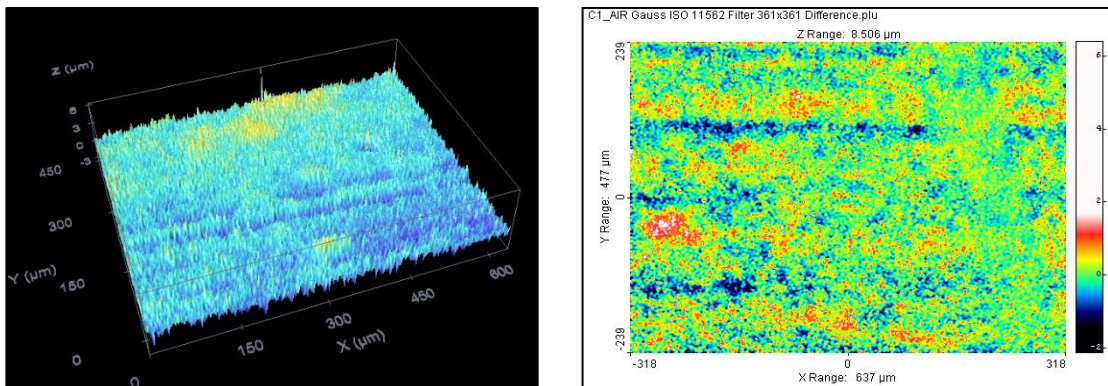
Módulo de Young	113.8 GPa
Coefficiente de Poisson	0.342
Densidad del sólido	4.45 g/cm <sup>3</sup>
Viscosidad estándar del líquido	2.2 mPa
Temperatura de fusión	1941 K
Temperatura de evaporación	3560 K
Entalpía de fusión	321 J/g
Entalpía de evaporación	8771 J/g
Calor específico del sólido	0.526 J/K·g
Conductividad térmica	21.9 W/K·m
Reflectividad (1064nm)	57%

En esta aleación los principales elementos de aleación son el aluminio y el vanadio, estabilizadores de las fases  $\alpha$  y  $\beta$ , respectivamente. La figura 26 muestra la imagen obtenida por microscopía electrónica de barrido (SEM), donde se identifican la matriz principal  $\alpha$  (zona oscura), en la que las fases  $\beta$  se encuentran embebidas y homogéneamente distribuidas. Estas tienen una forma poligonal, con tamaños comprendidos entre 1 – 10  $\mu\text{m}$ .



**Figura 26.** Imagen SEM a 3000 aumentos, de la aleación Ti6Al4V sin ningún tratamiento superficial.

Tanto la imagen de la topografía superficial del material de partida suministrado por Airbus, como su análisis topográfico se muestran en la figura 27. Se observa una rugosidad homogénea con valores de rugosidad media (Ra) de 0,28  $\mu\text{m}$  y máxima (Rmax) de 0,37  $\mu\text{m}$ .



**Figura 27.** Imagen confocal topográfica (20000 aumentos) del material Ti6Al4V norma AIRBUS (izquierda) y análisis de imagen topográfico (derecha).

### 3.1.2. Pintura de imprimación Cytec BR-252

Antes de la unión entre el metal y el material compuesto, la superficie del metal es tratada con una pintura de imprimación (bonding primer) con objeto de proteger la superficie y promover la adhesión y estabilidad química entre ambos materiales. La imprimación utilizada en este trabajo es la Cytec BR-252 Bonding Primer, de base agua y sin cromatos en su formulación.

Esta imprimación cumple los requisitos composicionales citados y su uso es recomendado como promotor de la adhesión para titanio y adhesivos epoxi. Tras su aplicación se polimeriza mediante un ciclo de curado a 121°C durante 60 min. Además de favorecer la adherencia, protege a la superficie pretratada de contaminantes hasta su encolado durante 6 meses, ofreciendo una protección óptima en un rango de temperatura de servicio entre -57°C y 177°C.

La imprimación Cytec BR-252 fue aplicada por técnicos de AIRBUS en sus instalaciones, tras el anodizado de las probetas de Ti6Al4V en las instalaciones del CENIM, para asegurar la correcta aplicación y curado según las normas aeronáuticas. Esta pintura se aplica por en forma de espray hasta conseguir un espesor de entre 2,5 µm y 7,6 µm.

### 3.1.3. Adhesivo Cytec FM 300-2

Los adhesivos epoxi son los polímeros que mejores propiedades mecánicas y de resistencia a la degradación por humedad ofrecen, por lo que son muy utilizados como adhesivos estructurales. Sin embargo, su adherencia con el titanio a nivel químico es compleja, aunque un diseño adecuado y la correcta elección del adhesivo, pueden compensar esta debilidad.

El estudio del adhesivo sobrepasa el ámbito de este proyecto y por tanto las modificaciones superficiales del titanio tendrán como objetivo mejorar la adherencia con un adhesivo estándar en aeronáutica (Cytec FM300-2), de excelentes propiedades mecánicas y de resistencia a la plastificación y degradación por humedad. Además, el hecho de ser un adhesivo en película (film) soportado sobre un tejido garantiza un espesor de *film* óptimo y homogéneo.

Otra de sus ventajas es que además que da la posibilidad de realizar el curado a 121 °C, evitando así la ocurrencia de ciertos problemas asociados al curado a 171°C de uniones secundarias o procesos de co-curado [60], como la introducción de tensiones térmicas, que pueden derivar en la delaminación de estas partes.

Para asegurar que la aplicación y el curado según las normas aeronáuticas, la aplicación del adhesivo FM300-2 y el curado en autoclave a 121°C fue realizado por AIRBUS en sus instalaciones y llevadas a cabo por sus técnicos.

### **3.1.3. Material Compuesto Reforzado con Fibra de Carbono (CFRC)**

Al igual que el resto de componente orgánicos (pintura imprimación y adhesivo), el diseño y fabricación de los materiales de CFRC, materiales compuestos reforzados con fibra de carbono, fue realizado por AIRBUS. Esta empresa es líder en la aplicación, uso y desarrollo de estos materiales, como exigencia/necesidad de su sector en la búsqueda de materiales cada vez más ligeros, con propiedades adecuadas para los esfuerzos en servicio.

Desde el departamento de diseño de AIRBUS se determinó que, para este proyecto, y en base a los requerimientos impuestos por las condiciones de servicio, la unión adhesiva sería entre la aleación de Ti6Al4V y materiales compuestos reforzados con fibra de carbono pre-impregnados (ver apartado 1.2).

### **3.2. Descripción de los tratamientos superficiales realizados**

Los tratamientos superficiales realizados sobre Ti6Al4V se pueden dividir en dos bloques, todos ellos realizados en el CENIM:

En el primero, se agrupan aquellos encaminados a generar una superficie libre de contaminantes y macrorugosidad (denominadas etapas de limpieza y decapado químico o mecánico, respectivamente). La descripción y nomenclatura experimentales de estos tratamientos quedan recogidos en las tablas 3 y 4.

**Tabla 3.** *Parámetros experimentales de los tratamientos de limpieza y decapado químico y mecánico.*

Tratamiento	Parámetros
<b>Limpieza con MEK</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Limpieza manual con trapos impregnados en MEK hasta que estos no muestren suciedad</li> </ul>
<b>Desengrase alcalino con TURCO 4215 NCLT</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Composición del baño: 40g/l de TURCO 4215 NCLT en agua desionizada</li> <li>• Temperatura: 50°C</li> <li>• Tiempo: 5 min</li> <li>• Con agitación</li> <li>• Seguido de aclarado con agua desionizada a temperatura ambiente (ducha e inmersión 5 min)</li> </ul>
<b>Desmutting o desoxidado en ácido nítrico</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Composición del baño: 431 g/l de HNO<sub>3</sub> en agua desionizada</li> <li>• Temperatura: Ambiente</li> <li>• Tiempo: 20 min</li> <li>• Sin agitación</li> <li>• Seguido de aclarado con agua desionizada a temperatura ambiente (ducha e inmersión 5 min)</li> </ul>
<b>Chorro abrasivo con alúmina</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Abrasivo: corindón con tamaño de partícula 100-150µm</li> <li>• Presión de aire: 4-5 Kg/cm<sup>2</sup></li> <li>• Seguido de aclarado con agua desionizada a temperatura ambiente (ducha e inmersión 5 min)</li> <li>• Secado con aire caliente o estufa a 60°C (5 min)</li> </ul>
<b>Pulido mecánico (a espejo)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Desbaste empezando con lija de 180</li> <li>• Lijado progresivo (240, 320, 600, 1200 y 2000)</li> <li>• Pulido final con pasta de diamante de 3 micras y de 1 micra</li> <li>• Seguido de aclarado con agua desionizada a temperatura ambiente (ducha e inmersión 5 min)</li> <li>• Secado con aire caliente o estufa a 60°C (5 min)</li> </ul>
<b>Decapado alcalino con TURCO 5578</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Composición del baño: 400g/l de TURCO 5578 en agua desionizada.</li> <li>• Temperatura: 90°C</li> <li>• Tiempo: 30 min</li> <li>• Con agitación</li> <li>• Seguido de aclarado con agua desionizada a temperatura ambiente (ducha e inmersión 5 min)</li> </ul>
<b>Pickling / decapado fluoronítrico</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Composición del baño: Disolución compuesta en volumen por un 40% de HNO<sub>3</sub> (<math>\rho = 1,4 \text{ g/cm}^3</math>), un 2% de HF (40% v/v) y un 58% de agua desionizada.</li> <li>• Temperatura: Ambiente</li> <li>• Tiempo: 30 segundos.</li> <li>• Leve agitación manual.</li> <li>• Seguido de aclarado con agua desionizada a temperatura ambiente (ducha e inmersión 5 min)</li> </ul>

**Tabla 4.** Nomenclatura y definición de los tratamientos de limpieza, preparación previa y decapados químicos realizados a las muestras.

<b>Muestra</b>	<b>Definición del Tratamiento</b>
<b>A</b>	MEK
<b>B</b>	MEK + TURCO 4215
<b>C</b>	MEK + TURCO 4215 + Desoxidado
<b>D</b>	MEK + TURCO 4215 + Pulido mecánico
<b>E</b>	MEK + TURCO 4215 + Chorreado
<b>F</b>	MEK + TURCO 4215 + Chorreado + Desoxidado
<b>G</b>	MEK + TURCO 4215 + Decapado TURCO 5578
<b>H</b>	MEK + TURCO 4215 + Decapado TURCO 5578 + Desoxidado
<b>I</b>	MEK + TURCO 4215 + Pulido mecánico +Decapado TURCO 5578
<b>J</b>	MEK + TURCO 4215 + Pulido mecánico + Decapado TURCO 5578 + Desoxidado

El segundo bloque de tratamientos se enfoca en los tratamientos de anodizado de las muestras de Ti6Al4V, para proveer a la superficie del metal las características microestructurales y composicionales del óxido óptimas, así como microrugosidad. La composición química de los diferentes baños utilizados, así como el voltaje aplicado y temperatura, se recogen en la tabla 5.

Cabe mencionar que todos los procesos de anodizado se llevaron a cabo en una celda de dos electrodos, donde se utilizó como cátodo acero inoxidable y como ánodo la muestra a anodizar (ver apartado 1.4.1.).

**Tabla 5.** *Parámetros experimentales de los tratamientos de anodizado.*

Anodizado	Parámetros				
	Electrolito	Potencial (V)	Rampa potencial (V/min)	T (°C)	t (min)
MBB	NaOH 7,5M C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>6</sub> 0,33M EDTA 0,067M Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> 0,02M	10	-	30	15
M1MBB	NaOH 7,5M C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>6</sub> 0,33M EDTA 0,067M Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> 0,02M	10	-	40	15
M2MBB	NaOH 7,5M C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>6</sub> 1M EDTA 0,067M Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> 0,02M	10	-	40	15
T5578	TURCO 5578	10	-	30	15
MT5578	TURCO 5578	10	-	40	15
PAA	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 1M	20	20	RT	15
MPAA	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 1M NH <sub>4</sub> HF <sub>2</sub> 0,55%	20	20	RT	15
M2PAA	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 1M C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>6</sub> 0,33%	20	20	RT	15
M3PAA	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 1M C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub> 0,53M	20	20	RT	15
CAA	H <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> 5% NH <sub>4</sub> HF <sub>2</sub> 0,1%	10	2	RT	20
MCAA	H <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> 5%	10	2	RT	20
SAA	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2M	20	20	RT	15
TSA	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,46M C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub> 0,53M	20	20	RT	15
S	Sellado Inmersión en agua desionizada a ebullición durante 15 minutos				

Para abordar los diferentes enfoques de estudio, se determinó qué pretratamientos llevar a cabo en cada contexto:

Por un lado, para estudiar y caracterizar de manera aislada las capas anódicas (con y sin la influencia de la macrorugosidad generada en el decapado), ha sido necesario eliminar la rugosidad inicial propia del material. Por tanto, se han estudiado las superficies generadas en el proceso de anodizado partiendo de un pulido previo a espejo, con (J) y sin etapa posterior de decapado alcalino (D), tratamientos que incluyen las etapas previas de limpieza y desengrase, además del desmutting posterior en el caso del decapado.

Gracias a ello, se han podido medir con gran exactitud características como espesor de la capa anódica, tensión superficial, morfología superficial y la rugosidad intrínseca al óxido generado en el anodizado, además de la influencia de la macrorugosidad aportada por el decapado alcalino en estas.

Estos pretratamientos indicados presentan unas condiciones óptimas para el uso de técnicas de gran sensibilidad como XPS, RBS, ERDA y RAMAN. Dada la naturaleza de estas, se ven altamente influenciadas por la rugosidad, topografía y morfología de las superficies ensayadas.

Por otro lado, además de los estudios de caracterización de las superficies generadas en los distintos pretratamientos, esta tesis tiene el objetivo de desarrollar un proceso industrial de encolado de titanio. Desde el punto de vista industrial, no es posible instaurar el pulido a espejo del material como un tratamiento dentro del proceso. Es algo técnicamente inviable para ciertas dimensiones y geometrías de piezas.

Por ello, se ha definido como tratamiento base el definido como H (limpieza y desengrase, decapado químico con desoxidado posterior), para eliminar posibles contaminantes y generar una macrorugosidad adecuada para el desarrollo de las uniones adhesivas. Este es un proceso habitual en la industria de tratamientos de superficies de metales, por lo que es una opción viable y operativa para su implementación industrial. Por ello, también se ha utilizado como tratamiento base previo al anodizado de las probetas, usadas en los ensayos de adherencia y durabilidad.

Todos los tratamientos de anodizado quedan recogidos en las siguientes tablas 6, 7 y 8, junto con los parámetros experimentales descritos en la tabla 5:

**Tabla 6.** Definición de los tratamientos de anodizado realizados a las muestras previamente preparadas según el proceso D (MEK + TURCO 4215 + Pulido mecánico).

Muestra	Definición del Tratamiento
D+MBB	MEK + TURCO 4215 + Pulido mecánico + Anodizado MBB
D+MBB+S	MEK + TURCO 4215 + Pulido mecánico + Anodizado MBB + Sellado
D+M1MBB	MEK + TURCO 4215 + Pulido mecánico + Anodizado M1MBB
D+M2MBB	MEK + TURCO 4215 + Pulido mecánico + Anodizado M2MBB
D+PAA	MEK + TURCO 4215 + Pulido mecánico + Decapado HF + Anodizado PAA
D+PAA+S	MEK + TURCO 4215 + Pulido mecánico + Decapado HF + Anodizado PAA + Sellado
D+MPAA	MEK + TURCO 4215 + Pulido mecánico + Decapado HF + Anodizado MPAA
D+CAA	MEK + TURCO 4215 + Pulido mecánico + Decapado HF + Anodizado CAA
D+CAA+S	MEK + TURCO 4215 + Pulido mecánico + Decapado HF + Anodizado CAA + Sellado
D+MCAA	MEK + TURCO 4215 + Pulido mecánico + Decapado HF + Anodizado MCAA

**Tabla 7.** Definición de los tratamientos de anodizado realizados a las muestras previamente preparadas según el proceso J (MEK + TURCO 4215 + Pulido mecánico + Decapado TURCO 5578 + Desoxidado).

<b>Muestra</b>	<b>Definición del Tratamiento</b>
J+MBB	MEK + TURCO 4215 + Pulido mecánico + Decapado TURCO 5578 + Desoxidado + Anodizado MBB
J+M1MBB	MEK + TURCO 4215 + Pulido mecánico + Decapado TURCO 5578 + Desoxidado + Anodizado M1MBB
J+M2MBB	MEK + TURCO 4215 + Pulido mecánico + Decapado TURCO 5578 + Desoxidado + Anodizado M2MBB
J+PAA	MEK + TURCO 4215 + Pulido mecánico + Decapado TURCO 5578 + Desoxidado + Decapado HF + Anodizado PAA
J+MPAA	MEK + TURCO 4215 + Pulido mecánico + Decapado TURCO 5578 + Desoxidado + Decapado HF + Anodizado MPAA
J+MPAA+S	MEK + TURCO 4215 + Pulido mecánico + Decapado TURCO 5578 + Desoxidado + Decapado HF + Anodizado MPAA + Sellado
J+CAA	MEK + TURCO 4215 + Pulido mecánico + Decapado TURCO 5578 + Desoxidado + Decapado HF + Anodizado CAA
J+MCAA	MEK + TURCO 4215 + Pulido mecánico + Decapado TURCO 5578 + Desoxidado + Decapado HF + Anodizado MCAA
J+MCAA+S	MEK + TURCO 4215 + Pulido mecánico + Decapado TURCO 5578 + Desoxidado + Decapado HF + Anodizado MCAA + Sellado

**Tabla 8.** Definición de los tratamientos de anodizado realizados a las muestras previamente preparadas según el proceso H (MEK + TURCO 4215 + Decapado TURCO 5578 + Desoxidado).

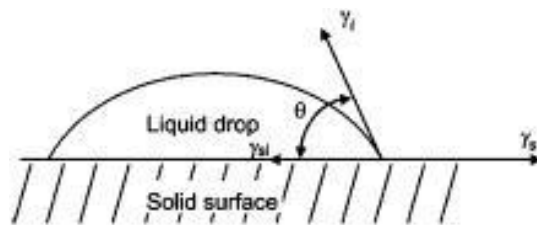
Muestra	Definición del Tratamiento
H+MBB	MEK + TURCO 4215 + Decapado TURCO 5578 + Desoxidado + Anodizado MBB
H+M1MBB	MEK + TURCO 4215 + Decapado TURCO 5578 + Desoxidado + Anodizado M1MBB
H+M2MBB	MEK + TURCO 4215 + Decapado TURCO 5578 + Desoxidado + Anodizado M2MBB
H+PAA	MEK + TURCO 4215 + Decapado TURCO 5578 + Desoxidado + Decapado HF + Anodizado PAA
H+MPAA	MEK + TURCO 4215 + Decapado TURCO 5578 + Desoxidado + Decapado HF + Anodizado MPAA
H+M2PAA	MEK + TURCO 4215 + Decapado TURCO 5578 + Desoxidado + Decapado HF + Anodizado M2PAA
H+M3PAA	MEK + TURCO 4215 + Decapado TURCO 5578 + Desoxidado + Decapado HF + Anodizado M3PAA
H+CAA	MEK + TURCO 4215 + Decapado TURCO 5578 + Desoxidado + Decapado HF + Anodizado CAA
H+MCAA	MEK + TURCO 4215 + Decapado TURCO 5578 + Desoxidado + Decapado HF + Anodizado MCAA
H+SAA	MEK + TURCO 4215 + Decapado TURCO 5578 + Desoxidado + Decapado HF + Anodizado SAA
H+TSA	MEK + TURCO 4215 + Decapado TURCO 5578 + Desoxidado + Decapado HF + Anodizado TSA



### 3.3.3. Energía libre superficial / Tensión superficial

Los valores de energía libre superficial ( $J/m^2$ ) o tensión superficial ( $mN/m$ ), según las unidades en las que nos refiramos, se obtuvieron midiendo el ángulo de contacto de las gotas formadas entre diferentes líquidos y las superficies de titanio tratadas, utilizando un equipo KSV instruments LRD, controlado con el software CAM 2000.

La mayoría de los métodos empleados para determinar la tensión superficial están basados en la medida del ángulo de contacto para distintos líquidos de tensión superficial conocida, puestos en contacto con la superficie del titanio (figura 29).



**Figura 29.** Gota de líquido sobre una superficie sólida en estado de equilibrio, mostrando el balance de fuerzas.

Entre estos métodos teóricos, el método desarrollado por Fowkes [148-150] (teoría de dos componentes equivalente matemáticamente a la desarrollada por Owens y Wendt), es un buen compromiso entre simplicidad y precisión en la medida de la energía superficial de un sólido y sus principales componentes, fuerza polar y dispersiva, que surgen de las interacciones polares y dispersivas entre el líquido y el sólido respectivamente [127]. Su expresión matemática se muestra en el siguiente sistema de ecuaciones, donde  $\gamma_S$  es la energía superficial total de un sólido,  $\gamma_L$  la tensión superficial de un líquido, y los superíndices “d” y “p” indican respectivamente las componentes dispersivas y polares de la energía superficial de un sólido o un líquido:

$$\frac{\gamma_L(1 + \cos\theta)}{2} = \sqrt{\gamma_L^d \gamma_S^d} + \sqrt{\gamma_L^p \gamma_S^p}$$

$$\gamma_S = \gamma_S^d + \gamma_S^p$$

Los líquidos utilizados fueron agua destilada (líquido polar con energía superficial total de 72,8 mN/m, componente polar de 46,4 mN/m y componente dispersivo de 26,4 mN/m) y diiodometano (líquido completamente apolar con energía superficial total de 50,8 mN/m, igual a su componente dispersivo).

Para la determinación de la tensión superficial total de cada tratamiento, la medida del ángulo de contacto usado para ello es la media de 5 gotas por cada líquido. En cada ensayo se utilizaron probetas independientes, con el fin de eliminar la contaminación que pudiera falsear las próximas medidas a realizar, ejercida principalmente por el diiodometano.

### **3.4. Ensayos durabilidad y adherencia**

#### **3.4.1. Preparación de las estructuras híbridas**

Las uniones adhesivas formadas para los ensayos de adherencia y durabilidad se prepararon de la siguiente manera:

A los sustratos metálicos de Ti6Al4V se les aplicó los pretratamientos de desengrase, limpieza, decapado y desmutting (tratamiento H, enfocado para proceso industrial). Tras ello se llevaron a cabo los correspondientes anodizados (CAA, MBB, M1MBB, M2MBB, PAA y MPAA).

Inmediatamente después del anodizado se les aplicó a las probetas la pintura de imprimación para encolado de base agua libre de cromatos Cytec BR-252 Bonding Primer (apartado 3.1.2.) que fue curada a 60°C durante 2 horas.

Posteriormente, se realizó el encolado de estructuras Ti6Al4V/Ti6Al4V y Ti6Al4V/CFRC en autoclave empleando el adhesivo epoxi FM300-2 (apartado 3.1.3.) de curado a alta temperatura (121°C), realizando el proceso de curado y unión según las indicaciones del fabricante. Tras ello, las probetas se configuraron para llevar a cabo en diferentes medios de exposición, ensayos wedge crack y  $G_{IC}$  mediante probetas viga en doble voladizo (Double Cantilever Beam (DCB)).

Los pretratamientos de la aleación Ti6Al4V fueron llevados a cabo en el CENIM-CSIC, mientras que la fabricación de los materiales CFRC, aplicación del bonding primer, del adhesivo FM300-2 y la formación de las uniones adhesivas fueron realizadas en las instalaciones de AIRBUS.

Tal y como se comentó en el punto 1.6., es conocido que las mecánicas de fractura ocurren cuando una grieta en un medio sólido se extiende a través de una unidad de área. Es por ello que, en ambos ensayos, el primer paso consiste en generar este defecto inicial, creando así una

tensión de tracción en la región de la punta de la fisura resultante. A partir de este defecto inicial y por acción de la tensión ejercida, se produce un crecimiento de grieta y modo de fallo, dependiente de las condiciones experimentales, especialmente del medio de exposición / envejecimiento de los materiales unidos adhesivamente.

Es decir, en la interpretación de los resultados de estos ensayos hay tres factores clave: la longitud de grieta inicial, el crecimiento de grieta y el modo de fallo desarrollado. Estos son los tres parámetros registrados en los ensayos, además de las curvas carga – desplazamiento requeridas en el caso del ensayo  $G_{IC}$ .

Para todos los casos, el crecimiento de grieta se identificó y registró usando un microscopio Olympus GX 51 con el software de análisis de imagen Stream Essentials, en los intervalos de tiempo específicos para cada ensayo (descritos en el apartado 3.4.3.).

Tras el ensayo, los sustratos fueron separados para estudiar el tipo de fallo desarrollado en cada caso. Para determinar la presencia o ausencia de adhesivo y/o imprimación en la zona de avance de la grieta, se utilizaron fotografías ópticas, imágenes SEM (equipos descritos en el punto 3.3.1.) y la sonda Dualscope FMP100. Volver a mencionar, tal y como se comentó en el apartado 1.6., que los tipos de fallo que pueden desarrollar las uniones adhesivas y por tanto hay que verificar tras los ensayos, son:

- **Fallo cohesivo:** Se da si la grieta en la unión adhesiva se propaga a través del sistema adhesivo (bonding primer y adhesivo). Es decir, la propagación ocurre a través de las capas de pintura de imprimación y/o adhesivo o entre estas, pero nunca entre la superficie del adherente (Ti6Al4V) y el sistema adhesivo.

- **Fallo adhesivo:** Ocurre cuando la grieta se produce entre la imprimación y el adherente. Es decir, los enlaces adherente-adhesivo son los que fallan durante la propagación de la grieta, hecho indicativo de que la superficie del adherente no tenía una preparación adecuada, siendo la zona de mayor debilidad.

**Fallo estructural:** El sustrato falla mecánicamente. Aunque no es el más común, puede ocurrir como consecuencia de un dimensionamiento y/o cálculo erróneo del sustrato (espesor y dimensiones principalmente).

Para que un tratamiento superficial sea válido y aceptado, las normativas y especificaciones de sobre ensayos de durabilidad y adherencia de uniones adhesivas, determinan que tras estos ensayos las probetas solo podrán presentar única y exclusivamente fallo cohesivo.



Es decir, tal y como se ha comentado anteriormente, el ensayo se compone de una primera fase de pre-cracking, en este caso realizado a través de la inserción de una cuña entre los dos sustratos antes de ser envejecidas las probetas. Tras ello, en la segunda fase la muestra estresada se expone en el medio de exposición.

Tras el ensayo, se evalúan el crecimiento de grietas resultante con el tiempo y los modos de fallo. Las variaciones en la calidad de la superficie del adherente son fácilmente observables cuando las muestras son desunidas al final de la prueba.

Para todos los medios de exposición, por cada tratamiento se evaluaron tres probetas, donde la media de la grieta inicial se realizó media hora después de la inserción de la cuña, tras lo cual se expusieron en la atmósfera seleccionada. La monitorización y registro del crecimiento de grieta se especifica para cada caso, ya que hay ciertas diferencias dependiendo del medio de exposición (apartado 3.4.3.).

### **Ensayo $G_{IC}$ “determinación de la energía de tenacidad a la fractura bajo modo I para uniones adhesivas” mediante probetas Double Cantilever Beam**

AIRBUS dispone de su propia instrucción técnica para la determinación del parámetro  $G_{IC}$  con probetas Double Cantilever Beam (DCB), método recogido en el documento *Airbus Test Method “Determination of mode I fracture toughness energy of bonded joints ( $G_{IC}$  Test)”*, AITM-0053.

El documento AITM-0053 ofrece información sobre toda la metodología necesaria para la realización del ensayo, tales como parámetros experimentales (parámetros de encolado de las muestras, velocidad del ensayo...) y características del material usado (dimensiones de las probetas y del utillaje, tipo de adhesivo...).

Las dimensiones de las probetas DCB se ajustan a las especificaciones técnicas requeridas, recogidas en la figura 31, así como las dimensiones y detalles de las bisagras de agarre de aluminio incorporados a las probetas. La unión entre estos tacos y la probeta se realiza con el adhesivo de alta fuerza de pelado Loctite 496.



### Capítulo 3: Métodos y materiales

Los ensayos mecánicos de tracción se realizaron en el departamento de Laboratorio de Ensayos Mecánicos del CENIM, usando una máquina universal de ensayos SERVOSIS, asociada al software de control PCD 2k. Se utilizó la célula disponible de menor carga (50N) para una mayor sensibilidad y precisión en la recogida de datos para permitir la discriminación entre tratamientos.



**Figura 32.** Detalle de la muestra DCB en el equipo de ensayo mecánico.

Con los datos recogidos en cada ensayo, se ha calculado la energía de tenacidad a la fractura. Este cálculo se realiza en base a la longitud de grieta propagada y la energía aplicada, la cual se determina usando el método de área mediante el diagrama carga - desplazamiento obtenido en el ensayo (apartado 1.6.2.2). Y es que la metodología de ensayo de AIRBUS indica usar esta metodología en la norma interna AITM-0053.

Para la determinación del modo de fallo desarrollado tras el ensayo, se procedió de manera análoga al ensayo wedge crack: los sustratos son desunidos tras el ensayo para identificar el modo de fallo desarrollada en cada caso.

### **3.4.3. Medios de envejecimiento de las estructuras híbridas**

Uno de los puntos clave en estos ensayos es el medio donde las probetas encoladas son expuestas/envejecidas. De este dependerá que los resultados puedan reproducir el futuro comportamiento de la unión adhesiva durante su servicio. Sin embargo, la literatura es escasa respecto al estudio de la durabilidad de uniones adhesivas de titanio con diferentes pretratamientos superficiales, en condiciones más allá de alta humedad y temperatura. Este hecho hace que sea vital el desarrollo de un ensayo de durabilidad que garantice la resistencia de la unión encolada en medios y atmósferas agresivas.

Por ello, destacar que el presente trabajo es novedoso y original en cuanto a que se ha estudiado a través de los ensayos de adherencia y durabilidad, el comportamiento de estas uniones adhesivas en medios representativos de las atmósferas a las que se ven expuestas durante la vida de servicio de una aeronave. Es decir, se ha buscado determinar qué condiciones experimentales logran discriminar entre tratamientos y dan más información acerca de la durabilidad y adherencia de las uniones adhesivas, presentando comportamientos que se correlacionen con los que pudieran ser acaecidos en servicio.

#### **3.4.3.1. Humedad y temperatura constante**

Este ensayo está estandarizado bajo la norma ASTM D3762 [180]. En él se exponen las probetas en una cámara de humedad en unas condiciones de >95% de humedad relativa y una temperatura de 50°C, durante un tiempo de 1000h. El registro del crecimiento de grieta es monitorizado a los tiempos de 1h, 2h, 24h, 48h, 168h, momento a partir del cual se registra la medida cada 168h hasta llegar a las 1000h.

Para este ensayo se utilizó una cámara de niebla salina ASCOTT modelo CC1000XP (figura 33).



**Figura 33.** Cámara de niebla salina ASCOTT CC1000XP.

### 3.4.3.2. Lap Joint Simulant Solution (LJSS)

Este medio de exposición es novedoso, ya que a nuestro entender, no hay ninguna referencia de su uso en la literatura científica.

El medio de exposición seleccionado se basa en el trabajo realizado por K.S. Ferrer y R.G. Kelly sobre la corrosión en piezas situadas en zonas ocluidas de difícil inspección de los aviones, tema de vital importancia en el sector aeronáutico. Definieron una disolución que denominaron Disolución Simulada de Juntas Solapadas (*Lap Joint Simulant Solution, LJSS*), basada en los productos de corrosión encontrados tras analizar 100 piezas situadas en zonas ocluidas de difícil inspección de 12 aviones tras su servicio. Por tanto, la exposición de las muestras en esta disolución permitirá conocer la adhesión y durabilidad de las estructuras híbridas en la atmósfera a la que se ven expuestas durante el vuelo.

La composición de esta disolución, en agua destilada, es:

- NaCl 20mM
- NaHCO<sub>3</sub> 4mM
- NaNO<sub>2</sub> 4mM
- NaF 2mM

Durante el ensayo, el pH de la disolución debe ser 9 y el tiempo de exposición realizado fue de 1000 h a temperatura ambiente. Los tiempos de registro del crecimiento de grieta en las probetas se ha realizado de manera análoga a los ensayos en cámara de humedad: 1h, 2h, 24h, 48h, 168h, momento a partir del cual se registra la medida cada 168h hasta llegar a las 1000h.

### **3.4.3.3. Ciclos combinados de humedad, corrosión y choque térmico (CTB3+TS)**

Este ensayo combina ciclos de secado/humedad con exposiciones a atmosferas corrosivas (CTB3) y ciclos de choque térmico (TS), condiciones representativas del medio al que se ve expuesto un avión durante su servicio.

Cada ciclo CTB3 consta de cuatro fases de secado/humedad (figura 34), cuya duración total es de 8h, incluyendo el tiempo necesario para alcanzar las condiciones de cada etapa:

- 1) Fase seca (60 °C, 35% HR) durante 1 h 30 min
- 2) Condensación de humedad (50 °C, 100% HR) durante 3 h
- 3) Fase seca (60 °C, 35% HR) durante 1 h 30 min
- 4) Pulverización de NaCl al 5% (50 °C, 100% HR) durante 15 min

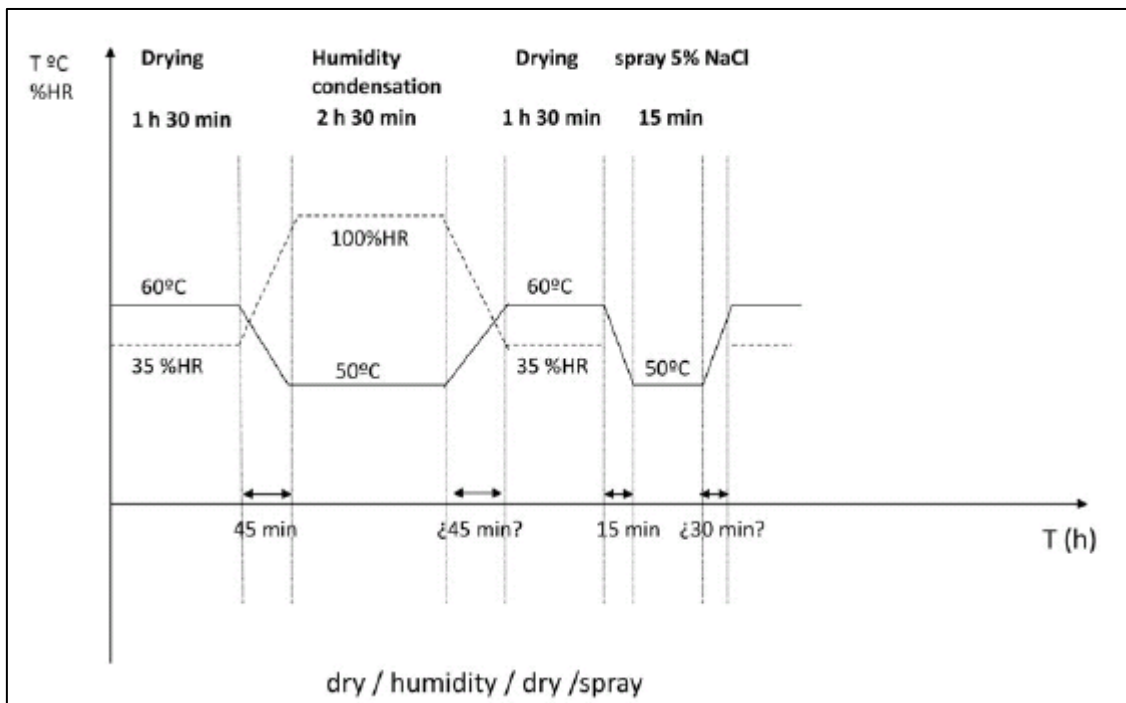
Por su parte, cada ciclo de choque térmico (TS) consiste en 50 ciclos durante un período de 24 minutos con las siguientes fases:

- 1) Exposición a -60 °C durante 12 min
- 2) Exposición a 70 °C durante 12 min

### Capítulo 3: Métodos y materiales

Las medidas del crecimiento de grieta se toman tras los siguientes ciclos: tres ciclos CTB3 (24 h), seis ciclos CTB3 (48 h), doce ciclos CTB3 (96h), veintiún ciclos CTB3 (168 h), cincuenta ciclos de choque térmico (188 h), cuarenta y dos ciclos CTB3 (356 h), cincuenta ciclos de choque térmico (376 h), noventa ciclos CTB3 (760 h) y cincuenta ciclos de choque térmico (780 h).

Los ciclos combinados de humedad y corrosión se realizaron en la cámara de niebla salina ASCOTT S1000XP, mientras que los ensayos de choque térmico se realizaron en un equipo DYCOMETAL CRT2-75/166.



**Figura 34.** Diagrama resumen del ciclo CTB3.

### 3.4.3.4. Influencia del medio de exposición en las superficies pretratadas antes de la formación de la unión adhesiva

El futuro desarrollo de una unión adhesiva no solo viene determinado por los medios de exposición y cargas a las que se verá sometida durante su servicio. Existen otros factores como el proceso de fabricación, encolado, montaje y ensamblaje de la estructura híbrida, durante los cuales se pueden generar tensiones residuales y/o impactos directos que degeneren las futuras propiedades de la unión. Otro factor crítico es el hecho de que algunas de las características claves de una superficie generada en un pretratamiento superficial de un metal (como tensión superficial, estructura cristalina, etc.), solo se mantienen durante un tiempo, el cual varía según el medio en el que se vean expuestas.

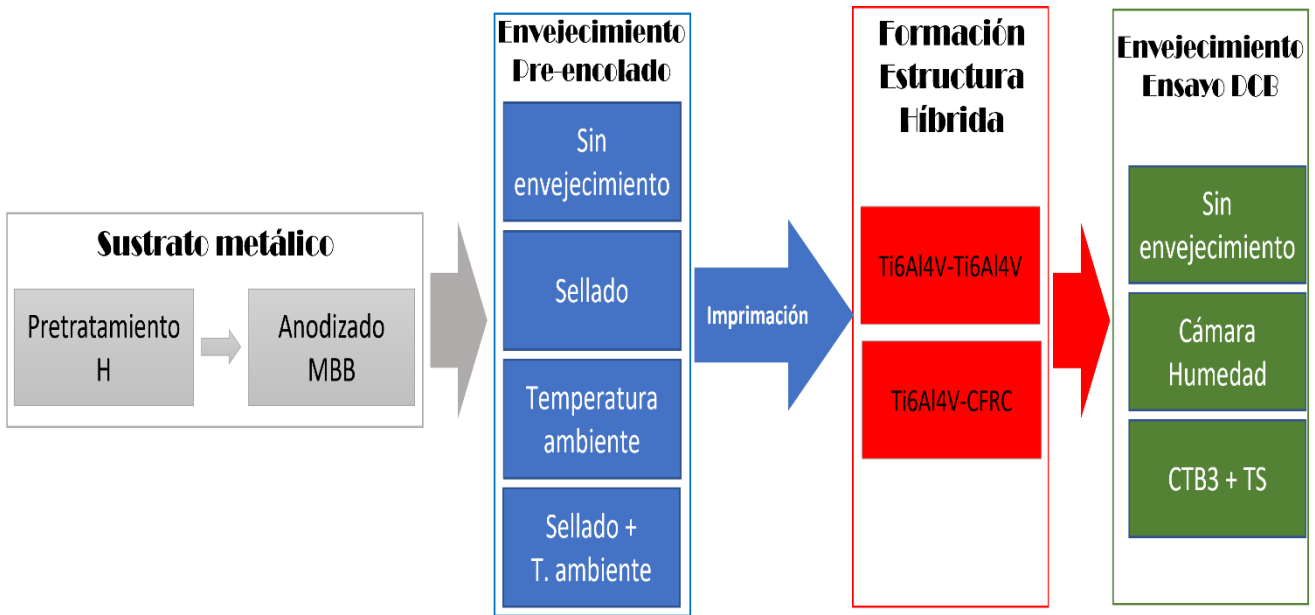
De ahí la importancia de la aplicación de la imprimación como paso intermedio entre el pretratamiento del material y su encolado, ya que aporta protección, aislamiento y estabilidad a la superficie. Pero las superficies, antes de ser imprimadas se ven expuestas al medio industrial, por lo que es clave estudiar su comportamiento en el espacio de tiempo pretratamiento - imprimación.

Como se ha comentado anteriormente, la determinación de la energía de tenacidad a la fractura es clave en el diseño y cálculo de una futura unión adhesiva estructural. Por ello, se hace de vital importancia estudiar cómo se ve afectada esta energía, en base al medio al que se ve expuesta la superficie pretratada en el entretiempo hasta su imprimado.

Es por ello, que en los ensayos DCB las aleaciones de Ti6Al4V pretratadas también fueron envejecidas previamente al encolado de la estructura híbrida. Volver a destacar que estos envejecimientos se hicieron antes de aplicar el bonding primer, puesto que se ha buscado comprobar la estabilidad del óxido de titanio bajo determinadas condiciones industriales antes de imprimir y encolar.

Estos envejecimientos / medios de exposición fueron los siguientes (figura 35):

- Sellado en agua desionizada a ebullición durante 15 minutos
- Exposición durante 168 h a temperatura ambiente (Room Temperature, RT) en atmosfera industrial
- Ambos procesos de envejecimiento



**Figura 35.** Esquema de los envejecimientos aplicados en las probetas DCB.

### 3.4.4. Resumen de los ensayos mecánicos de durabilidad y adherencia realizados

#### 3.4.4.1. Ensayos Wedge Crack

La tabla 9 muestra los ensayos wedge crack realizados, con los diferentes pretratamientos y medios de exposición. La variada nomenclatura de las probetas se debe a que se fabricaron diversas probetas, que fueron seleccionadas aleatoriamente para acometer los ensayos. Cabe destacar que este ensayo se tomó con carácter preliminar. Por ello, las estructuras evaluadas han sido Ti6Al4V / Ti6Al4V, con objeto de estudiar aisladamente la influencia del pretratamiento superficial del sustrato metálico.

**Tabla 9.** Resumen ensayos wedge crack en los diferentes medios de exposición.

Unión adhesiva	Muestra	Tratamiento Ti6Al4V	Medio de exposición
Ti6Al4V/Ti6Al4V	A2_3	H	Humedad + Temperatura
Ti6Al4V/Ti6Al4V	A3_2	H	Humedad + Temperatura
Ti6Al4V/Ti6Al4V	A3_3	H	Humedad + Temperatura
Ti6Al4V/Ti6Al4V	CAA1_2	H+CAA	Humedad + Temperatura
Ti6Al4V/Ti6Al4V	CAA1_3	H+CAA	Humedad + Temperatura
Ti6Al4V/Ti6Al4V	CAA1_4	H+CAA	Humedad + Temperatura
Ti6Al4V/Ti6Al4V	MBB1_2	H+MBB	Humedad + Temperatura
Ti6Al4V/Ti6Al4V	MBB1_3	H+MBB	Humedad + Temperatura
Ti6Al4V/Ti6Al4V	MBB1_4	H+MBB	Humedad + Temperatura
Ti6Al4V/Ti6Al4V	M1MBB 1_2	H+M1MBB	Humedad + Temperatura
Ti6Al4V/Ti6Al4V	M1MBB 1_3	H+M1MBB	Humedad + Temperatura
Ti6Al4V/Ti6Al4V	M1MBB 1_4	H+M1MBB	Humedad + Temperatura
Ti6Al4V/Ti6Al4V	M2MBB 1_2	H+M2MBB	Humedad + Temperatura
Ti6Al4V/Ti6Al4V	M2MBB 1_3	H+M2MBB	Humedad + Temperatura
Ti6Al4V/Ti6Al4V	M2MBB 1_4	H+M2MBB	Humedad + Temperatura
Ti6Al4V/Ti6Al4V	PAA2_3	H+PAA	Humedad + Temperatura
Ti6Al4V/Ti6Al4V	PAA3_2	H+PAA	Humedad + Temperatura
Ti6Al4V/Ti6Al4V	PAA3_3	H+PAA	Humedad + Temperatura
Ti6Al4V/Ti6Al4V	MPAA 1_1	H+MPAA	Humedad + Temperatura
Ti6Al4V/Ti6Al4V	MPAA 1_2	H+MPAA	Humedad + Temperatura
Ti6Al4V/Ti6Al4V	MPAA 1_3	H+MPAA	Humedad + Temperatura
Ti6Al4V/Ti6Al4V	A1_2	H	Lap Joint Simulant Solution
Ti6Al4V/Ti6Al4V	A1_3	H	Lap Joint Simulant Solution
Ti6Al4V/Ti6Al4V	A2_2	H	Lap Joint Simulant Solution
Ti6Al4V/Ti6Al4V	CAA 1_5	H+CAA	Lap Joint Simulant Solution
Ti6Al4V/Ti6Al4V	CAA 2_2	H+CAA	Lap Joint Simulant Solution
Ti6Al4V/Ti6Al4V	CAA 2_3	H+CAA	Lap Joint Simulant Solution
Ti6Al4V/Ti6Al4V	MBB 1_5	H+MBB	Lap Joint Simulant Solution
Ti6Al4V/Ti6Al4V	MBB 2_2	H+MBB	Lap Joint Simulant Solution
Ti6Al4V/Ti6Al4V	MBB 2_3	H+MBB	Lap Joint Simulant Solution
Ti6Al4V/Ti6Al4V	M1MBB 1_5	H+M1MBB	Lap Joint Simulant Solution
Ti6Al4V/Ti6Al4V	M1MBB 2_2	H+M1MBB	Lap Joint Simulant Solution
Ti6Al4V/Ti6Al4V	M1MBB 2_3	H+M1MBB	Lap Joint Simulant Solution
Ti6Al4V/Ti6Al4V	M2MBB 1_5	H+M2MBB	Lap Joint Simulant Solution
Ti6Al4V/Ti6Al4V	M2MBB 2_2	H+M2MBB	Lap Joint Simulant Solution
Ti6Al4V/Ti6Al4V	M2MBB 2_3	H+M2MBB	Lap Joint Simulant Solution
Ti6Al4V/Ti6Al4V	PAA1_2	H+PAA	Lap Joint Simulant Solution

Unión adhesiva	Muestra	Tratamiento Ti6Al4V	Medio de exposición
Ti6Al4V/Ti6Al4V	PAA1_3	H+PAA	Lap Joint Simulant Solution
Ti6Al4V/Ti6Al4V	PAA2_2	H+PAA	Lap Joint Simulant Solution
Ti6Al4V/Ti6Al4V	MPAA 1_4	H+MPAA	Lap Joint Simulant Solution
Ti6Al4V/Ti6Al4V	MPAA 1_5	H+MPAA	Lap Joint Simulant Solution
Ti6Al4V/Ti6Al4V	MPAA 1_6	H+MPAA	Lap Joint Simulant Solution
Ti6Al4V/Ti6Al4V	CAA 3_1	H+CAA	CTB3 + TS
Ti6Al4V/Ti6Al4V	CAA 3_2	H+CAA	CTB3 + TS
Ti6Al4V/Ti6Al4V	CAA 3_3	H+CAA	CTB3 + TS
Ti6Al4V/Ti6Al4V	MBB 3_1	H+MBB	CTB3 + TS
Ti6Al4V/Ti6Al4V	MBB 3_2	H+MBB	CTB3 + TS
Ti6Al4V/Ti6Al4V	MBB 3_3	H+MBB	CTB3 + TS
Ti6Al4V/Ti6Al4V	M1MBB 3_1	H+M1MBB	CTB3 + TS
Ti6Al4V/Ti6Al4V	M1MBB 3_2	H+M1MBB	CTB3 + TS
Ti6Al4V/Ti6Al4V	M1MBB 3_3	H+M1MBB	CTB3 + TS
Ti6Al4V/Ti6Al4V	M2MBB 3_1	H+M2MBB	CTB3 + TS
Ti6Al4V/Ti6Al4V	M2MBB 3_2	H+M2MBB	CTB3 + TS
Ti6Al4V/Ti6Al4V	M2MBB 3_3	H+M2MBB	CTB3 + TS

### 3.4.4.2. Ensayos Double Cantilever Beam (DCB)

Los ensayos de adherencia y durabilidad Double Cantilever Beam (DCB), se han centrado única y exclusivamente en el tratamiento H+MBB. Todas las probetas ensayadas DCB y sus correspondientes parámetros experimentales quedan recogidos en la tabla 11. Como se puede observar, en esta configuración de ensayo las estructuras híbridas están compuestas por uniones adhesivas Ti6Al4V / Ti6Al4V, Ti6Al4V / CFRC y CFRC / CFRC.

Tal y como se ha comentado anteriormente, en los ensayos DCB se amplió el estudio exponiendo en diferentes medios las superficies metálicas pretratadas tras el anodizado de estas, antes de su imprimado y encolado. Obviamente, estos denominados envejecimientos previos se realizaron exclusivamente en los sustratos metálicos, ya que son los que están bajo estudio. El encolado CFRC/adhesivo no presenta ninguna problemática dada la compatibilidad entre los dos materiales y lo desarrollado de su uso.

Tras los envejecimientos previos, se imprimaron las superficies para su protección, formándose posteriormente las estructuras Ti6Al4V / Ti6Al4V y Ti6Al4V / CFRC (además de estructuras CFRC-CFRC, que al no presentar adherente metálico, no se les aplicó envejecimientos previos).

La exposición de las estructuras en los medios propios del ensayo (envejecimientos posteriores al encolado), se llevó a cabo antes de este. Esto es debido a que a diferencia del ensayo wedge crack, en este caso no es posible envejecer la probeta a la vez que se realiza el ensayo, ya que tanto el defecto inicial como el crecimiento de grieta se realizan de manera controlada con una máquina de tracción.

Los medios de exposición utilizados fueron los mismo que en los ensayos wedge crack, a excepción del medio LJS. Esto se debe a que a pesar de que el modelo de disolución LJS partía de la premisa de que permite simular con una mayor precisión los fenómenos de corrosión que ocurren en las piezas durante el servicio de estas, los resultados obtenidos en los ensayos wedge crack no fueron significativos. Por ello, se desechó su uso en estos ensayos. Sin embargo, dado que es un medio novedoso y representativo del medio de servicio de un avión, se considerará su estudio en mayor profundidad en futuros proyectos.

Dada la complejidad de los ensayos respecto medios de exposición, la siguiente tabla 10 muestra un resumen de la relación entre la nomenclatura de las probetas que presentan sustratos metálicos, y los envejecimientos (previos y posteriores al encolado). Esta nomenclatura se desglosa de la siguiente manera:

(Sustrato – Sustrato) **X**M**B**B**Y**

**X**: define el envejecimiento previo al encolado (1, 2, 3, 4)

**Y**: define el envejecimiento posterior al encolado (a, b, c, d, e, f)

**Tabla 10.** Relación nomenclatura probetas y envejecimiento pre y post-encolado.

Nomenclatura	Envejecimiento Pre-encolado	
	Sellado	168 h RT
<b>1</b>		
<b>2</b>	X	
<b>3</b>		X
<b>4</b>	X	X

Nomenclatura	Envejecimiento Post-encolado	
	Cámara Humedad	CTB3 + TS
<b>a</b>		
<b>b / c</b>	X	
<b>d / e / f</b>		X

**Tabla 11.** *Probetas DCB ensayadas, con los medios de envejecimiento y exposición realizados.*

<b>Materiales</b>	<b>Muestra</b>	<b>Tratamiento Ti6Al4V</b>	<b>Envejecimiento pre-encolado</b>	<b>Medio de exposición</b>
<b>CFRC / CFRC</b>	<b>Ref2</b>	-	-	-
	<b>Ref3</b>	-	-	Humedad + Temperatura
	<b>Ref4</b>	-	-	Humedad + Temperatura
	<b>Ref5</b>	-	-	CTB3 + TS
	<b>Ref6</b>	-	-	CTB3 + TS
<b>Ti6Al4V / Ti6Al4V</b>	<b>Ti-Ti 1MBBa</b>	H+MBB	-	-
	<b>Ti-Ti 1MBBb</b>	H+MBB	-	Humedad + Temperatura
	<b>Ti-Ti 1MBBc</b>	H+MBB	-	Humedad + Temperatura
	<b>Ti-Ti 2MBBa</b>	H+MBB+S	Sellado	-
	<b>Ti-Ti 2MBBb</b>	H+MBB+S	Sellado	Humedad + Temperatura
	<b>Ti-Ti 2MBBc</b>	H+MBB+S	Sellado	Humedad + Temperatura
	<b>Ti-Ti 3MBBa</b>	H+MBB	168h RT	-
	<b>Ti-Ti 3MBBb</b>	H+MBB	168h RT	Humedad + Temperatura
	<b>Ti-Ti 3MBBc</b>	H+MBB	168h RT	Humedad + Temperatura
	<b>Ti-Ti 4MBBa</b>	H+MBB+S	Sellado + 168h RT	-
	<b>Ti-Ti 4MBBb</b>	H+MBB+S	Sellado + 168h RT	Humedad + Temperatura
	<b>Ti-Ti 4MBBc</b>	H+MBB+S	Sellado + 168h RT	Humedad + Temperatura

<b>Materiales</b>	<b>Muestra</b>	<b>Tratamiento Ti6Al4V</b>	<b>Envejecimiento pre-encolado</b>	<b>Medio de exposición</b>
<b>CFRC / Ti6Al4V</b>	<b>1MBBa</b>	H+MBB	-	-
	<b>1MBBb</b>	H+MBB	-	Humedad + Temperatura
	<b>1MBBc</b>	H+MBB	-	Humedad + Temperatura
	<b>1MBBd</b>	H+MBB	-	CTB3 + TS
	<b>1MBBe</b>	H+MBB	-	CTB3 + TS
	<b>1MBBf</b>	H+MBB	-	CTB3 + TS
	<b>2MBBa</b>	H+MBB+S	Sellado	-
	<b>2MBBb</b>	H+MBB+S	Sellado	Humedad + Temperatura
	<b>2MBBc</b>	H+MBB+S	Sellado	Humedad + Temperatura
	<b>2MBBd</b>	H+MBB+S	Sellado	CTB3 + TS
	<b>2MBBe</b>	H+MBB+S	Sellado	CTB3 + TS
	<b>2MBBf</b>	H+MBB+S	Sellado	CTB3 + TS
	<b>3MBBa</b>	H+MBB	168h RT	-
	<b>3MBBb</b>	H+MBB	168h RT	Humedad + Temperatura
	<b>3MBBc</b>	H+MBB	168h RT	Humedad + Temperatura
	<b>3MBBd</b>	H+MBB	168h RT	CTB3 + TS
	<b>3MBBe</b>	H+MBB	168h RT	CTB3 + TS
	<b>3MBBf</b>	H+MBB	168h RT	CTB3 + TS
	<b>4MBBa</b>	H+MBB+S	Sellado + 168h RT	-
	<b>4MBBb</b>	H+MBB+S	Sellado + 168h RT	Humedad + Temperatura
	<b>4MBBc</b>	H+MBB+S	Sellado + 168h RT	Humedad + Temperatura
	<b>4MBBd</b>	H+MBB+S	Sellado + 168h RT	CTB3 + TS
	<b>4MBBe</b>	H+MBB+S	Sellado + 168h RT	CTB3 + TS
	<b>4MBBf</b>	H+MBB+S	Sellado + 168h RT	CTB3 + TS

### 3.4.5. Estudio microestructural sobre la estabilidad y composición del óxido de titanio generado en los tratamientos superficiales

Uno de los factores fundamentales que determina la durabilidad de una unión encolada de titanio es la estabilidad del óxido en el medio donde se expone la unión. Cualquier cambio en la composición y/o en la cristalografía del óxido puede provocar una degradación de la unión produciendo un fallo crítico del enlace.

Por ello, se ha buscado estudiar y analizar la composición química y estructura cristalina de las diferentes superficies generadas, así como los cambios inducidos en ellas tras aplicar en algunos casos un proceso de envejecimiento.

Los dos medios de exposición/envejecimiento han sido seleccionados en base a la literatura (comentado en apartado 1.7.). El primero se basa en el sellado de la muestra, que consiste en introducir esta en agua destilada a ebullición durante 15 minutos. El segundo proceso de envejecimiento consistió en exponer las muestras en la atmosfera propia del laboratorio durante 168h, tras realizar los pretratamientos. Las técnicas utilizadas para llevar a cabo este estudio han sido Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS), Raman y Espectrometría Rutherford de Electrones Retrodispersados (RBS), junto con Análisis de Detección por Retroceso Elástico (Elastic Recoil Detection Analysis, ERDA). Todas las muestras ensayadas y las técnicas utilizadas quedan recogidas en la tabla 12.

Los espectros de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) se registraron con un analizador de energía de electrones hemisféricos VG-CLAM, usando radiación Mg K $\alpha$  (1253.6 eV) en una cámara de Ultra Alto Vacío, con una presión base mayor de 10<sup>-9</sup> mbar. Los espectros XPS se ajustaron por mínimos cuadrados utilizando líneas Gaussianas-Lorentzianas estándar. Las energías de enlace de los espectros de alta resolución fueron corregidas con el valor de 285.0 eV correspondiente al pico de carbono presente en la superficie debido a la contaminación.

Se tomaron espectros de alta resolución de las regiones correspondientes al Ti, Al, V, C y O. Además, se buscó la existencia de componentes asociados a contaminante provenientes del electrolito usado en el anodizado. Así se determinó la existencia de sodio (Na) en el anodizado MBB, fósforo (P) en el PAA y tanto flúor (F) como cromo (Cr) en el CAA.

Cabe mencionar que los espectros XPS de las muestras analizadas se han tomado sin realizar ninguna limpieza con el bombardeo de iones argón. De esta forma, no se altera la relación Ti/O (hecho comentado en el punto 1.7) aunque ello conlleve la presencia de carbono en la superficie resultado de la contaminación superficial, lo cual también puede enmascarar los resultados

obtenidos. Para minimizar este efecto se tomaron muchas precauciones en la conservación de la muestra entre su preparación y la realización del análisis.

Los espectros Raman se obtuvieron con un equipo Renishaw Raman System RM2000 equipado con un microscopio Leica (con un aumento de 50x), una cámara CCD refrigerada eléctricamente y un láser Ar<sup>+</sup> a 514,5 nm con una potencia de salida de 3 mW como fuente de excitación. Los espectros se tomaron con una resolución espectral de 4 cm<sup>-1</sup> y tiempos de adquisición de 100 s.

La composición estequiométrica de las capas de óxido de titanio generadas por los distintos anodizados sobre Ti6Al4V fue determinada por Espectrometría Rutherford de Electrones Retrodispersados (RBS) y la técnica de Análisis de Detección por Retroceso Elástico (Elastic Recoil Detection Analysis, ERDA) para la detección de los iones ligeros (hidrógeno) en la capa anódica. Para la realización de estos análisis se utilizó un haz de iones He<sup>+</sup> con una energía de 3.045 MeV (energía resonante para la transición <sup>16</sup>O (α, α0)<sup>16</sup>O). Estos estudios se realizaron utilizando un acelerador de tipo Van de Graff del Centro de Micro-Análisis de Materiales de Madrid (CMAM). El diámetro del haz de iones fue 1 mm en incidencia normal a la muestra y una carga de iones dispersados de 5 μC detectados a un ángulo de 165° o 170° según los casos. La técnica de Análisis de Detección por Retroceso Elástico (ERDA) se basó en la detección de los iones ligeros (hidrogeno y helio) arrancados de la muestra por el haz de iones en un segundo detector colocado en un ángulo de 30° respecto a la incidencia y provisto de un filtro de Maylar de 6 μm de espesor. Los datos han sido analizados usando el software SIMNRA 6.06.

**Tabla 12.** *Probetas ensayadas para el estudio sobre la estabilidad de las superficies (composición y estructura química).*

Muestra / Tratamiento	Medio de exposición		Técnica			
	Sellado	168h condiciones ambientales	XPS	RAMAN	RBS	ERDA
D+PAA	X		X	X	X	X
D+CAA	X		X	X	X	X
D+MBB	X		X	X		
H		X	X			
H+PAA		X	X			
H+MPAA		X	X			
H+CAA		X	X			
H+MBB		X	X			
H+M2MBB		X	X			
I					X	
J					X	
J+PAA					X	X
J+CAA					X	X
J+MBB					X	X

# Capítulo 4: Resultados experimentales

---

## 4.1. Estudio de la morfología superficial mediante Microscopía Electrónica de Barrido

### 4.1.1. Morfología superficial del Ti6Al4V después de los tratamientos superficiales

#### 4.1.1.1 Tratamientos de desengrase, limpieza y decapado

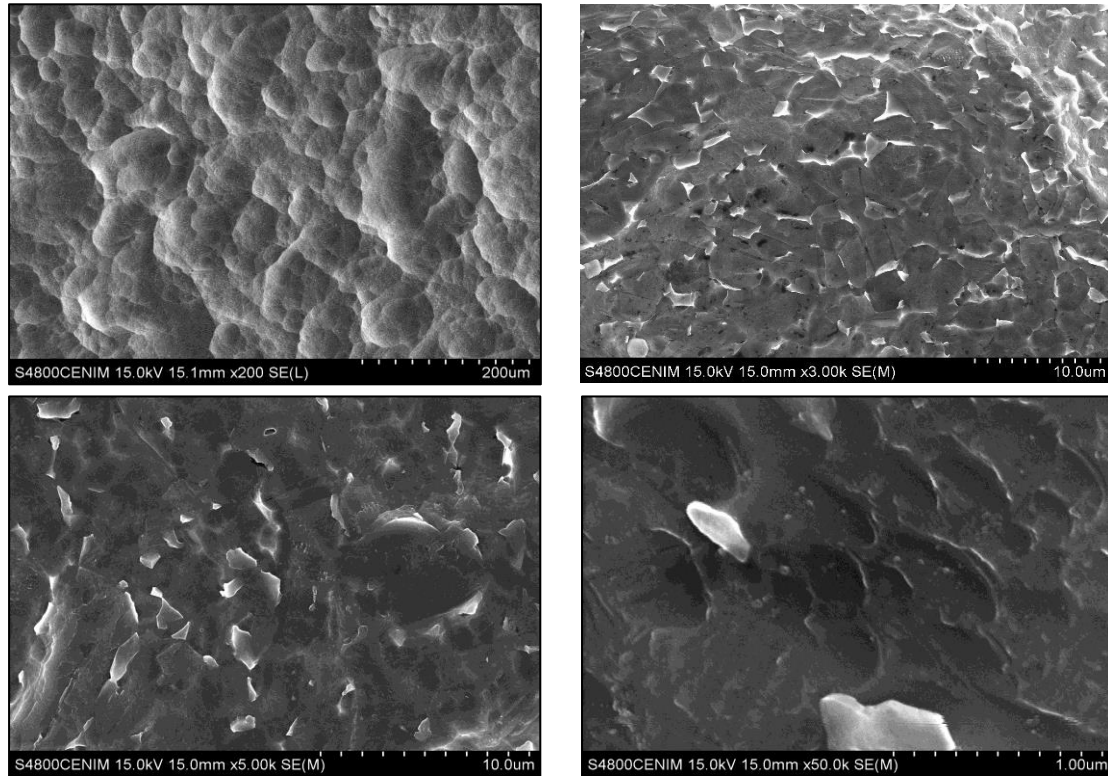
Las siguientes figuras muestran la morfología superficial de las distintas muestras, observada mediante SEM a diferentes aumentos.

Primeramente, se presenta la superficie del material original con limpieza con MEK y TURCO 4215 NCLT (B), figura 36. Con ello se busca estudiar la morfología superficial del material sin tratar, tal y como es suministrado por el proveedor.

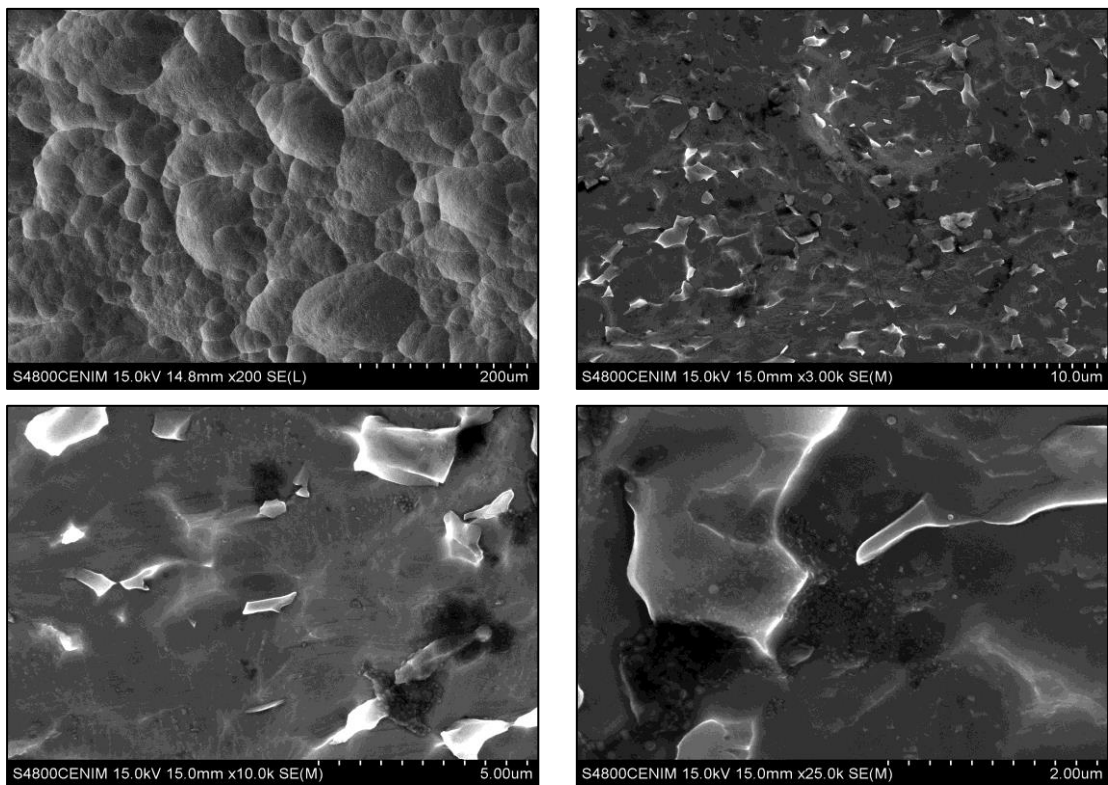
Se observa una superficie poco homogénea a bajos aumentos, con profundos desniveles. A mayores aumentos se puede distinguir la estructura bifásica típica del Ti6Al4V constituida por la matriz de fase  $\alpha$  (con un contraste más oscuro) y una dispersión de fases  $\beta$  (con un contraste más claro). Las fases  $\beta$  parecen sobresalir sobre el fondo de fase  $\alpha$ . No se observan grasas u otros contaminantes procedentes de la manufactura y transporte de este, por lo que el tratamiento B es adecuado. Por ello, se establece como proceso de limpieza y desengrase base para todos los tratamientos posteriores.

En la figura 37 se observa que el desoxidado con ácido nítrico (tratamiento C) aplicado tras la limpieza con MEK y TURCO 4215, no produce modificaciones en la morfología superficial respecto al tratamiento sin desoxidado posterior (B). Por ello, este tratamiento es adecuado como última etapa de limpieza para eliminar óxidos y otros contaminantes, especialmente tras procesos agresivos que puedan generar ese tipo de impurezas, como decapados químicos o mecánicos.

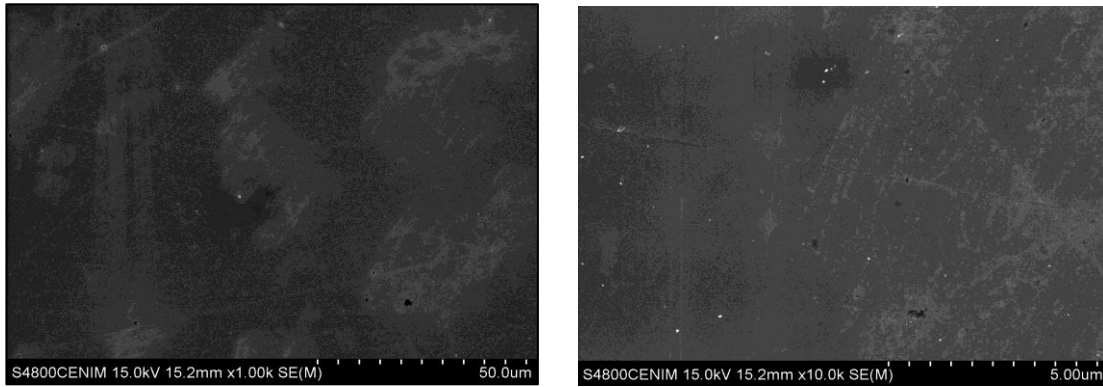
En el caso del pulido mecánico a espejo (D), figura 38, este genera una superficie homogénea, donde no aparecen elementos topográficos significativos ni se distinguen las fases constituyentes de la aleación Ti6Al4V.



**Figura 36.** Imágenes SEM de la superficie de la muestra con tratamiento B a diferentes aumentos (x200, x3000, x5000 y x50000.)



**Figura 37.** Imágenes SEM de la superficie de la muestra con tratamiento C, a diferentes aumentos (x200, x3000, x10000, x25000).

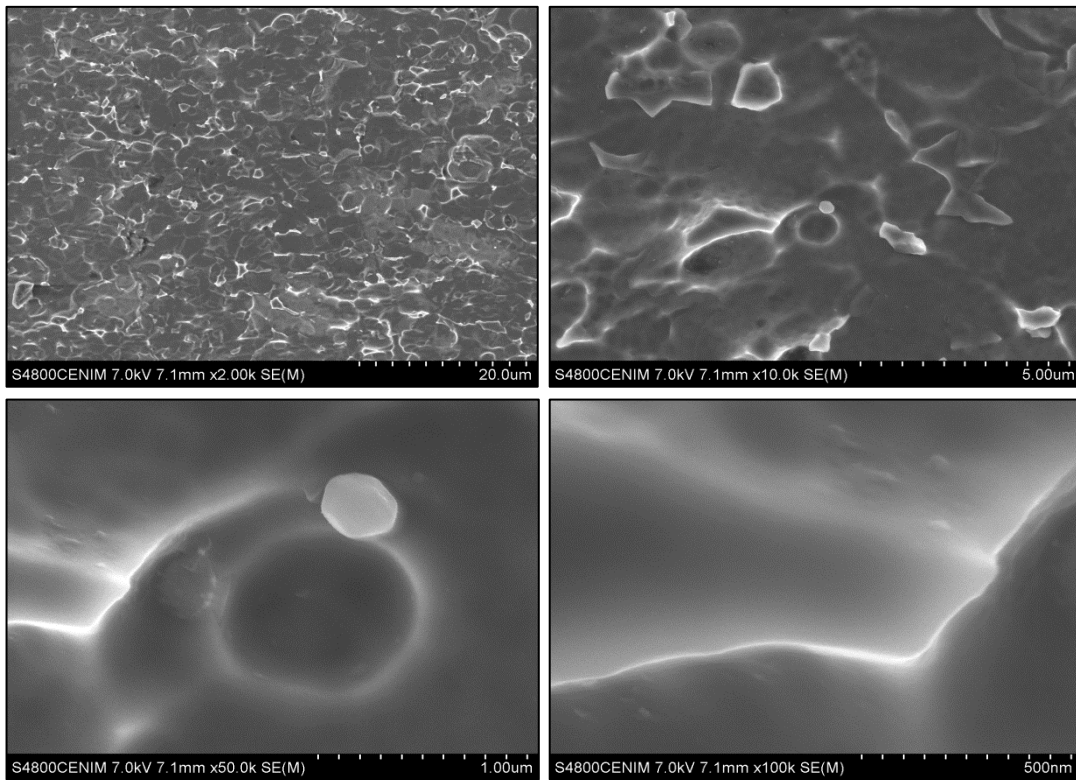


**Figura 38.** Imágenes SEM de la superficie de la muestra con tratamiento D, a diferentes aumentos (x1000, x10000).

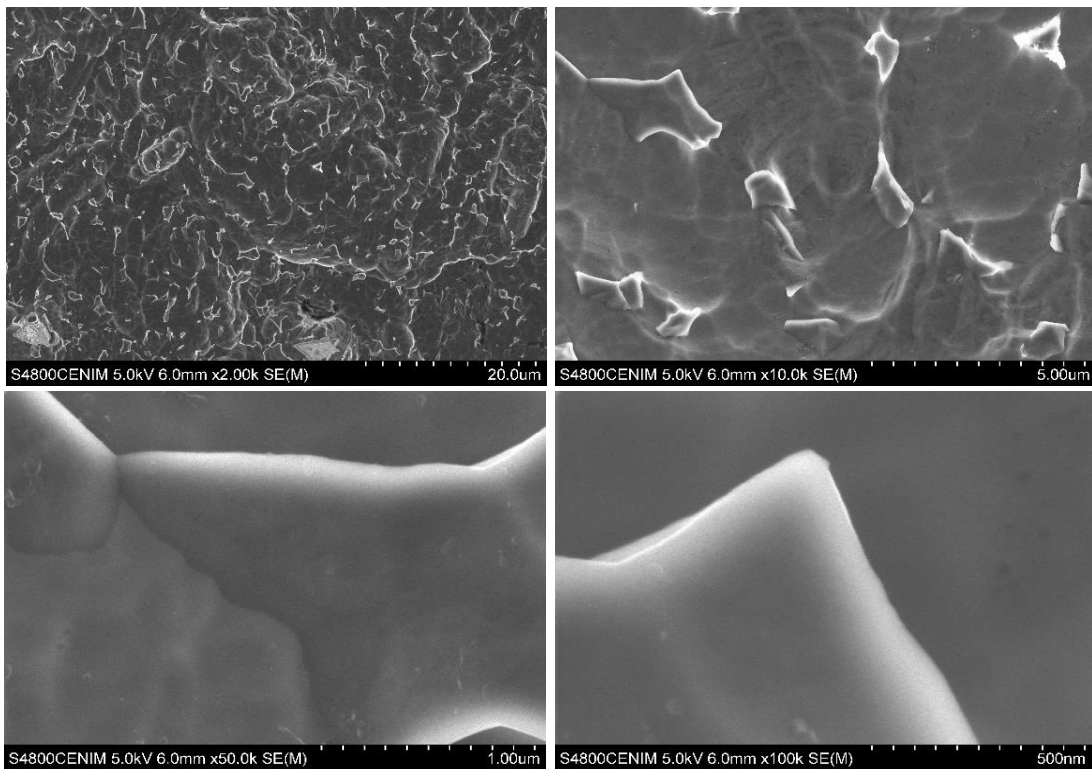
Las figuras 39 y 40, muestran la morfología superficial generada tras aplicar el proceso de chorreado, sin (E) y con posterior etapa de desoxidado en ácido nítrico (F). En este caso, la aplicación del desoxidado busca principalmente la disolución química de los restos del abrasivo empleado (en este caso corindón), ya que no modifica la morfología de la superficie. Las partículas de abrasivo no parecen eliminarse completamente tras el proceso de desoxidado (figura 40). Este hecho es una de las razones para el descarte este tratamiento como tratamiento base para llevar a cabo anodizados.

También se observa que, aunque no hay un desbaste preferente de una de las fases, se genera una superficie de mayor heterogeneidad morfológica que la del material de partida, con acusados desniveles. Esta falta de uniformidad puede ser debida, tanto por el componente manual del propio tratamiento (el operador determina la inclinación y distancia de la probeta respecto al chorro de corindón, además del tiempo de exposición), así como por la agresividad de este tratamiento.

#### Capítulo 4: Resultados Experimentales



**Figura 39.** Imágenes SEM de la superficie de la muestra con tratamiento E, a diferentes aumentos (x2000, x10000, x50000, x100000).

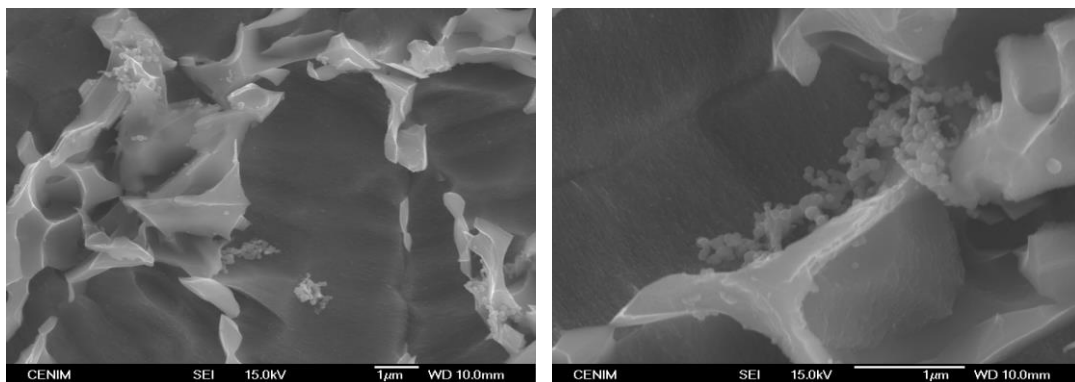


**Figura 40.** Imágenes SEM de la superficie de la muestra con tratamiento F, a diferentes aumentos (x2000, x10000, x50000, x100000).

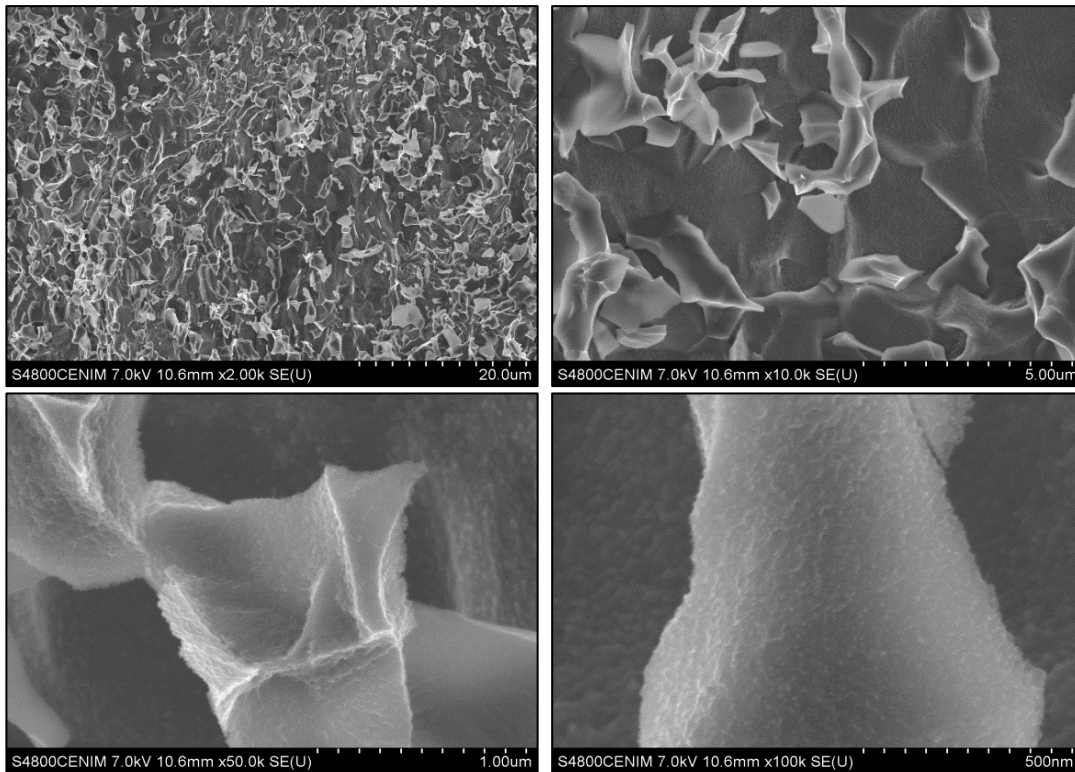
Respecto al decapado químico, la figura 41 muestra la superficie obtenida tras el tratamiento de decapado en la solución alcalina TURCO 5578 (G), previo proceso de limpieza y desengrase. Se observa una clara disolución preferencial de la fase  $\alpha$  con lo que los granos de fase  $\beta$  sobresalen de manera más prominente sobre la superficie. A mayores aumentos se observa que existe una cierta nanorugosidad tanto sobre las fases alfa como beta. Esta rugosidad a menor escala se superpone a la rugosidad más macroscópica creada por el ataque selectivo de la fase alfa respecto de la beta.

Además, se observa la presencia de unas partículas redondeadas cuyo tamaño es del orden de 100 nm, que en el análisis de EDS (no presentado) muestran una elevada concentración de Fe. Este elemento proviene posiblemente de la disolución por el NaOH de los elementos del Ti6Al4V incluyendo las impurezas de Fe y su posterior redeposición al formar algún compuesto insoluble en medio alcalino.

Si a las muestras decapadas en TURCO 5578 se les aplica una posterior etapa de desoxidado en ácido nítrico (tratamiento H, figura 42) se observa la desaparición de las partículas de alto contenido en hierro. Es decir, la etapa de desmutting disuelve las partículas de hierro, sin afectar a la morfología de la superficie.



**Figura 41.** Imágenes SEM de la superficie de la muestra con tratamiento G a diferentes aumentos (x10000, x50000).



**Figura 42.** Imágenes SEM de la superficie de la muestra con tratamiento H a diferentes aumentos (x2000, x10000, x50000 y x100000).

#### 4.1.1.2 Tratamientos de anodizado

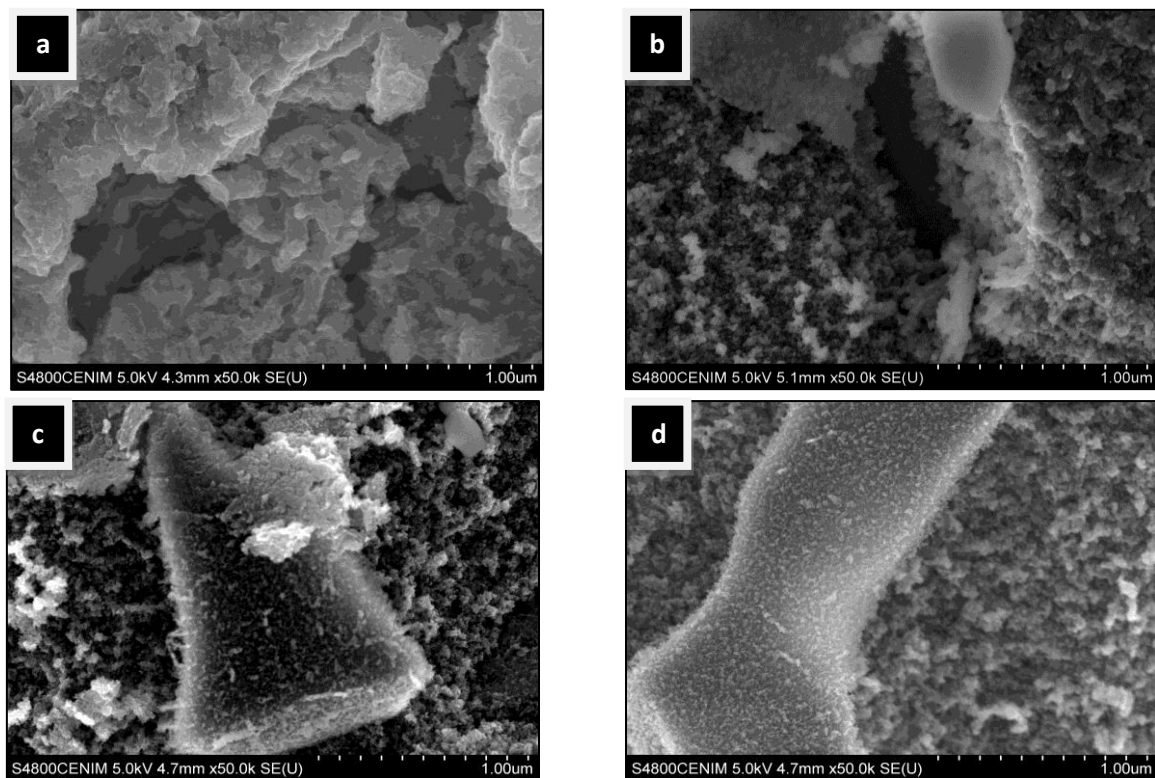
##### 4.1.1.2.1. Estudio preliminar para la selección de tratamientos de anodizado

Respecto los tratamientos de anodizado, de las teorías de adhesión y la bibliografía existente sobre la preparación superficial de Ti6Al4V para uniones adhesivas, se ha concluido que la morfología y estructura superficial son un factor determinante en el futuro desarrollo de la unión adhesiva.

Por ello, además de seleccionar los anodizados más prometedores en base a la literatura científica, se estimó realizar un primer estudio mediante SEM de las morfologías de óxido superficial generadas, en distintos procesos de anodizado sobre el pretratamiento base H (MEK + TURCO 4215 + Decapado TURCO 5578 + Desoxidado).

Este estudio preliminar ha permitido filtrar y seleccionar los procesos de anodizado teóricamente más adecuados/prometedores respecto morfología y topografía superficial, para su posterior estudio en mayor detalle y profundidad. El criterio de selección se ha basado en buscar aquellas superficies que presenten microestructuras tales como nanoporos o nanotubos, buscando favorecer el anclaje mecánico entre el adhesivo y el adherente. Además, se seleccionaron otras estructuras que en principio no deberían ser aptas para aplicaciones en uniones adhesivas (como capas barreras), para completar el estudio comparativo.

En la figura 43 se muestra el anodizado MBB realizado con distintas concentraciones de tartrato de sodio a una temperatura de 30°C. Se puede observar como el aspecto nanorugoso de la capa anódica solo aparece cuando se añade  $C_4H_4O_6Na_2$  al baño de anodizado. Aparentemente, su aspecto es más poroso según aumenta la concentración de este compuesto.

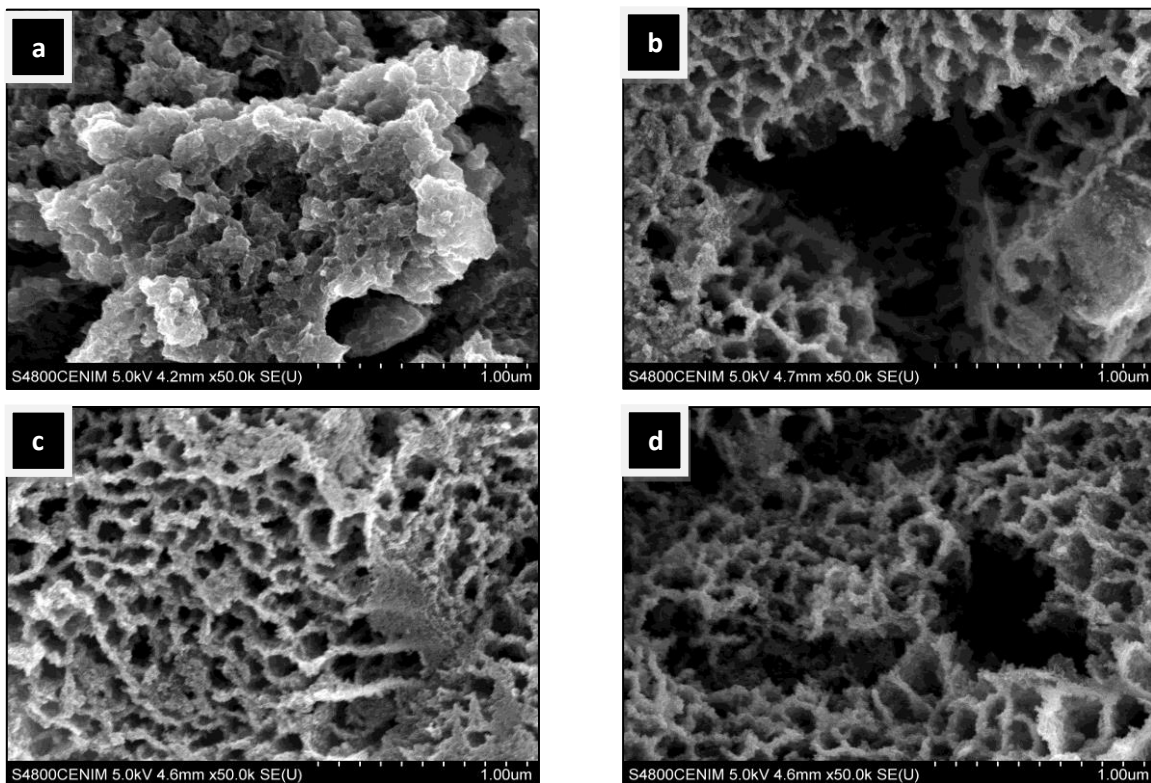


**Figura 43.** Imágenes SEM a x50000 aumentos de la superficie de la muestra anodizada con MBB a 30°C a partir del pretratamiento H, usando concentraciones de  $C_4H_4O_6Na_2$ : a) 0M, b) 0,33M, c) 0,66M y d) 1M.

#### Capítulo 4: Resultados Experimentales

Al realizar este mismo estudio, pero aumentando la temperatura a 40°C (figura 44), se observa que la temperatura afecta apreciablemente a la cinética de disolución, produciendo una estructura ordenada de panel de abeja, similar a lo reportado previamente por otros autores [128], que contribuye positivamente al enlace mecánico entre el titanio anodizado y la resina epoxi.

De esta caracterización del anodizado MBB, se seleccionan para profundizar en su estudio el basado en el anodizado NaTESi de Matz [100] (figura 43b, 30°C y 0,33M  $C_4H_4O_6Na_2$ ), estructura granular que se toma como base, una primera modificación (M1MBB) cambiando la temperatura del proceso para comparar con la estructura de panel de abeja (figura 44b, 40°C y 0,33M  $C_4H_4O_6Na_2$ ) y una segunda modificación para estudiar la influencia de la temperatura y la concentración de tartrato (figura 44d, 40°C y 1M de  $C_4H_4O_6Na_2$ ).



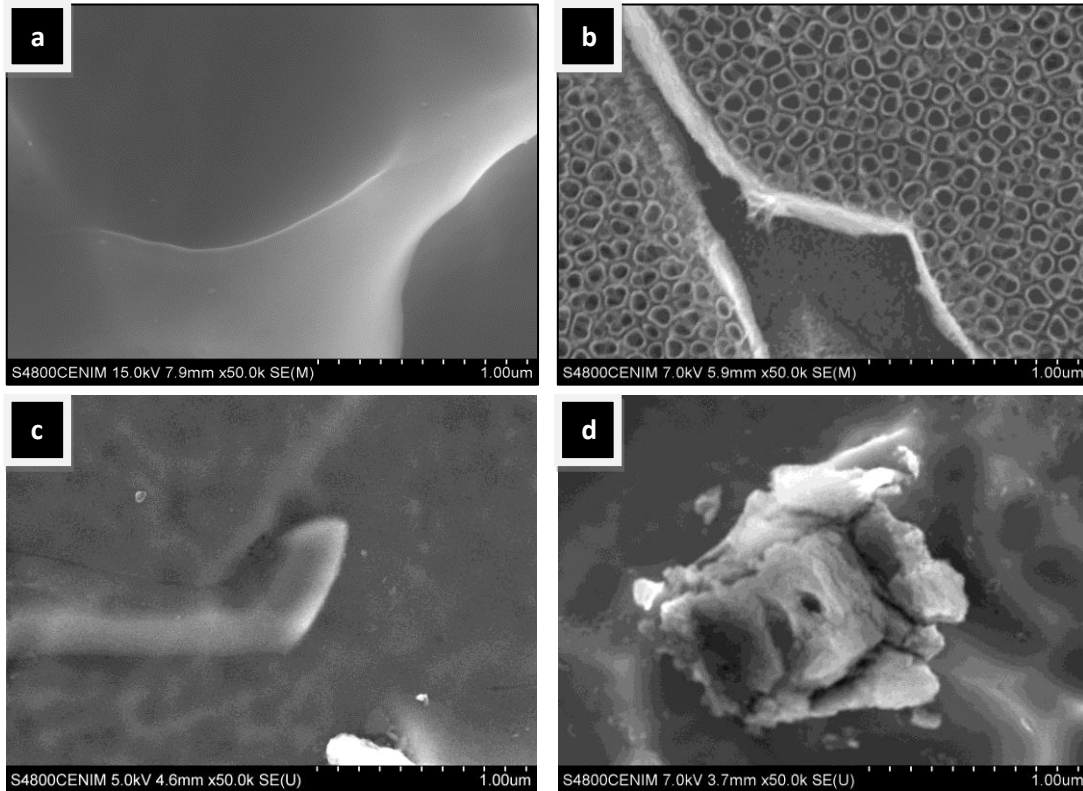
**Figura 44.** Imágenes SEM a x50000 aumentos de la superficie de la muestra anodizada con MBB a 40°C a partir del pretratamiento H, usando concentraciones de  $C_4H_4O_6Na_2$ : a) 0M, b) 0,33M, c) 0,66M y d) 1M.

Por otro lado, la figura 45 presenta el estudio realizado sobre el anodizado en ácido fosfórico (PAA). Este anodizado produce una capa barrera (figura 45a) sin ningún tipo de nanorugosidad o porosidad. Sin embargo se observa como al añadir especies fluoruros (figura 45b) en la concentración necesaria [121], se crean morfologías ordenadas nanotubulares en la fase alfa (de 50 - 70 nm de diámetro aproximadamente) y una disolución de óxido preferente en la fase beta.

Sin embargo, al añadir el ion tartrato en forma de sal  $C_4H_4O_6Na_2$  (figura 45c) o ácido  $C_4H_6O_6$  (figura 45d), se sigue obteniendo una estructura de capa barrera. Para el anodizado en ácido tartárico aparecen estructuras identificadas como microtorres en otros anodizados de titanio (empobreciendo la homogeneidad de la estructura superficial), como en el reportado en el trabajo de M.B. Hassan [181]. Parece ser que el ion tartrato no produce una disolución química del óxido de titanio en medios ácidos.

Por tanto, los anodizados seleccionados en base a su morfología y estructura superficial son el anodizado en ácido fosfórico con fluoruros (MPAA, figura 45b) y sin fluoruros (PAA, figura 45a). Este último, pese a no cumplir los requisitos morfológicos necesarios, se selecciona para comparar la influencia de las distintas estructuras superficiales en una unión adhesiva y la influencia de una misma composición bajo diferentes morfologías superficiales. Las modificaciones con tartrato o ácido tartárico se descartan, puesto que no son capaces de modificar el carácter de capa barrera del PAA.

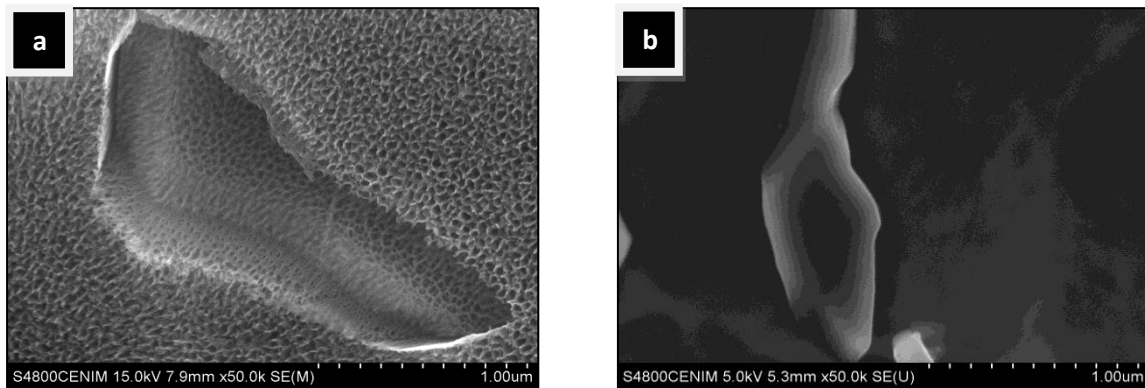
#### Capítulo 4: Resultados Experimentales



**Figura 45.** Imágenes SEM a x50000 aumentos de la superficie de la muestra anodizada con ácido fosfórico (1M) a partir del pretratamiento H, usando como aditivo del baño: a) ninguno, b)  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  0,55%, c)  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{Na}_2$  0,33% y d)  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$  0,5M y  $\text{H}_3\text{PO}_4$  0,5M.

La figura 46a muestra el anodizado en ácido crómico con fluoruros, según la patente para encolado de titanio [182]. Se observa la formación de una estructura ordenada nanoporosa/nanotubular y una disolución preferente del óxido formado en la fase beta. El diámetro de los nanotubos es menor de 10 – 30 nm, que unido a las fibrillas que sobresalen (comparables a las que aparecen en el anodizado de aluminio en ácido fosfórico [183]), crea una alta nanorugosidad. En la figura 46b se realiza el mismo anodizado, pero sin añadir  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ , observándose una estructura de capa barrera típica de anodizados ácidos, sin nanorugosidad ni porosidad.

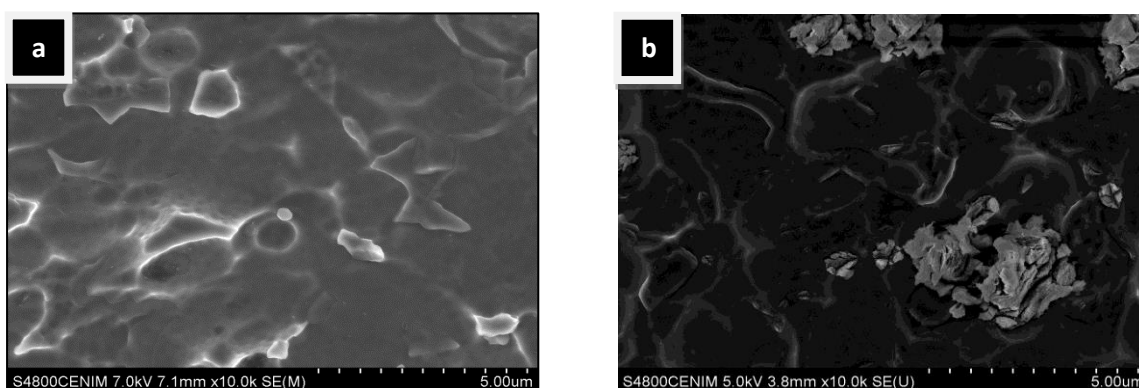
Aunque el anodizado en ácido crómico con  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  consigue los mejores resultados tanto de durabilidad como adherencia en uniones adhesivas del titanio y sus aleaciones según la bibliografía [87, 94], el objetivo de este proyecto es reemplazarlo debido a su alta toxicidad y efecto negativo en el medio ambiente, debido a la generación de residuos Cr (VI). Sin embargo, se selecciona para su caracterización y encolado con el fin de comparar sus propiedades con los demás tratamientos. La capa barrera obtenida en ácido crómico sin fluoruros, también se caracterizará para estudiar sus propiedades y características, pero no se prepararán probetas para ensayos de adherencia, puesto que se usará el anodizado en ácido fosfórico como ejemplo de capa barrera sin microestructura.



**Figura 46.** Imágenes SEM a x50000 aumentos de la superficie de la muestra anodizada con ácido crómico (0,5%) a partir del pretratamiento H, usando como aditivo del baño: a)  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  0,1% y b) ninguno.

La figura 47 muestra el anodizado en ácido sulfúrico (SAA, figura 47a) y el anodizado en una mezcla aproximadamente equimolar de ácido sulfúrico y ácido tartárico (TSA, figura 47b). El TSA se basa en el electrolito (no en las condiciones de anodizado) utilizadas en el anodizado de aluminio y sus aleaciones para formar capas protectoras contra la corrosión, resultados comprobados en varios trabajos [5]. El SAA crea una estructura de capa barrera y la imagen SEM del TSA desvela la formación de una capa barrera con crecimientos aislados de microtorres, como las comentadas anteriormente en el caso del anodizado de ácido fosfórico - ácido tartárico.

Puesto que la adición de ácido tartárico no modifica la estructura de capa barrera del óxido de  $\text{TiO}_2$  crecido en un baño ácido sulfúrico, ninguno de estos anodizados se usará para los ensayos de adherencia y durabilidad, ya que este tipo de estructura estará representada por el PAA. Además es bien conocido el mal desempeño del SAA para uniones adhesivas en el titanio [68]. Esto es debido a que la morfología superficial no tiene las características idóneas para el buen desarrollo de una unión adhesiva, puesto que las estructuras aisladas como las microtorres observadas, pueden crear discontinuidades estructurales en la superficie que contribuyen a la formación de enlaces débiles en la intercara adherente/adhesivo [83].

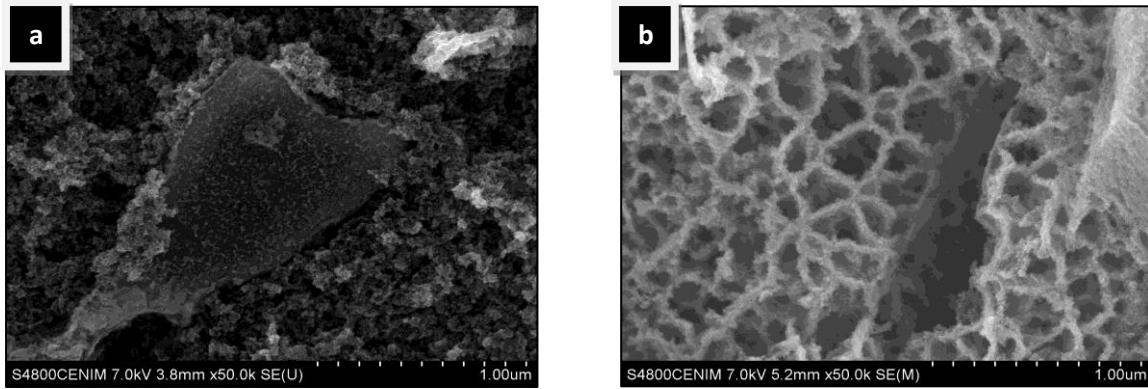


**Figura 47.** Imágenes SEM a  $\times 10000$  aumentos de la superficie de la muestra anodizada con ácido sulfúrico (2M) a partir del pretratamiento H, usando como aditivo del baño: a) ninguno y b)  $C_4H_6O_6$  0,53M y  $H_2SO_4$  0,46M.

El producto TURCO 5578 se comercializa como decapante alcalino. Este contiene sosa cáustica, metasilicato de sodio y pirofosfato de sodio entre otros compuestos (no conocidos puesto que se trata de un producto comercial) [184]. En esta investigación se ha explorado usarlo como electrolito de anodizo alcalino este producto (este posible uso no se ha reportado antes en la literatura), ya que al ser un producto basado en hidróxido de sodio, debería conseguir morfologías estructurales superficiales semejantes al anodizado MBB. Además, el hecho de usar un mismo producto comercial para dos etapas distintas de un mismo tratamiento puede resultar beneficioso en términos de simplicidad de proceso y factores económicos.

Al realizar el anodizado en TURCO 5578 a  $30^\circ C$  (figura 48a), se obtiene una morfología superficial muy parecida al anodizado MBB: una estructura granular con alto nivel de nanorugosidad. Destaca que la imagen muestra elevada disolución del óxido, ya que en los anodizados básicos la fase alfa tiene un mayor crecimiento que la beta, mientras que en la imagen ambas fases están a una altura parecida. Esto indica la existencia de algún componente que genere este proceso de disolución, seguramente el ion tartrato. Por ello, al igual que en el anodizado MBB, al aumentar la temperatura (figura 48b) se obtiene la misma estructura de panel de abeja.

En este proyecto no se ha profundizado la investigación acerca del anodizado con este producto, pero en el futuro podría ser una buena alternativa debido a sus similitudes con el anodizado MBB para uniones adhesivas del titanio y sus aleaciones. Se descarta principalmente, por desconocer la composición exacta del producto, lo cual puede conllevar la incorporación a la capa anódica de elementos perjudiciales para la formación de uniones adhesivas.



**Figura 48.** Imágenes SEM a x50000 aumentos de la superficie de la muestra anodizada con TURCO 5578 a partir del pretratamiento H, usando como temperatura: a) 30°C y b) 40°C.

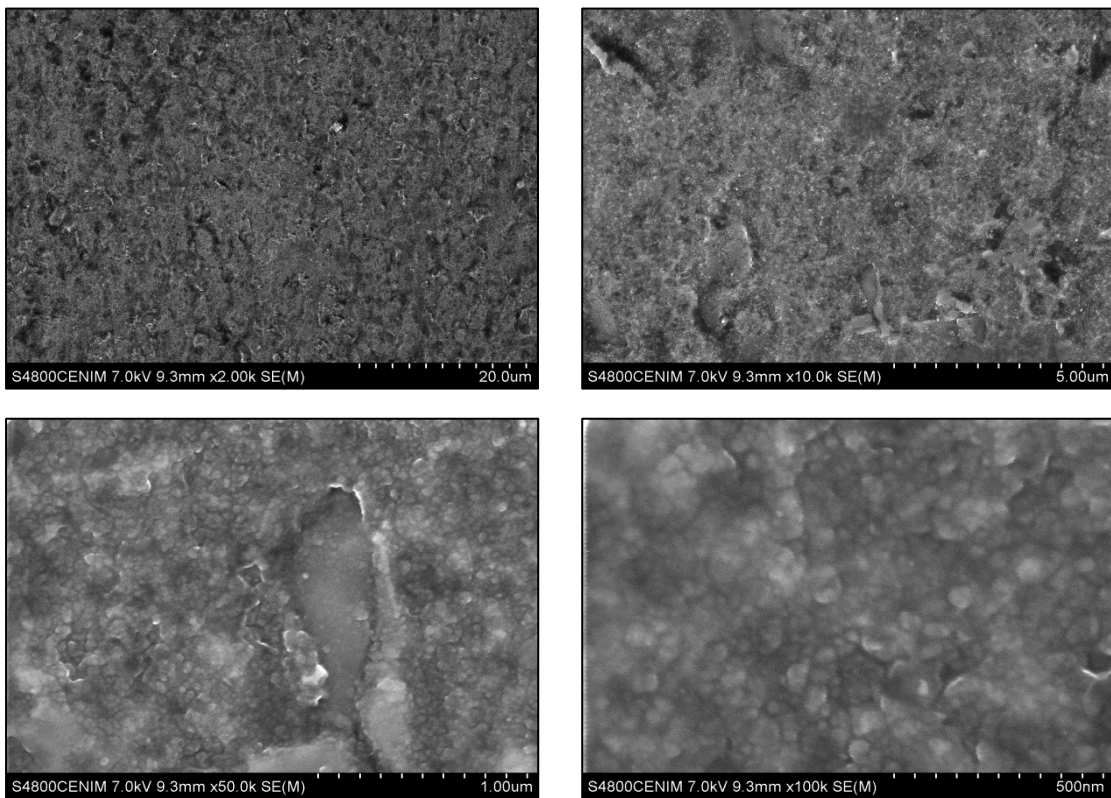
#### 4.1.1.2.2. Tratamientos de anodizado seleccionados

Respecto la caracterización de las superficies generadas en los anodizados seleccionados (MBB, M1MBB, M2MBB, CAA, MCAA, PAA Y MPAA), las siguientes figuras muestran las superficies obtenidas en los distintos electrolitos, en muestras previamente pulidas a espejo. Esto ha permitido caracterizar las capas anódicas aisladamente, ya que el óxido crecido durante el anodizado no se verá influenciado por la rugosidad superficial preexistente en el material ni la debida al proceso de decapado.

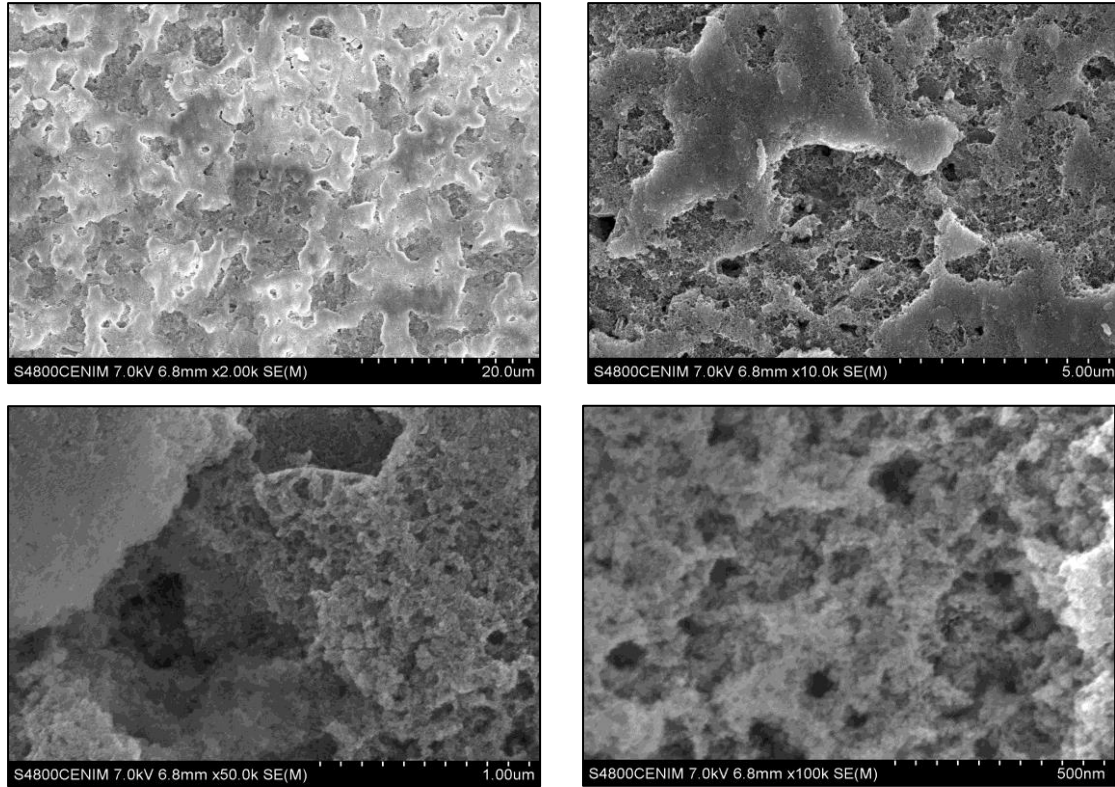
En la figura 49 se observa la morfología del óxido crecido por la anodización en MBB. Por un lado, se revelan las dos fases. Este hecho indica que la cinética de disolución de las fases es distinta, produciéndose cierta disolución preferente en la fase beta. Por el otro, en las imágenes a más aumentos se observa que la capa de óxido no tiene las mismas morfologías sobre ambas fases, pareciendo menos gruesa y rugosa sobre la fase beta. El óxido parece granular con granos en torno a 20-60 nm de diámetro.

#### Capítulo 4: Resultados Experimentales

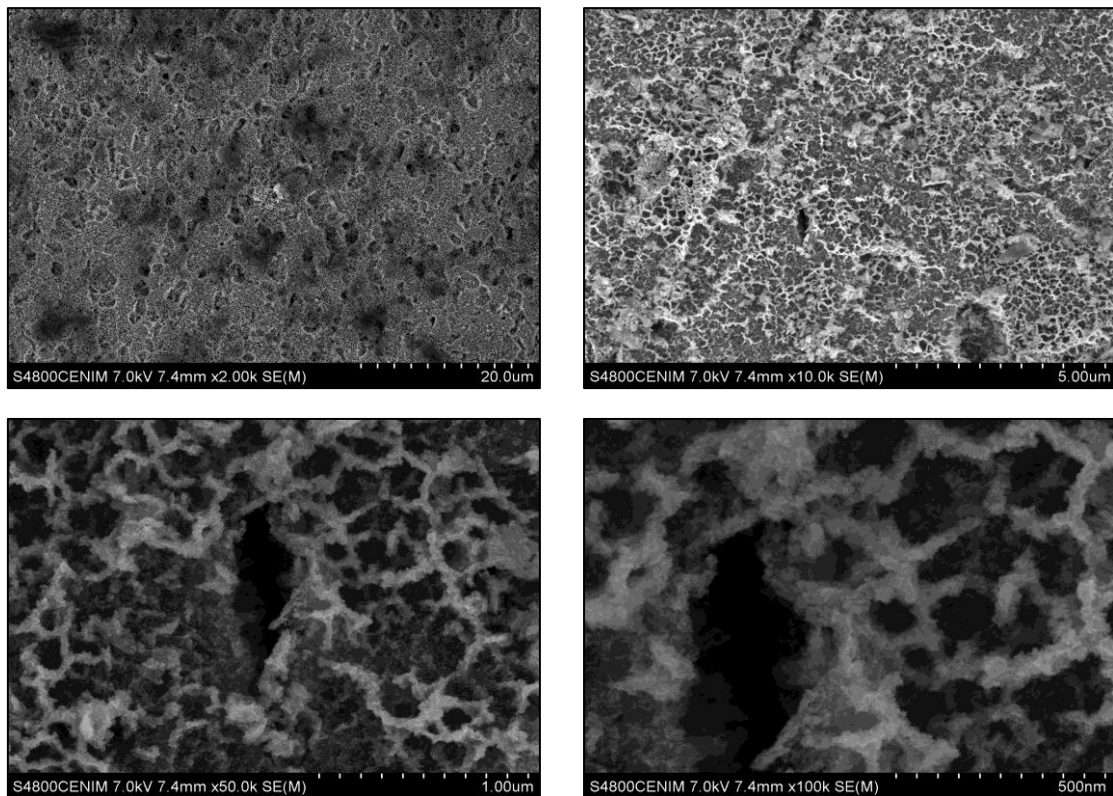
Por su parte, el anodizado M1MBB (figura 50) muestra que el aumento de temperatura de 10°C en el anodizado MBB, genera una estructura distinta. Aumenta la porosidad y la nanorugosidad del óxido, unido a una mayor selectividad en la disolución de la fase beta por lo que esta queda enterrada en la fase alfa. Sin embargo, no llega a formarse la estructura de panel de abeja apreciada en la anodización M2MBB, representada en la figura 51. Parece ser que el partir de una superficie pulida a espejo sin decapar, implica cierta restricción cinética (disolución de  $\text{TiO}_2$ ) en la formación de esta estructura, que se compensa mediante la adicción de una mayor concentración de ion tartrato.



**Figura 49.** Imágenes SEM de la superficie de la muestra con tratamiento D+MBB, a diferentes aumentos (x2000, x10000, x50000 y x100000).



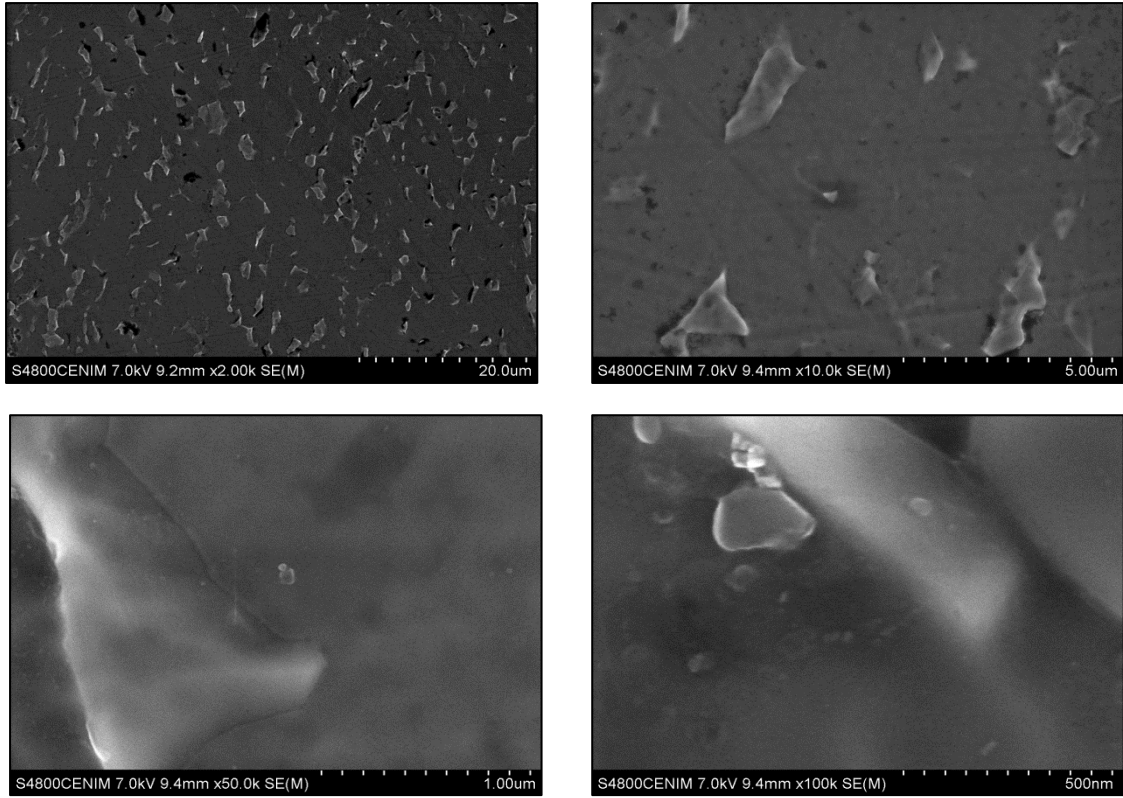
**Figura 50.** Imágenes SEM de la superficie de la muestra con tratamiento D+M1MBB, a diferentes aumentos (x2000, x10000, x50000 y x100000).



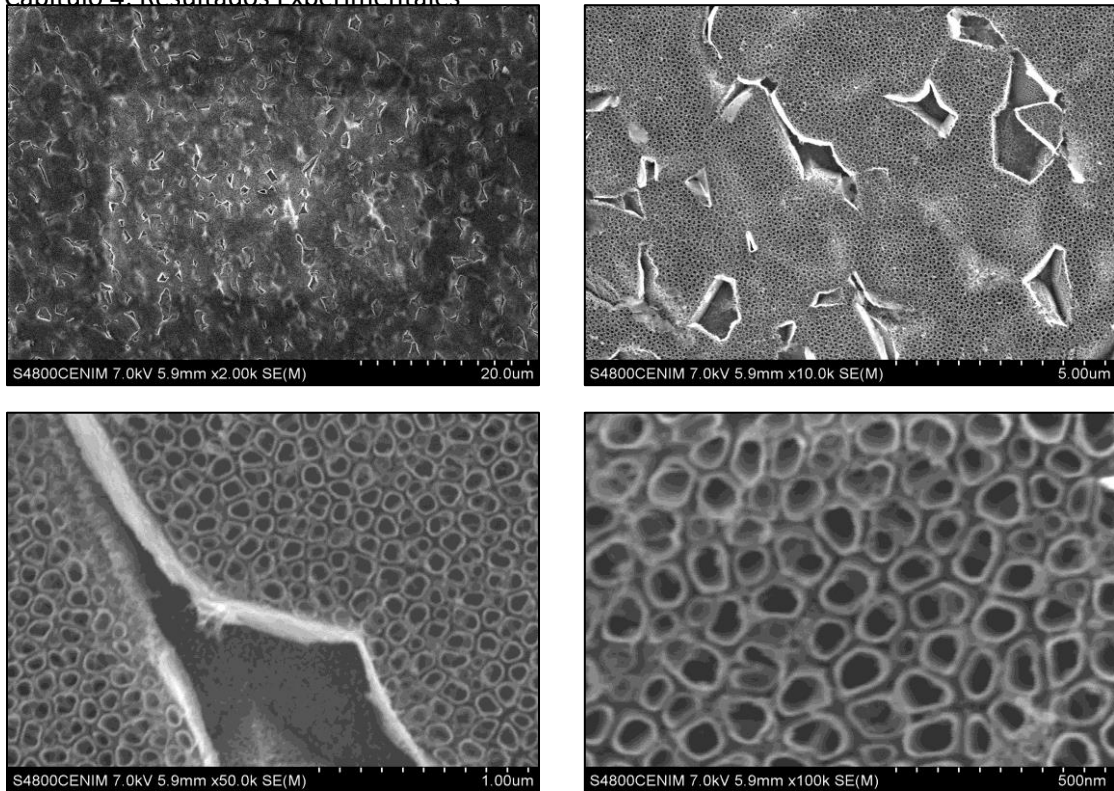
**Figura 51.** Imágenes SEM de la superficie de la muestra con tratamiento D+M2MBB, a diferentes aumentos (x2000, x10000, x50000 y x100000).

La figura 52 muestra como el óxido crecido por el anodizado en ácido fosfórico presenta una capa anódica de tipo capa barrera. Parece ser que durante el proceso se ha producido una disolución preferente de la fase alfa, por lo que las fases beta sobresalen. En algunas de las zonas fronterizas entre fases, se aprecian la presencia de unas partículas (menores de 50 nm), cuya existencia puede deberse a zonas de mayor densidad de corriente durante el anodizado.

La figura 53 muestra como la adición en el electrolito de iones fluoruro, produce un cambio drástico en la morfología superficial. Se forma una estructura ordenada de nanotubos de aproximadamente 50 – 70 nm de diámetro. Se identifican claramente las fases beta debido a su alta disolución preferencial, en cuyo interior existe cierto grado de nanorugosidad, pero no se identifica el crecimiento de ningún nanotubo.



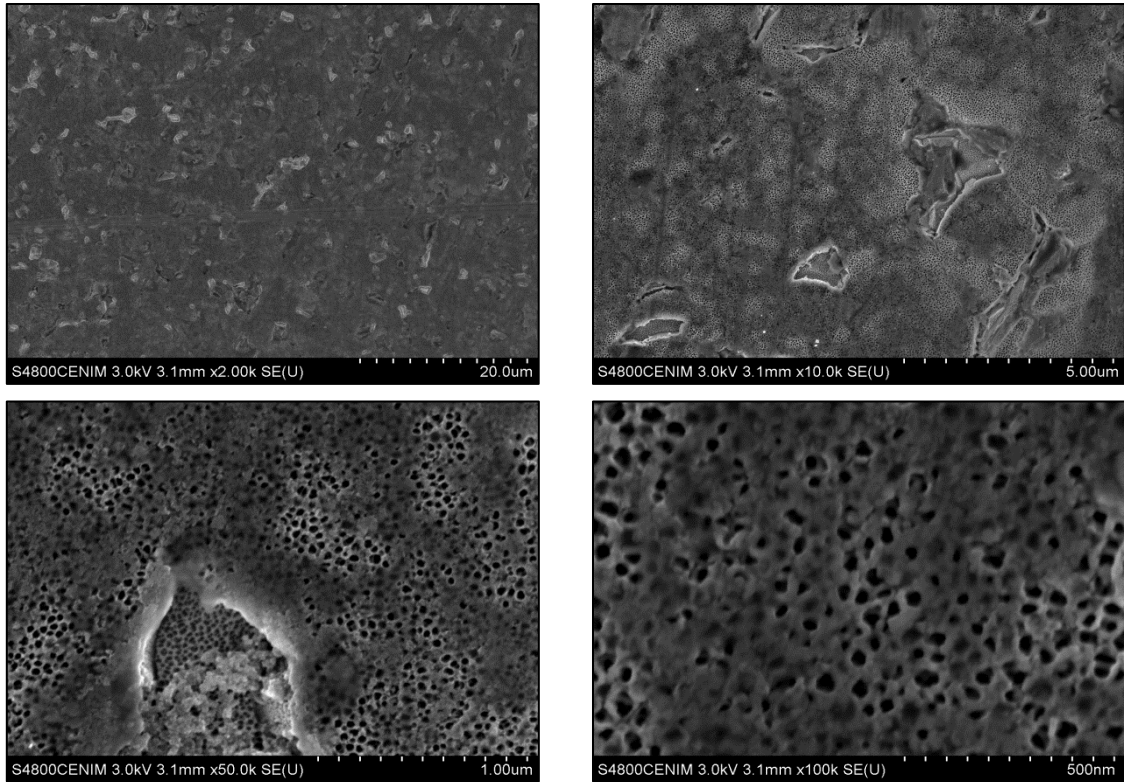
**Figura 52.** Imágenes SEM de la superficie de la muestra con tratamiento D+PAA. a diferentes aumentos (x2000, x10000, x50000 y x100000).



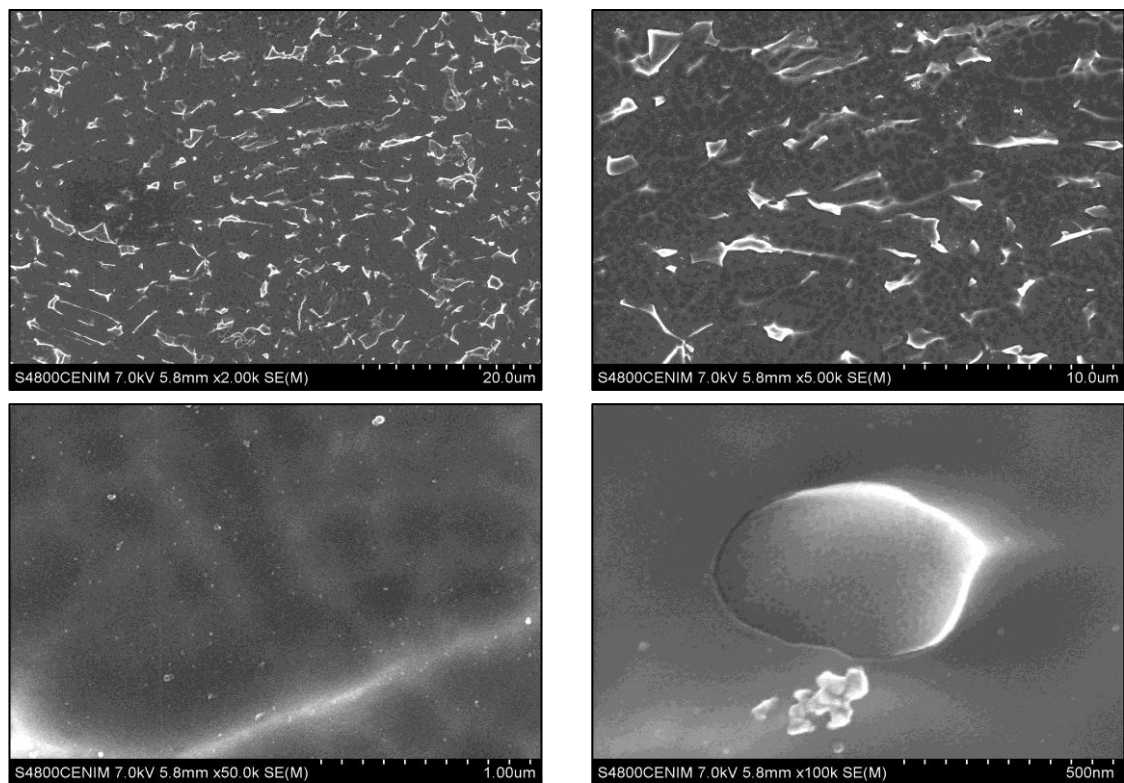
**Figura 53.** Imágenes SEM de la superficie de la muestra con tratamiento D+MPAA, a diferentes aumentos (x2000, x10000, x50000 y x100000).

Las imágenes SEM de la figura 54, muestran las superficies obtenidas por el anodizado en ácido crómico con adición de fluoruros. Las capas anódicas generadas por el proceso presentan un típico aspecto de capa porosa o de nanotubos, con una clara definición de poros de diámetro comprendido entre los 20 y 50 nm de diámetro. En este caso la microestructura de fases alfa y beta del Ti6Al4V se revela claramente puesto que existe una disolución preferente de las fases beta. En los huecos dejados por la disolución de la fase beta, también se observa el crecimiento de los nanotubos.

Al anodizar en ácido crómico sin añadir fluoruros al electrolito, el óxido formado presenta una morfología típica de capa barrera con aspecto denso y compacto (figura 55). Se distinguen las dos fases, sobresaliendo la fase beta de la matriz alfa. Esta capa es muy similar a la obtenida en el anodizado en ácido fosfórico sin fluoruros.



**Figura 54.** Imágenes SEM de la superficie de la muestra con tratamiento D+CAA, a diferentes aumentos (x2000, x10000, x50000 y x100000).



**Figura 55.** Imágenes SEM de la superficie de la muestra con tratamiento D+MCAA, a diferentes aumentos (x2000, x10000, x50000 y x100000).

#### Capítulo 4: Resultados Experimentales

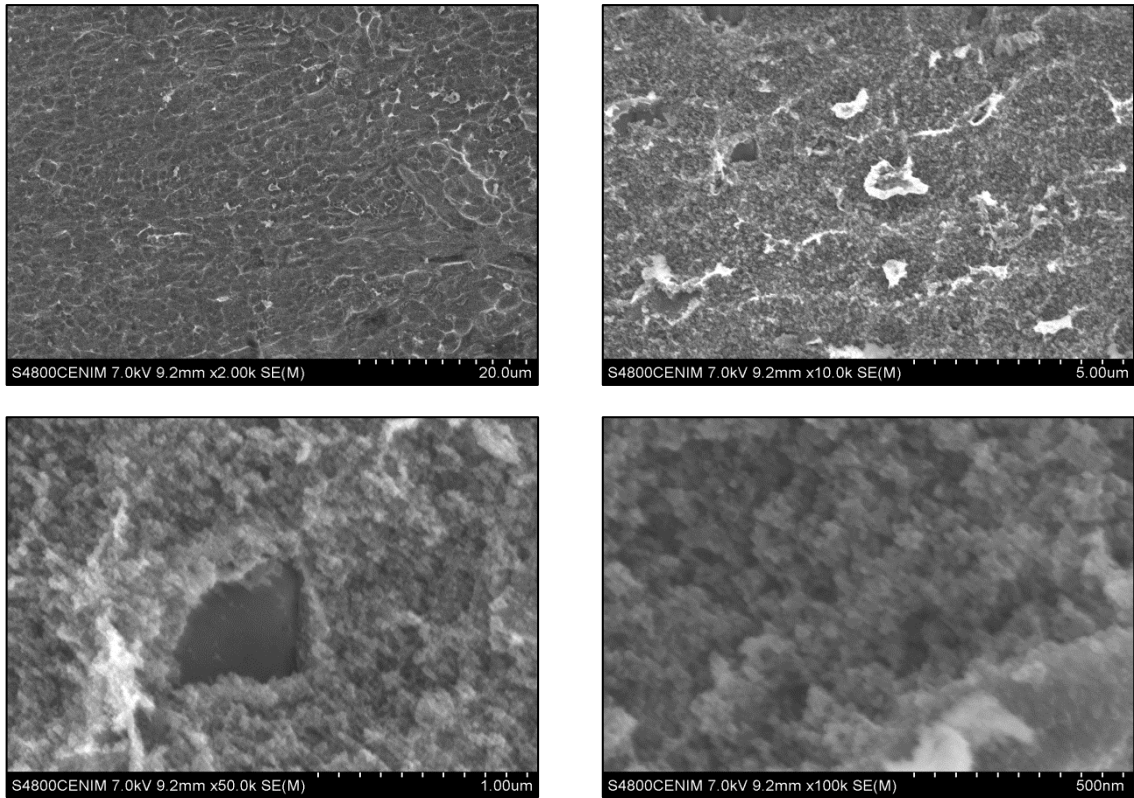
A continuación, se presentan las imágenes SEM de las capas anódicas obtenidas por el anodizado de muestras previamente pulidas a espejo y decapadas con TURCO 5578, con etapa posterior de desmutting (pretratamiento denominado J). Esto ha permitido estudiar en conjunto el sistema macrorugosidad (decapado) / microrugosidad (anodizado).

Las figuras 56, 57 y 58 muestran respectivamente el anodizado básico MBB y sus modificaciones M1MBB y M2MBB, realizados sobre este pretratamiento J. Se observa que, en general, el aspecto es análogo a las muestras anodizadas sobre la superficie pulida a espejo (D). En el caso del anodizado MBB, la capa anódica crece preferentemente sobre la fase alfa sobresaliendo sobre las fases beta, teniendo ese aspecto rugoso y granular característico de este anodizado.

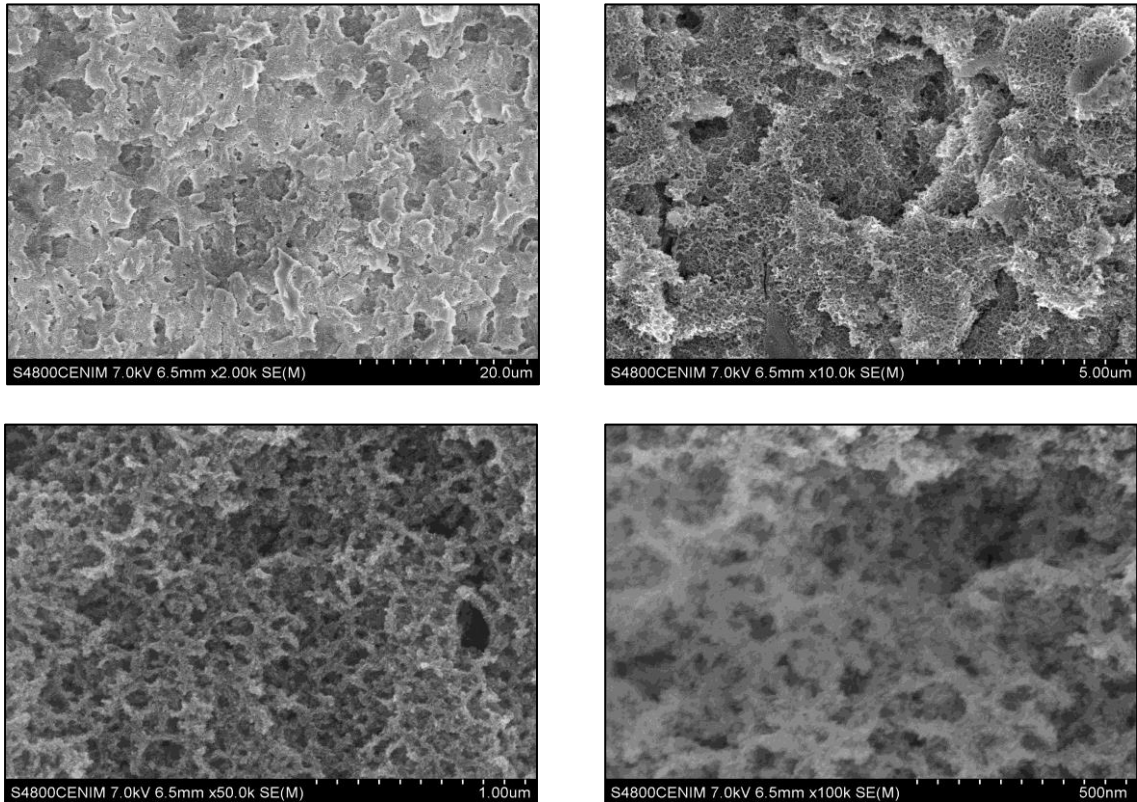
En el caso de la modificación M1MBB, se aprecia que una mayor temperatura parece aumentar la porosidad del óxido, lo cual conlleva mayor microrugosidad de la capa anódica, y una disolución preferente de la fase beta del material. Esta fase beta queda más enterrada que en el caso MBB, lo cual quiere decir que el aumento de temperatura conlleva una mayor cinética de crecimiento de óxido en la fase alfa y de disolución en la fase beta.

El anodizado M2MBB muestra como el aumento de temperatura y de concentración del ion tartrato en el electrolito, generan una transición del óxido a estructura de panel de abeja. Al igual que en los casos anteriores, las fases beta quedan por debajo de la matriz alfa debido a la mayor disolución del óxido en estas.

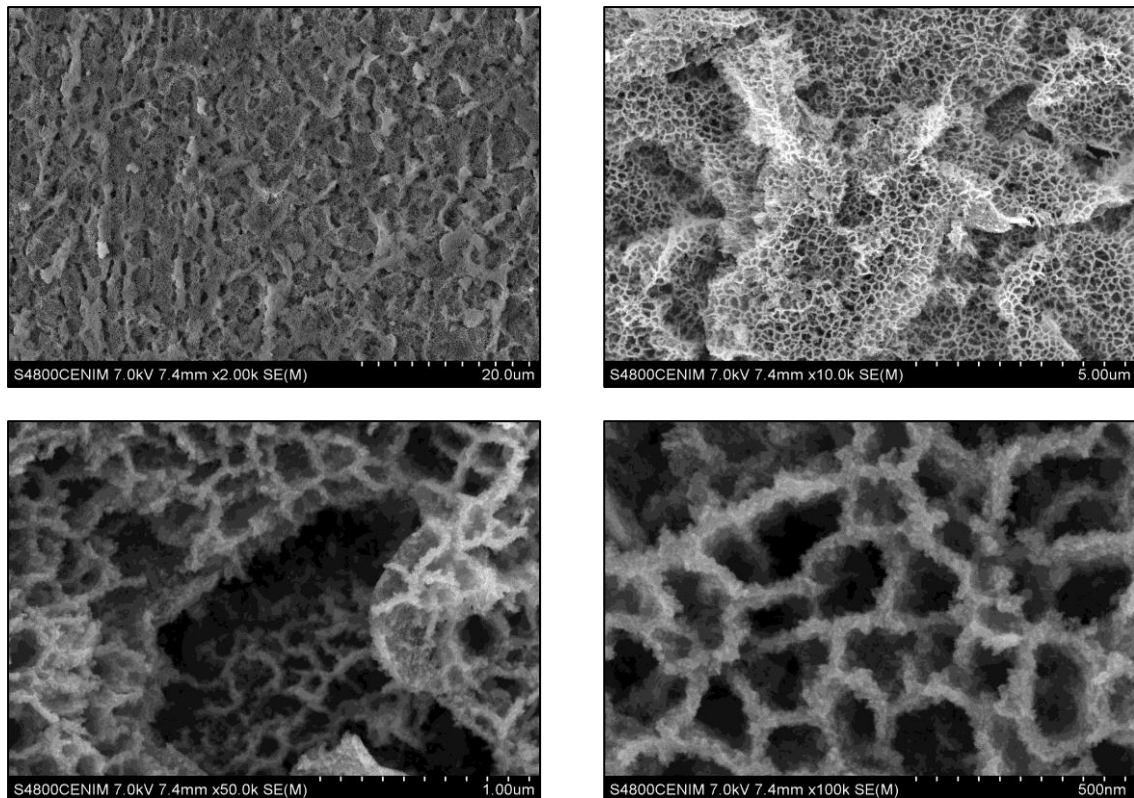
En todos los casos, al aumento de la microrugosidad propia del óxido crecido en el anodizado, se superpone a la macrorugosidad media creada por la disolución y crecimiento de selectivo del óxido en las diferentes fases.



**Figura 56.** Imágenes SEM de la superficie de la muestra con tratamiento J+MBB, a diferentes aumentos (x2000, x10000, x50000 y x100000).



**Figura 57.** Imágenes SEM de la superficie de la muestra con tratamiento J+M1MBB, a diferentes aumentos (x2000, x10000, x50000 y x100000).

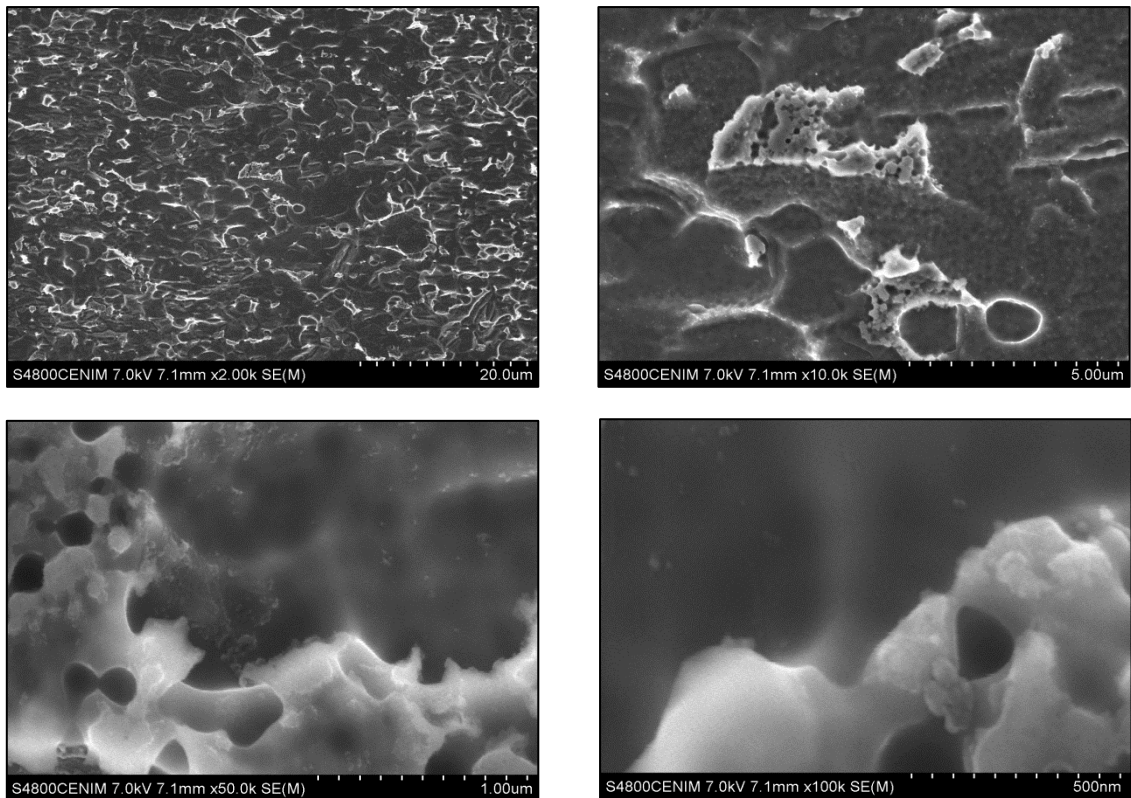


**Figura 58.** Imágenes SEM de la superficie de la muestra con tratamiento J+M2MBB, a diferentes aumentos (x2000, x10000, x50000 y x100000).

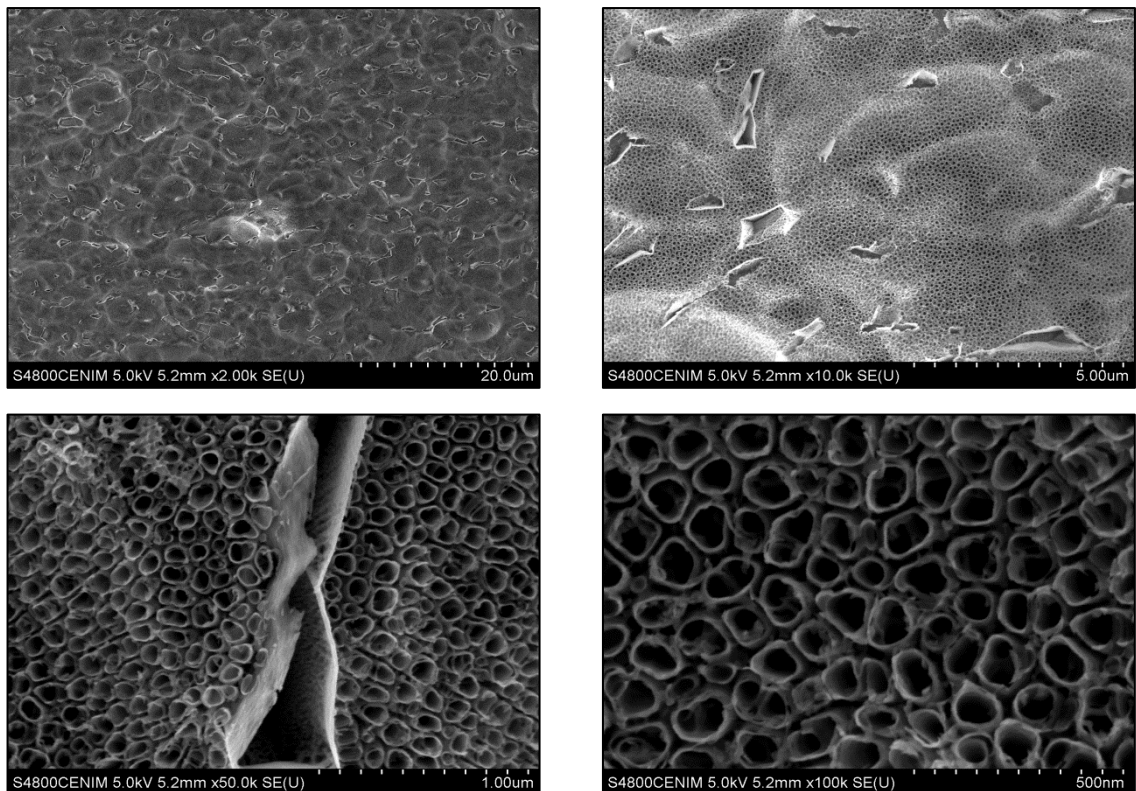
En la figura 59, se observa que el anodizado en ácido fosfórico realizado sobre el tratamiento J, aumenta su rugosidad respecto al D+PAA. Este hecho se evidencia en la topografía más accidentada creada en la etapa de decapado, donde las fases beta sobresalen sobre la matriz alfa a la que se adapta la capa anódica. También se identifica la existencia de crecimientos aislados de estructuras con cierta porosidad, debido seguramente a la existencia de zonas de mayor densidad de corriente durante el anodizado.

La modificación MPAA (figura 60) presenta el mismo aspecto que el obtenido sobre el pulido a espejo (D+MCAA), tan solo que al igual que en el anodizado PAA, la topografía superficial se ve altamente influenciada por la rugosidad creada por el decapado previo.

En el caso del ácido crómico (CAA, figura 61) y su modificación (MCAA, figura 62), se obtienen las mismas morfologías superficiales que sobre el pulido a espejo (D). El único cambio, al igual que en el caso anterior, es el cambio en la topografía y macrorugosidad, debido al decapado alcalino previo.

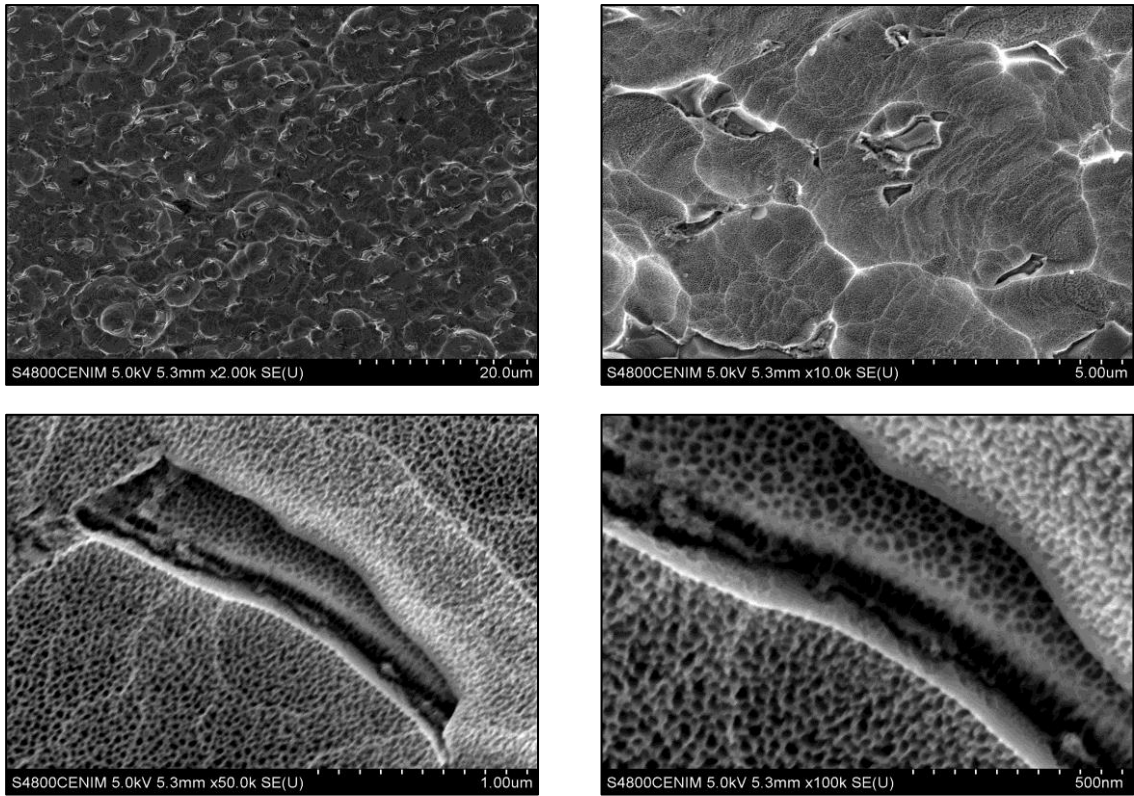


**Figura 59.** Imágenes SEM de la superficie de la muestra con tratamiento J+PAA, a diferentes aumentos (x2000, x10000, x50000 y x100000).

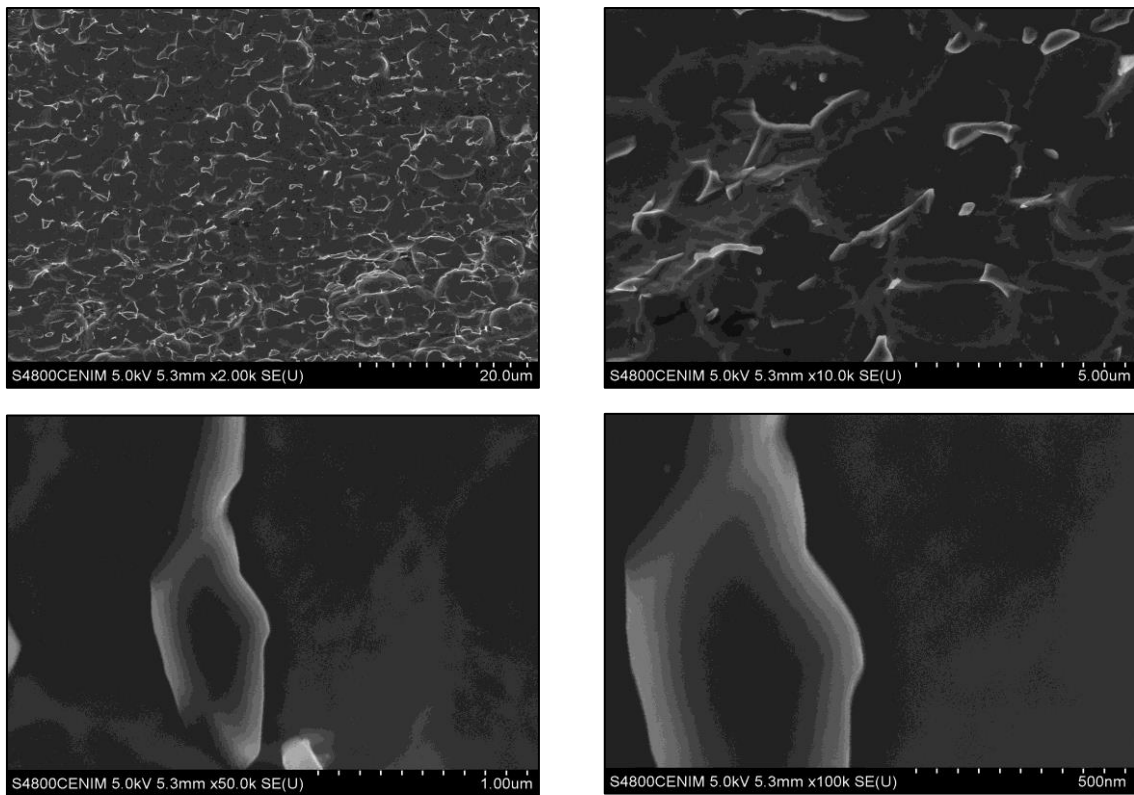


**Figura 60.** Imágenes SEM de la superficie de la muestra con tratamiento J+MPAA, a diferentes aumentos (x2000, x10000, x50000 y x100000).

#### Capítulo 4: Resultados Experimentales



**Figura 61.** Imágenes SEM de la superficie de la muestra con tratamiento J+CAA, a diferentes aumentos (x2000, x10000, x50000 y x100000).



**Figura 62.** Imágenes SEM de la superficie de la muestra con tratamiento J+MCAA, a diferentes aumentos (x2000, x10000, x50000 y x100000).

Las figuras 63 a 69, muestran las imágenes SEM de los tratamientos de anodizado sobre superficies previamente preparadas con el tratamiento H. Es decir, etapas de limpieza y desengrase, decapado y desoxidado “desmutting”. Como se ha comentado anteriormente, este pretratamiento es el adecuado para su implementación industrial. Tanto por las características superficiales que genera (macrorugosidad y limpieza), como por ser el decapado un proceso ampliamente usado en el sector de tratamientos de metales.

Las imágenes SEM muestran en todos los casos, que la diferencia en la disolución preferente de una fase respecto a otra es más acusada que en los anteriores pretratamientos.

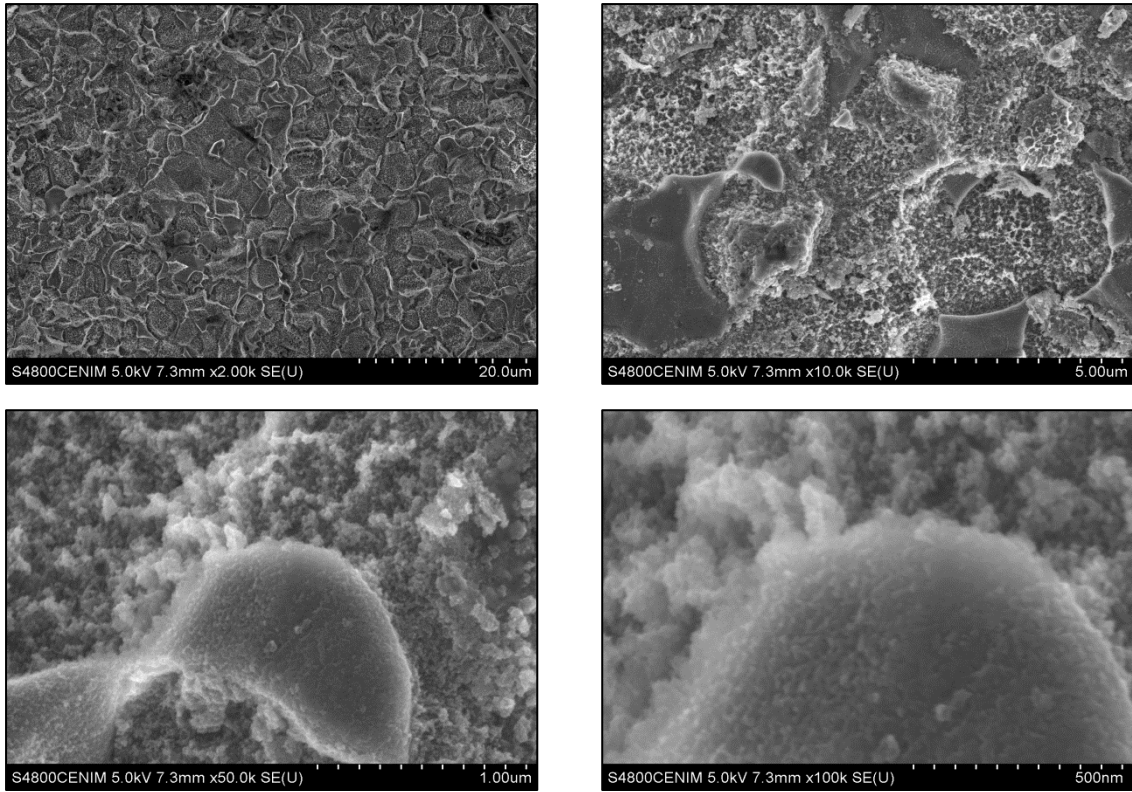
Las fases beta en la muestra anodizada en MBB parecen sobresalir respecto a la matriz de fase alfa, observándose claramente como la capa anódica es más rugosa sobre esta fase alfa. Las modificaciones M1MBB y M2MBB forman las mismas estructuras de elevada porosidad y panel de abeja identificadas en el pretratamiento J, pero con una morfología superficial más heterogénea y abrupta.

En el caso del anodizado PAA, la capa anódica es de tipo barrera, sin que se pueda apreciar una rugosidad intrínseca en ella. Sin embargo, el crecimiento de la capa anódica se ve influenciado por la rugosidad inicial del decapado. Este hecho es similar en su modificación MPAA, donde se produce una estructura nanotubular ordenada, que confiere microrugosidad a la capa anódica.

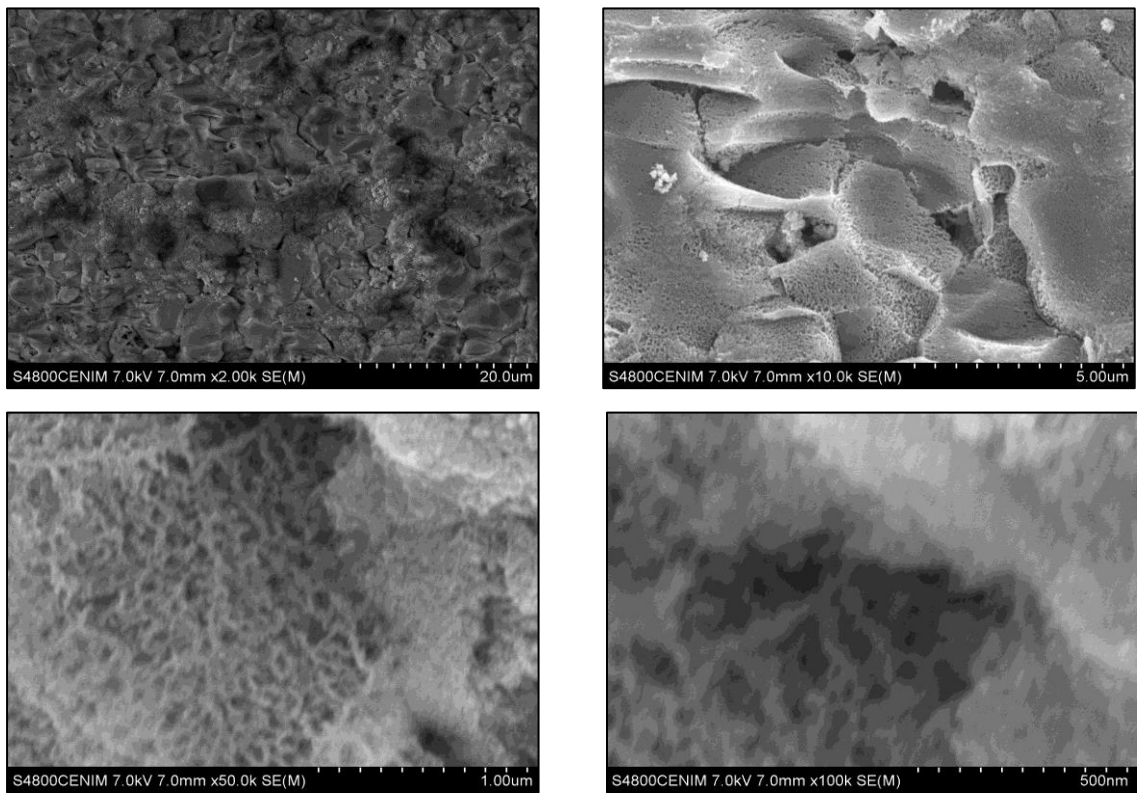
Se aprecia el mismo caso en el ácido crómico, el ion fluoruro cambia la estructura de capa barrera por una porosa/nanotubular que confiere nanorugosidad intrínseca a la capa de óxido generada, aparte de la macrorugosidad aportada por el decapado TURCO 5578.

Dada la importancia de la microrugosidad superficial, donde las dimensiones de los accidentes topográficos definen el grupo de rugosidad al que pertenece una superficie, señalar que:

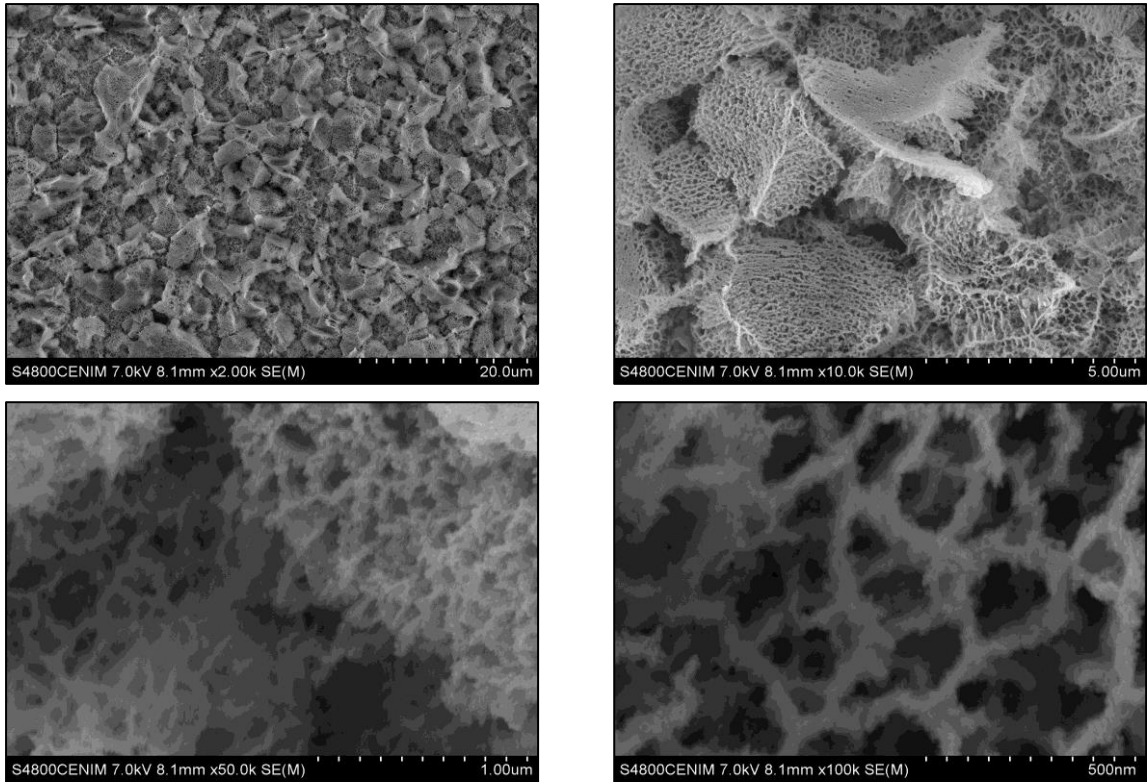
- Los tratamientos H+CAA, H+MBB y H+MPAA generan superficies pertenecientes al denominado *grupo III*, puesto que presentan accidentes topográficos menores de 100 nm, del orden de 10 – 30 nm, 20 – 60 nm y 50 – 70 nm, respectivamente.
- Los tratamientos H+M1MBB y H+M2MBB generan superficies pertenecientes al denominado *grupo II*, puesto que presentan accidentes topográficos ligeramente mayores de 100 nm, del orden de 110 – 130 nm y 120 – 180 nm, respectivamente.
- El resto de las superficies no presentan microrugosidad.



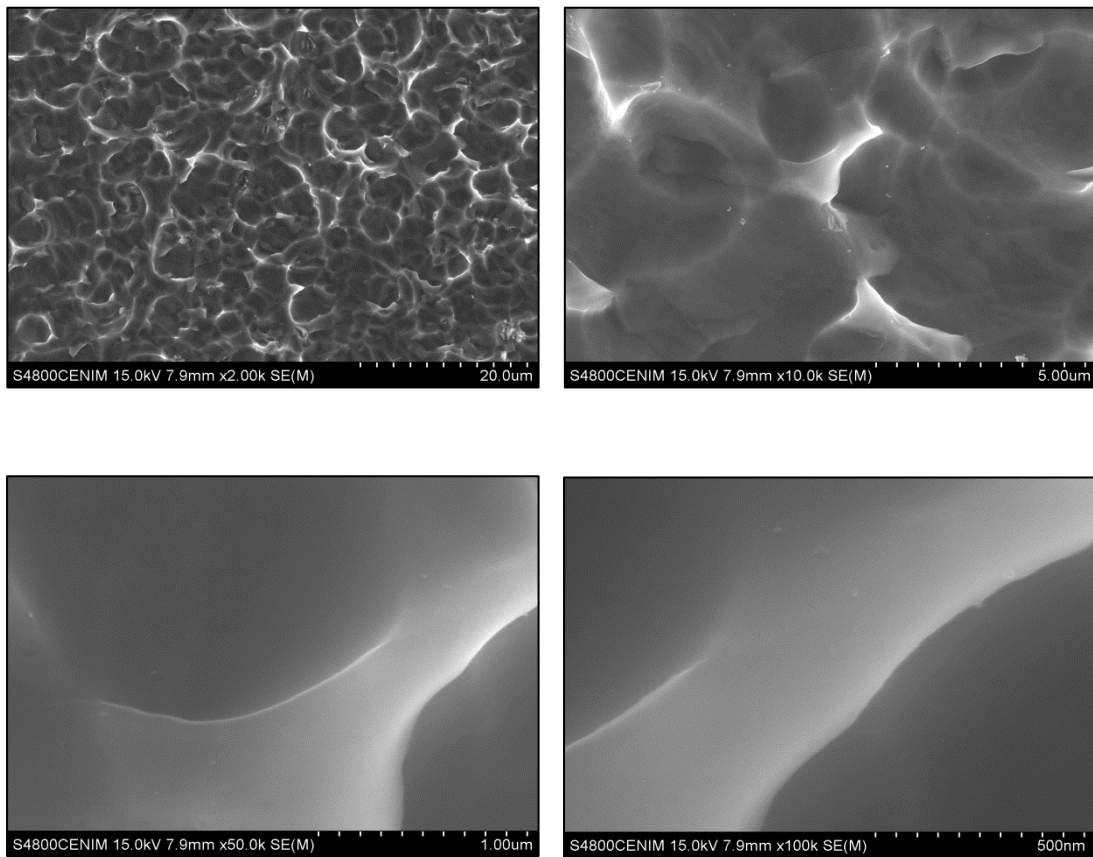
**Figura 63.** Imágenes SEM de la superficie de la muestra con tratamiento H+MBB, a diferentes aumentos (x2000, x10000, x50000 y x100000).



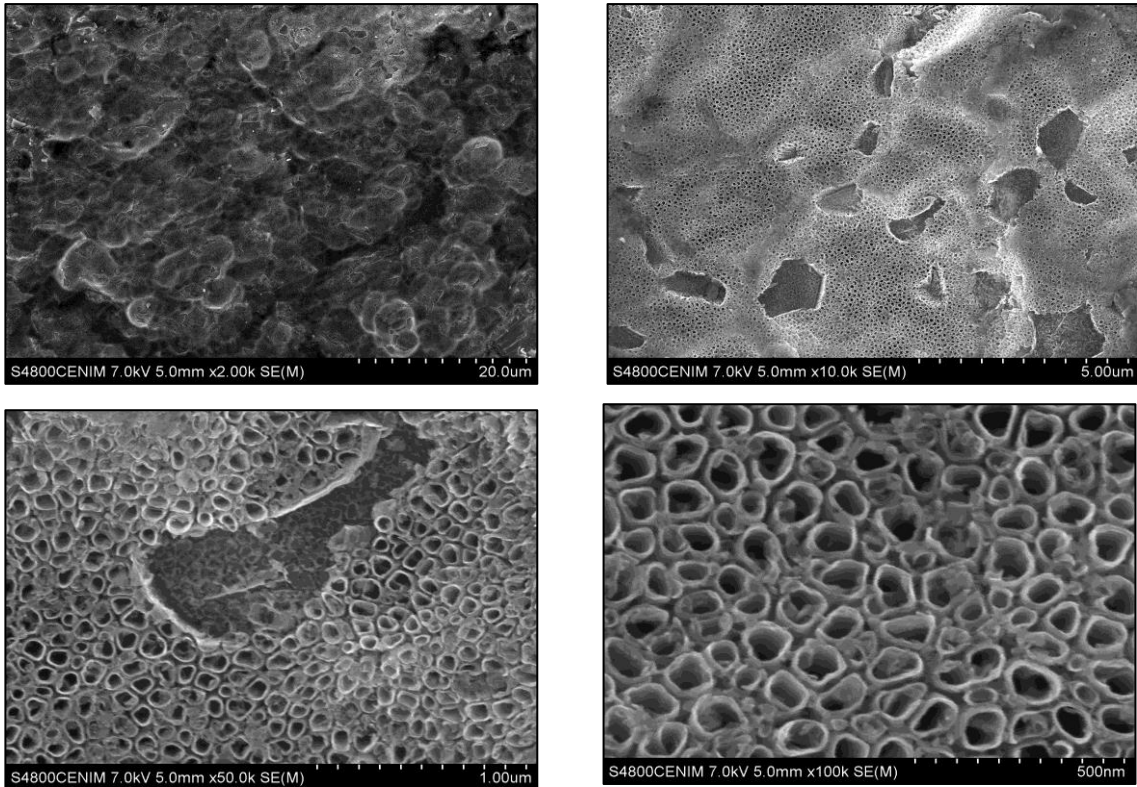
**Figura 64.** Imágenes SEM de la superficie de la muestra con tratamiento H+M1MBB, a diferentes aumentos (x2000, x10000, x50000 y x100000).



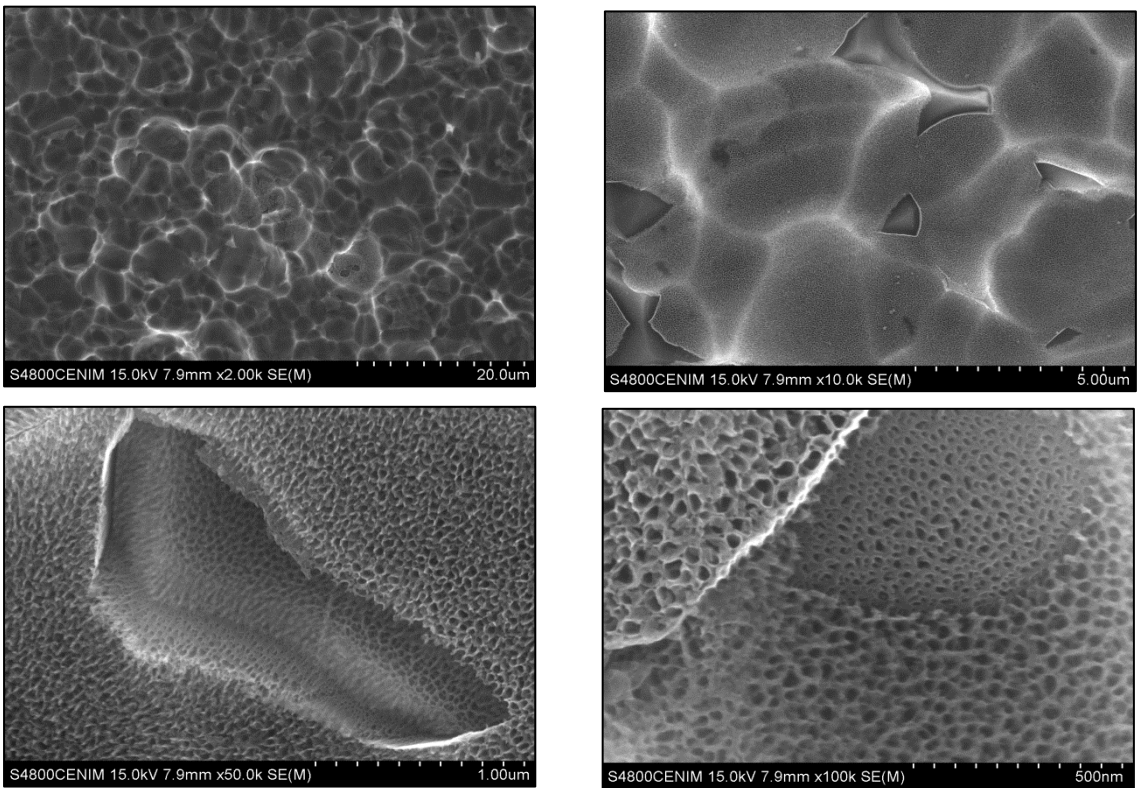
**Figura 65.** Imágenes SEM de la superficie de la muestra con tratamiento H+M2MBB, a diferentes aumentos (x2000, x10000, x50000 y x100000).



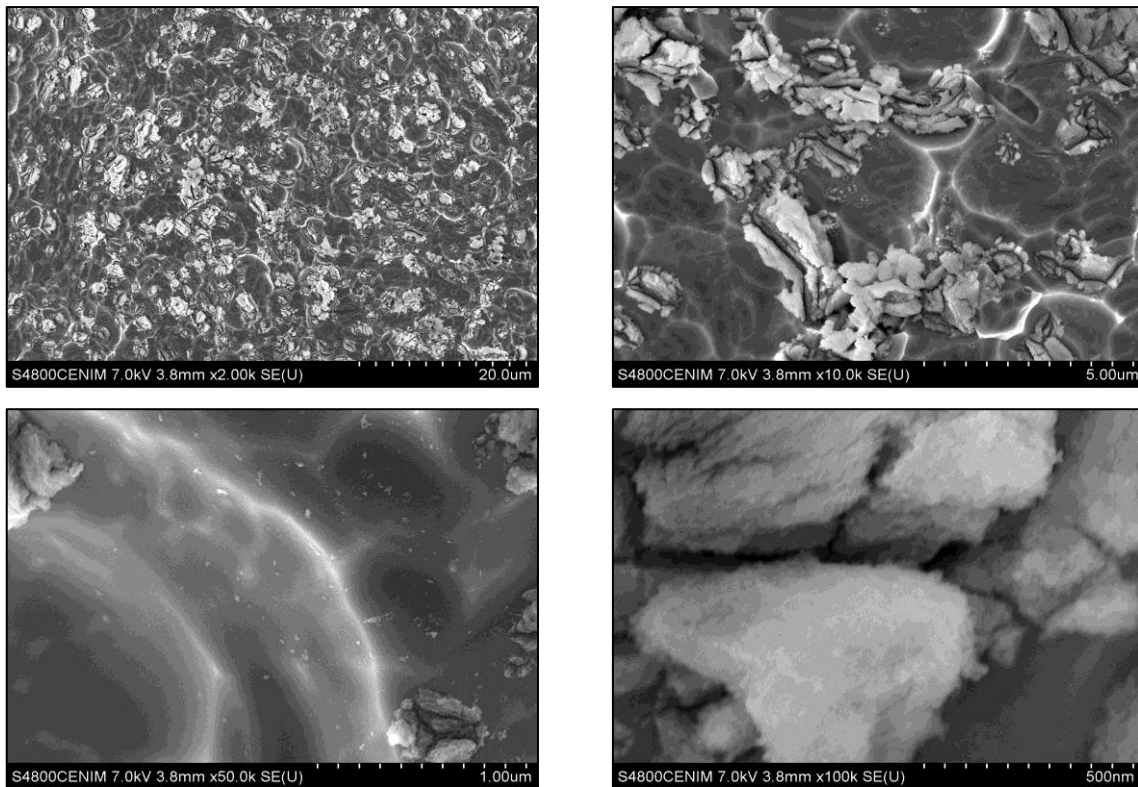
**Figura 66.** Imágenes SEM de la superficie de la muestra con tratamiento H+PAA, a diferentes aumentos (x2000, x10000, x50000 y x100000).



**Figura 67.** Imágenes SEM de la superficie de la muestra con tratamiento H+MPAA, a diferentes aumentos (x2000, x10000, x50000 y x100000).



**Figura 68.** Imágenes SEM de la superficie de la muestra con tratamiento H+CAA, a diferentes aumentos (x2000, x10000, x50000 y x100000).

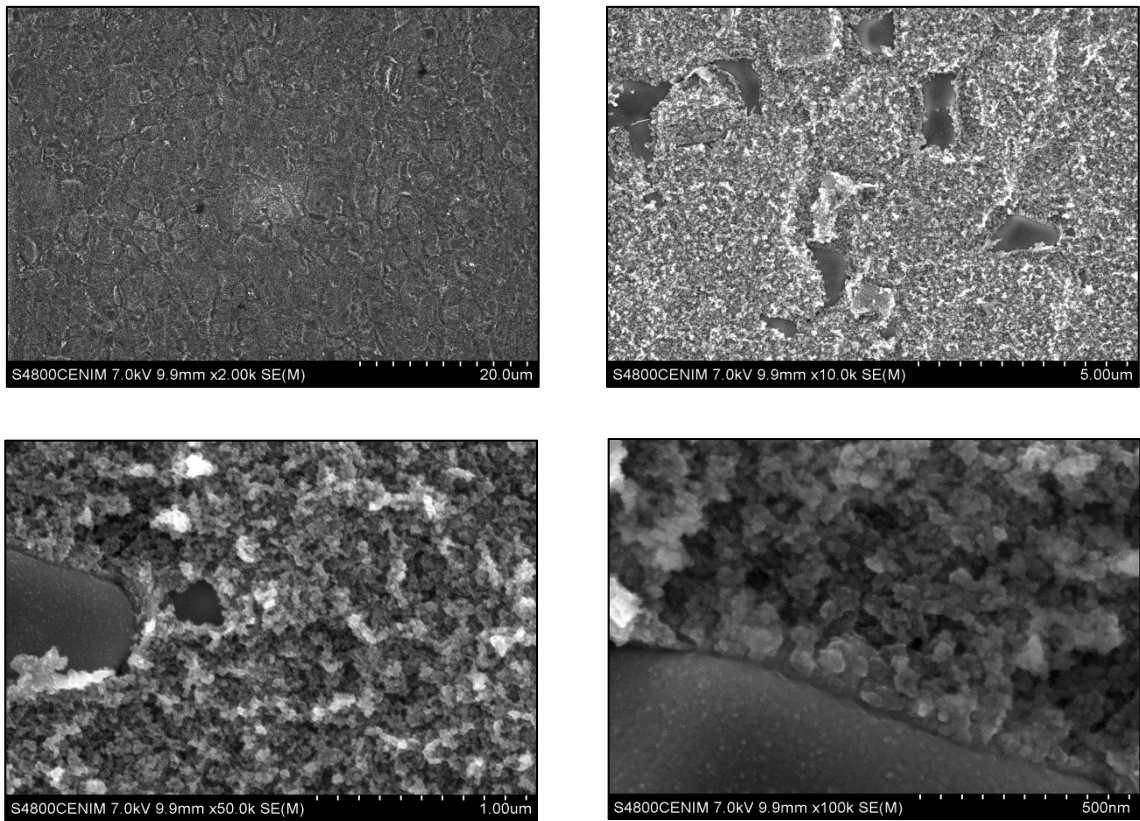


**Figura 69.** *Imágenes SEM de la superficie de la muestra con tratamiento H+MCAA, a diferentes aumentos (x2000, x10000, x50000 y x100000).*

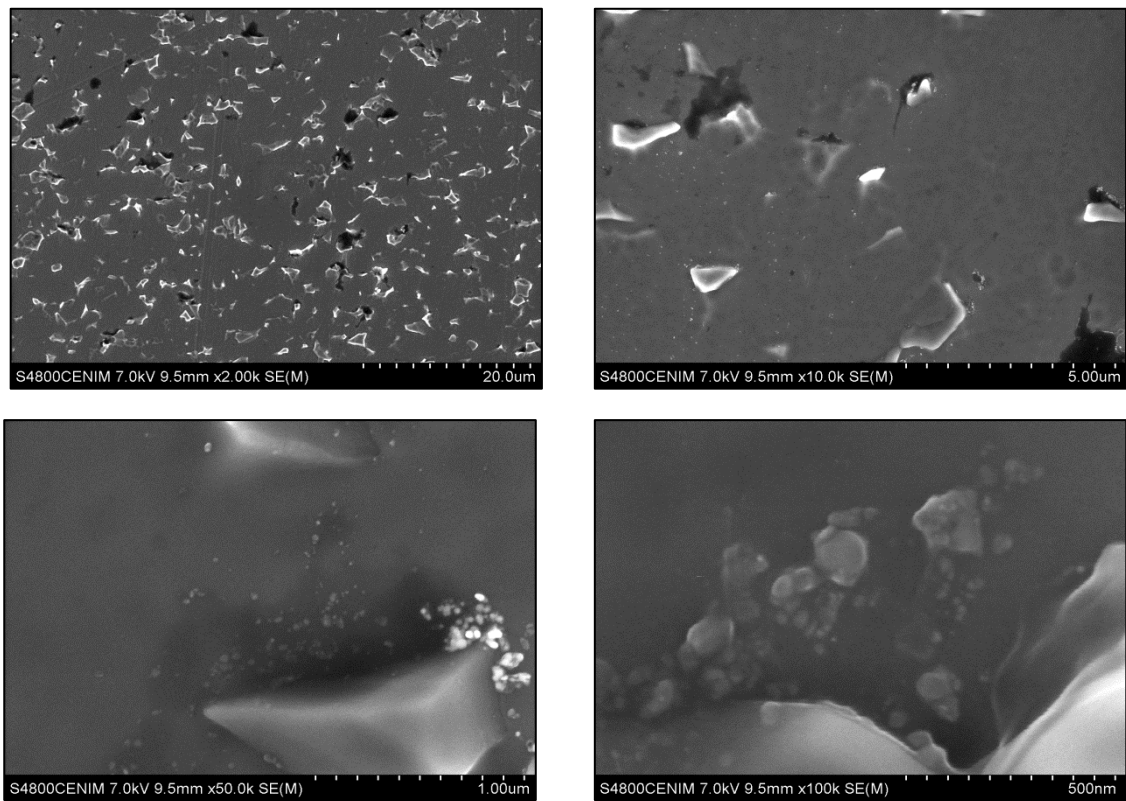
Respecto a la morfología de los anodizados en los casos en los cuales se realiza el proceso de sellado como etapa posterior de envejecimiento (figuras 70 a 72), se observa que en el caso del proceso D+MBB+S (figura 70), se hace más evidente la diferencia entre el óxido formado sobre las dos fases. Sobre la fase alfa la estructura parece más porosa, mientras que en la fase beta el crecimiento del óxido ha sido más limitado y/o la morfología es más densa y compacta.

En cambio, en las estructuras capa barrera y nanoporosas de los tratamientos PAA y CAA respectivamente (figuras 71 y 72), el posterior tratamiento de sellado no modifica sustancialmente el aspecto y morfología de las capas anódicas.

Respecto las capas anódicas crecidas en superficies previamente pulidas a espejo y decapadas en TURCO 5578 (tratamiento J), tras ser envejecidas mediante el proceso de sellado (figuras 73 a 75), no sufren ninguna alteración reseñable en su morfología superficial.

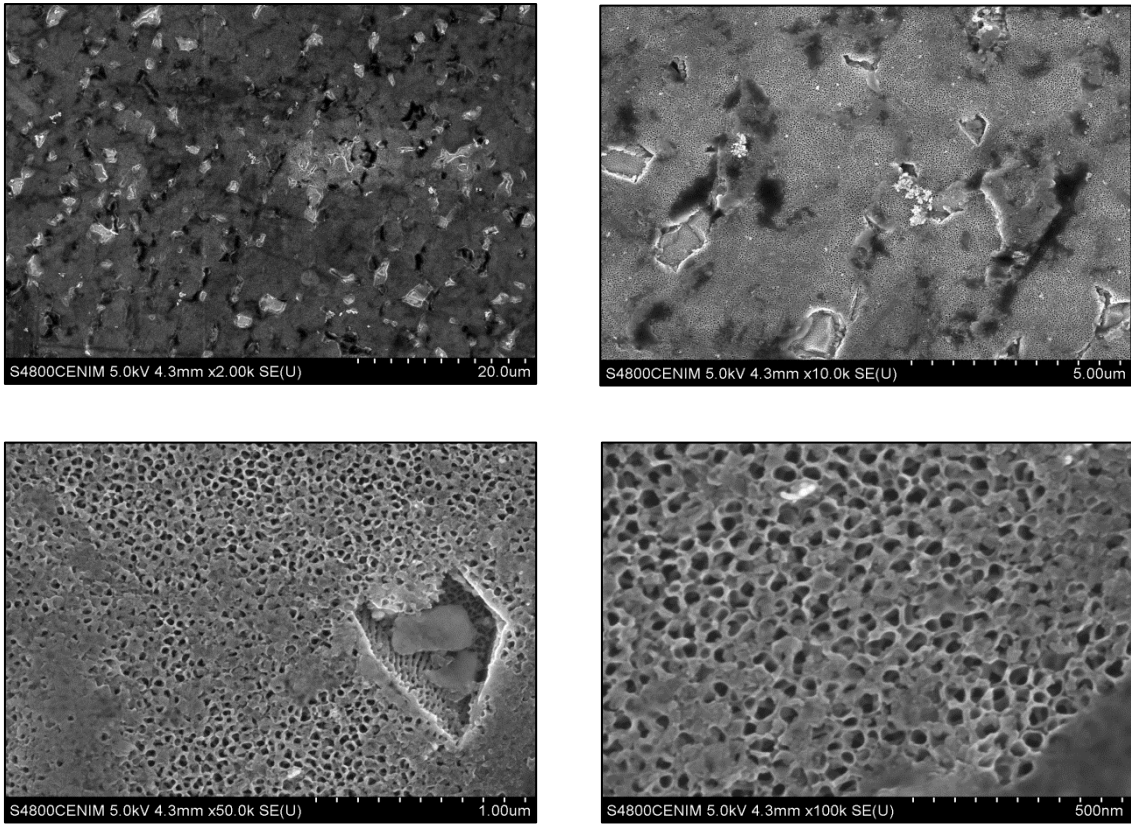


**Figura 70.** Imágenes SEM de la superficie de la muestra con tratamiento D+MBB+S, a diferentes aumentos (x2000, x10000, x50000 y x100000).

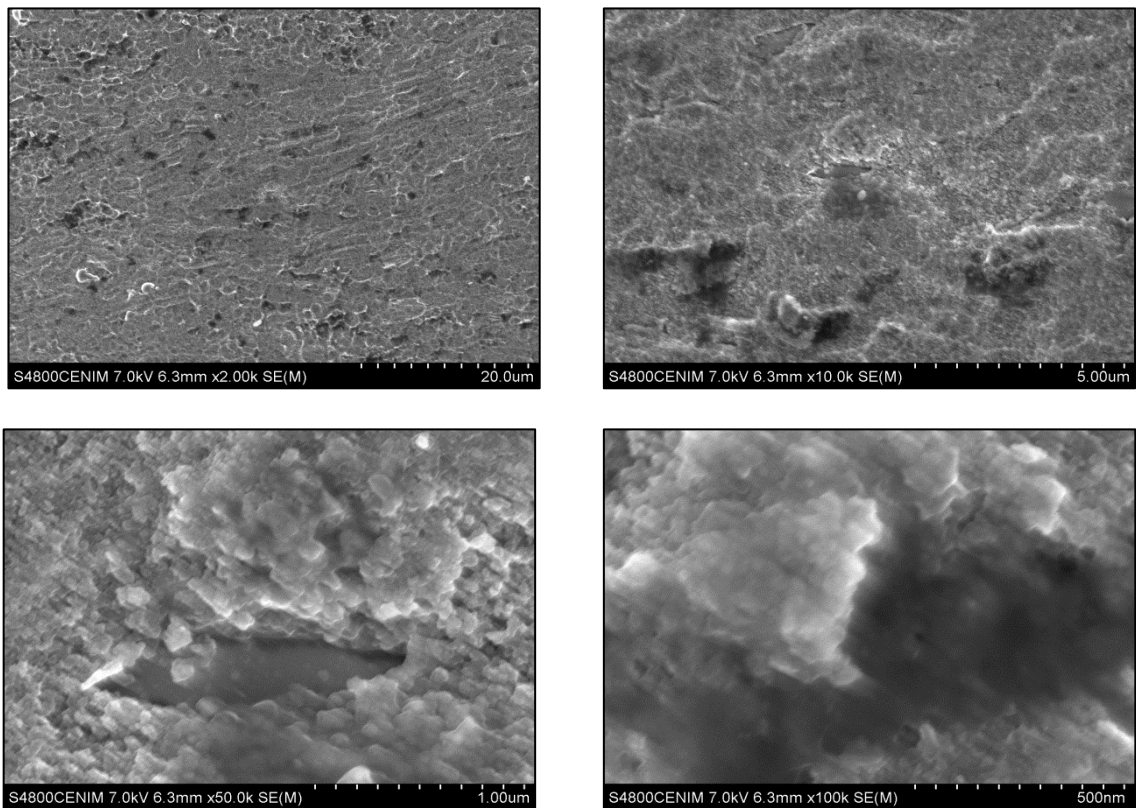


**Figura 71.** Imágenes SEM de la superficie de la muestra con tratamiento D+PAA+S, a diferentes aumentos (x2000, x10000, x50000 y x100000).

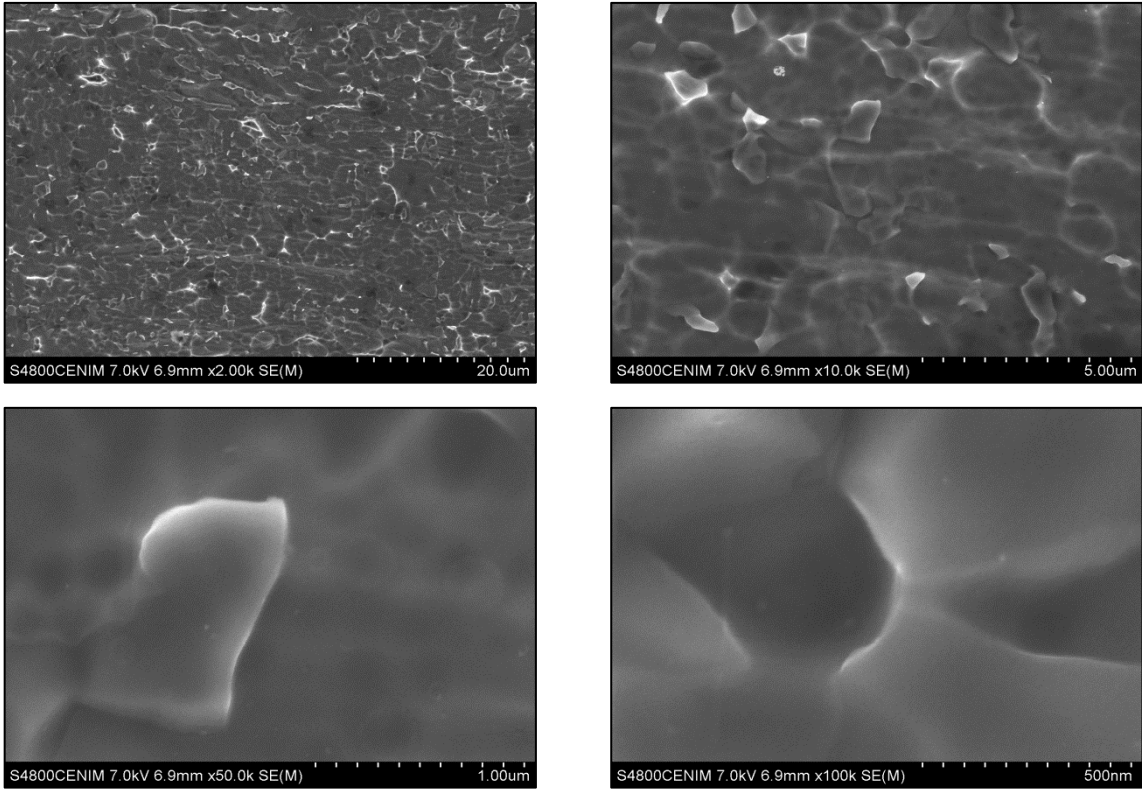
## Capítulo 4: Resultados Experimentales



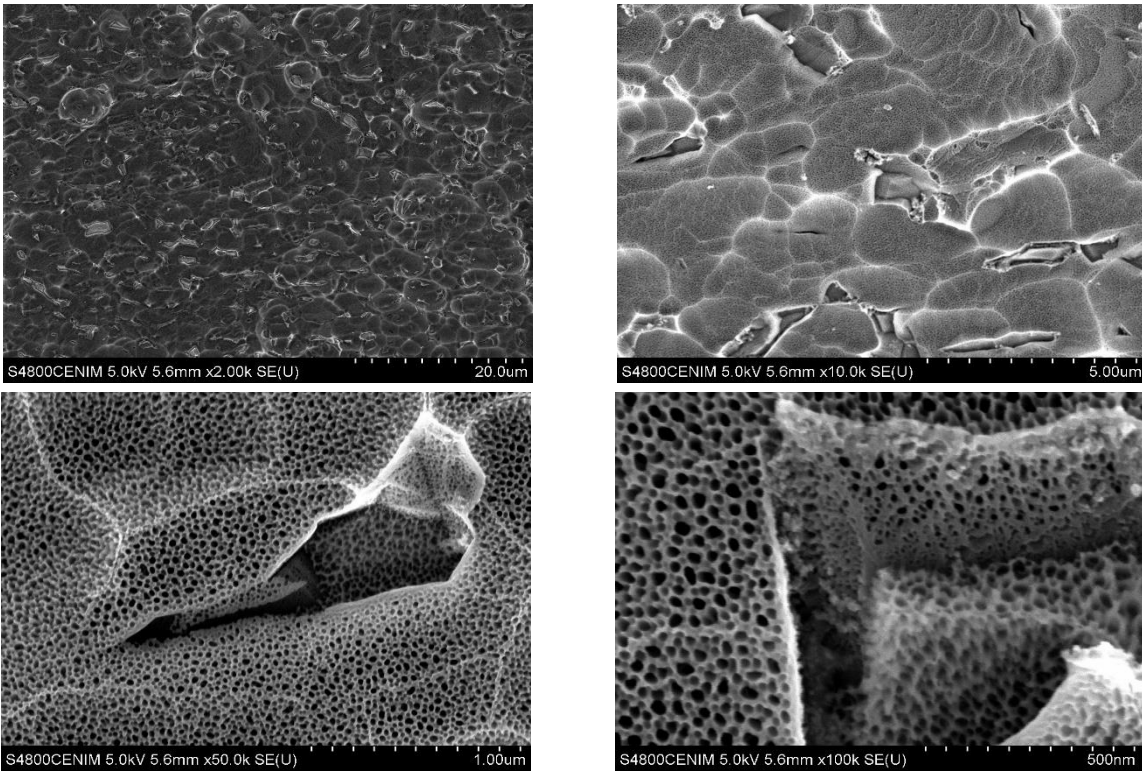
**Figura 72.** Imágenes SEM de la superficie de la muestra con tratamiento D+CAA+S, a diferentes aumentos (x2000, x10000, x50000 y x100000).



**Figura 73.** Imágenes SEM de la superficie de la muestra con tratamiento J+MBB+S, a diferentes aumentos (x2000, x10000, x50000 y x100000).



**Figura 74.** Imágenes SEM de la superficie de la muestra con tratamiento J+PAA+S, a diferentes aumentos (x2000, x10000, x50000 y x100000).



**Figura 75.** Imágenes SEM de la superficie de la muestra con tratamiento J+CAA+S, a diferentes aumentos (x2000, x10000, x50000 y x100000).

En el estudio bibliográfico y teórico que se realizó en apartados anteriores, se concluyó que un factor clave una unión adhesiva no es únicamente la macrorugosidad del material, sino también la microrugosidad intrínseca a la propia estructura.

El estudio de las imágenes SEM de los diferentes tratamientos superficiales, demuestran que el decapado TURCO 5578 con una posterior etapa de desoxidado en ácido nítrico, aporta una superficie libre de contaminantes, con una topografía superficial accidentada debido a la distinta selectividad de disolución química de las fases. Es decir, genera una macrorugosidad, cuya cuantificación y resto de parámetros determinarán si es adecuada.

Aunque el proceso de chorreado también genera una topografía análoga, en la superficie quedan restos del abrasivo empleado en el proceso, hecho altamente perjudicial en la formación de una unión adhesiva. Esto unido a la falta de homogeneidad de la superficie generada, hace que se desestime su uso como tratamiento base para llevar a cabo posteriores anodizados.

Por último, destacar que, en los procesos de anodizado, la incorporación de compuestos que formen especies solubles en el medio, desemboca en la generación de estructuras que proveen a la capa anódica de microrugosidad, a través de la formación de diferentes estructuras superficiales, tales como nanotubos o nanoporos.

### **4.1.2. Medida del espesor de los óxidos crecidos por el proceso de anodizado**

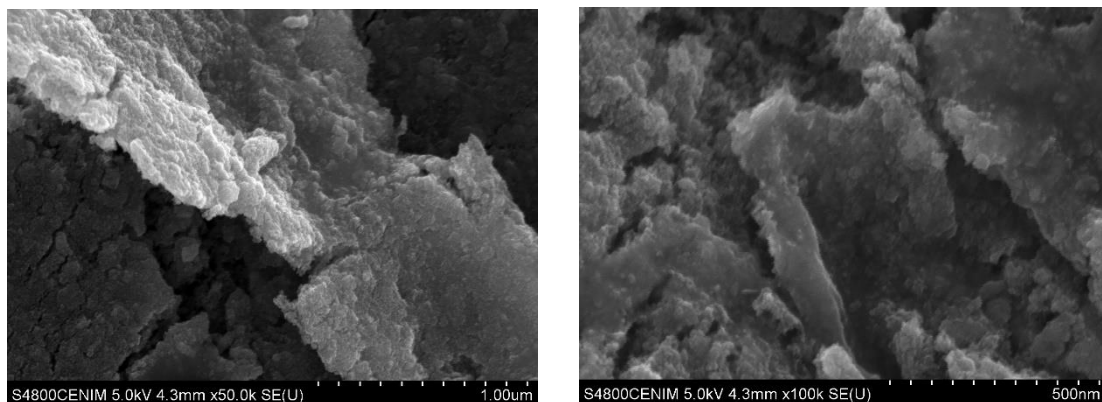
Para poder medir el espesor del óxido crecido por la oxidación anódica del material (en muestras previamente pulidas a espejo (D), para eliminar influencias topográficas del material de partida), se realizaron incisiones con un bisturí en la superficie de las muestras anodizadas, para producir la rotura de dicha capa anódica. Tras ello, se tomaron imágenes SEM de la zona, estimándose el espesor a través de la medición de las capas que quedan completamente perpendiculares al foco receptor (figura 76).

Las figuras 77 a 83 muestran las imágenes obtenidas por SEM de las zonas fracturadas de las capas anódicas en el entorno de la incisión para los anodizados MBB, M1MBB, M2MBB, PAA, MPAA, CAA y MCAA. Los valores de espesores de las capas de óxido para los distintos anodizados, se resumen en la figura 84 y en la tabla 13.

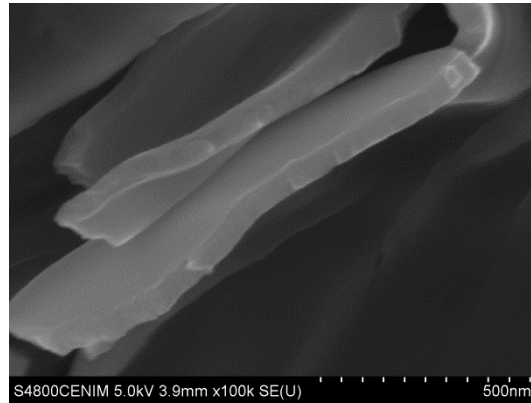


**Figura 76.** Imagen SEM ejemplo de la medición de la capa anódica de una muestra con tratamiento D+CAA, a x60000 aumentos.

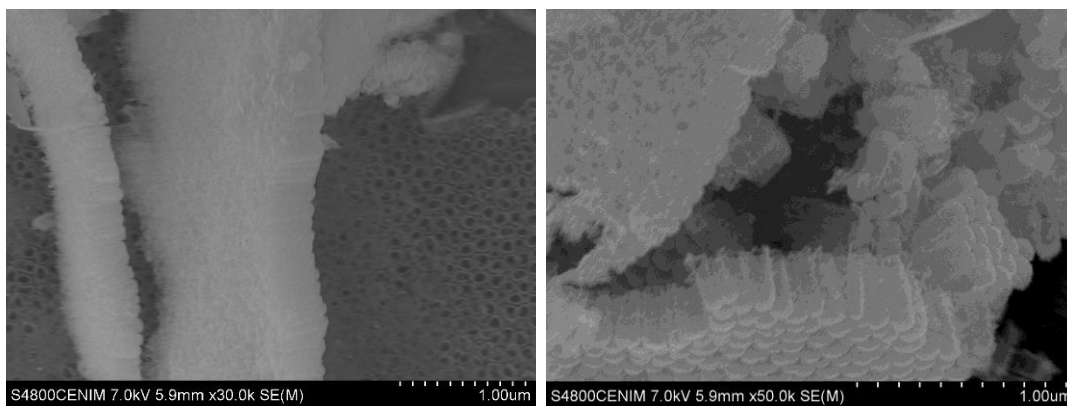
La morfología observada en estas imágenes confirma lo señalado en la descripción anterior con las imágenes SEM de la superficie. La capa anódica obtenida en MBB presenta un aspecto granulado, con estructura de panel de abeja en sus modificaciones, mientras que las capas obtenidas en los anodizados PAA y MCAA muestran un aspecto denso y compacto característico de la capa barrera. Por otro lado, los anodizados MPAA y CAA generan una capa de óxido porosa/nanotubular perfectamente definida en todo su espesor.



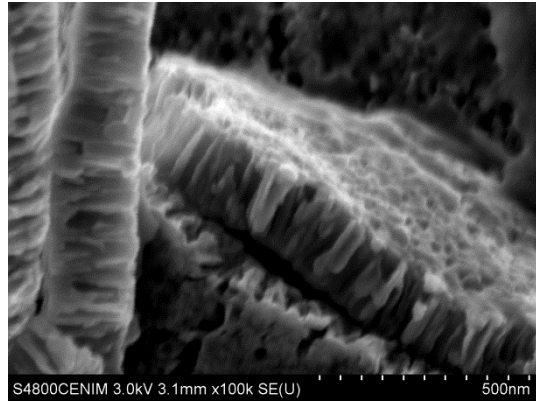
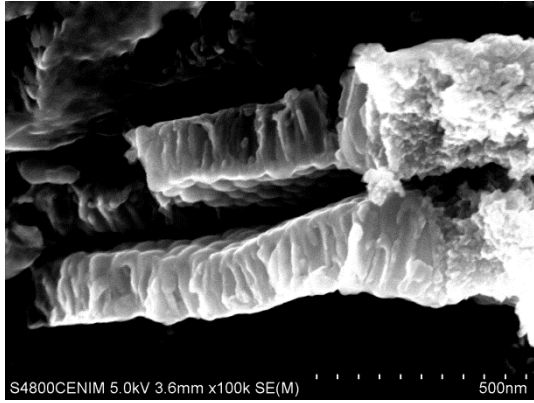
**Figura 77.** Imágenes SEM de las capas anódicas de la muestra con tratamiento D+MBB, a diferentes aumentos (x50000 y x100000).



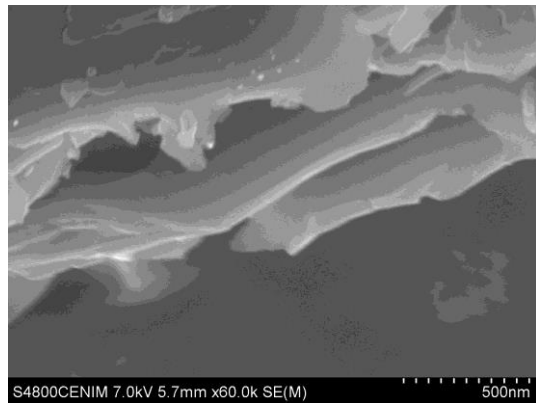
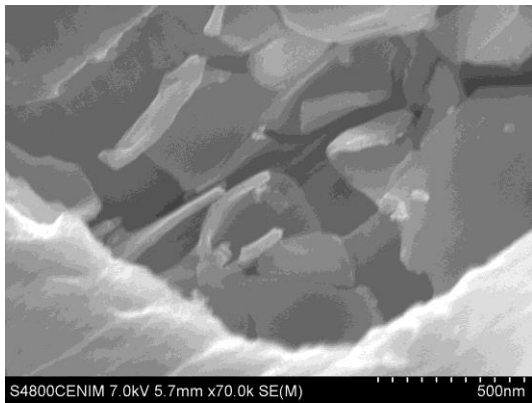
**Figura 78.** Imágenes SEM de las capas anódicas de la muestra con tratamiento D+PAA, a  $\times 100000$  aumentos.



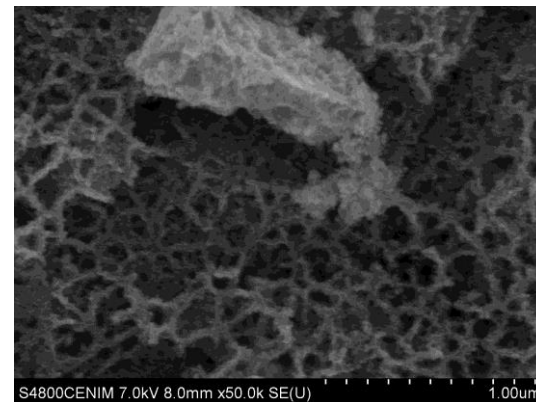
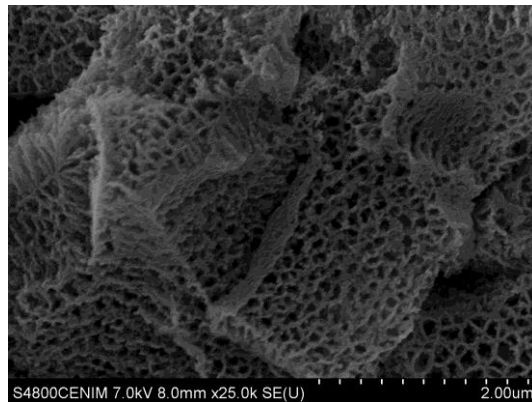
**Figura 79.** Imágenes SEM de las capas anódicas de la muestra con tratamiento D+MPAA, a diferentes aumentos ( $\times 50000$  y  $\times 100000$ ).



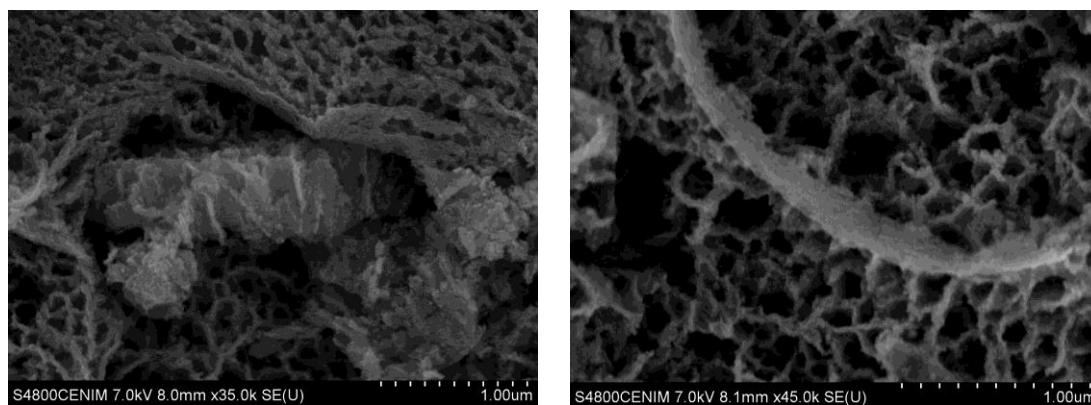
**Figura 80.** Imágenes SEM de las capas anódicas de la muestra con tratamiento D+CAA, a  $\times 100000$  aumentos.



**Figura 81.** Imágenes SEM de las capas anódicas de la muestra con tratamiento D+MCAA, a diferentes aumentos ( $\times 70000$  y  $\times 60000$ ).



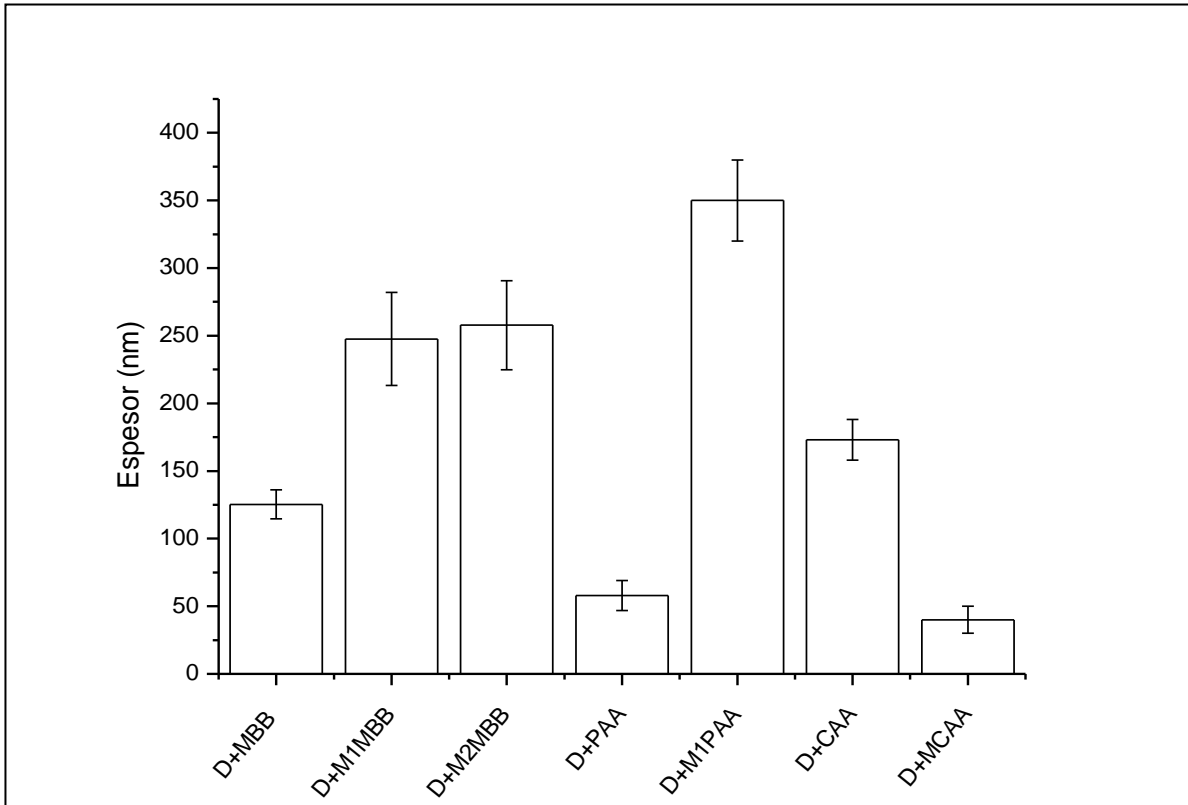
**Figura 82.** Imágenes SEM de las capas anódicas de la muestra con tratamiento D+M1MBB, a diferentes aumentos ( $\times 25000$  y  $\times 50000$ ).



**Figura 83.** Imágenes SEM de las capas anódicas de la muestra con tratamiento D+M2MBB, a diferentes aumentos (x35000 y x45000).

En la figura 84 se aprecia que las capas anódicas con estructura capa barrera (anodizados PAA y MCAA) obtienen los menores valores de espesor (58 y 40 nm respectivamente). Por el contrario, cuando a estos anodizados ácidos se les incorpora fluoruros, los cortes transversales muestran que las capas anódicas porosas/nanotubulares obtenidas, tienen espesores mayores con los mismos parámetros de anodizado, siendo aproximadamente de 350 nm para el anodizado MPAA y de 173 nm para el anodizado CAA. Por tanto, el ion fluoruro afecta a la cinética de disolución selectiva del  $\text{TiO}_2$ , y a la cinética de formación del óxido debido a la modificación que produce en la actividad iónica del electrolito y a la formación del complejo  $[\text{TiF}_6]^{2-}$ .

En el caso del anodizado MBB (125 nm de espesor), se observa que el aumento de temperatura en  $10^\circ\text{C}$  aumenta la cinética de formación del  $\text{TiO}_2$  (M1MBB) alcanzando un espesor de 248 nm. Este valor es similar en el caso del anodizado M2MBB, es decir, en este anodizado el factor principal que afecta al espesor del óxido es la temperatura. Por tanto, la concentración del ion tartrato afecta a la disolución selectiva de  $\text{TiO}_2$  permitiendo formar estructuras superficiales de panel de abeja más definidas, pero no influye significativamente en el espesor de la capa anódica.



**Figura 84.** Espesor de óxido de muestras anodizadas tras un tratamiento de pulido a espejo.

**Tabla 13.** Espesor de óxido de muestras anodizadas tras un tratamiento de pulido a espejo.

Muestra	Espesor medio (nm)	Desviación estándar (± nm)
D+MBB	125	11
D+M1MBB	248	34
D+M2MBB	258	33
D+PAA	58	11
D+MPAA	350	30
D+CAA	173	15
D+MCAA	40	10

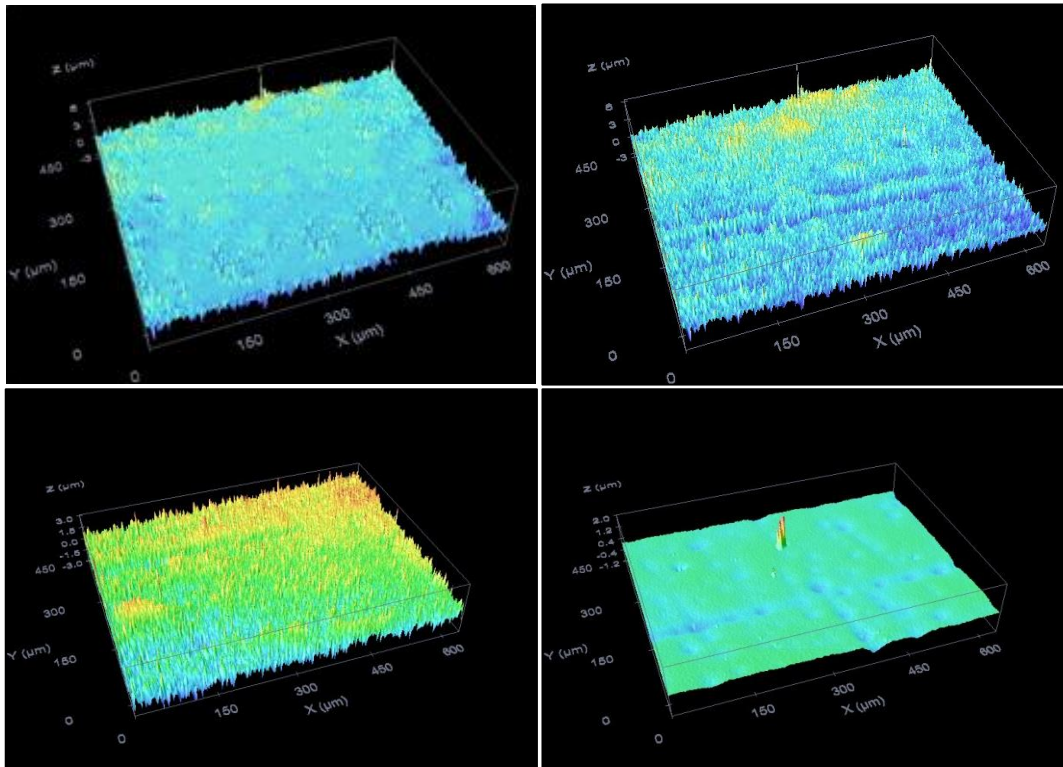
## 4.2. Estudio de la rugosidad superficial

### 4.2.1. Estudio de imágenes confocales

Las figuras 85 a 100 muestran las imágenes topográficas obtenidas para cada uno de los tratamientos realizados. A partir de estas imágenes se obtuvieron también los parámetros de rugosidad bajo la norma ASME B 46.1, los cuales se presentan en el posterior apartado 4.2.2.

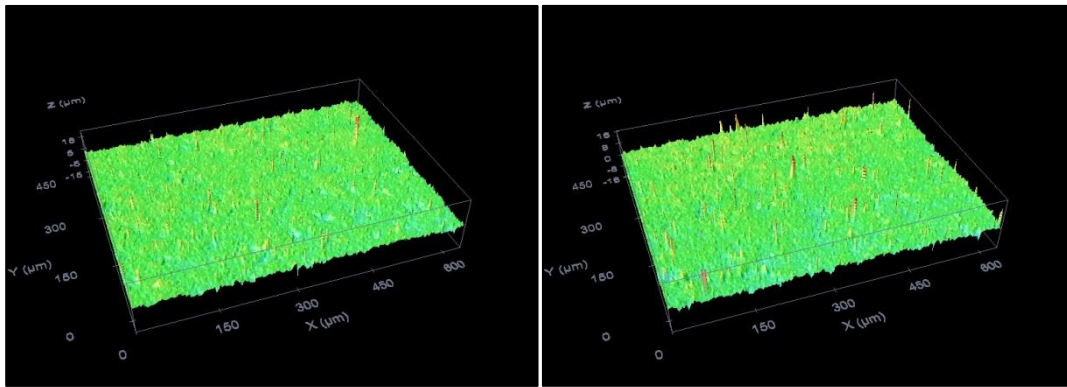
Las imágenes confocales referentes a las etapas de limpieza y desengrase (figura 85), muestran que las limpiezas con el disolvente MEK (A), seguido del detergente alcalino (B) o detergente y desoxidado (C), no alteran la morfología superficial del material. Por tanto, las etapas de limpieza actúan únicamente sobre los posibles contaminantes superficiales presentes, donde dada su naturaleza y propiedades, el disolvente MEK y el detergente alcalino son específicos sobre compuestos orgánicos (tales como grasas) y el desoxidado en óxidos superficiales y otros compuestos inorgánicos.

Por el contrario, el tratamiento abrasivo de desbastado del material con acabado final de pulido a espejo (D), altera de manera muy notoria la topografía. Este disminuye de manera drástica la rugosidad de la superficie, alcanzado un aspecto muy homogéneo donde casi no se aprecia rugosidad, eliminando totalmente los valles más profundos de la superficie original del material.



**Figura 85.** Imagen confocal topográfica (20000 aumentos) para los tratamientos A (esquina superior izquierda), B (esquina superior derecha), C (esquina inferior izquierda) y D (esquina inferior derecha).

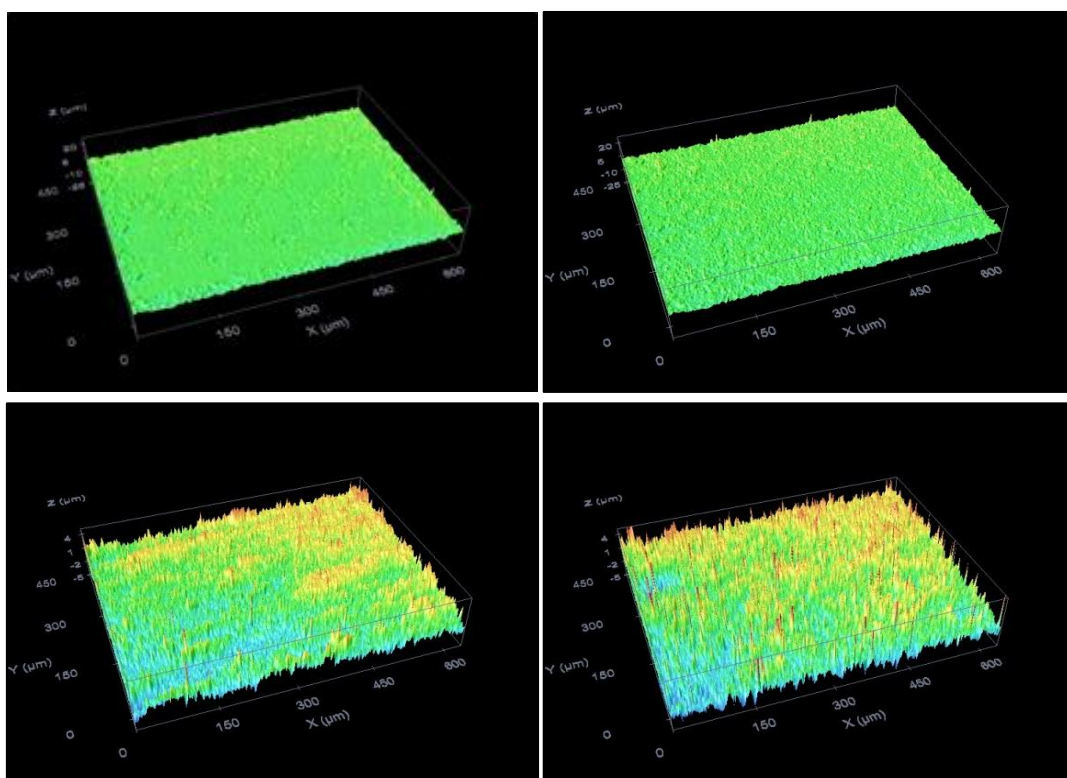
Respecto al otro tratamiento abrasivo estudiado, chorreado con corindón, tanto seguido por una etapa posterior de desoxidado (F) como sin este (E) (figura 86), produce un apreciable aumento de la rugosidad. A pesar de la existencia de estructuras cilíndricas aisladas y dispersas a lo largo de la superficie, este aumento de rugosidad se da de manera uniforme y homogénea por toda la superficie. Destacar este hecho ya que en este tratamiento tiene una gran influencia el factor humano, donde el operario determina el tiempo de exposición, inclinación y distancia con el que impactará el abrasivo sobre el material a tratar.



**Figura 86.** Imagen confocal topográfica (20000 aumentos) para los tratamientos E (izquierda) y F (derecha).

La aplicación del tratamiento con el decapante alcalino TURCO 5578, con y sin etapa posterior de desoxidado en ácido nítrico (figura 87), altera de manera muy significativa la topografía de la superficie. En el caso en el que proceso se ha llevado a cabo sin partir de una superficie pulida a espejo (tratamientos G y H, con y sin etapa de desmutting respectivamente), se observa que la rugosidad generada es uniforme y homogénea, siendo menos abrupta y afilada que la presente en el material de partida. Destacar también que la topografía generada es similar a la observada en el tratamiento de chorreado (figura 86), por lo que se confirmará mediante la cuantificación de la rugosidad, si también tiene valores análogos.

Por el contrario, si el proceso de decapado se aplica a continuación de un tratamiento de pulido a espejo (tratamientos I y J, con y sin etapa posterior de desmutting, respectivamente), se conforma una superficie homogénea, pero de una rugosidad muy acusada. Esta es la macrorugosidad generada por el proceso de decapado alcalino, la cual se ha identificado de manera aislada al no tener la influencia de la topografía y rugosidad del material base. Es decir, la rugosidad del material base atenúa en cierta medida, la topografía generada en el proceso de decapado alcalino.



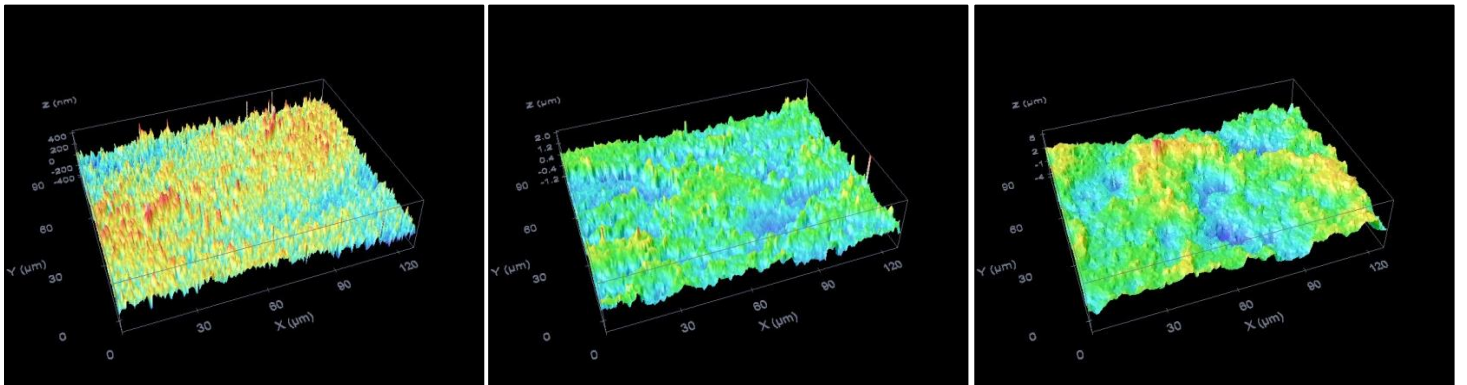
**Figura 87.** Imagen confocal topográfica (20000 aumentos) para los tratamientos G (esquina superior izquierda), H (esquina superior derecha), I (esquina inferior izquierda) y J (esquina inferior derecha).

Las figuras 88-90 muestran los anodizados MBB y sus modificaciones M1MBB y M2MBB. Las topografías obtenidas de estos anodizados realizados sobre muestras pulidas a espejo, muestran el mismo tipo de superficie rugosa, donde en el caso del MBB y M2MBB se encuentran cerca de la misma escala. Mientras, en la modificación M1MBB, se observan picos aislados que generan mayor rugosidad, aunque cabe destacar que en esta superficie parecen desaparecer los valles existentes en los otros dos tratamientos MBB y M2MBB.

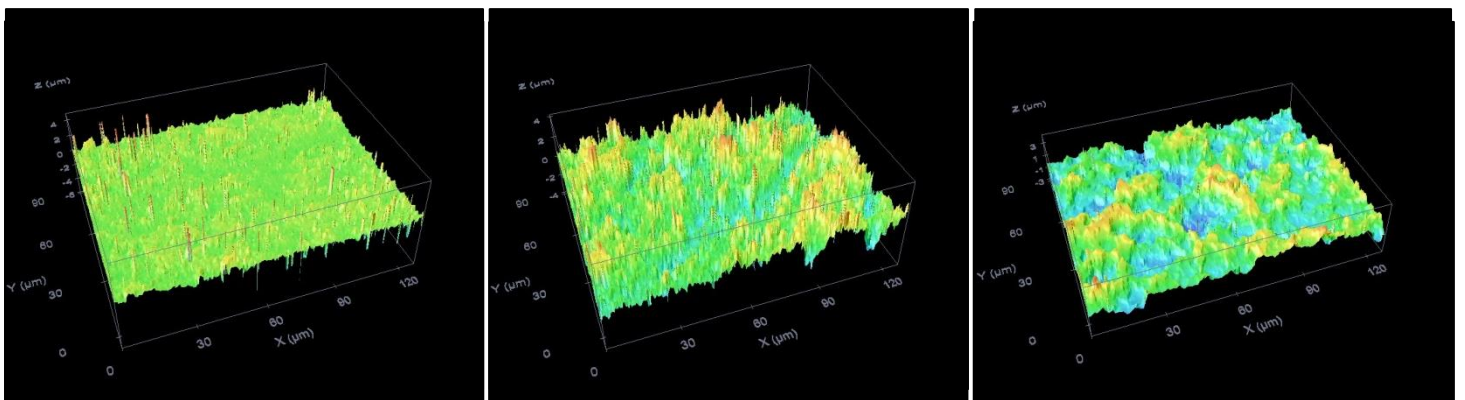
Estos anodizados realizados sobre muestras pulidas a espejo y posteriormente decapadas con TURCO 5578 y desoxidadas en ácido nítrico (J), producen una superficie más rugosa por influencia de la topografía previa del decapado alcalino. Al igual que en el caso anterior, la rugosidad del anodizado M1MBB parece ser mayor que las de los anodizados MBB y M2MBB.

#### Capítulo 4: Resultados Experimentales

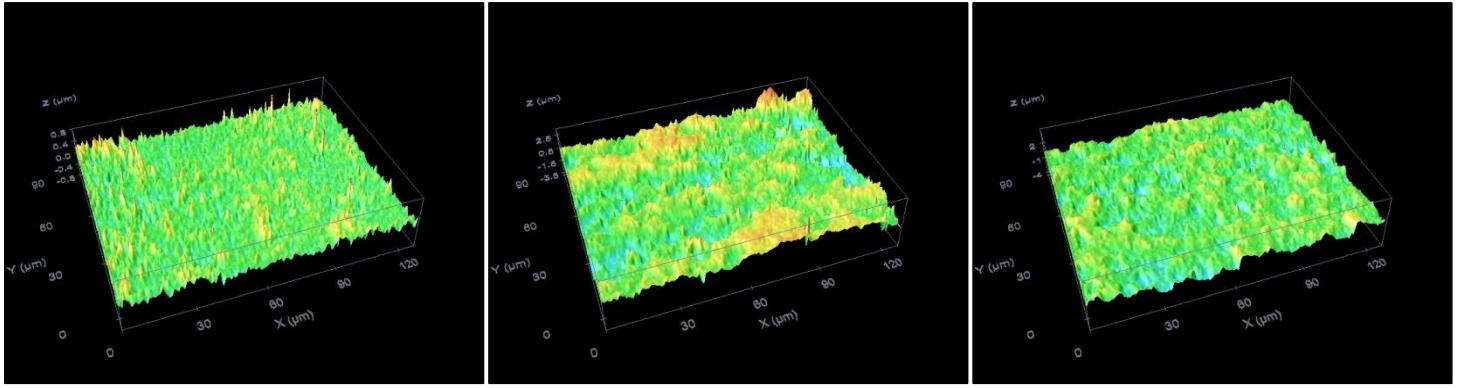
Tras decapar y desoxidar el material sin previamente pulirlo a espejo (H), estos anodizados producen un aumento en las rugosidades, ligeramente superior respecto al tratamiento J en el caso del anodizado MBB y M1MBB. Por su parte, el anodizado M2MBB presenta la misma topografía, incluso con algo menos de rugosidad. En este caso el anodizado MBB muestra la existencia de más valles respecto a sus modificaciones.



**Figura 88.** Imagen topográfica de la superficie obtenida con perfilometría confocal láser de la muestra con el anodizado D+MBB (izq.), J+MBB (cntr.) y H+MBB (dcha.).



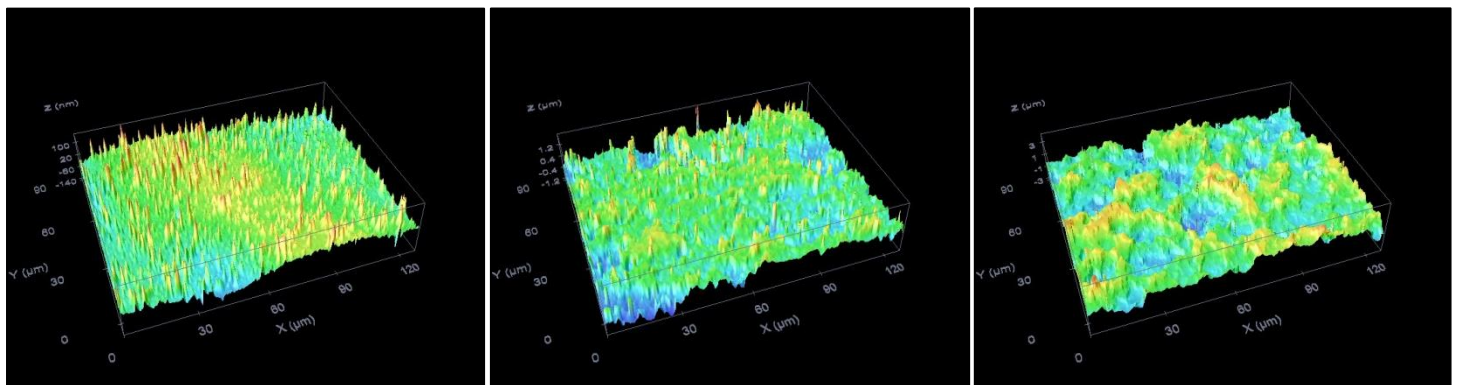
**Figura 89.** Imagen topográfica de la superficie obtenida con perfilometría confocal láser de la muestra con el anodizado D+M1MBB (izq.), J+M1MBB (cntr.) y H+M1MBB (dcha.).



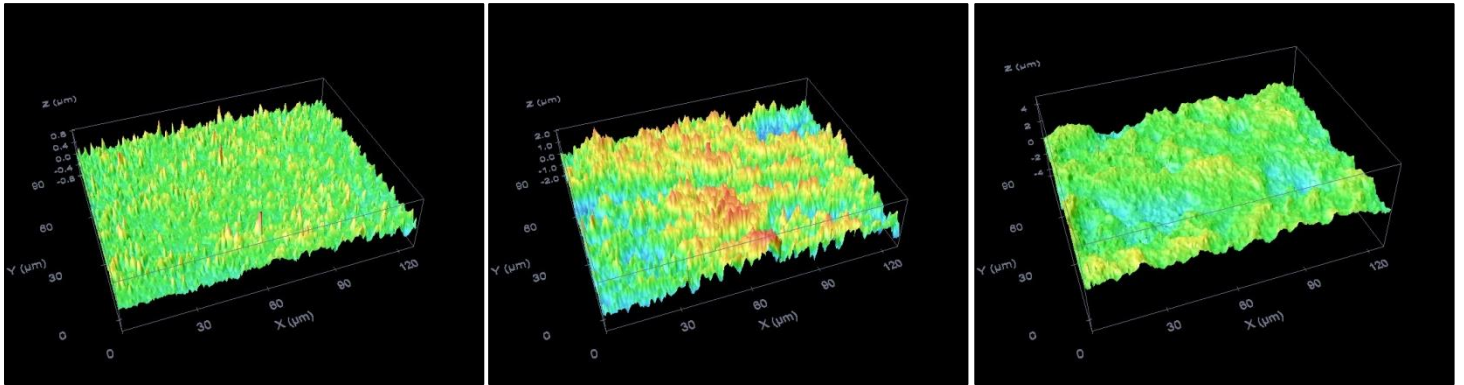
**Figura 90.** Imagen topográfica de la superficie obtenida con perfilometría confocal láser de la muestra con el anodizado D+M2MBB (izq.), J+M2MBB (cntr.) y H+M2MBB (dcha).

Las figuras 91 y 92 muestran el aspecto del anodizado en ácido fosfórico (PAA) y su modificación al añadir fluoruros al electrolito (MPAA). Al realizar el anodizado sobre la muestra pulida a espejo (D), las morfologías obtenidas tienen una rugosidad uniforme y baja, pero se aprecian picos aislados, siendo estos más presentes en el proceso PAA. En el caso del MPAA parece ser algo mayor la rugosidad y la superficie más homogénea.

El decapado alcalino, sin y partiendo de una superficie pulida a espejo (H y J, respectivamente) aumenta la rugosidad del anodizado por efecto del decapado, siendo mayor este aumento en las muestras que no han sido previamente pulidas (H). En todos los casos, el anodizado MPAA consigue superficies más homogéneas que las generadas en el proceso PAA.



**Figura 91.** Imagen topográfica de la superficie obtenida con perfilometría confocal láser de la muestra con el anodizado D+PAA (izq.), J+PAA (cntr.) y H+PAA (dcha).

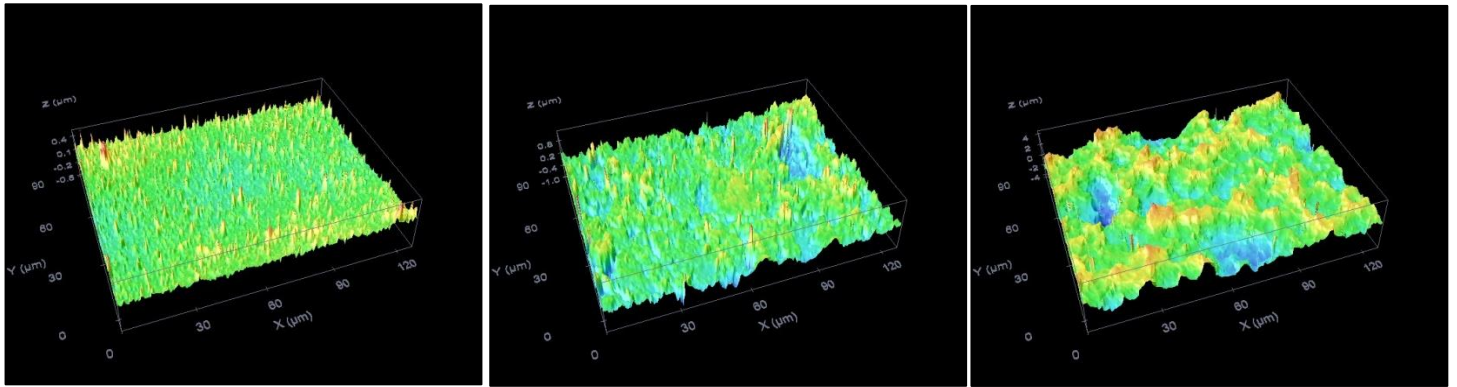


**Figura 92.** Imagen topográfica de la superficie obtenida con perfilometría confocal láser de la muestra con el anodizado D+MPAA (izq.), J+MPAA (cntr.) y H+MPAA (dcha).

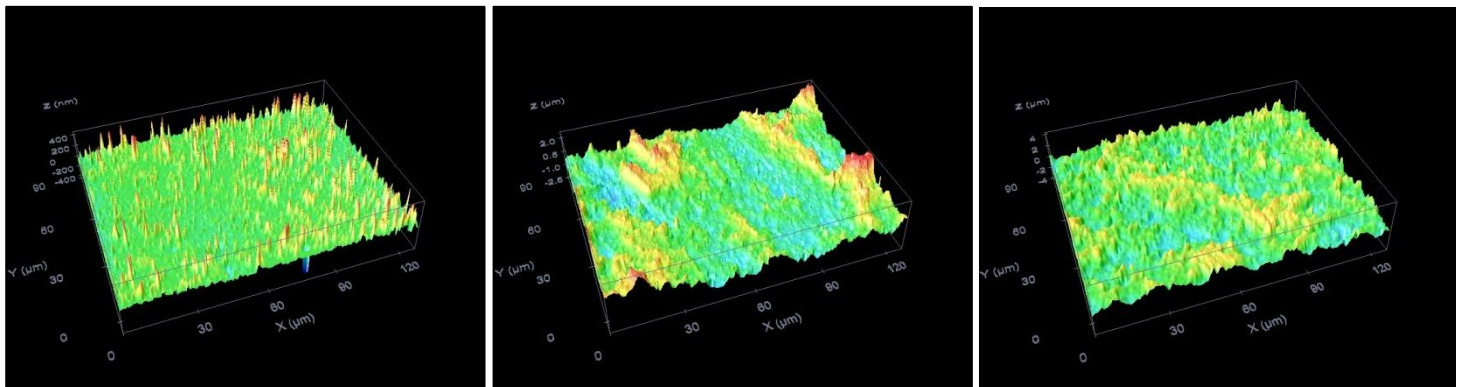
Las figuras 93 y 94 corresponden a muestras anodizadas en ácido crómico con fluoruros (CAA) y su modificación sin fluoruros (MCAA). Se aprecia que ambos anodizados en una muestra previamente pulida a espejo, tienen una topografía uniforme con baja rugosidad, con la existencia de picos aislados (identificados también en el anodizado en ácido fosfórico), siendo estos mayores en el caso del MCAA.

Si el anodizado se realiza sobre una muestra pulida a espejo y decapada (J), se registra un ligero aumento de la rugosidad en el caso del CAA, y un aumento mucho mayor para el MCAA, por lo que esto último se ve más influenciado por la rugosidad inicial aportado por el decapado alcalino. El CAA presenta una morfología superficial homogénea, mientras que en el MCAA se aprecian grandes diferencias de altura pico – valle.

El anodizado sobre un decapado alcalino sin etapa previa de pulido a espejo (H), muestra un aumento drástico de la rugosidad, siendo menor este en el caso del MCAA, donde este proceso homogeniza la superficie respecto al tratamiento J.



**Figura 93.** Imagen topográfica de la superficie obtenida con perfilometría confocal láser de la muestra con el anodizado D+CAA (izq.), J+CAA (cntr.) y H+CAA (dcha).



**Figura 94.** Imagen topográfica de la superficie obtenida con perfilometría confocal láser de la muestra con el anodizado D+MCAA (izq.), J+MCAA (cntr.) e H+MCAA (dcha).

Las imágenes muestran que, aunque las modificaciones de los anodizados producen cambios topográficos en las superficies de óxido de titanio generadas, el factor que ejerce una mayor influencia sobre la morfología superficial es el decapado alcalino TURCO 5578 previo al anodizado. Es decir, el decapado alcalino aporta macrorugosidad a la superficie (lo cual conlleva un aumento del área efectiva superficial), a la cual se superpone la microrugosidad aportada por los diferentes anodizados. Este hecho hace que el tratamiento “H + Anodizado”, desde el punto de vista de la rugosidad, sea el adecuado para la formación de una unión adhesiva óptima, a la espera de cuantificar esta rugosidad en el punto 4.2.2.

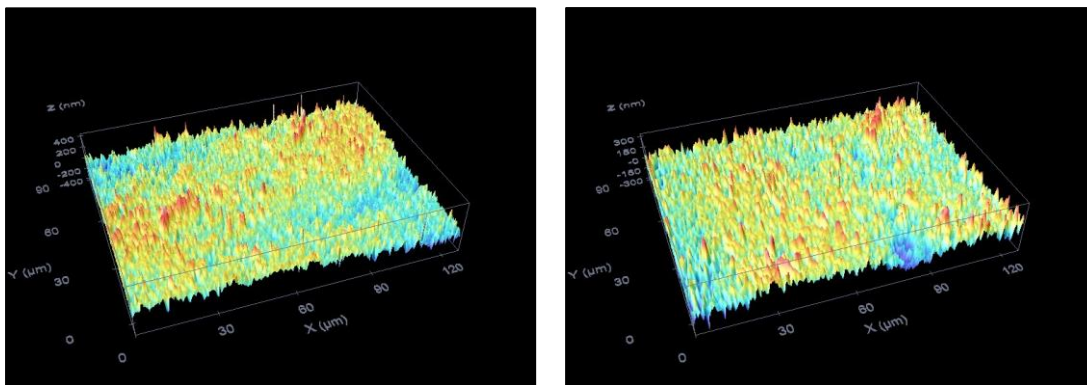
Por otro lado, el anodizado MBB y sus modificaciones, muestran una rugosidad mayor respecto a los electrolitos ácidos, mientras que las capas barreras generan topografías similares independientemente del electrolito.

#### Capítulo 4: Resultados Experimentales

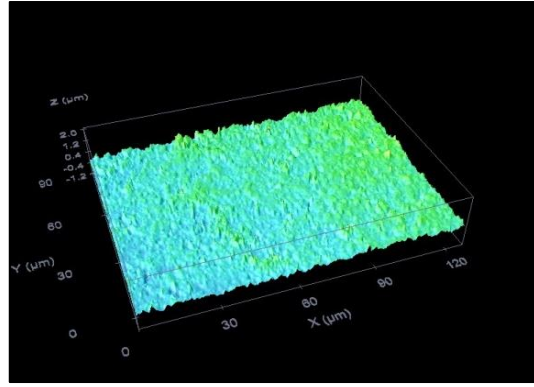
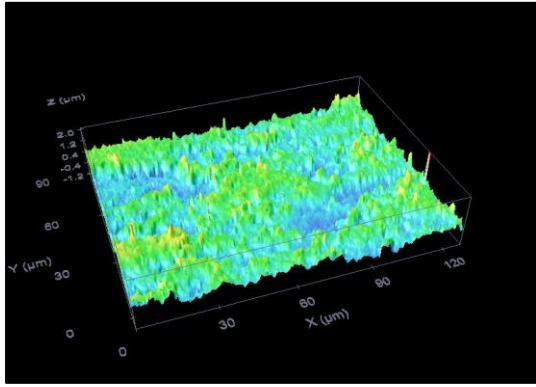
Las figuras 95-100, muestran las topografías correspondientes a los anodizados sin sellar (MBB, PAA, CAA) y sellados en agua a ebullición (+S), sobre muestras previamente pulidas a espejo (D) o pulidas a espejo y decapadas con TURCO 5578 y desoxidadas (J).

Se aprecia para todos los casos, que el sellado posterior no modifica la topografía de la superficie. Por otra parte, en las muestras previamente pulidas a espejo (D) se observa que la morfología de los anodizados obtenidos en fosfórico PAA (capa barrera) y crómico CAA (estructura nanoporosa) es similar, con una rugosidad uniforme y muy pequeña, pero en la que se aprecian pequeños picos aislados. Por el contrario, en el anodizado realizado en el baño alcalino (MBB) la superficie es aparentemente más rugosa, sin que se puedan apreciar los mencionados picos aislados.

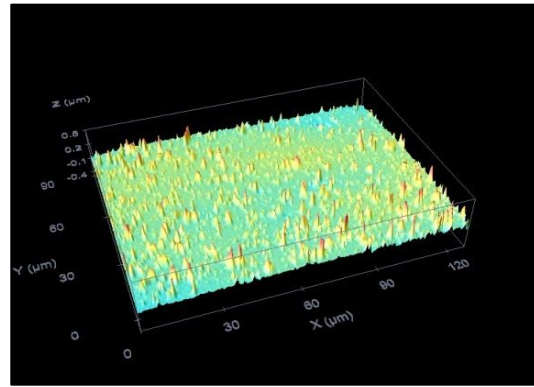
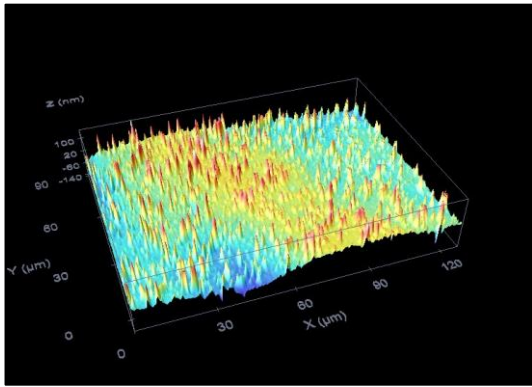
El anodizado sobre las muestras pulidas a espejo y decapadas con TURCO 5578 produce una superficie más rugosa, consecuencia de la etapa de decapado alcalino, y en este caso deja de observarse la diferencia en la morfología superficial que se podía dar entre los anodizados ácidos y el alcalino. Es decir, la macrorugosidad enmascara la microrugosidad generada por el propio anodizado.



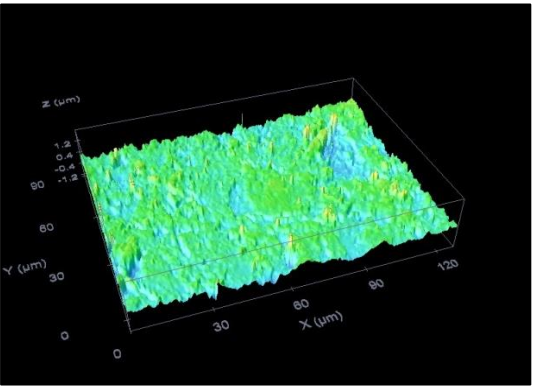
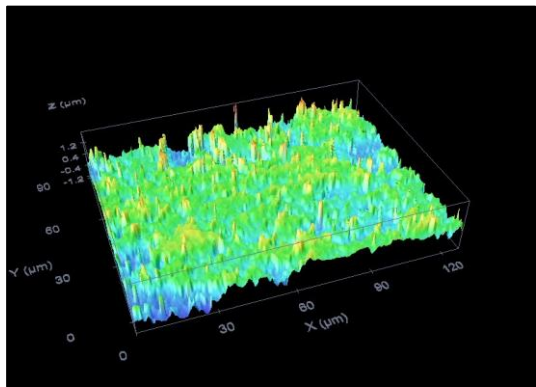
**Figura 95.** Imagen topográfica de la superficie obtenida con microscopía confocal láser de la muestra con el anodizado D+MBB: iza) sin sellar; dcha) sellada.



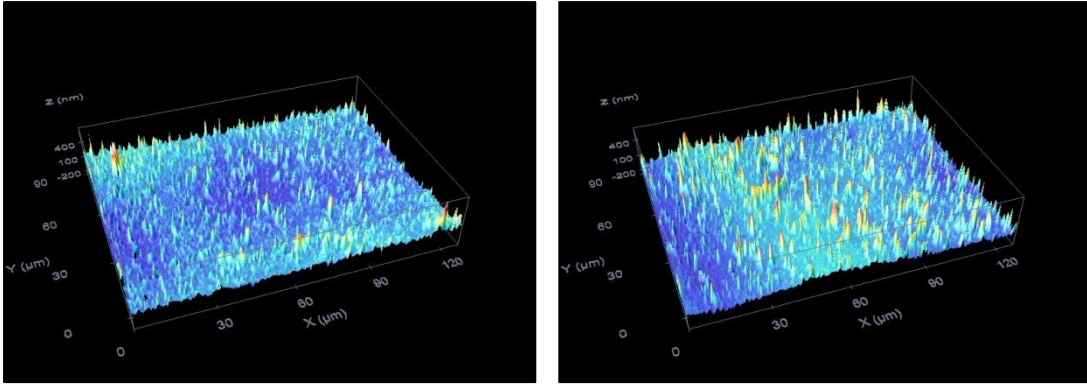
**Figura 96.** Imagen topográfica de la superficie obtenida con perfilometría confocal láser de la muestra con el anodizado J+MBB: izq) sin sellar; dcha) sellada.



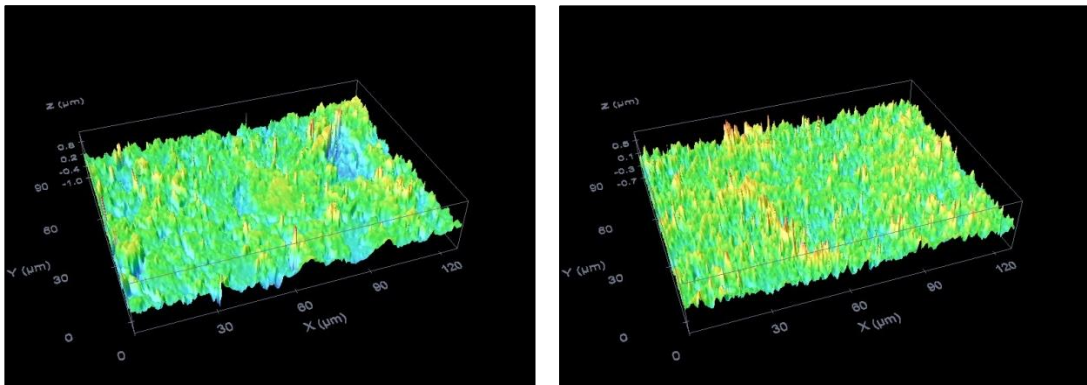
**Figura 97.** Imagen topográfica de la superficie obtenida con perfilometría confocal láser de la muestra con el anodizado D+PAA: izq) sin sellar; dcha) sellada.



**Figura 98.** Imagen topográfica de la superficie obtenida con perfilometría confocal láser de la muestra con el anodizado J+PAA: izq) sin sellar; dcha) sellada.



**Figura 99.** Imagen topográfica de la superficie obtenida con perfilometría confocal láser de la muestra con el anodizado D+CAA: izq) sin sellar; dcha) sellada.



**Figura 100.** Imagen topográfica de la superficie obtenida con perfilometría confocal láser de la muestra con el anodizado J+CAA: izq) sin sellar; dcha) sellada.

#### 4.2.2. Estudio de valores de rugosidad media (Ra) y máxima (Rmax)

La rugosidad del adherente ha sido usada frecuentemente como un parámetro fundamental y clave en el diseño de uniones adhesivas. Un gran número de investigaciones han examinado el efecto de esta rugosidad en la fortaleza y durabilidad de la unión adhesiva, usando distintos tipos de adherentes y adhesivos [61]. Como ya se ha señalado, la rugosidad es un parámetro fundamental en el diseño de uniones adhesivas, y no solo la rugosidad media, sino también las características microestructurales superficiales. Las características más favorables son aquellas en las que la rugosidad permite una mayor superficie específica para los enlaces químicos con el adhesivo, y una microestructura que favorezca el anclaje mecánico (interlocking) entre el adhesivo y el adherente. Este tipo de rugosidad superficial es la poseen las superficies clasificadas en el *grupo III*, superficies con un alto grado de microrugosidad, donde los elementos característicos de esta superficie son menores a  $0,1 \mu\text{m}$ .

Las figuras 101 y 102 y la tabla 14, muestran los valores de rugosidad (Ra) y rugosidad máxima (Rmax) de todos los pretratamientos realizados, tanto de limpieza y desengrase (tratamientos A, B y C), pulido mecánico (D), chorreado con y sin desmutting (E y F, respectivamente), decapado alcalino con y sin etapa previa de pulido a espejo y/o etapa posterior de desoxidado (G, H, I y J).

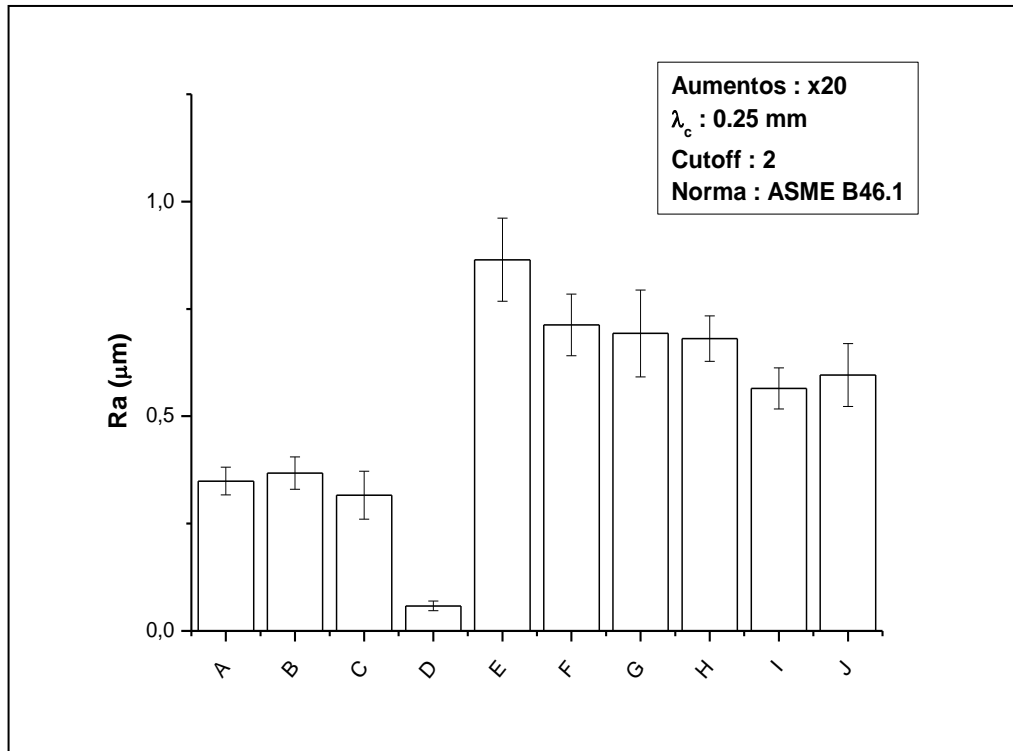
Como era de esperar los tratamientos de desengrase (A) y limpieza alcalina (B) no modifican la rugosidad de partida. El decapado ácido realizado tras la limpieza alcalina tampoco parece modificar la rugosidad (C), quedando en los tres casos valores en torno a los  $0,34 \mu\text{m}$  de Ra.

Por su parte, el pulido mecánico a espejo (D) disminuye la rugosidad a valores de Ra en torno a  $0,06 \pm 0,01 \mu\text{m}$ . En contraposición, el tratamiento de desbaste abrasivo mediante chorreado (E) aumenta la rugosidad del material hasta un Ra de  $0,86 \pm 0,10 \mu\text{m}$  de media, sin verse alterado de manera significativa tras una etapa posterior de desoxidado (F). Por su parte, el decapado alcalino TURCO 5578 aumenta la rugosidad de la superficie. En este caso el aumento es en menor medida que el proceso de chorreado, obteniendo unos valores de Ra de  $0,68 \pm 0,05 \mu\text{m}$  en el caso de ausencia de pulido a espejo previo de la superficie (H) y de  $0,59 \pm 0,07 \mu\text{m}$  en el caso de etapa previa de pulido a espejo (J). En ambos casos, la etapa posterior de desmutting no afecta a los valores de rugosidad. Es decir, los tratamientos de decapado mecánico y químico, generan una macrorugosidad perteneciente al denominado grupo II.

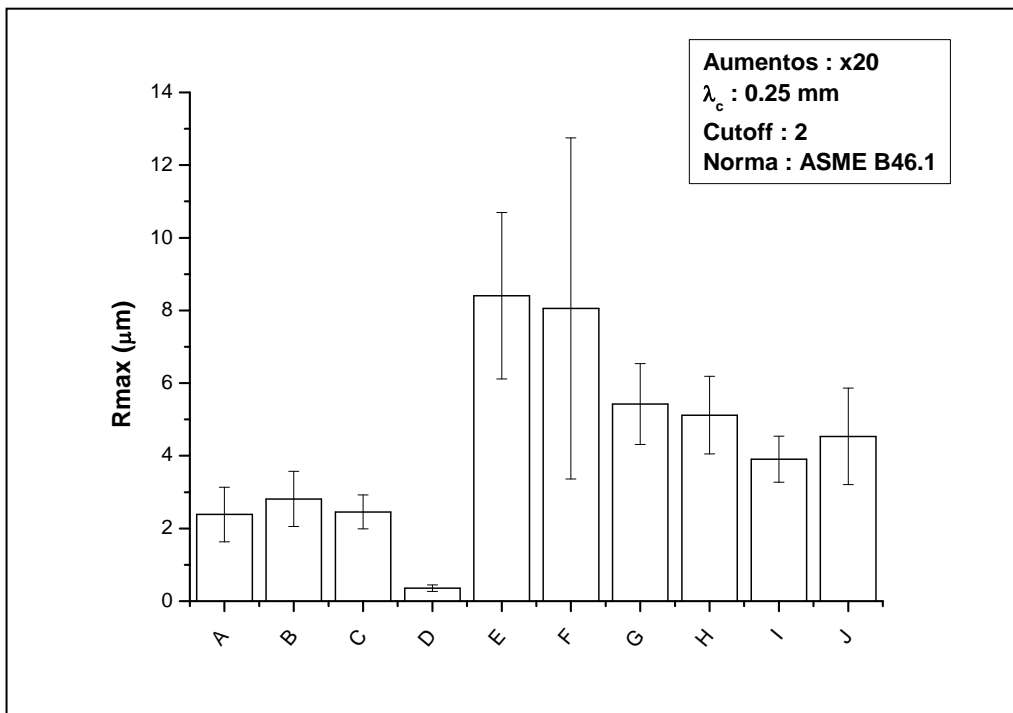
Respecto el parámetro Rmax, la tendencia y comportamiento es análogo al mostrado en los valores de Ra, variando únicamente la magnitud de estos. Destacar que pesa a que la rugosidad media generada por el proceso de chorreado solo es ligeramente superior a la del decapado

#### Capítulo 4: Resultados Experimentales

alcalino, en el caso de  $R_{max}$  es sensiblemente superior ( $\approx 8 \mu\text{m}$  frente a  $\approx 4 - 5 \mu\text{m}$ ). Este es debido a la distinta naturaleza de ambos procesos (mecánica y química). Este hecho es seguramente debido a esa agresividad y menor uniformidad del tratamiento mencionada anteriormente.



**Figura 101.** Ra de muestras tras diversas etapas de limpieza y preparación previa.



**Figura 102.** Rmax de muestras tras diversas etapas de limpieza y preparación previa.

**Tabla 14.** Resumen de los valores Ra, Rmax y error de los tratamientos realizados.

Muestra	Ra ( $\mu\text{m}$ )	SD ( $\pm \mu\text{m}$ )	Rmax ( $\mu\text{m}$ )	SD ( $\pm \mu\text{m}$ )
A	0,349	0,032	2,384	0,750
B	0,368	0,038	2,810	0,759
C	0,316	0,056	2,455	0,469
D	0,058	0,012	0,356	0,090
E	0,865	0,097	8,404	2,293
F	0,713	0,072	8,057	4,694
G	0,693	0,101	5,424	1,115
H	0,681	0,053	5,117	1,068
I	0,565	0,048	3,905	0,635
J	0,596	0,073	4,535	1,330

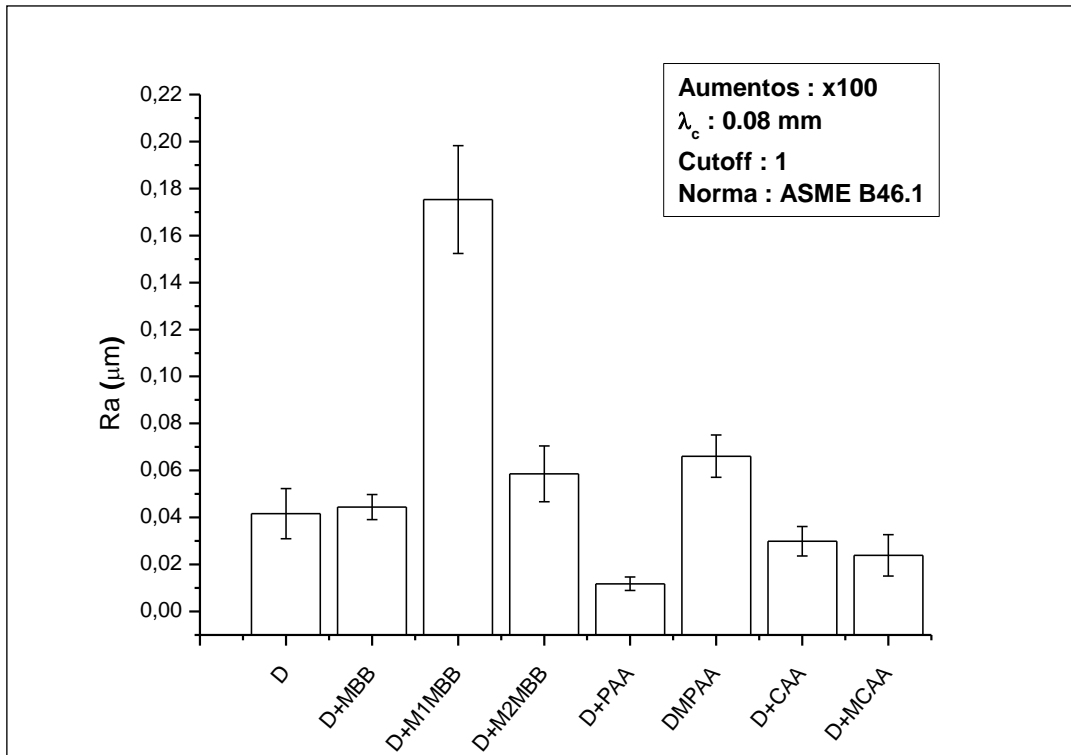
Respecto a la rugosidad de las capas anódicas, las figuras 103 y 104 y la tabla 15, muestran la rugosidad superficial de muestras anodizadas previamente pulidas a espejo, donde la rugosidad superficial generada por un proceso D es de  $0,04 \pm 0,01 \mu\text{m}$ . El resultado revela que el anodizado MBB no altera la rugosidad previa de la superficie, pero al elevar la temperatura del proceso (M1MBB), si se produce un apreciable aumento de la rugosidad ( $Ra = 0,17 \pm 0,02 \mu\text{m}$ ), que sin embargo no se observa si se aumenta conjuntamente con la concentración del ion tartrato (M2MBB,  $Ra = 0,05 \pm 0,01 \mu\text{m}$ ).

La estructura superficial de capa barrera obtenida en el anodizado fosfórico (PAA), disminuye ligeramente la rugosidad superficial ( $Ra = 0,01 \pm 0,01 \mu\text{m}$ ) respecto al pulido, mientras que la estructura nanotubular del anodizado MPAA ( $Ra = 0,06 \pm 0,01 \mu\text{m}$ ) la aumenta ligeramente respecto al anodizado PAA o la superficie pulida a espejo (D).

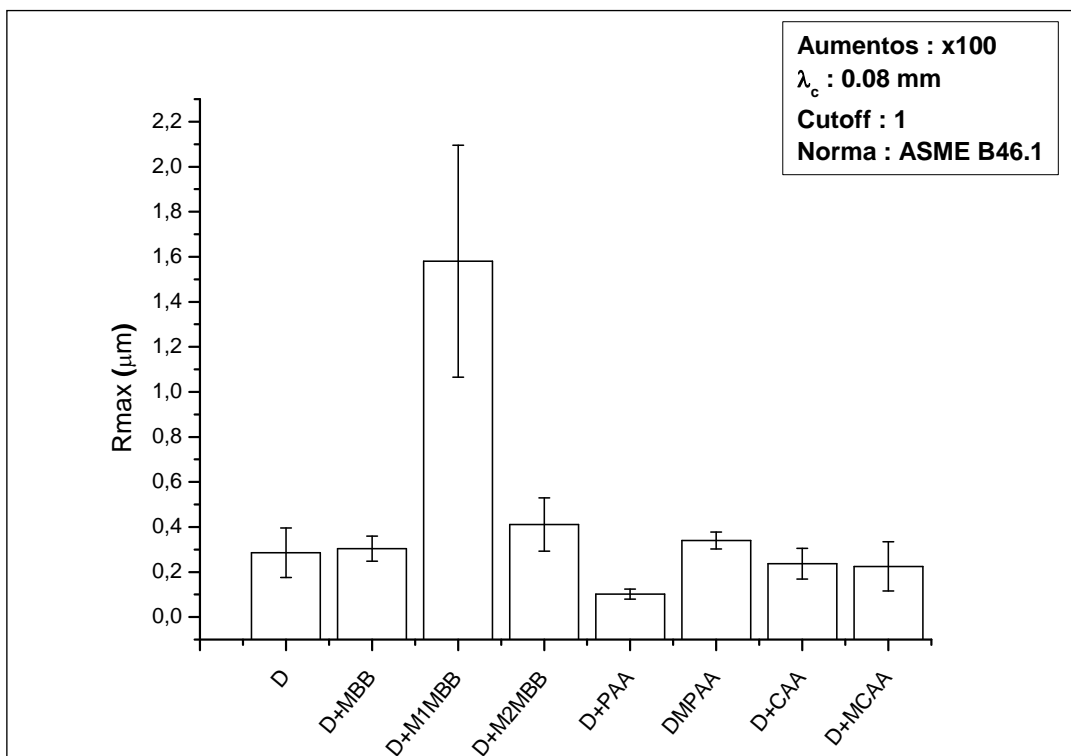
Por otro lado, la estructura nanoporosa del anodizado CAA reduce ligeramente la rugosidad previa de la superficie, teniendo un valor parecido para la estructura capa barrera que produce su modificación MCAA ( $0,03 \pm 0,01 \mu\text{m}$  y  $0,02 \pm 0,01 \mu\text{m}$ , respectivamente)

En resumen, todos los casos, los anodizados aplicados sobre la superficie pulida a espejo (D) no cambian de manera significativa la rugosidad inicial (excepto en el caso del M1MBB), obteniéndose valores análogos entre ellos. Esta misma conclusión se aplica al parámetro Rmax.

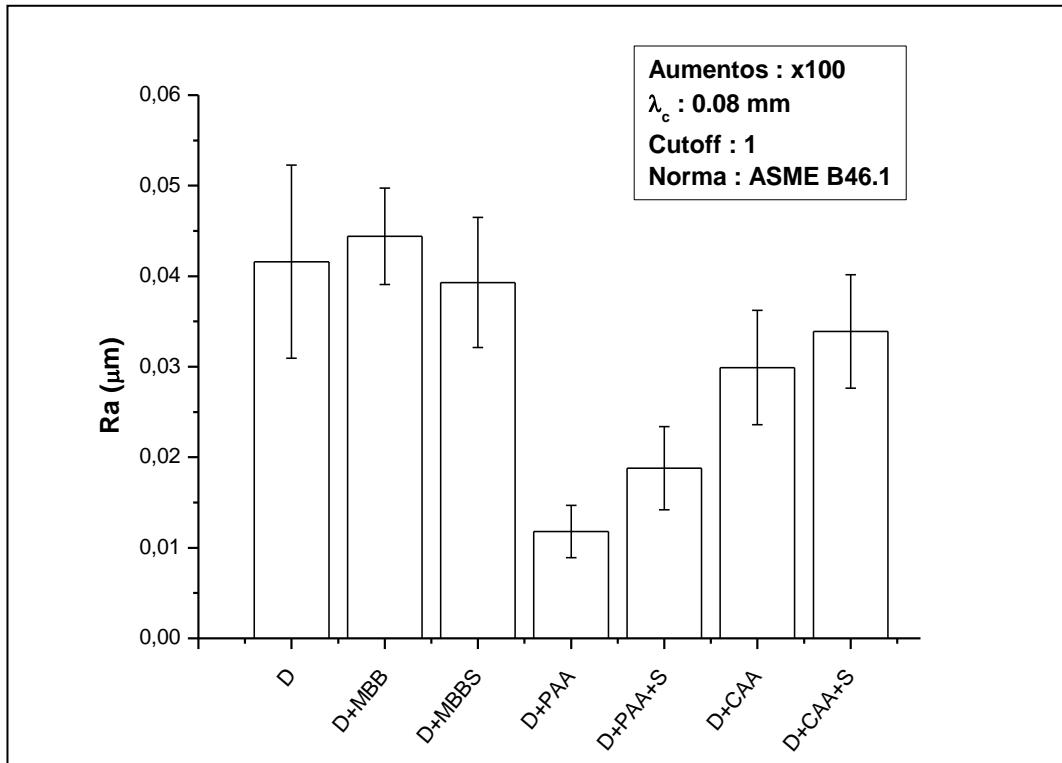
Por otra parte, el proceso de sellado de los anodizados no parece alterar significativamente la rugosidad de las muestras, independientemente de las estructuras superficiales de estas (figuras 105 y 106 y tabla 15).



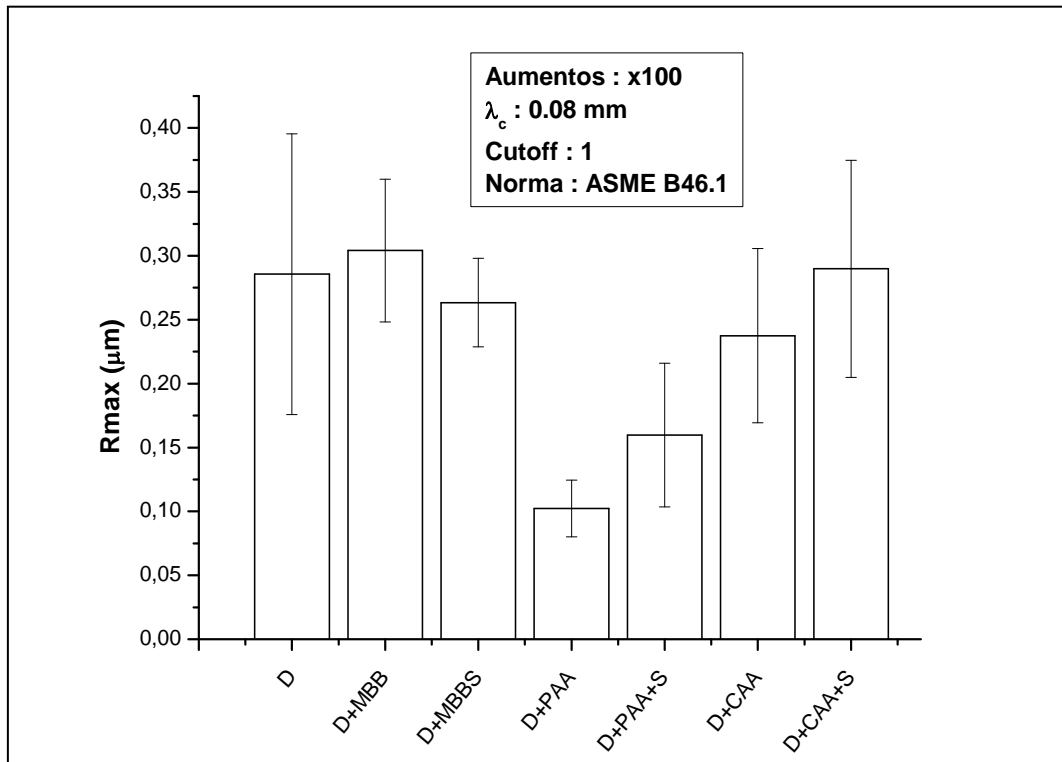
**Figura 103.** Ra de muestras anodizadas tras un tratamiento de pulido a espejo.



**Figura 104.** Rmax de muestras anodizadas tras un tratamiento de pulido a espejo.



**Figura 105.** Ra de muestras anodizadas tras un tratamiento de pulido a espejo, con y sin etapa posterior de sellado.



**Figura 106.** Rmax de muestras anodizadas tras un tratamiento de pulido a espejo, con y sin etapa posterior de sellado.

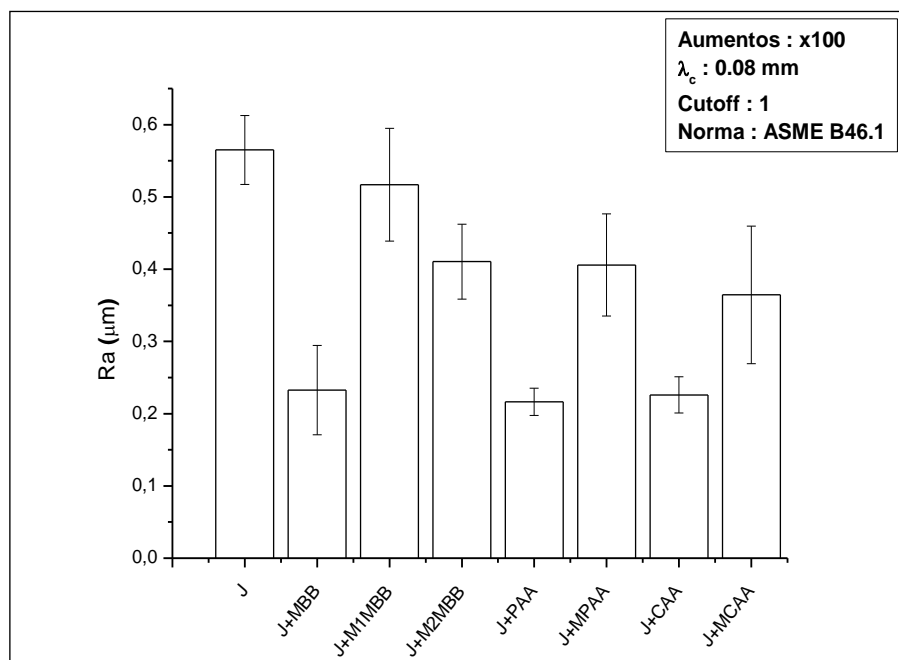
## Capítulo 4: Resultados Experimentales

Las figuras 107 y 108 y la tabla 15, muestran los valores de rugosidad medidos en muestras anodizadas en los distintos procesos seleccionados, sobre superficies previamente pulidas a espejo, decapadas en TURCO 5578 y desoxidadas (J). Se observa que el decapado produce una rugosidad superficial de  $Ra\ 0,69 \pm 0,10\ \mu\text{m}$ , donde todos los anodizados sin modificar (MBB, PAA y CAA) realizados sobre este tratamiento J, reducen este valor de manera considerable. Destacar la similitud de los valores de los anodizados MBB y CAA ( $0,23 \pm 0,06\ \mu\text{m}$  y  $0,22 \pm 0,02\ \mu\text{m}$ , respectivamente).

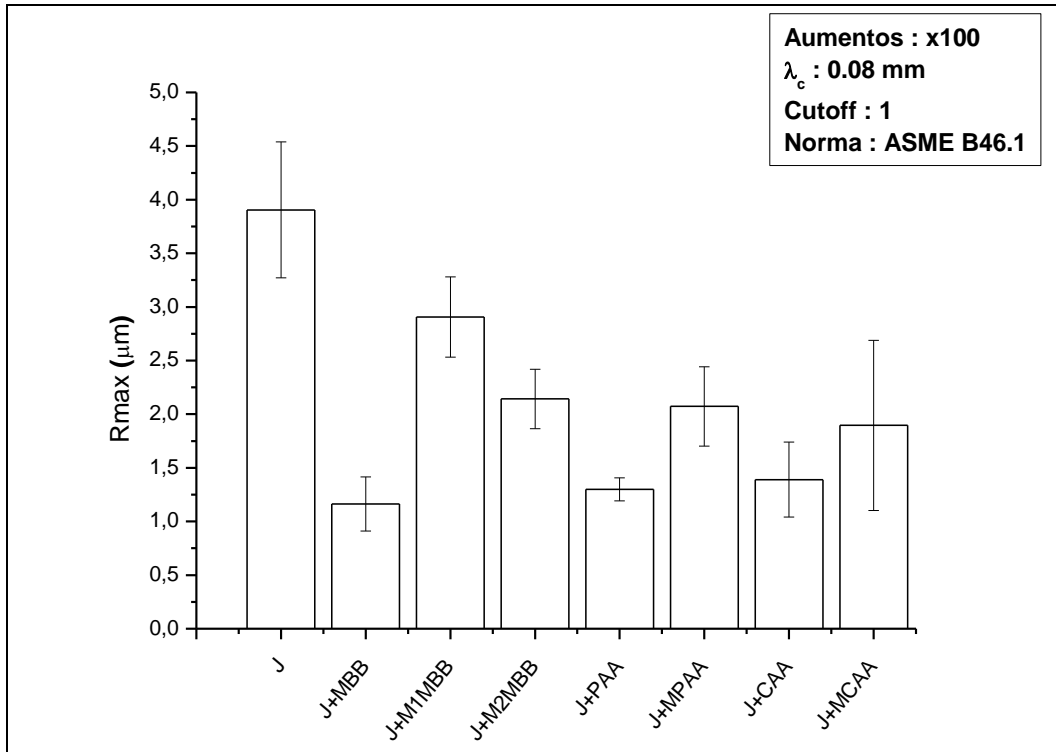
Las modificaciones M2MBB, MPAA y MCAA, disminuyen en menor medida la rugosidad superficial del tratamiento J, obteniendo valores similares ( $Ra$  entre  $0,35 - 0,40\ \mu\text{m}$ ). Sin embargo, la modificación del anodizado MBB denominada M1MBB, consigue un valor de rugosidad superficial similar a la de partida (J).

Destacar que, respecto al anodizar sobre muestras pulidas a espejo (D), el decapado alcalino aumenta la rugosidad generada en todos los procesos. Es decir, la rugosidad aportada por el decapado alcalino predomina sobre la nanorugosidad intrínseca del propio anodizado, hecho que ratifica las conclusiones realizadas en el apartado anterior, donde se estudiaron las imágenes SEM de los diferentes tratamientos.

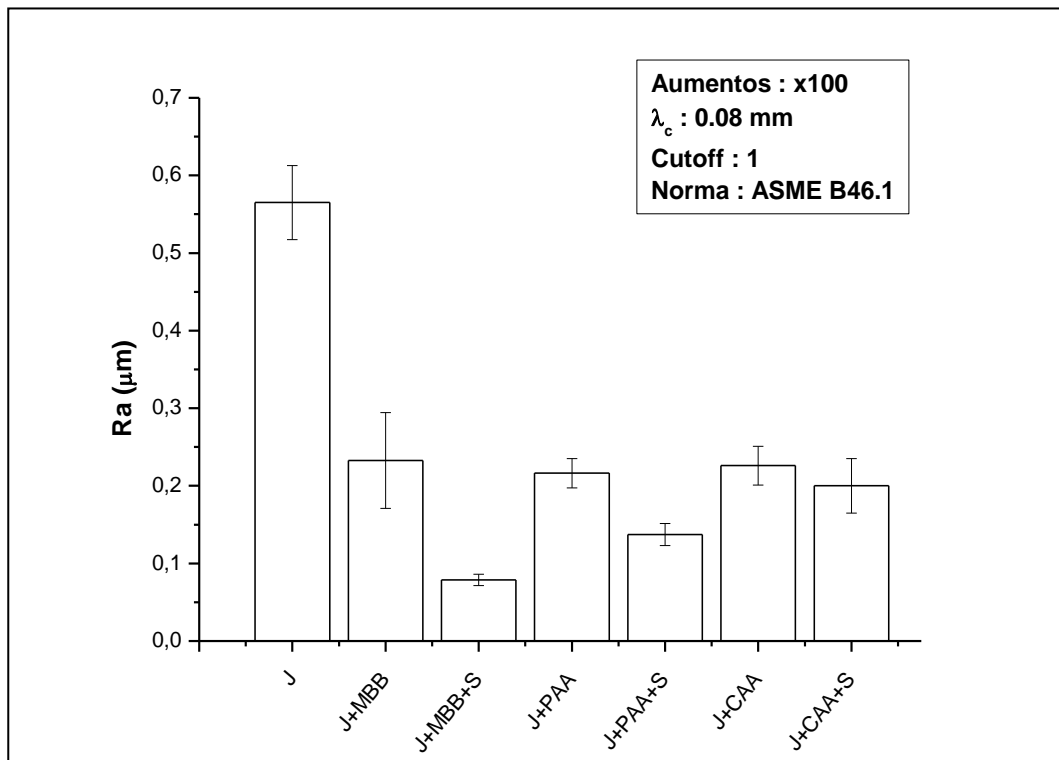
Al igual que en el caso anterior, el proceso de sellado no altera significativamente la rugosidad previamente obtenida por dicho proceso (figuras 109 y 110 y tabla 15)



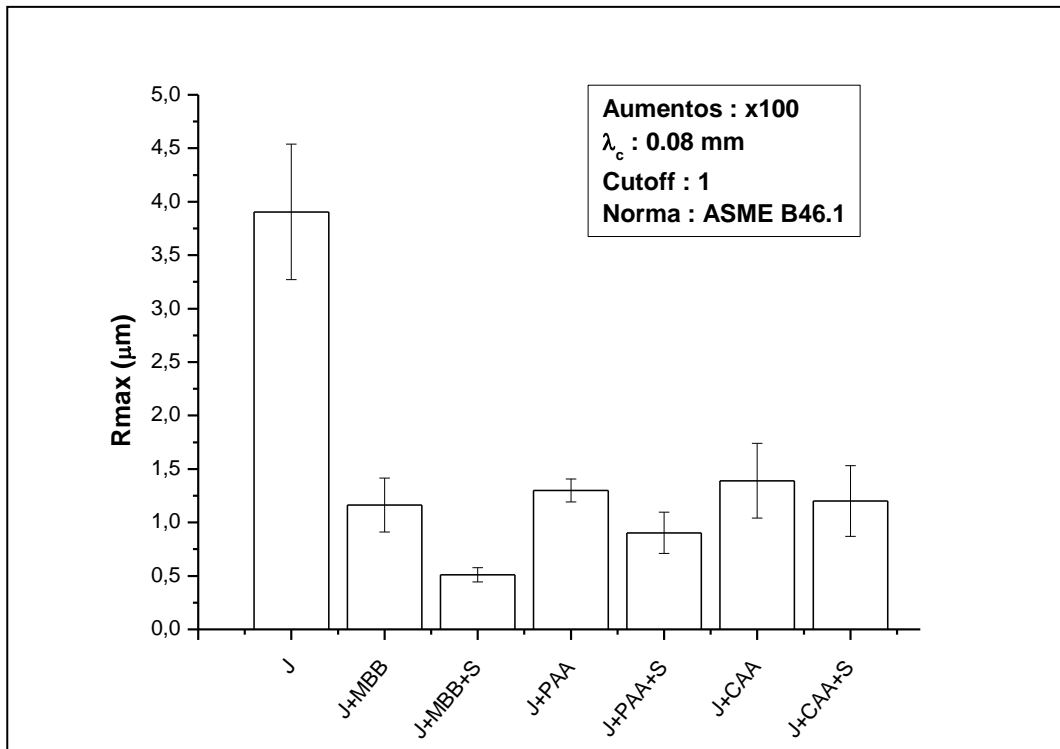
**Figura 107.** Ra de muestras anodizadas tras un tratamiento de pulido a espejo y decapado alcalino con TURCO 5578.



**Figura 108.** Rmax de muestras anodizadas tras un tratamiento de pulido a espejo y decapado alcalino con TURCO 5578.



**Figura 109.** Ra de muestras anodizadas tras un tratamiento previo de pulido a espejo y decapado alcalino con TURCO 5578, con y sin etapa posterior de sellado.

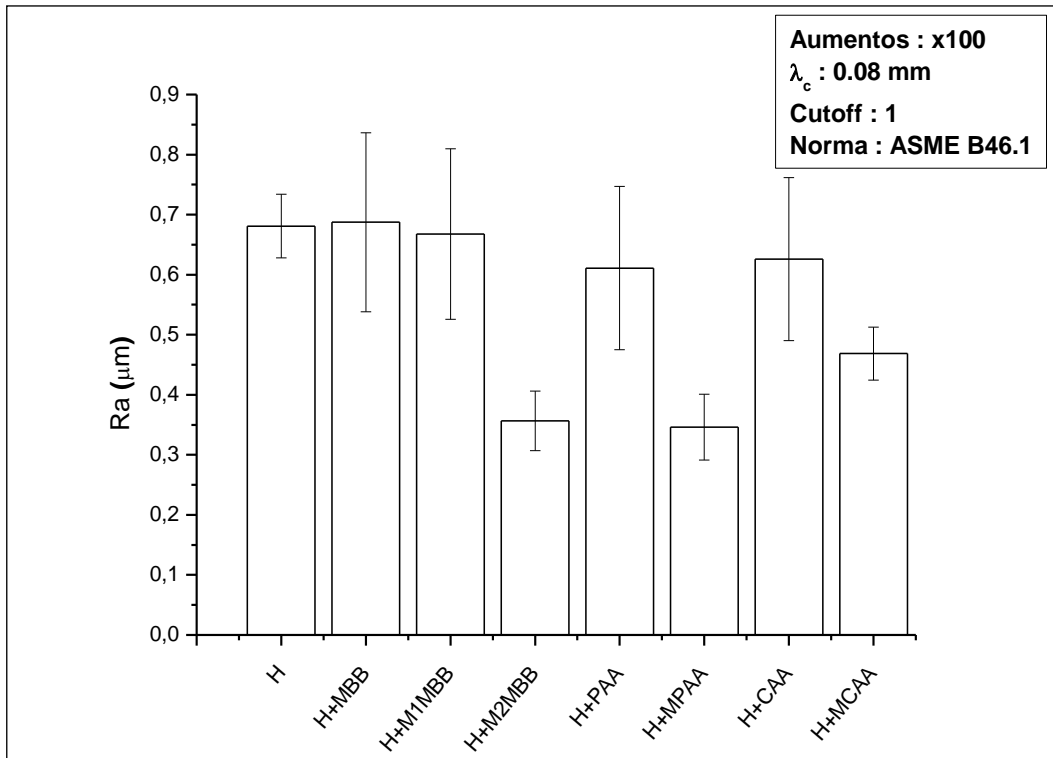


**Figura 110.** *Rmax* de muestras anodizadas tras un tratamiento previo de pulido a espejo y decapado alcalino con TURCO 5578, con y sin etapa posterior de sellado.

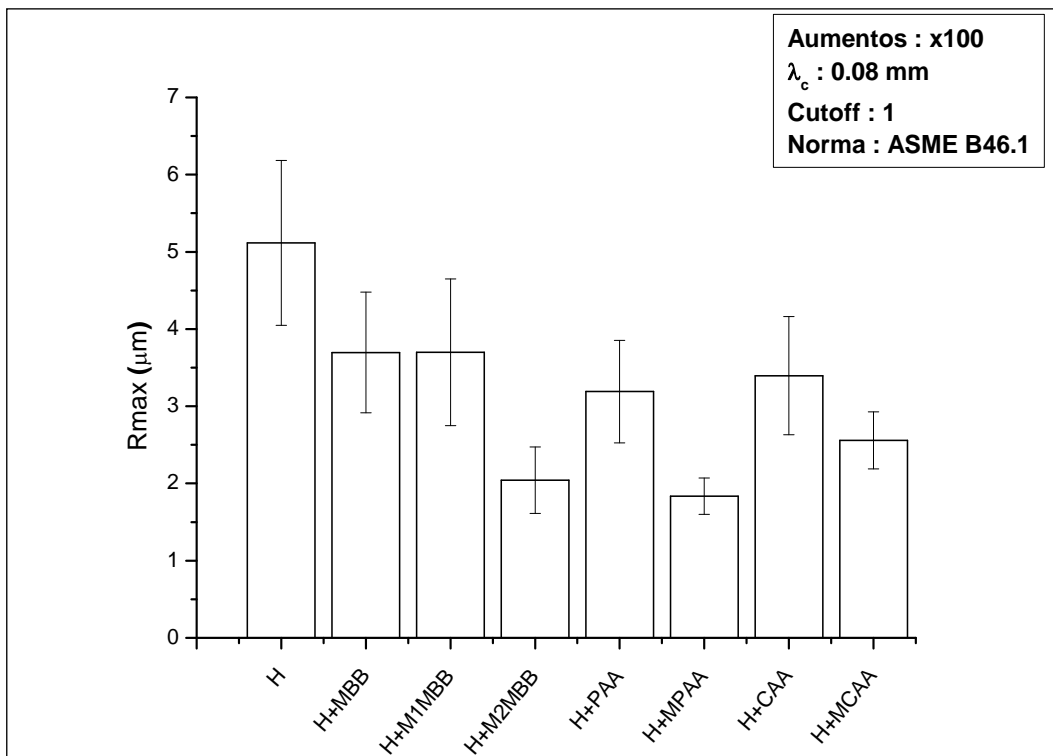
Por último, en las figuras 111 y 112 y la tabla 15, se presentan las rugosidades superficiales obtenidas al realizar las oxidaciones anódicas sobre muestras previamente decapadas con TURCO 5578 y desoxidadas en ácido nítrico (H). La rugosidad obtenida en el proceso de decapado ( $R_a = 0,68 \pm 0,05 \mu\text{m}$ ), no se ve alterada por los procesos de anodizado MBB, M1MBB, PAA y CAA (Entre  $0,62 - 0,68 \mu\text{m}$ ).

En los demás casos, se dan valores de rugosidad por debajo de los producidos por un proceso H, donde la rugosidad de los anodizados modificados M2MBB y MPAA son semejantes (aproximadamente  $R_a \approx 0,35 \mu\text{m}$ ) y ligeramente mayor en el anodizado MCAA ( $R_a = 0,46 \pm 0,04 \mu\text{m}$ ).

Se corrobora lo observado en las imágenes confocal: el decapado alcalino previo aumenta la rugosidad superficial de los tratamientos realizados, aportando macrorugosidad a la superficie. A esta macrorugosidad se adapta la microrugosidad aportada por los anodizados. Este hecho es el buscado con los pretratamientos, ya que se produce un aumento del área efectiva superficial con el decapado, a la vez que se aportan microestructuras superficiales con el anodizado, que favorezcan el anclaje mecánico del adhesivo con el sustrato.



**Figura 111.** Ra de muestras anodizadas tras un tratamiento de decapado alcalino con TURCO 5578.



**Figura 112.** Rmax de muestras anodizadas tras un tratamiento decapado alcalino con TURCO 5578.

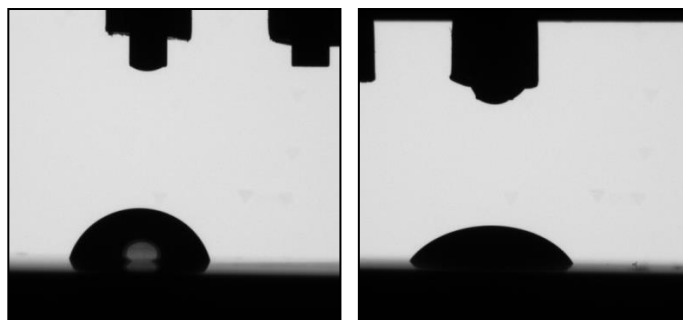
**Tabla 15.** Resumen de los valores Ra, Rmax y error de los tratamientos realizados.

Muestra	Ra ( $\mu\text{m}$ )	SD ( $\pm\mu\text{m}$ )	Rmax ( $\mu\text{m}$ )	SD ( $\pm\mu\text{m}$ )
D	0,04	0,01	0,28	0,11
D+MBB	0,04	0,01	0,30	0,055
D+MBB+S	0,039	0,007	0,263	0,035
D+M1MBB	0,17	0,02	1,58	0,51
D+M2MBB	0,05	0,01	0,41	0,11
D+PAA	0,01	0,01	0,10	0,02
D+PAA+S	0,019	0,005	0,160	0,056
D+MPAA	0,06	0,01	0,33	0,03
D+CAA	0,03	0,01	0,24	0,07
D+CAA+S	0,034	0,006	0,290	0,085
D+MCAA	0,02	0,01	0,22	0,11
J	0,69	0,10	5,42	1,11
J+MBB	0,23	0,061	1,16	0,25
J+MBB+S	0,079	0,007	0,511	0,067
J+M1MBB	0,51	0,07	2,90	0,37
J+M2MBB	0,41	0,05	2,14	0,27
J+PAA	0,21	0,02	1,30	0,11
J+PAA+S	0,137	0,014	0,903	0,193
J+MPAA	0,41	0,07	2,07	0,37
J+CAA	0,22	0,02	1,39	0,35
J+CAA+S	0,200	0,035	1,200	0,330
J+MCAA	0,36	0,09	1,89	0,79
H	0,68	0,05	5,12	1,07
H+MBB	0,68	0,15	3,69	0,78
H+M1MBB	0,66	0,14	3,69	0,95
H+M2MBB	0,35	0,04	2,04	0,43
H+PAA	0,61	0,13	3,19	0,66
H+MPAA	0,34	0,05	1,83	0,23
H+CAA	0,62	0,13	3,39	0,76
H+MCAA	0,46	0,04	2,55	0,36

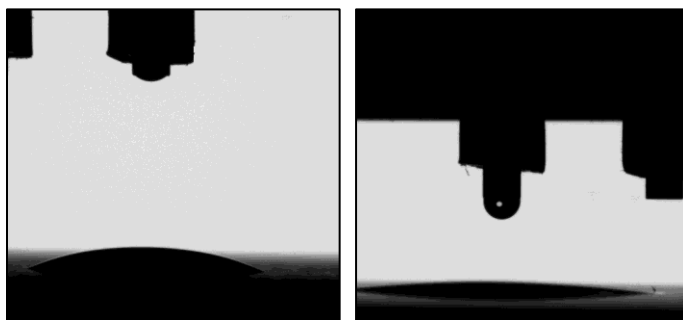
### 4.3. Estudio de la energía libre superficial / Tensión superficial

Se han realizado muchas investigaciones sobre el desarrollo de uniones adhesivas usando titanio como adherente para aplicaciones aeroespaciales, empleando distintos modelos teóricos de energía superficial o tensión superficial [61], según si la expresión es en  $J/m^2$  o  $mN/m$ . La mayoría de los métodos empleados para determinar la energía superficial están basados en la medida del ángulo de contacto, para distintos líquidos de tensión superficial conocida, en la superficie del titanio. Como se ha comentado en el apartado 3.3.3., entre estos modelos teóricos, el método desarrollado por Fowkes (teoría de dos componentes equivalente matemáticamente a la desarrollada por Owens y Wendt) es un buen compromiso entre simplicidad y precisión en la medida de la tensión superficial de un sólido y sus principales componentes, fuerza polar y dispersiva, que surgen de las interacciones polares y dispersivas entre el líquido y el sólido respectivamente [127]. Con este enfoque la energía superficial de una superficie, y su descomposición en la componente polar y dispersiva, se puede obtener midiendo el ángulo de la gota que se formaría entre un par de líquidos conocidos y dicha superficie. Para ello se utiliza agua destilada (líquido polar con tensión superficial total de 72,8  $mN/m$ , componente polar de 46,4 y componente dispersivo de 26,4  $mN/m$ ) y diiodometano (líquido completamente apolar con tensión superficial total de 50,8  $mN/m$  igual a su componente dispersivo). El valor de tensión superficial obtenido viene determinado por la rugosidad, composición química y contaminantes de la superficie a estudio.

En las figuras 113 y 114 se muestran a modo de ejemplo el aspecto de las gotas formadas sobre una superficie anodizada PAA y una superficie tras el decapado alcalino con TURCO 5578, utilizando el equipo KSV CAM 200. A partir de estas imágenes el software de análisis de imagen calcula el ángulo formado entre el líquido y la superficie, y aplicando el método desarrollado por Fowkes calcula el valor de la energía superficial de la superficie.



**Figura 113.** Imagen de las gotas de agua (izquierda) y diiodometano (derecha) depositadas sobre una superficie anodizada con PAA (D+PAA).



**Figura 114.** Imagen de las gotas de agua (izquierda) y diiodometano (derecha) depositadas sobre una superficie previamente pulida a espejo y decapada con TURCO 5578 (I).

En la figura 115 se muestran los valores de tensión superficial calculados de los tratamientos base de desengrase y limpieza, pulido mecánico, chorreado y decapado alcalino, antes de que haya pasado 1h desde la aplicación del tratamiento y tras 24h.

En general, se observa que la aplicación de la limpieza en TURCO 4215 (B) aumenta la tensión superficial, respecto a tratar el material solo con un desengrasado con el disolvente MEK (A), hecho indicativo de una mayor limpieza superficial. También se constata que el aplicar una etapa posterior de desmutting sobre el tratamiento B (C), no modifica la tensión superficial.

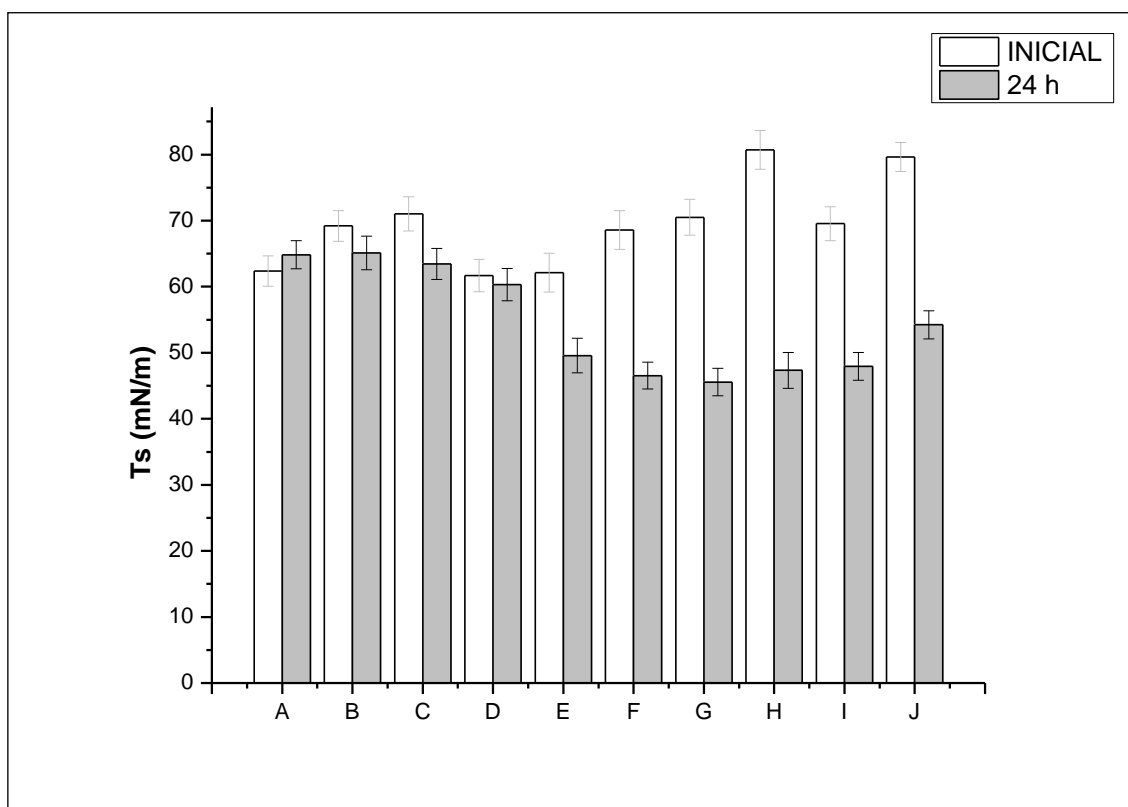
Por otra parte, el pulir la superficie a espejo (D), disminuye la tensión superficial. Este hecho puede ser debido al abrupto descenso de la rugosidad superficial, reduciendo por tanto el área específica de contacto entre la gota y la superficie.

El chorreado (E) registra valores análogos a los obtenidos tras las etapas de limpieza y desengrase, a pesar de contar con una mayor área específica superficial. Esto puede ser indicativo de la presencia de contaminación superficial, seguramente restos del abrasivo utilizado en el proceso. Además, el aplicar una etapa posterior de desoxidado en ácido nítrico (F) parece no eliminar esta contaminación, dado que los valores de tensión superficial no varían.

Este hecho es similar en el caso de los tratamientos que implican el decapado alcalino con TURCO 5578. A pesar de tener una mayor área específica (G e I), la tensión superficial inicial parece ser similar a la generada en los tratamientos de limpieza y desengrase. Sin embargo, en este caso la posterior etapa de desmutting promueve una elevada mojabilidad del agua y del diiodometano sobre la superficie, con ángulos menores de  $5^\circ$ . Por tanto, los valores obtenidos de tensión superficial son máximos, puesto que la técnica no permite medir ángulos de gota menores de  $5^\circ$ . Esto confirma la gran influencia de la rugosidad y contaminación superficial en la energía superficial, ya que, bajo una misma composición química, topografías superficiales distintas exhiben grandes diferencias de mojabilidad.

La tensión superficial es muy sensible a diferentes cambios de humedad y presencia de contaminantes en la superficie. Por ello, se realizaron nuevas medias tras una exposición de 24h en atmósfera de laboratorio / industrial, propia de las instalaciones del CENIM. En la figura 115 se aprecian dos tendencias en la tensión superficial:

Las muestras con los pretratamientos de desengrase, limpieza o pulido mecánico (B, C y D), muestran valores de tensión superficial análogos, tras 24h de exposición de las superficies. Sin embargo, en todos los pretratamientos que incluyen en sus etapas procesos de decapado mecánico (E y F) o químico (G, H, I y J), se identifica una abrupta disminución de la tensión superficial, de hasta casi un 50% en algunos casos. Esta reducción de la tensión superficial es más acusada en las muestras que ofrecían un mayor valor inicial, como es el caso de las muestras decapadas con TURCO 5578, en las cuales esta disminución ocurre tan solo tras 1 hora de exposición a la atmósfera posterior a la realización de su tratamiento. Solo las muestras tratadas con las etapas de limpieza, desengrase y pulido mecánico, mantienen su valor de tensión superficial. Esto parece indicar que la superficie del Ti6Al4V reacciona con elementos propios de cualquiera atmósfera no controlada ( $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ , compuestos hidrocarbonados, u otros) en tiempos relativamente cortos. Cuanto mayor es el área específica de la superficie, mayor interacción con los contaminantes presentes en el medio, produciéndose por tanto este importante descenso de la tensión superficial.

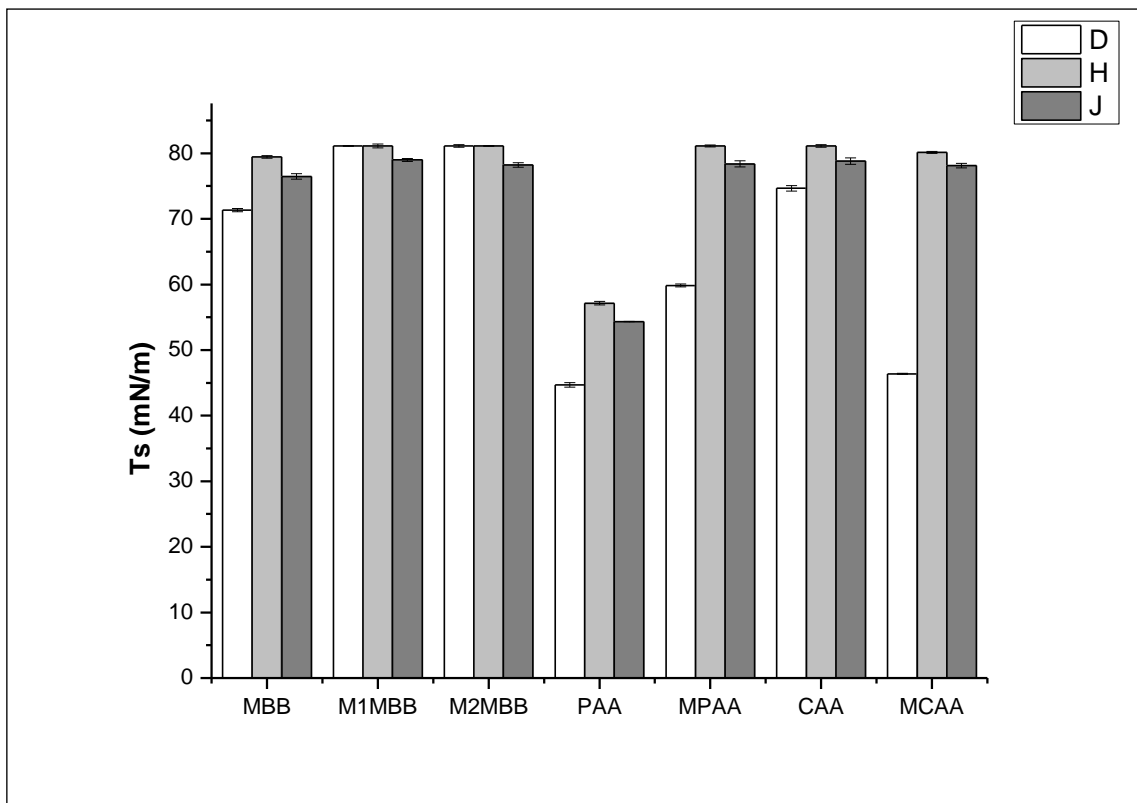


**Figura 115.** Tensión superficial medida antes de 1h y después de 24 h desde la finalización del tratamiento para distintos procesos limpieza y preparación previa y decapado con TURCO 5578.

Respecto los tratamientos de anodizado, las figuras 116 y 117 muestran los valores de tensión superficial obtenidos inicialmente y tras 24h respectivamente, de las capas anódicas crecidas partiendo de una superficie pulida a espejo (D), decapada en el medio alcalino partiendo de una superficie pulida a espejo (J) o decapada sin este pulido (H).

Se observa que menos en los casos de las modificaciones del anodizado MBB (M1MBB Y M2MBB, donde los valores de tensión superficial son elevados independientemente de la superficie de partida), los valores de tensión superficial son mayores cuando la superficie es previamente decapada. Es decir, se vuelve a confirmar la influencia e importancia clave de que la superficie disponga de una macrorugosidad adecuada. En estos casos de mayor rugosidad / área efectiva, los valores de tensión superficial son óptimos, rozando u obteniendo en la mayoría de los casos valores máximos (ángulos de contacto menores a  $5^\circ$  tanto en la componente polar como dispersiva,  $\approx 82$  mN/m).

Los resultados también muestran la influencia de la composición química de la superficie en la tensión superficial. Cada anodizado tiene en la composición de su electrolito diferentes especies químicas, cuyos iones pueden ser incorporados a las capas anódicas tal y como se mostrará en apartados posteriores. Esto se observa con claridad al comparar los anodizados PAA y MCAA, los cuales pese a tener una estructura de capa barrera, muestran valores de tensión superficial aumentan un 25% cuando estos anodizados cuentan con la macrorugosidad generada previamente por el decapado alcalino.



**Figura 116.** Tensión superficial medida antes de 1h desde la finalización del tratamiento en muestras anodizadas sobre tratamientos D, H y J.

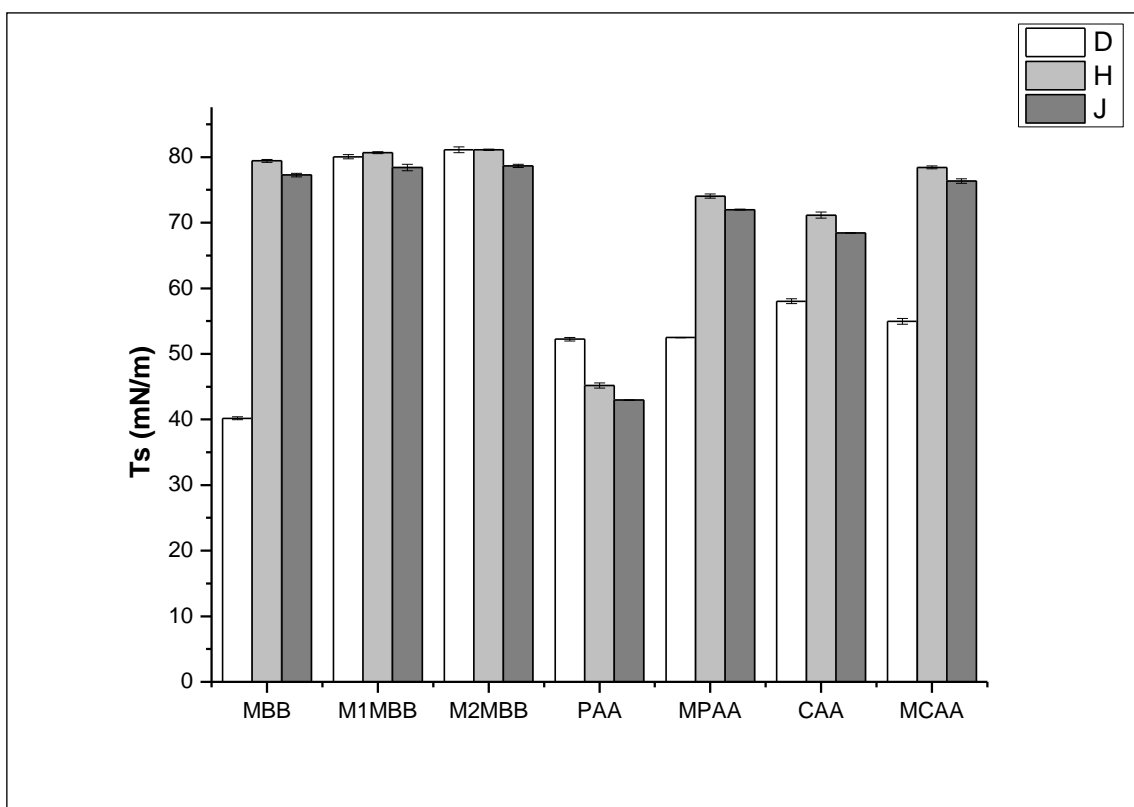
Los resultados de tensión superficial tras 24h de exposición en atmosfera industrial en probetas anodizadas sobre tratamientos D, H y J (figura 117), muestran un comportamiento análogo al identificado en los valores de tensión superficial sin exposición. Es decir, las muestras que parten de pulido a espejo (D) presentan valores menores de tensión superficial respecto las muestras decapadas (H y J), además de un descenso más acusado de los valores tras 24h de exposición en ambiente industrial. Este hecho no se da en el anodizado PAA, donde los valores de tensión superficial tras 24h de exposición son mayores en un sustrato base pulido a espejo.

#### Capítulo 4: Resultados Experimentales

Sin embargo, en los anodizados llevados a cabo sobre muestras previamente decapadas, el descenso en la tensión superficial tras 24h es leve, incluso en algunos casos se mantienen los elevados valores iniciales.

Ahondando con mayor detalle en los tratamientos con etapa previa de decapado, se observa que tras 24h, en aquellas que el decapado se ha llevado a cabo sobre el material base (H) y no sobre una superficie pulida a espejo (J), la tensión superficial es mayor, además desarrollando un descenso menor respecto los valores registrados sin exposición.

Lo que muestran claramente los resultados, es que el anodizado MBB y sus modificaciones, no solo generan unos elevados valores de tensión superficial, sino que los mantienen con el tiempo, incluso partiendo de muestras pulidas a espejo en el caso de los anodizados M1MBB y M2MBB (situación identificada como más desfavorable, debido a la ausencia de macrorugosidad). Por ello, en principio estos tres anodizados son una alternativa viable al anodizado CAA, superándolo en este parámetro.

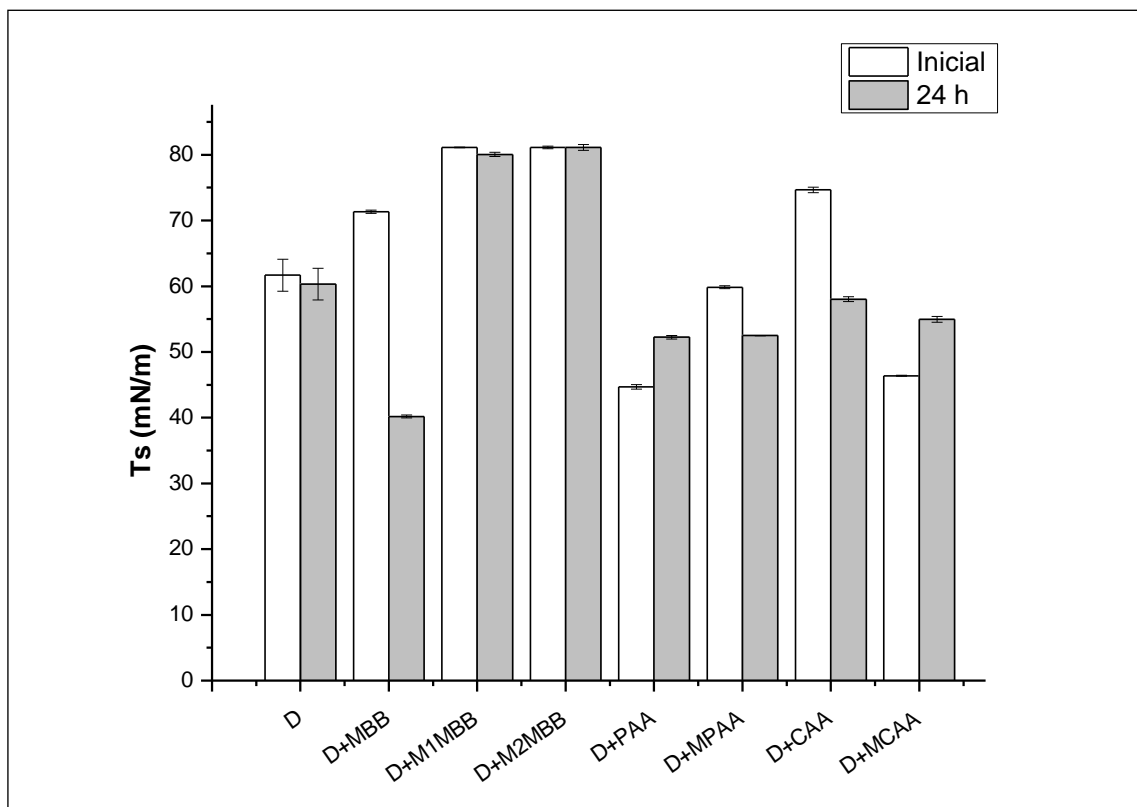


**Figura 117.** Tensión superficial medida después de 24h desde la finalización del tratamiento en muestras anodizadas sobre tratamientos D, H y J.

La figura 118 muestra los valores de tensión superficial obtenidos inicialmente y tras 24h, de las capas anódicas crecidas sobre muestras previamente pulidas a espejo (D). Se observa que mientras el anodizado MBB y CAA generan una tensión superficial inicial comparable al de la superficie pulida a espejo sin anodizar, las modificaciones del anodizado MBB (M1MBB y M2MBB) generan valores de tensión superficial superiores y máximos.

Tras 24h, el mantenimiento de la tensión superficial inicial registrado en la muestra D, solo se observa en las superficies tratadas con el anodizado M1MBB y M2MBB, donde mantienen estos valores máximos ( $\approx 82$  mN/m).

Es curioso el caso de las capas anódicas con estructura de capa barrera, donde a las 24h los valores de tensión superficial son ligeramente mayores que los iniciales, llegando a equipararse con el resto de anodizados, excluyendo los mencionados M1MBB y M2MBB.

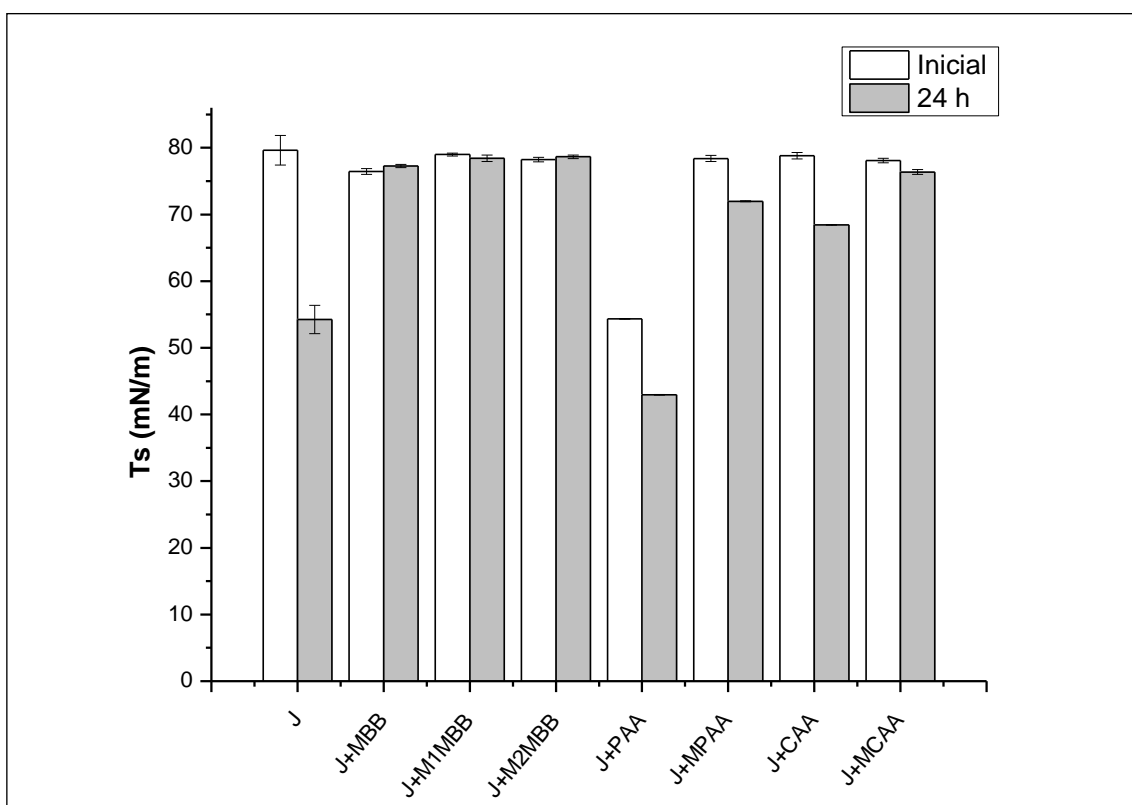


**Figura 118.** Tensión superficial medida antes de 1h y tras 24h, de superficies procesadas con el tratamiento D, con y sin posterior anodizado.

#### Capítulo 4: Resultados Experimentales

Este mismo estudio llevado a cabo sobre muestras previamente pulidas a espejo y decapadas en TURCO 5578 (J, figura 119), se observa que a excepción del anodizado PAA, todos los anodizados generan una elevada tensión superficial inicial que mantienen tras 24h, especialmente en el caso del anodizado MBB y sus dos modificaciones.

Destacar que la modificación del anodizado CAA, MCAA, pese a ser una estructura de capa barrera, cuando se aplica en una superficie con el tratamiento J, tienes unos valores de tensión superficial equiparables e incluso superiores al resto de anodizados. Esto no sucede en la otra estructura de capa barrera PAA, por lo que se entiende que es debido a la composición química de la superficie. Estos resultados son un indicio de que el cromo (Cr) incorporado en estas capas, de alguna forma mejora la mojabilidad de las superficies y el mantenimiento de esta con el tiempo.



**Figura 119.** Tensión superficial medida antes de 1h y tras 24h, de superficies procesadas con el tratamiento J, con y sin posterior anodizado.

La figura 120 muestra los valores de tensión superficial inicial y tras 24 y 168 h de exposición en atmósfera industrial, de los anodizados alcalinos (MBB, M1MBB y M2MBB) y los que generan estructuras nanotubulares y nanoporosas (MPAA y CAA, respectivamente). Todos ellos fueron llevados a cabo sobre una superficie desengrasada y libre de contaminantes, decapada en TURCO 5578 y desoxidada en ácido nítrico (H). Como se puede constatar, en este caso se amplió el tiempo de estudio y se enfocó en estos tratamientos, ya que tienen gran interés científico y tecnológico por sus características.

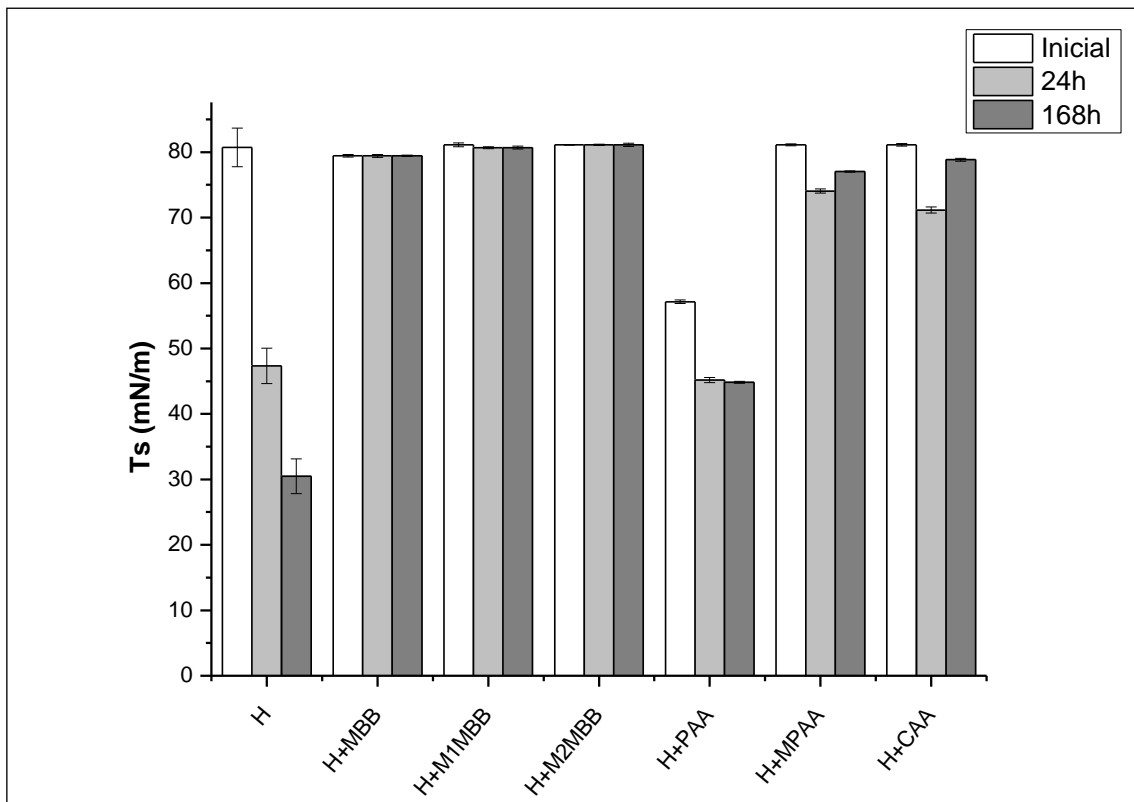
Se puede observar que tanto el anodizado MBB como sus dos modificaciones M1MBB y M2MBB, mantienen el valor inicial de la tensión superficial tras 168h de exposición en la atmósfera de laboratorio.

Por el contrario, en los casos de los anodizados CAA, PAA y su modificación MPAA, tras sufrir una primera disminución de la tensión superficial en las primeras 24h (en torno al 10% aproximadamente), este valor no se modifica en las siguientes 144h. El hecho de que aparezca en estos casos un valor mayor de tensión superficial a las 168h que a las 24h, es debido al error del equipo de medición, donde la medida de los ángulos de las 5 gotas, tiene una dispersión de  $\pm 5^\circ$ , que se corresponde con los 5 mN/m de diferencia que existe entre esos dos valores.

En el caso de la muestra únicamente decapada y desoxidada (H), la tensión superficial disminuye abruptamente con el paso del tiempo a pesar de que inicialmente tiene un valor comparable a los anodizados alcalinos.

Por tanto, los anodizados alcalinos MBB presentan los mayores valores de tensión superficial (mayor mojabilidad), siendo este valor estable durante las 168h ensayadas. Este hecho puede ser indicativo de la baja reactividad de estas capas anódicas a la hidratación o formación de enlaces con contaminantes atmosféricos. Por un lado, esta baja reactividad puede favorecer la durabilidad y adherencia, proporcionando estabilidad a la intercara de la unión. Por otro lado, desde el punto de su implementación industrial es una gran ventaja, ya que permite una mayor flexibilidad en el tiempo de proceso entre tratamiento superficial y encolado de la pieza.

Lo que se constata es que el decapado alcalino (H), además de aportar la macrorugosidad requerida a la superficie, genera unos elevados valores iniciales de tensión superficial. Estos se mantienen en el tiempo cuando además se superpone a la macrorugosidad la microrugosidad intrínseca de las capas anódicas de los procesos MBB y sus modificaciones. Además de ello, estos valores son comparables (e incluso superiores) a los obtenidos con el anodizado CAA, por lo que se toman como referencia para los ensayos de durabilidad y adherencia de uniones adhesivas.



**Figura 120.** Tensión superficial medida antes de 1h y después de 24h y 168h desde la finalización del tratamiento en muestras anodizadas sobre superficies previamente decapadas con TURCO 5578.

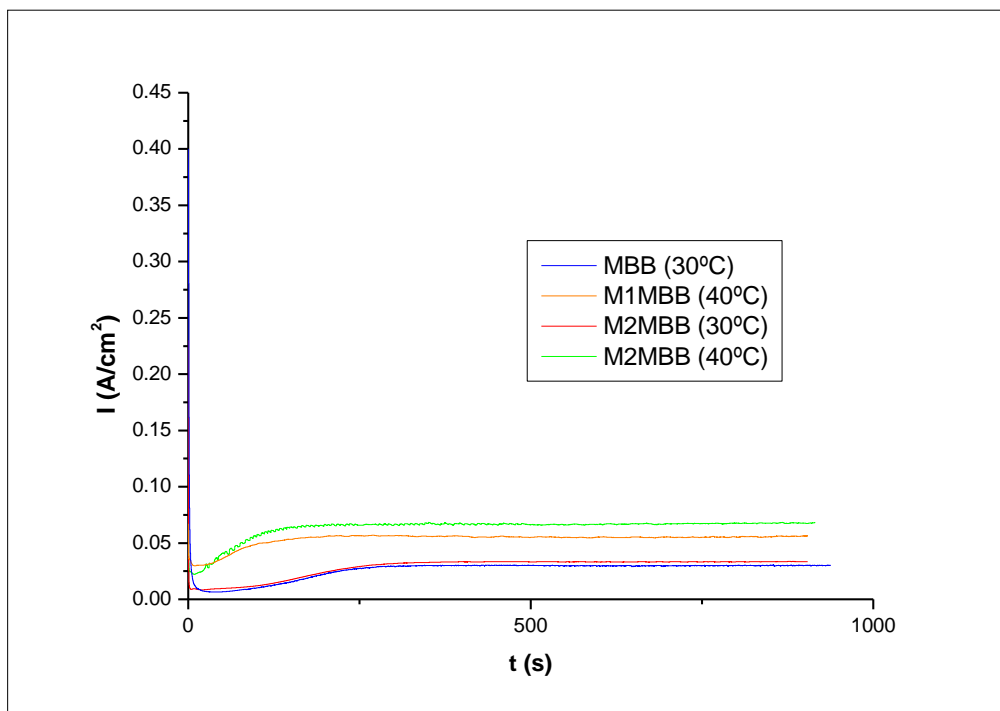
#### 4.4. Estudio de las curvas de intensidad de corriente - tiempo de los procesos electroquímicos

En el siguiente punto se analizan las curvas de corriente obtenidas durante los procesos de anodizado, en el cual se registra la evolución de la densidad de corriente con el tiempo. Los parámetros de anodizado óptimos de la aleación Ti6Al4V que se han utilizado (recogidos en la tabla 5), fueron: para el anodizado en ácido fosfórico, los presentados en el trabajo de Minagar [101] (20V, 15 min), para el ácido crómico los de la patente US3959091 [182] (10V, 20 min) y para el anodizado básico MBB los propuestos por Matz [100] (10V, 15 min), con sus modificaciones basadas en la investigación de He Peigang y col. [185].

Como se ha comentado en el punto 1.4.1., la formación de las estructuras generadas en el proceso de anodizado viene determinada por diferentes mecanismos. Todas las gráficas presentadas de densidad de corriente frente al tiempo para los distintos procesos de anodizado (figuras 121-123), muestran al inicio una abrupta caída de la densidad corriente. Este hecho es debido al régimen de campo alto asociado a la formación de una capa barrera. Y es que la capa barrera no es única de las estructuras que presentan esta. El resto de estructuras de mayor complejidad morfológica, realmente son estructuras dúplex, compuestas por una primera capa barrera y la estructura que las define (nanoporos, nanotubos, etc...).

En estas capas dúplex, la formación de la estructura posterior a la capa barrera se inicia con un defecto inicial, el cual conlleva el aumento de corriente registrado en las gráficas, como resultado de la disminución de la resistencia de la capa anódica. Finalmente, la corriente puede alcanzar un equilibrio (con ciertos matices que comentamos a continuación para cada caso) debido al balance que se da entre las reacciones de formación del óxido en la intercara metal/óxido y la velocidad de disolución química en la interfase óxido/electrolito.

La figura 121 muestra las curvas de densidad de corriente en el caso del anodizado básico MBB y sus modificaciones. Tanto el aumento de temperatura como el de concentración de ion tartrato, aumentan la densidad de corriente del proceso, así como la acentuación del escalón inicial que se observa en la curva. Esto hecho ya ha sido reportado en la literatura [185]. Las curvas describen el comportamiento típico de los electrolitos alcalinos, los cuales alcanzan un *plateau* de potencial que no ocurre en el caso de los electrolitos ácidos. Esto parece indicar que a diferencia de los medios básicos, en los medios ácidos con fluoruros el óxido de titanio continúa creciendo indefinidamente, posiblemente debido al carácter poroso de su intercara óxido/electrolito [186].

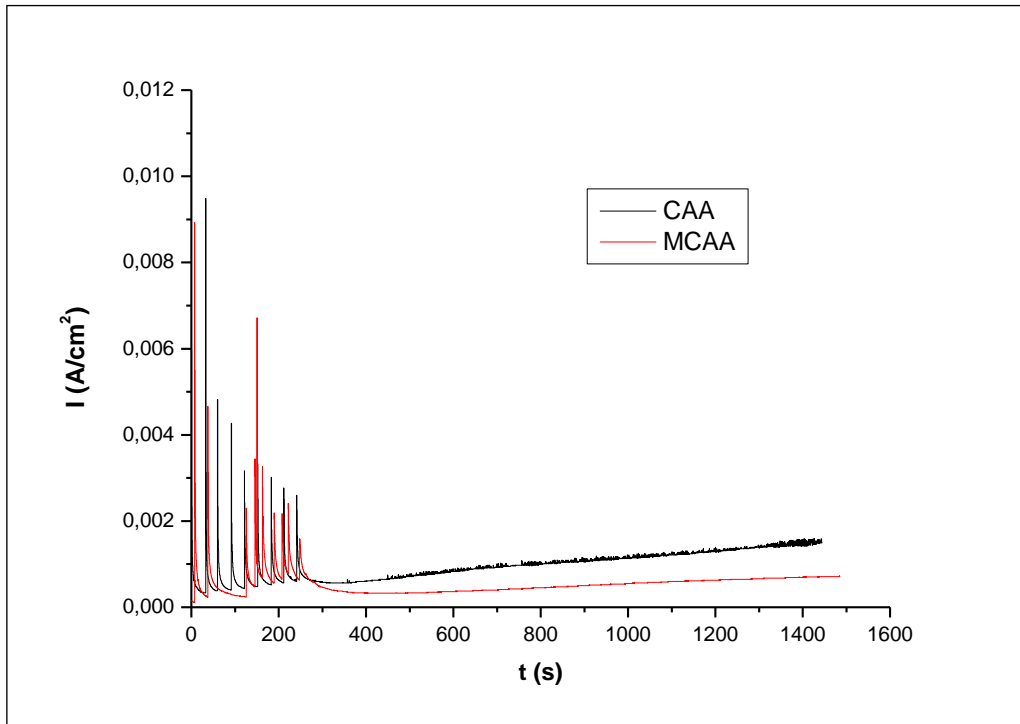


**Figura 121.** Gráficas densidad de corriente – tiempo, obtenidas en los anodizados básicos MBB.

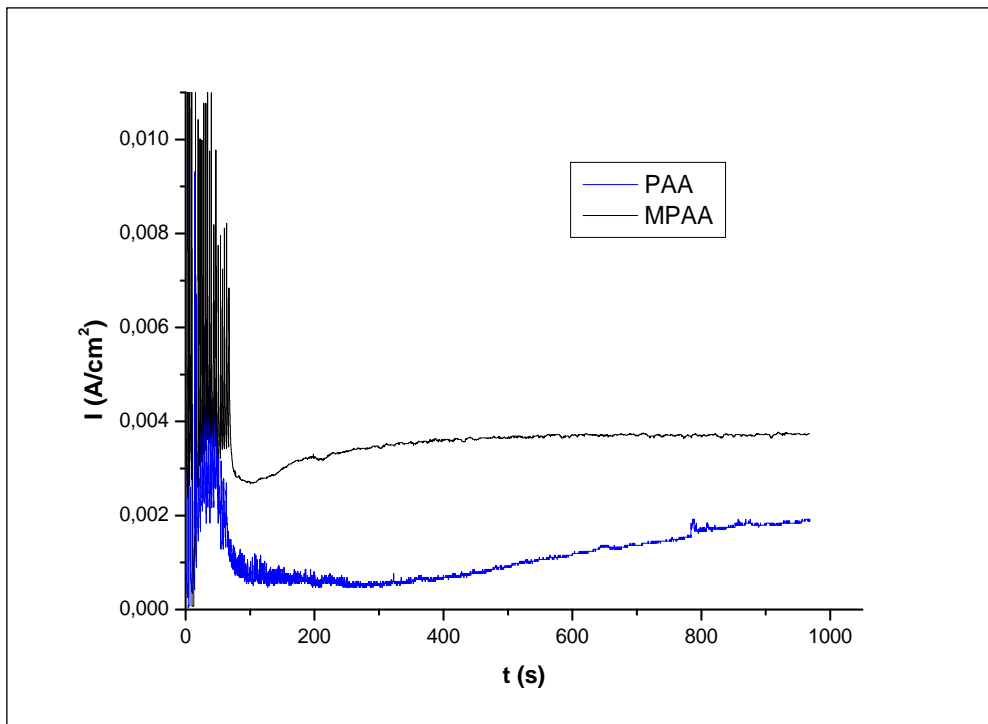
Las siguientes figuras muestran las curvas de corriente para el ácido crómico (figura 122) y el ácido fosfórico (figura 123), con y sin modificación en ambos casos. Lo primero que se aprecia es que los anodizados ácidos obtienen menores densidades de corriente que los anodizados básicos, hecho reportado en la literatura [186].

Además, se ha demostrado que la presencia de iones fluoruro en los electrolitos ácidos, aumentan la densidad de corriente debido al proceso de disolución de  $\text{TiO}_2$  y a la formación del compuesto  $[\text{TiF}_6]^{2-}$ . Zwilling [120] estudió el anodizado en ácido crómico con y sin fluoruros, obteniendo densidades de corrientes homólogas con las expuestas en la figura 122. También analiza el hecho de aplicar o no el potencial mediante una rampa.

En el caso del anodizado en ácido fosfórico, es Bauer [121] el que estudia este anodizado con y sin fluoruros. Las densidades de corriente también son las mismas que las obtenidas en la figura 123, observando también en este caso que el ion fluoruro aumenta la densidad de corriente debido a los procesos que conlleva.



**Figura 122.** Gráficas densidad de corriente – tiempo, obtenidas en los anodizados de ácido crómico.



**Figura 123.** Gráficas densidad de corriente – tiempo, obtenidas en los anodizados de ácido fosfórico.

## 4.5. Resultados de los ensayos de adherencia y durabilidad

### 4.5.1. Ensayos Wedge Crack en distintos medios de exposición

A continuación, se muestran los resultados referentes a los ensayos wedge crack en los diferentes medios de exposición. En este caso, las estructuras ensayadas fueron probetas encoladas Ti6Al4V-Ti6Al4V, con objeto de estudiar la influencia de los pretratamientos realizados sobre los sustratos metálicos, en la adherencia y durabilidad de la unión adhesiva.

Los pretratamientos llevados a cabo en estos ensayos fueron los consistentes en etapas de limpieza y desengrase + decapado alcalino + desoxidado, sin (H) y con procesos de anodizado posteriores: en ácido crómico con fluoruros (H+CAA), anodizado alcalino (H+MBB) y las modificaciones con mayor temperatura y concentración de tartrato (H+M1MBB e H+M2MBB), en ácido fosfórico (H+PAA) y su modificación con fluoruros (H+MPAA).

Señalar que, en adelante, todos los tratamientos previos parten de este denominado tratamiento H, por lo que a la hora de referirse a un anodizado se hará mencionando exclusivamente el nombre de este, sin la nomenclatura “H +”.

#### 4.5.1.1. Durabilidad en cámara de humedad (ASTM D3764).

Las estructuras encoladas Ti6Al4V – Ti6Al4V con los diferentes pretratamientos seleccionados, fueron expuestas en una cámara de humedad en unas condiciones de >95% de humedad relativa y una temperatura de 50°C durante un tiempo de 1000 h. El registro del crecimiento de grieta (tanto inicial como durante el envejecimiento) se realizó tal y como se definió en el apartado 3.4.3.

Tras el ensayo, los sustratos fueron separados para estudiar el tipo de fallo desarrollado en cada caso (fotografías del anexo A).

La figura 124 recoge los valores de longitud de grieta inicial y las figuras 125-126, la evolución del incremento de longitud de grieta (promediado entre las tres probetas de cada tratamiento) con el tiempo de exposición, con y sin la referencia del tratamiento de decapado respectivamente. Finalmente, la tabla 16 resume los datos para cada probeta individual y muestra el porcentaje de cada tipo de fallo (adhesivo/cohesivo).

Se observa en la figura 124, que los tratamientos H, MBB y CAA ( $65,86 \pm 7,45$  mm,  $75,16 \pm 6,79$  mm y  $63,73 \pm 10,10$  mm, respectivamente), presentan una grieta inicial semejante. En el caso del CAA y MBB, los valores son similares a los reportados en la bibliografía [68].

Es reseñable que las modificaciones del anodizado MBB, desarrollan una fuerza inicial de enlace mayor que en los demás anodizados, obteniendo grietas iniciales entre 20-30 mm menores que el anodizado MBB sin modificar. El menor valor de grieta inicial se registra para el tratamiento M2MBB ( $38,83 \pm 0,76$  mm). Mencionar que en estas modificaciones del anodizado MBB se consiguió una transición de estructura granular, a una estructura de mayor porosidad de panel de abeja respecto al anodizado MBB original.

Por su parte, los anodizados basados en ácido fosfórico con (MPAA) y sin fluoruros (PAA), reportan valores de grieta inicial algo mayores, pero con cierta similitud dada su amplia dispersión ( $77,83 \pm 27,76$  mm y  $56,17 \pm 27,76$  mm, respectivamente). Es decir, parece ser que la diferente morfología superficial no es determinante en los valores de grieta inicial para este caso. Sin embargo, es muy significativo el hecho de que en ambos tratamientos, las probetas fallaron adhesivamente al poco tiempo de ser insertada la cuña (antes de la exposición en los medios de envejecimiento). En el caso del PAA, se podría achacar al hecho de que la estructura superficial de capa barrera carece de elementos topográficos y morfológicos que favorezcan el entrelazamiento mecánico adhesivo / adherente. Sin embargo, el anodizado modificado de ácido fosfórico (MPAA), presenta una estructura nanotubular semejante a la del CAA y una elevada tensión superficial, del orden de los anodizados con mayor energía superficial. A pesar de ello, se genera el mismo fallo adhesivo inicial que en el anodizado sin modificar PAA. Esto indica que la composición química de la capa anódica superficial es un factor determinante en la adherencia y durabilidad de una unión. En este caso específico de los tratamientos basados en ácido fosfórico, el electrolito contiene fosfatos ( $PO_4^{3-}$ ) que pueden incorporarse a las capas anódicas. Estos fosfatos parecen ser químicamente incompatibles con el adhesivo. Es decir, tal y como determina la literatura (punto 1.5.), una apropiada compatibilidad química es un requerimiento básico y fundamental en el desarrollo de uniones adhesivas.

Respecto la durabilidad, la comparación entre el tratamiento de decapado sin (H) y con procesos posteriores de anodizado (H + Anodizado), figura 125, se observa como el primero desarrolla unos valores de incremento de grieta de un orden de magnitud mayor ( $25,83 \pm 1,52$  mm), respecto los tratamientos con anodizado, salvo el caso del M2MBB. Estos resultados van en concordancia con el hecho de que las superficies generadas en el proceso de decapado H,

#### Capítulo 4: Resultados Experimentales

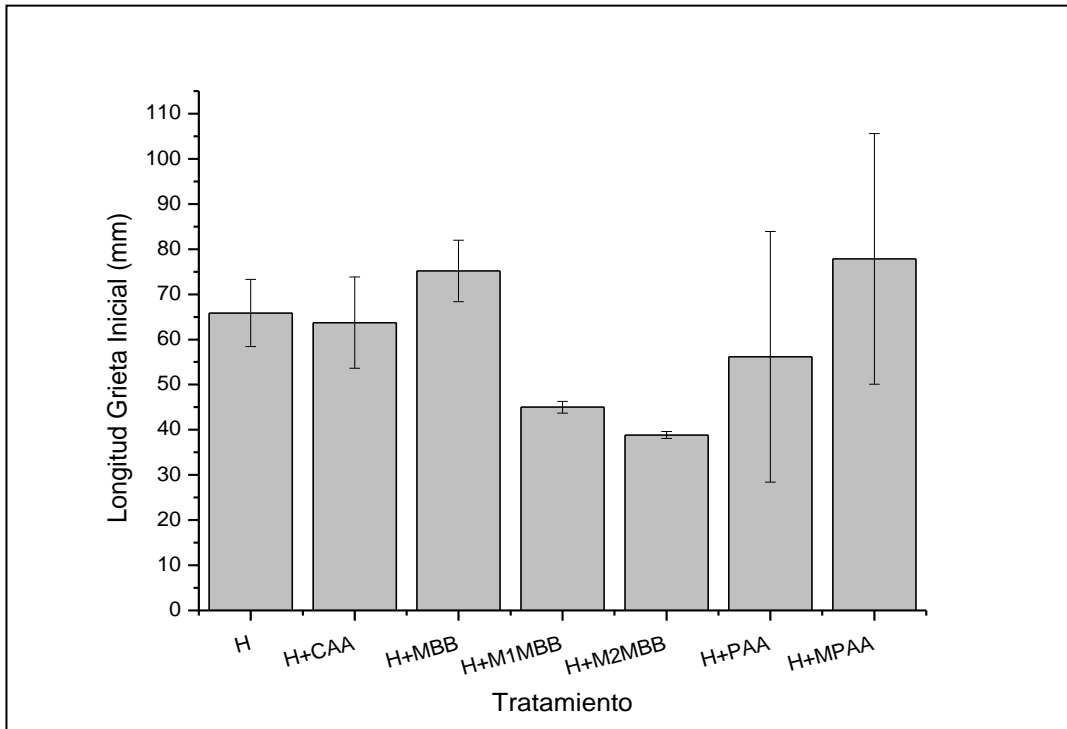
carecen de una microrugosidad superpuesta a la macrorugosidad generada, además de carecer de morfología que permitan el enclavamiento mecánico del adhesivo.

En lo referente a los valores de crecimiento de grieta registrada en los anodizados (figura 126), se observan los menores valores en los electrolitos MBB ( $2,50 \pm 2,29$  mm) y CAA ( $3,75 \pm 1,06$  mm). Además, en ambos tratamientos el fallo registrado es únicamente cohesivo, hecho que junto a los bajos valores de crecimiento de grieta es representativo de una óptima adherencia y durabilidad.

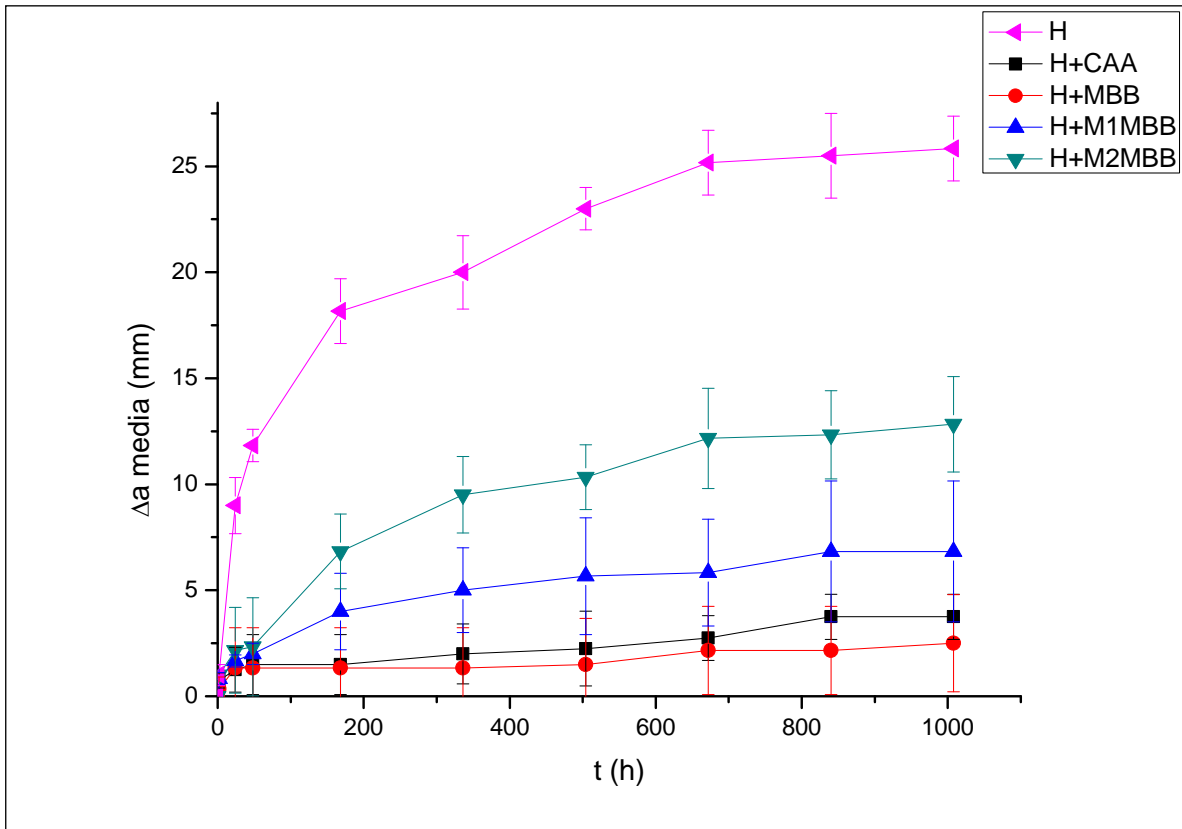
Por otro lado, a pesar de la buena adherencia inicial mostrada por los anodizados M1MBB y M2MBB, su evolución con el tiempo de exposición no parece ser mejor que la del MBB sin modificar. El crecimiento de grieta en ambos casos es ligeramente mayor que en los anodizados MBB y CAA, aunque cabe destacar que siempre dentro de valores aceptados en la bibliografía como representativos de una excelente durabilidad. De hecho, el proceso M2MBB presenta el peor de los casos, donde la grieta solo crece  $12,83 \pm 2,25$  mm tras 1000h de exposición. Además, acentuar que, aunque este tratamiento arrojó los mejores resultados de grieta inicial, presenta la peor durabilidad en comparación con el resto. Por su parte, en el anodizado M1MBB se alcanzan valores de  $6,83 \pm 3,32$  mm. Sin embargo, al igual que la modificación M2MBB, el fallo registrado es adhesivo. Este fallo no es aceptable en la validación y diseño de un tratamiento superficial.

En este ensayo de envejecimiento, la diferencia entre el fallo cohesivo observado en los procesos CAA y MBB, y el fallo adhesivo observado en ambas modificaciones del proceso MBB, podrían estar relacionadas con la diferente nanoestructura desarrolladas en la superficie. Es importante hacer hincapié en que la literatura no solo establece que sea un factor crítico la presencia de microrugosidad, sino también que los elementos característicos de esta sean  $< 100$  nm (superficies establecidas dentro del grupo III). Esta afirmación se corrobora en estos resultados, ya que los procesos cuyas superficies pertenecen al grupo III (CAA y MBB), conducen a la mejor durabilidad en este medio. Sin embargo, el incremento en la porosidad nanométrica a unos valores  $> 100$  nm (M1MBB y M2MBB), parece que mejora la adherencia inicial de la unión, pero exhibe una peor durabilidad. Este hecho parece mostrar que la adhesión es un proceso fuertemente dependiente de la nanoestructura superficial, siendo un factor clave en la consecución de una excelente unión química y mecánica, corroborando lo indicado en la literatura.

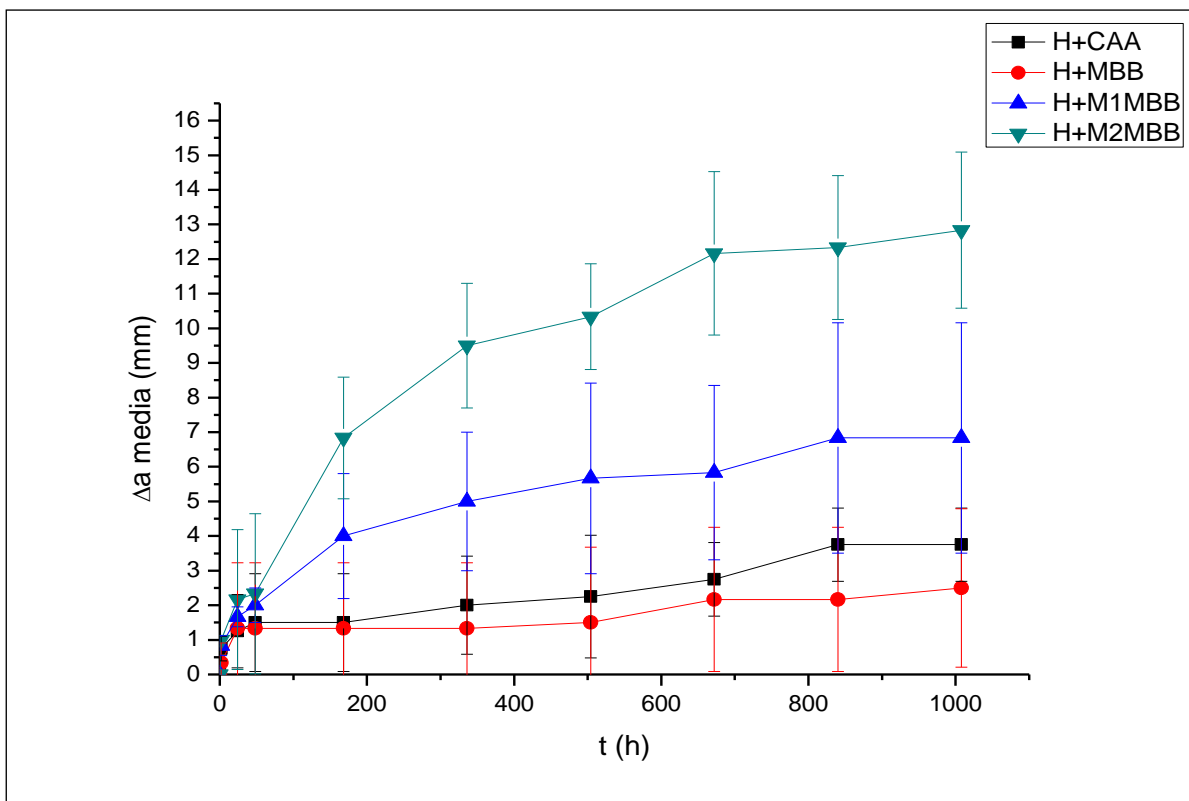
Por todo ello, se demuestra que este ensayo consigue discriminar entre las diferentes características morfológicas/estructurales (del orden de nanómetros) y composicionales, de las superficies generadas en los distintos tratamientos.



**Figura 124.** Grieta inicial de las probetas con los diferentes tratamientos.



**Figura 125.** Evolución del incremento de grieta medio con el tiempo de los diferentes tratamientos de anodizado, con la referencia de decapado.



**Figura 126.** Evolución del incremento de grieta medio con el tiempo de los diferentes tratamientos de anodizado.

**Tabla 16.** Resultados experimentales del crecimiento de grieta y tipo de fallo para las probetas, expuestas en cámara de humedad.

Muestra	Grieta (mm)				Fallo (%)	
	a <sub>o</sub>	a <sub>f</sub>	Δa	t (h)	Adhesivo	Cohesivo
A2_3	50,00	75,50	25,50	1000	81,18	18,82
A3_2	50,00	74,50	24,50	1000	100,00	0,00
A3_3	51,50	79,00	27,50	1000	100,00	0,00
CAA 1_2	72,90	75,90	3,00	1008	0,00	100,00
CAA 1_3	52,90	67,90	15,00	1008	0,00	100,00
CAA 1_4	65,40	69,90	4,50	1008	0,00	100,00
MBB 1_2	76,00	76,50	0,50	1008	0,00	100,00
MBB 1_3	68,00	73,00	5,00	1008	0,00	100,00
MBB 1_4	81,50	83,50	2,00	1008	0,00	100,00
M1MBB 1_2	46,50	50,50	4,00	1008	75,00	25,00
M1MBB 1_3	44,50	50,50	6,00	1008	100,00	0,00
M1MBB 1_4	44,00	54,50	10,50	1008	90,48	9,52
M2MBB 1_2	39,00	49,50	10,50	1008	100,00	0,00
M2MBB 1_3	38,00	53,00	15,00	1008	100,00	0,00
M2MBB 1_4	39,50	52,50	13,00	1008	100,00	0,00
PAA2_3	-	-	-	-	100,00	0,00
PAA3_2	-	-	-	-	100,00	0,00
PAA3_3	-	-	-	-	100,00	0,00
MPAA 1_1	-	-	-	-	100,00	0,00
MPAA 1_2	-	-	-	-	100,00	0,00
MPAA 1_3	-	-	-	-	100,00	0,00

#### 4.5.1.2. Durabilidad en “Lap Joint Simulated Solution (LJSS)”

Las estructuras encoladas Ti6Al4V – Ti6Al4V con los diferentes pretratamientos seleccionados, fueron expuestas a temperatura ambiente en la solución Lap Joint Simulant Solution durante 1000 h. El registro del crecimiento de grieta (tanto inicial como durante el envejecimiento) se realizó tal y como se definió en el apartado 3.4.3.

Tras el ensayo, los sustratos separados para estudiar el tipo de fallo desarrollado en cada caso (fotografías del anexo B).

La figura 127 recoge los valores de longitud de grieta inicial y las figuras 128-129 la evolución del incremento de longitud de grieta (promediado entre las tres probetas de cada tratamiento) con el tiempo de exposición, con y sin la referencia de decapado respectivamente. Finalmente, la tabla 17 resume los datos para cada probeta individual y muestra el porcentaje de cada tipo de fallo (adhesivo/cohesivo).

La figura 127 muestra que las grietas iniciales de las muestras se corresponden con comportamientos registrados anteriormente: el anodizado MBB y CAA muestran valores semejantes y las modificaciones M1MBB y M2MBB reflejan los mejores valores de adherencia inicial, en este caso junto al decapado H. Aun así, los resultados son coherentes con los obtenidos en el ensayo anterior, siempre dentro de la dispersión de cada medida, por lo que se deduce que el procedimiento de inserción se llevó a cabo de manera correcta.

Respecto los anodizados basados en ácido fosfórico, el anodizado MPAA presenta una gran dispersión en los resultados, con valores análogos al anodizado sin modificar (PAA). Sin embargo, ambos casos no son representativos ya que fallan adhesivamente a las pocas horas de su exposición en el medio. Como se comentó en la exposición en cámara de humedad, este hecho refleja la importancia de la composición química superficial en una unión adhesiva, siendo determinados componentes perjudiciales para el desarrollo de esta, como en este caso la incorporación de fosfatos del electrolito de anodizado.

Respecto al crecimiento de grieta con el tiempo, en la comparativa entre el tratamiento sin etapa (H) y con etapa posterior de anodizado (resto de tratamientos, figura 128), no se refleja una diferencia de comportamiento tan acusada como en la exposición en cámara de humedad y temperatura. De hecho, durante las primeras 200 h de envejecimiento los resultados son semejantes y comparables. Sin embargo, a partir de ese punto, mientras el resto de los crecimientos de grieta se estabilizan por debajo de los 4 mm de longitud de grieta, en el caso del decapado H sigue aumentando hasta llegar a los  $11,5 \text{ mm} \pm 4,77 \text{ mm}$  y presentando un 77%

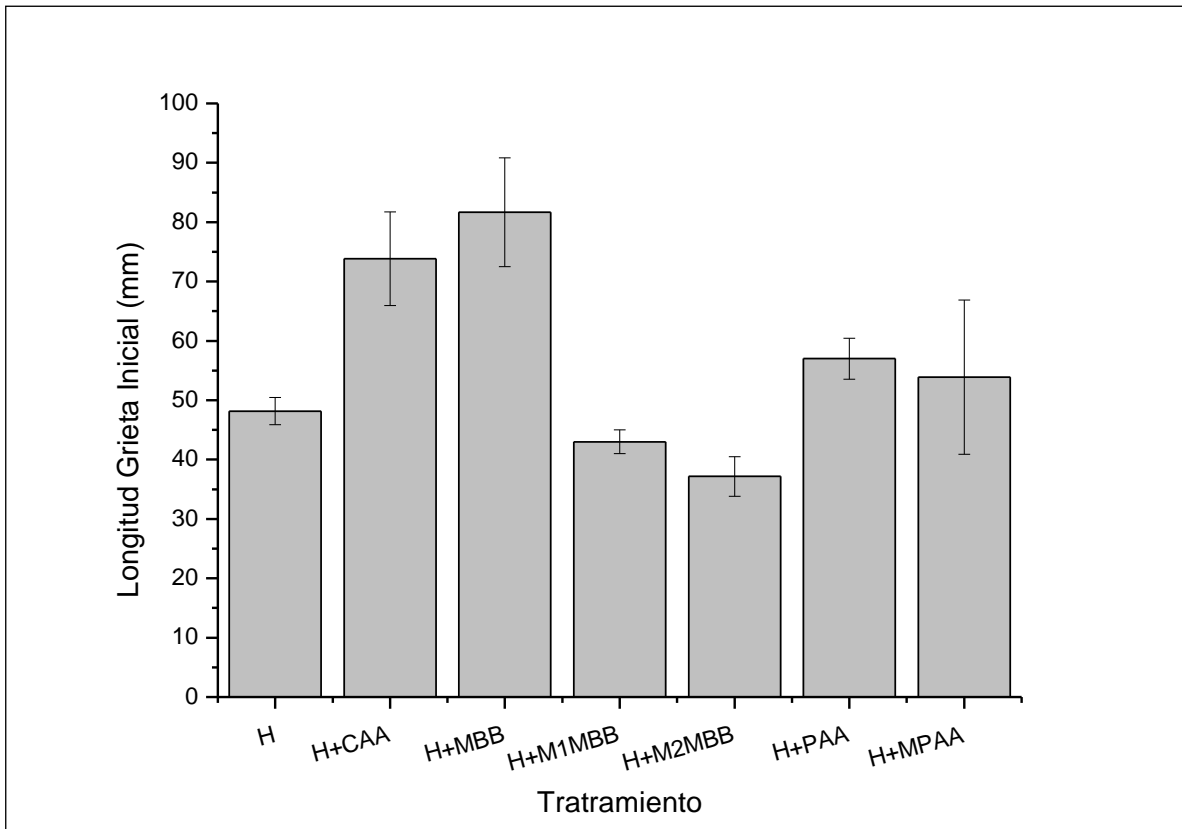
de fallo adhesivo. Es decir, a pesar de sus mejores prestaciones en este medio de exposición, el tratamiento sigue siendo no apto.

La comparación de los tratamientos con etapa de anodizado (figura 129), los mejores resultados se reflejan en los anodizados MBB y CAA ( $2,00 \pm 1,73$  mm y  $3,00 \pm 1,80$  mm, respectivamente). Es de destacar que estos anodizados desarrollan única y exclusivamente fallo cohesivo.

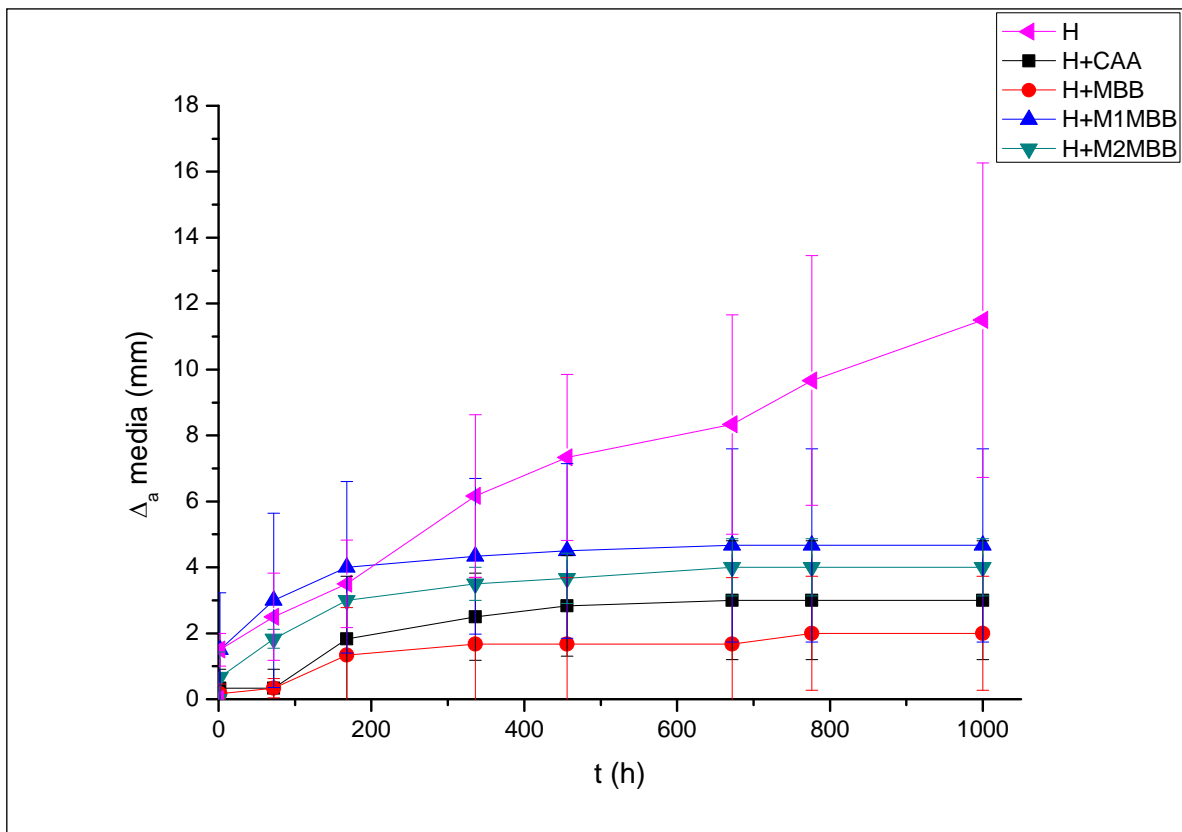
Los anodizados modificados MBB dan unos resultados óptimos en este medio de exposición, reflejando un crecimiento de grieta de  $4,66 \pm 2,92$  mm para la modificación M1MBB y  $4,00 \pm 0,86$  mm para el anodizado M2MBB. En ambos casos existe un modo de fallo mixto, mayormente cohesivo del 80 – 100%, siendo el resto de fallo adhesivo. Es decir, los tratamientos CAA, MBB y sus dos modificaciones, presentan crecimientos de grieta semejantes en este medio de exposición, pero solo los tratamientos CAA y MBB son los únicos que desarrollan un modo de fallo puramente cohesivo.

En general, en comparación con la exposición en la cámara de humedad, los tratamientos mejoran ligeramente sus prestaciones respecto durabilidad, obteniendo bajos valores de incremento de grieta. En el caso del decapado TURCO 5578, mejora claramente sus resultados, aunque sigue desarrollando principalmente fallo adhesivo.

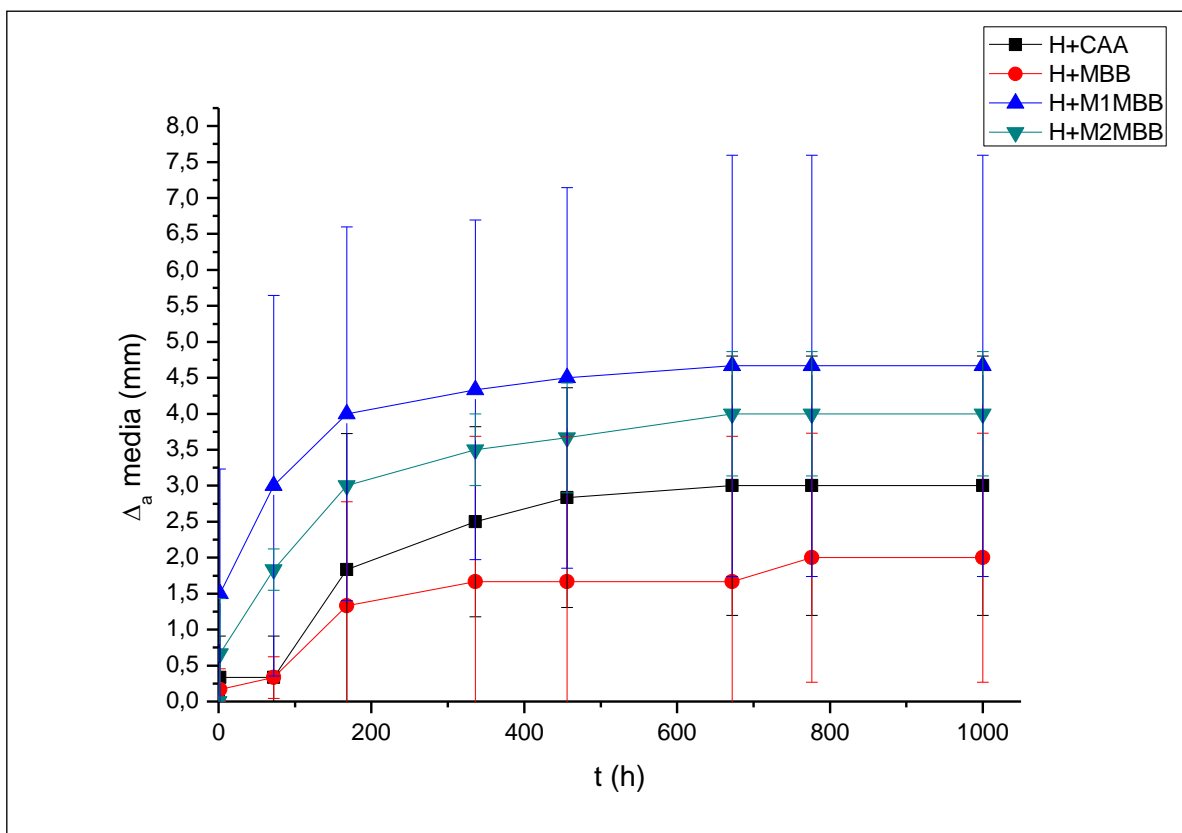
Cabe destacar que durante este ensayo de exposición en la disolución LJSS, se observó que el adhesivo es degradado por el medio, mostrando un aspecto purulento con el paso del tiempo. Este factor, aunque podría afectar a los resultados de durabilidad, parece no influir en el comportamiento de la propagación y estabilización de la grieta en las 1000 h ensayadas. De hecho, los resultados reflejan una menor agresividad del medio respecto la cámara de humedad, lo que lleva a pensar que la temperatura tiene un mayor impacto en la durabilidad. Por lo que en general, la durabilidad de las probetas tiene la misma tendencia que en la exposición en cámara de humedad, por lo que este medio también permite una alta discriminación entre tratamientos.



**Figura 127.** Grieta inicial de las probetas con los diferentes tratamientos.



**Figura 128.** Evolución del incremento de grieta medio con el tiempo de los diferentes tratamientos de anodizado, con la referencia de decapado.



**Figura 129.** Evolución del incremento de grieta medio con el tiempo de los diferentes tratamientos de anodizado.

**Tabla 17.** Resultados experimentales del crecimiento de grieta y tipo de fallo para las probetas, expuestas en la disolución LJSS.

Muestra	Grieta (mm)				Fallo (%)	
	$a_0$	$a_f$	$\Delta a$	t (h)	Adhesivo	Cohesivo
A1_2	49,50	58,50	9,00	1000	77,70	22,30
A1_3	45,50	54,00	8,50	1000	64,70	35,30
A2_2	49,50	66,50	17,00	1000	88,30	11,70
CAA 1_5	67,00	68,50	1,50	1000	0,00	100,00
CAA 2_2	72,00	74,50	2,50	1000	0,00	100,00
CAA 2_3	82,50	87,50	5,00	1000	0,00	100,00
MBB 1_5	92,00	96,00	4,00	1000	0,00	100,00
MBB 2_2	78,50	79,50	1,00	1000	0,00	100,00
MBB 2_3	74,50	75,50	1,00	1000	0,00	100,00
M1MBB 1_5	45,00	47,50	2,50	1000	0,00	100,00
M1MBB 2_2	43,00	46,50	3,50	1000	14,30	85,70
M1MBB 2_3	41,00	49,00	8,00	1000	25,00	75,00
M2MBB 1_5	41,00	45,50	4,50	1000	11,10	88,90
M2MBB 2_2	35,50	40,00	4,50	1000	26,70	73,30
M2MBB 2_3	35,00	38,00	3,00	1000	0,00	100,00
PAA1_2	61,00	130,90	89,00	168	100,00	0,00
PAA1_3	55,00	130,90	95,00	2	100,00	0,00
PAA2_2	55,00	130,90	95,00	144	100,00	0,00
MPAA 1_4	68,90	130,90	62,00	2	100,00	0,00
MPAA 1_5	45,90	130,90	85,00	2	100,00	0,00
MPAA 1_6	46,90	130,90	84,00	2	70,24	29,76

#### 4.5.1.3. Durabilidad en exposición cíclica (CTB3+TS: Ciclos de secado/humedad con exposiciones a atmósferas corrosivas y ciclos de choque térmico).

En el ANEXO C se muestran las probetas ensayadas de los tratamientos H+CAA, H+MBB y las modificaciones con mayor temperatura y concentración de tartrato del MBB (H+M1MBB e H+M2MBB) tras la exposición en ciclos combinados de secado/humedad con atmósfera corrosiva y choque térmico. En este ensayo se desechó el uso de los tratamientos H, H+PAA y H+MPAA dado su bajo rendimiento de durabilidad en los anteriores medios de exposición.

La figura 130 recoge los valores de longitud de grieta inicial y la figura 131 la evolución del incremento de longitud de grieta (promediado entre las tres probetas de cada tratamiento) con el tiempo de exposición. Finalmente, la tabla 18 resume los datos para cada probeta individual y muestra el porcentaje de cada tipo de fallo (adhesivo/cohesivo).

Los resultados de longitud de grieta inicial (figura 130) son análogos a los obtenidos con estos tratamientos en los medios de exposición anteriores. Comentar que, aunque son presentadas sus fotografías, los resultados de la probeta CAA3\_3 no se han tenido en cuenta a la hora de hacer la media ya que hubo algún fallo en el proceso de encolado provocando el mal desempeño de esta en los ensayos.

En la figura 131 se muestra la durabilidad de las muestras expuestas en condiciones de ciclos combinados de humedad/secado y atmósfera corrosiva en combinación con choques térmicos. Se observa que durante las primeras 168 h de exposición previas al primer choque térmico, se obtienen valores de crecimiento de grieta análogos para los tratamientos CAA ( $5,70 \pm 2,10$  mm), MBB ( $5,70 \pm 5,10$  mm) y M2MBB ( $4,10 \pm 0,90$  mm), registrándose en este último unos valores óptimos de durabilidad. Respecto al tratamiento M1MBB, muestra un crecimiento de grieta mayor que los demás ( $10,20 \pm 3,30$  mm). En general, en estas primeras horas de ensayo, se observan para todas las probetas un mayor avance de grieta con el tiempo respecto a la exposición en cámara de humedad e inmersión LJSS. Este hecho es esperado debido a la mayor agresividad del medio de exposición.

A las 168 h se realiza el primer choque térmico, registrando un crecimiento de grieta análogo en los tratamientos CAA y MBB (1,40 y 1,20 mm respectivamente). El tratamiento M2MBB obtiene el menor crecimiento de grieta (0,42 mm) y el M1MBB el mayor (1,70 mm).

En las 168 h de exposición posteriores al primer choque térmico, los tratamientos MBB y sus modificaciones presentan la misma tendencia de crecimiento de grieta (entre 1,10 - 1,20 mm),

#### Capítulo 4: Resultados Experimentales

mientras que en el anodizado CAA el crecimiento es ligeramente mayor (2,000 mm). Cabe destacar que, a pesar del choque térmico, el crecimiento de grieta se va estabilizando en todos los casos.

En el segundo choque térmico realizado a las 336 h, casi no se aprecian cambios en el crecimiento de grieta de los tratamientos básicos MBB (entre 0 – 0,1 mm). En el caso del CAA la grieta aumenta aproximadamente 0,70 mm.

El posterior crecimiento de grieta tiene un bajo valor similar en los tratamientos CAA y MBB (0 y 0,50 mm), mientras que en las modificaciones de este último el crecimiento de grieta se encuentra entre los 2,60 y 2,20 mm.

El último choque térmico se realizó a las 720 h de ensayo. En este caso, los valores de crecimiento de grieta son análogos entre los tratamientos CAA y M2MBB (1,60 mm aproximadamente) y entre los tratamientos MBB y M1MBB (entre 2,00 y 2,20 mm).

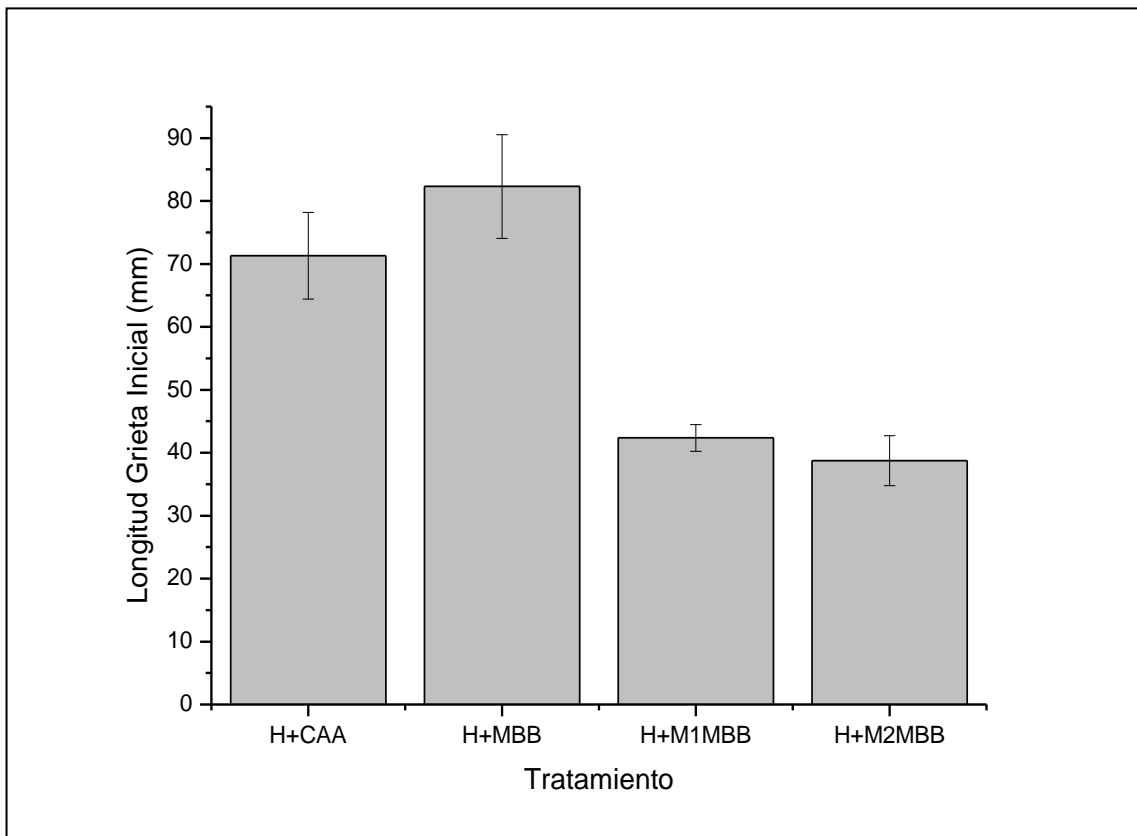
Por lo tanto, al final de la prueba, los menores incrementos de longitud de grieta fueron registrados para los procesos de anodizado CAA, MBB y M2MBB con  $11,50 \pm 3,53$ ,  $10,90 \pm 6,21$  y  $9,42 \pm 1,04$  mm respectivamente, mientras que el proceso de anodización M1MBB muestra valores significativamente más altos,  $17,90 \pm 4,54$  mm. Todos estos valores también son significativamente mayores que los obtenidos en las pruebas realizadas en la cámara de humedad o en la inmersión LJSS, señalando la agresividad de este medio de exposición que combina ciclos humedad / secado con la pulverización de una solución de cloruro y choques térmicos. Aun así, en todos los casos los valores son representativos de una óptima durabilidad.

En los procesos CAA y MBB, la grieta se propaga a través del sistema de adhesivo, es decir, el modo de fallo es cohesivo. Por lo tanto, la morfología de la superficie obtenida a partir de estos dos procesos de anodizado parece proporcionar unas propiedades óptimas adherencia y durabilidad, cuando las muestras se someten a variaciones y gradientes acusados de temperatura y humedad, en presencia de especies corrosivas agresivas.

En el caso de los procesos MBB modificados, el comportamiento es diferente. Las muestras anodizadas usando el proceso M1MBB, revelaron un modo de fallo 50% adhesivo y 50% cohesivo aproximadamente, mientras que para las muestras tratadas con el proceso M2MBB presentan únicamente fallo cohesivo.

Por lo tanto, en este ensayo de envejecimiento, el proceso M2MBB registra la mejor durabilidad, incluso ligeramente mejor que la de los procesos CAA y MBB. Sin embargo, el pretratamiento M1MBB desarrolla significativamente la peor durabilidad. Es complicado determinar la causa de

este comportamiento. Las características de ambas superficies modificadas (M1MBB y M2MBB) son semejantes entre ambos tratamientos (estructura, morfología superficial y espesor de la capa anódica) y con los anodizados MBB y CAA (rugosidad y tensión superficial). Quizás la mayor diferencia reside en las morfologías superficiales. La del tratamiento M1MBB tiene un carácter de estructura de transición entre la granular del proceso MBB y la de panel de abeja del M2MBB, siendo una estructura más desordenada y con poros menos definidos. Además, existen otros parámetros y características que no han podido ser estudiados, tales como profundidad de poro. Por tanto, se necesitarían estudios posteriores para poder concluir con certeza la diferente durabilidad y adherencia de la unión adhesivas de los procesos M1MBB y M2MBB, en este medio de exposición.



**Figura 130.** Grieta inicial de las probetas con los diferentes tratamientos.

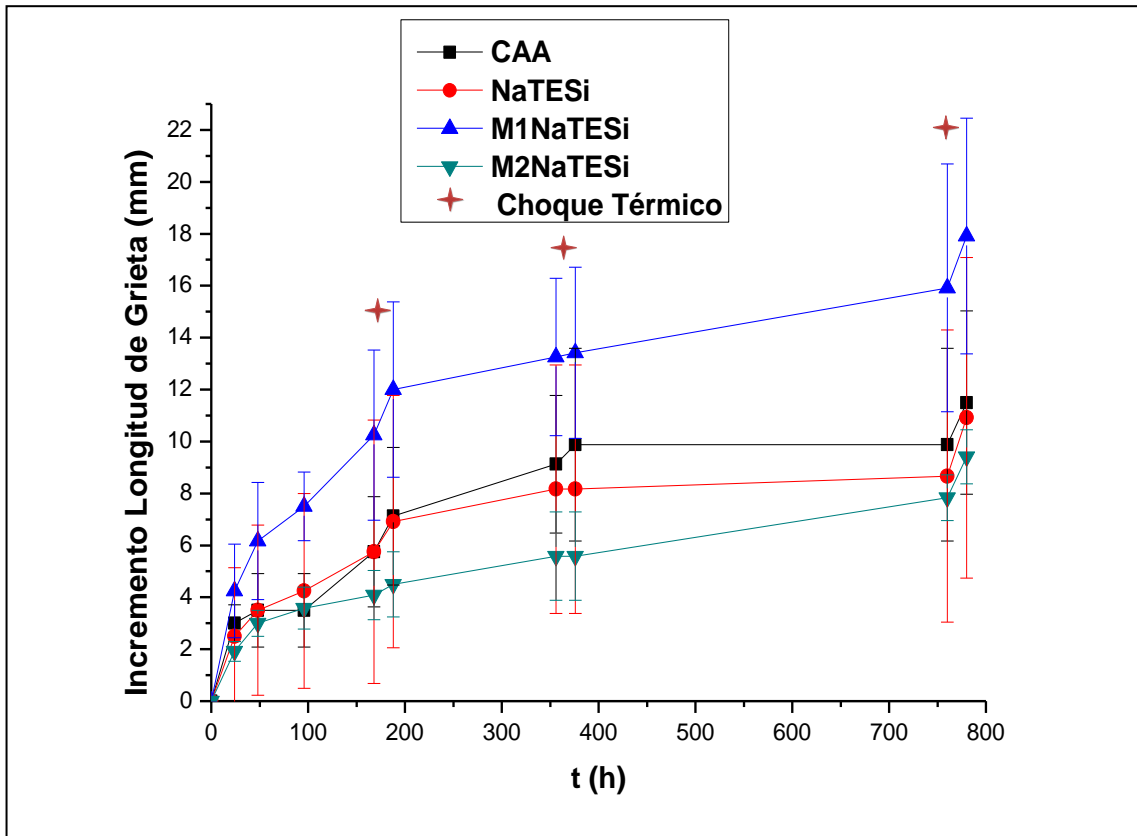


Figura 131. Durabilidad de las probetas wedge crack expuestas en ciclos combinados CTB3+TS.

**Tabla 18.** Resultados experimentales del crecimiento de grieta y tipo de fallo para las probetas ensayadas en ciclos combinados CTB3+TS.

Muestra	Grieta (mm)				Fallo (%)	
	$a_0$	$a_f$	$\Delta a$	t (h)	Adhesivo	Cohesivo
CAA 3_1	71,32	80,32	9,00	780	0,00	100,00
CAA 3_2	67,45	82,01	14,56	780	0,00	100,00
CAA 3_3	95,69	116,17	20,48	780	0,00	100,00
MBB 3_1	82,31	87,56	5,25	780	0,00	100,00
MBB 3_2	78,69	88,69	10,00	780	0,00	100,00
MBB 3_3	74,52	92,02	17,5	780	0,00	100,00
M1MBB 3_1	44,36	64,11	19,75	780	48,00	52,00
M1MBB 3_2	42,16	54,91	12,75	780	52,32	47,68
M1MBB 3_3	41,56	62,81	21,25	780	51,65	48,35
M2MBB 3_1	40,85	49,10	8,25	780	0,00	100,00
M2MBB 3_2	34,65	44,40	9,75	780	0,00	100,00
M2MBB 3_3	35,23	45,48	10,25	780	0,00	100,00

#### Capítulo 4: Resultados Experimentales

Teniendo en cuenta los resultados individuales de los ensayos wedge crack para cada tratamiento y el modo de fallo (recogidos en la tabla 19), se puede concluir que el proceso de anodizado CAA y MBB tienen una durabilidad y adherencia similar en todas las condiciones ensayadas, mostrando los mejores resultados de durabilidad. El modo de fallo es cohesivo para todas las condiciones de ensayo, hecho requerido para determinar un pretratamiento superficial como válido para uniones adhesivas.

Respecto al crecimiento de grieta de estos tratamientos en las distintas condiciones, aplicando un tratamiento estadístico de intervalo de confianza (no mostrado en la presente tesis) a través de los valores de media, error y número de probetas ensayadas (tres por medio de exposición), se obtuvo que, para todos los casos, el crecimiento de grieta de los tratamientos CAA y MBB no muestran diferencias significativas.

Los dos procesos de anodizado MBB modificados, a pesar de exhibir una mayor fuerza de adhesión inicial, el crecimiento de grieta exhibida durante los ensayos fue ligeramente mayor que en los otros procesos de anodizado (obviando los anodizados PAA y MPAA). Sin embargo, realmente los valores de longitud de la grieta se encuentran dentro de un rango descrito en la literatura como representativos de una buena durabilidad. De hecho, al aplicar el mismo método estadístico de intervalo de confianza comentado anteriormente, el resultado fue que únicamente el tratamiento M2MBB en el caso específico de exposición en cámara de humedad, muestra valores de crecimiento de grieta mayores que los tratamientos CAA, MBB y M1MBB.

Sin embargo, ambos tratamientos M1MBB y M2MBB conducen fallos adhesivos cuando las probetas wedge crack fueron expuestas en condiciones de humedad saturada y temperatura, fallos mixtos (aunque mayormente cohesivos) cuando se expusieron en la disolución simulada LJS y fallo adhesivo para M1MBB y cohesivo para M2MBB en los ciclos combinados con choque térmico.

En el caso del tratamiento de decapado en TURCO 5578 sin posterior etapa de anodizado (H), aunque muestra una buena adherencia inicial, presenta los peores resultados de durabilidad a través de los mayores valores de longitud de crecimiento de grieta, junto con fallo adhesivo para todos los medios ensayados. Pese a tener una superficie compatible químicamente con el adhesivo y una macrorugosidad adecuada, el no disponer de una tensión superficial óptima y la ausencia de una microrugosidad superpuesta a la macrorugosidad, hace que los resultados de durabilidad no sean aceptables para considerar este tratamiento en el desarrollo de uniones adhesivas.

En general, todos los procesos de anodizado generaron un óxido superficial con características similares, tales como un alto grado de humectabilidad de la superficie y una macrorugosidad similar aportada por el decapado en TURCO 5578 (excepto para el proceso de anodizado M2MBB, que si modifica la macrorugosidad generada en el decapado). Sin embargo, las capas anódicas generadas presentan diferentes niveles de rugosidad intrínseca del óxido. Los procesos CAA y MBB tienen una nanorugosidad similar con elementos característicos superficiales del orden de 20-50 nm, mientras que los procesos M1MBB y M2MBB tienen una mayor nanorugosidad, con poros entre 100-120 nm (tabla 19).

Este hecho podría explicar los diferentes comportamientos de los tratamientos en los ensayos de durabilidad. Venables [87] llegó a la conclusión de que la nanorugosidad y la estructura de los elementos y accidentes superficiales, son los factores clave para desarrollar un óptimo enclavamiento mecánico del adhesivo sobre el sustrato y una excelente adhesión. Estableció que los pretratamientos superficiales que proporcionan un alto grado de microrugosidad superficial, denominando a esta como superficies pertenecientes al grupo III (superficies con rasgos, accidentes y elementos características menores de 100 nm) son los que desarrollan la mejor adherencia de la unión. Esto es consistente con los resultados obtenidos, donde la nanorugosidad superficial generada en los procesos CAA y MBB pertenece a este grupo III, obteniéndose los mejores resultados de durabilidad y adhesión. Sin embargo, los procesos MBB modificados generan superficies con una nanorugosidad por encima de los 100 nm (superficies, aunque cercanas al grupo III de rugosidad, pertenecientes al grupo II), lo cual conduce a una reducción de la adherencia, mostrando unos pobres resultados en términos de durabilidad.

Llama la atención que este efecto de accidentes topográficos menores de 100 nm, no se vea influenciado por la estructura o morfología del accidente en sí mismo. Esto se ve claramente en el hecho de que tanto el anodizado CAA como el MBB cumplen con esta premisa, pero siendo la estructura superficial completamente distinta: nanoporosa en el caso del CAA y granular en el caso del MBB. De hecho, las estructuras de panel de abeja de las modificaciones del proceso MBB, tienen más semejanzas con la estructura del anodizado CAA. Sin embargo, esa diferente morfología de los accidentes superficiales hace que su comportamiento sea totalmente opuesto.

Destacar también que el anodizado MPAA ha demostrado que, aun cumpliendo teóricamente todas las características superficiales del grupo III necesarias para desarrollar una óptima adherencia y durabilidad, ha fallado adhesivamente antes de la exposición en los medios de envejecimiento, o a las pocas horas de la exposición. Por tanto, parece ser que la presencia de los fosfatos superficiales, provenientes del electrolito de anodizado, genera una superficie

## Capítulo 4: Resultados Experimentales

incompatible químicamente con el adhesivo. Este factor parece ser el que más influencia tiene, por lo que todas las demás características y parámetros pasan a un segundo plano.

Este hecho también se constata cuando la estructura generada es de capa barrera (PAA), ya que, si la composición química superficial no es la adecuada, la influenciada de la morfología superficial es irrelevante.

El medio de exposición en los ensayos de adherencia y durabilidad es clave. Esto se ha demostrado en los resultados obtenidos en los ensayos de envejecimiento usados en este trabajo, donde en cada caso se ha obtenido información específica y diferencias significativas permitiendo un alto grado de discriminación entre tratamientos a todos los niveles: morfológico (a escala nanométrica), composicional y estructural. Este hecho pone de relieve la importancia de seleccionar/desarrollar medios de exposición que sean capaces de reproducir las condiciones de operación y servicio, a las que se ven expuestos los aviones durante su vida útil.

**Tabla 19.** Resumen de resultados de los wedge crack en los diferentes medios de exposición.

Proceso	Morfología Superficial	Grupo Rugosidad	Ensayo de envejecimiento					
			Cámara de humedad		LISS		CTB3 + TS	
			Modo de fallo	$\Delta$ grieta (mm)	Modo de fallo	$\Delta$ grieta (mm)	Modo de fallo	$\Delta$ grieta (mm)
H	-	II	Adhesivo	25,80 ± 1,50	Adhesivo	11,50 ± 4,80	-	-
H+CAA	Nanotubular	III	Cohesivo	3,70 ± 1,10	Cohesivo	3,00 ± 1,80	Cohesivo	11,50 ± 3,53
H+MBB	Granular	III	Cohesivo	2,50 ± 2,30	Cohesivo	2,0 ± 1,70	Cohesivo	10,90 ± 6,21
H+M1MBB	Nanoporosa	II	Adhesivo	6,80 ± 3,30	Mixto	4,70 ± 2,90	Adhesivo	17,90 ± 4,54
H+M2MBB	Panel de abeja	II	Adhesivo	12,80 ± 2,20	Mixto	4,00 ± 0,90	Cohesivo	9,42 ± 1,04
H+PAA	Barrera	I	Adhesivo	-	Adhesivo	-	Adhesivo	-
H+MPAA	Nanotubular	III	Adhesivo	-	Adhesivo	-	Adhesivo	-

#### 4.5.2. Ensayo Double Cantilever Beam

La caracterización y estudio de las propiedades superficiales de los tratamientos (rugosidad, tensión superficial, micro y macrorugosidad) y los ensayos de adherencia y durabilidad wedge crack, demostraron que el anodizado MBB es una alternativa viable al anodizado CAA. Por ello, en todas las probetas del ensayo DCB, se ha realizado sobre la aleación Ti6Al4V el pretratamiento H+MBB. Pero en este caso ya no solo se estudiaron estructuras Ti6Al4V-Ti6Al4V, sino que se han formado estructuras híbridas Ti6Al4V – CFRC para una mayor profundidad de estudio, además de estructuras CFRC – CFRC como base comparativa.

Como se ha definido en el punto 3.4.4, en el caso de los ensayos DCB además de no realizarse ningún envejecimiento a las probetas Ti6Al4V-Ti6Al4V y Ti6Al4V – CFRC, se realizaron dos tipos de envejecimiento:

Por un lado, previamente al imprimado (y por tanto encolado) y tras el anodizado de los sustratos metálicos, se realizó el proceso de envejecimiento denominado sellado (exposición en agua a temperatura de ebullición) y/o exposición durante 168h en condiciones ambientales industriales. Estos medios de envejecimiento se tratarán como previos.

Por otro lado, tras la formación de las estructuras Ti6Al4V-Ti6Al4V, Ti6Al4V – CFRC y CFRC – CFRC, se llevó a cabo el envejecimiento de las probetas antes del ensayo de durabilidad, en los medios de exposición de cámara de humedad y ciclos combinados de humedad/secado, corrosión y choque térmico (CTB3+TS), desechando en este caso la exposición LJSS. Estos medios de envejecimiento se tratan como posteriores.

#### 4.5.2.1. Durabilidad sin envejecimiento posterior al encolado.

En el anexo D se muestran las fotografías de las uniones adhesivas Ti6Al4V/Ti6Al4V, CFRC/Ti6Al4V y CFRC/CFRC tras el ensayo DCB, donde la aleación de titanio ha sido pretratada con el proceso H+MBB con y sin etapa posterior de sellado y/o exposición en condiciones ambientales previas al encolado. En este caso, a las probetas DCB no fueron expuestas en ningún medio de envejecimiento posterior al encolado.

El anexo E muestra los diagramas de carga–desplazamientos registrados para cada probeta. La figura 133 presenta los valores de la energía de tenacidad a la fractura (en este caso no se puede calcular el promedio ni determinar errores o desviaciones estadísticas de los valores, dado que solo se dispuso de una probeta por ensayo en estas condiciones). Finalmente, la tabla 20 resume todos los datos obtenidos para cada probeta individual y muestra el porcentaje de cada tipo de fallo registrado.

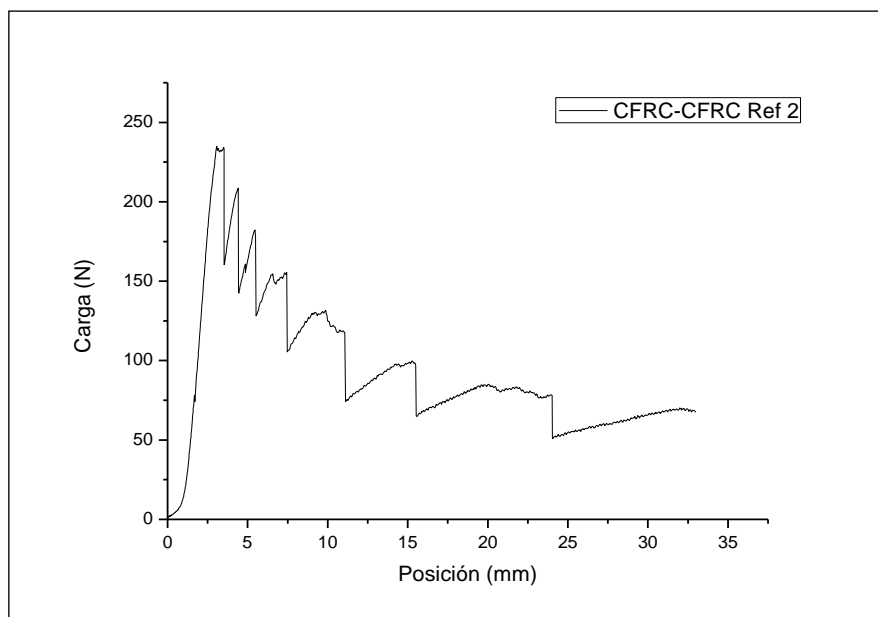
Desde el punto de vista de la energía de tenacidad a la fractura, todas las estructuras híbridas obtienen valores semejantes independientemente del envejecimiento previo realizado ( $9,61E+02 \pm 85,85 \text{ J/m}^2$ ), siendo la máxima diferencia que se registra de  $\approx 200 \text{ J/m}^2$  aproximadamente. Esto es independiente de no haber envejecido la superficie anodizada previamente al encolado, o de haberlo hecho mediante el proceso de sellado, exposición de 168h en condiciones ambientales o ambas (probetas con nomenclatura 1, 2, 3 y 4 respectivamente).

Las diferencias se aprecian en el tipo de fallo desarrollado para cada caso. Para todas las uniones adhesivas Ti6Al4V / Ti6Al4V se registra un fallo cohesivo del 100%, independientemente del proceso de envejecimiento previo al encolado. Este valor es análogo para las uniones CFRC / Ti6Al4V, salvo que estas también presentan delaminación de la fibra de carbono, solo presente ligeramente en los bordes para las muestras CFRC-Ti 1MBBa y CFRC-Ti 2MBBa (sin envejecimiento y selladas como envejecimiento previo al encolado, respectivamente) y en mayor proporción y área en el resto (envejecimiento previo encolado de 168h en condiciones RT con y sin etapa de sellado adicional). Es decir, el envejecimiento previo al encolado de las superficies de Ti6Al4V pretratadas, no tiene ninguna influencia en la durabilidad y adherencia de la unión adhesiva. Este hecho demuestra la óptima estabilidad de las superficies generadas.

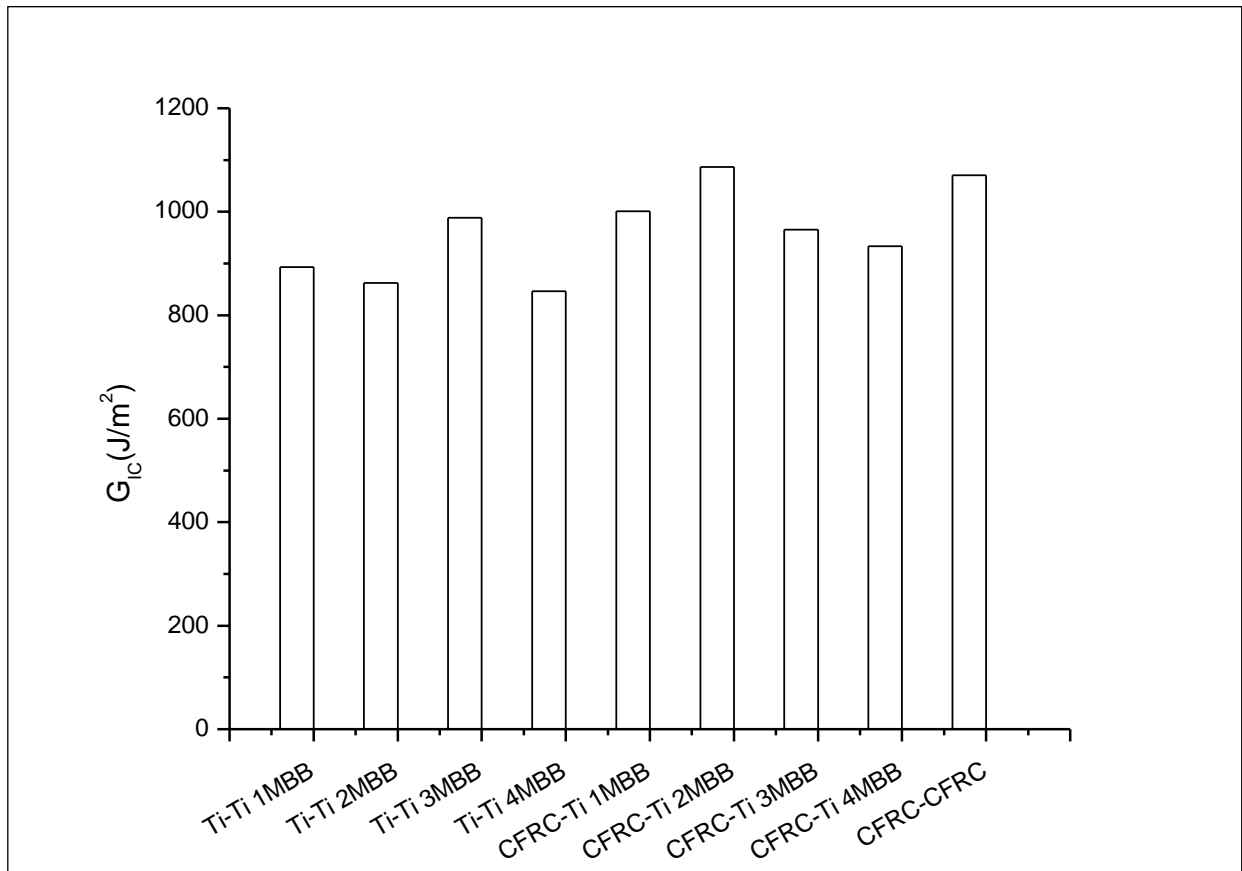
En el caso de la unión adhesiva CFRC-CFRC, destacan los escalones que se aprecian en su diagrama de carga-posición (figura 132). Estos descensos repentinos de carga para distancias de los cabezales del equipo  $\approx 0 \text{ mm}$ , se debe a grandes avances de grieta en un intervalo de tiempo

muy pequeño. Una posible explicación de este fenómeno es que debido a la rigidez y tenacidad del material CFRC, la microgrieta formada no es lo suficientemente afilada, por lo que en su roma punta de ataque se irá almacenando la energía hasta llegar a un valor límite. Una vez alcanzado este valor, se produce una liberación abrupta de la energía desembocando en este gran avance de grieta en un tiempo infinitamente pequeño, hasta una nueva posición donde comenzará de nuevo la acumulación de energía. En la fotografía de la probeta (anexo D), este fenómeno se identifica con las zonas de un verde más oscuro, en las cuales existe una gran cantidad de poros que presentan fallo adhesivo. A lo largo de la muestra se registra cierto grado de delaminación, pero insignificante (menor de 1%).

Este fenómeno también se registra en menor medida en la probeta CFRC-Ti 1MBBa.



**Figura 132.** Diagrama carga – posición obtenida en el ensayo DCB en la muestra CFRC-CFRC Ref2.



**Figura 133.** Resumen de los valores de energía de tenacidad a la fractura obtenidos en el ensayo DCB sin exposición posterior al encolado.

**Tabla 20.** Resultados experimentales del crecimiento de grieta, energía de tenacidad a la fractura y tipo de fallo desarrollado de las probetas sin envejecimiento posterior al encolado.

Muestra	Envejecimiento previo encolado	$\Delta a$ (mm)	$G_{IC}$ (J/m <sup>2</sup> )	Fallo (%)		
				Delaminación CFRC	Adhesivo	Cohesivo
Ti-Ti 1MBBa	-	68,70	8,93E+02	-	-	100,00
Ti-Ti 2MBBa	Sellado	62,50	8,63E+02	-	-	100,00
Ti-Ti 3MBBa	168h RT	65,00	9,88E+02	-	-	100,00
Ti-Ti 4MBBa	Sellado + 168h RT	60,50	8,46E+02	-	-	100,00
CFRC-Ti 1MBBa	-	71,40	1,00E+03	35,00	-	65,00
CFRC -Ti 2MBBa	Sellado	63,50	1,09E+03	4,00	-	96,00
CFRC -Ti 3MBBa	168h RT	65,00	9,65E+02	6,00	-	94,00
CFRC -Ti 4MBBa	Sellado + 168h RT	67,50	9,34E+02	20,00	-	80,00
CFRC –CFRC Ref2	-	65,00	1,07E+03	1,00	60,00	39,00

#### 4.5.2.2. Durabilidad en cámara de humedad.

En el ANEXO F se muestran las fotografías de las uniones adhesivas Ti6Al4V/Ti6Al4V, CFRC/Ti6Al4V y CFRC/CFRC ensayadas tras 1000 h de exposición en cámara de humedad, con y sin envejecimiento previo al encolado. En el Anexo G se muestran los diagramas de carga–desplazamientos registrados para cada probeta. La figura 136 muestra los valores de la energía de tenacidad a la fractura. Finalmente, la tabla 21 resume todos los datos obtenidos para cada probeta individual y muestra el porcentaje de cada tipo de fallo registrado.

Teniendo en cuenta la desviación de cada promedio de valores, no se aprecian diferencias en la energía de tenacidad a la fractura ( $9,18E+02 \pm 94,67 \text{ J/m}^2$ ) para los envejecimientos previos realizados y las diferentes estructuras híbridas ensayadas. Se observan valores similares a los obtenidos en el caso de las muestras ensayadas sin envejecimiento posterior al encolado ( $9,61E+02 \pm 85,85 \text{ J/m}^2$ ). Es decir, el envejecimiento posterior no influye en gran medida en la energía de tenacidad a la fractura.

Respecto a la influencia del envejecimiento de las superficies metálicas previamente al encolado, las estructuras Ti6Al4V / Ti6Al4V muestran un fallo adhesivo del  $32,00 \pm 1,42 \%$  de media en el caso sin envejecimiento previo al encolado (Ti-Ti 1MBBb y c) y del  $17,00 \pm 1,41 \%$  de media en el caso de las muestras selladas (Ti-Ti 2MBBb y c). Este fallo adhesivo se centra en los bordes de la muestra, debido a la penetración de la humedad a través de los laterales de la probeta, degradando por tanto la unión adhesiva.

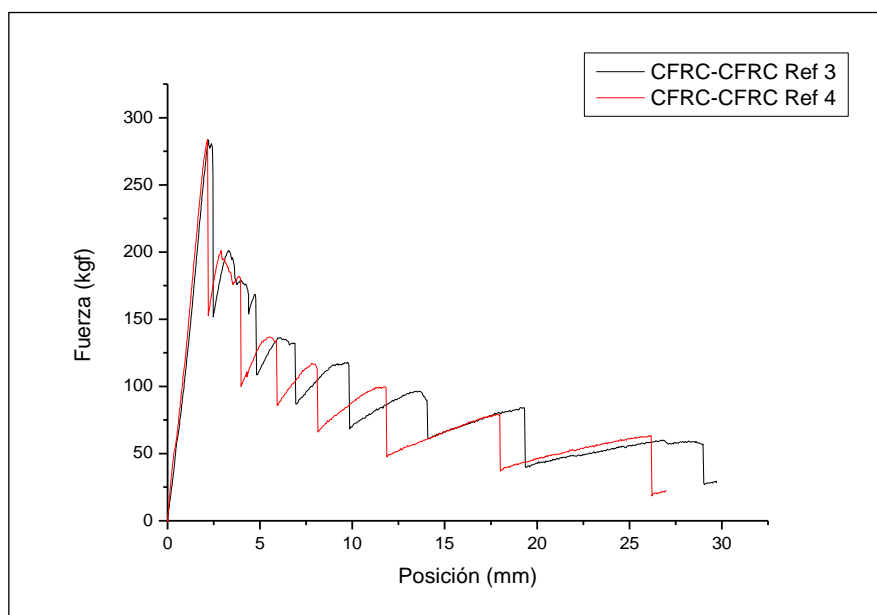
Cabe destacar que, en el caso de las muestras expuestas 168 h en condiciones ambientales antes del encolado, con (Ti-Ti 4MBBb y c) y sin sellado (Ti-Ti 3MBBb y c), muestran un fallo cohesivo del 100%. Por lo tanto, parece ser que el dejar un intervalo de tiempo entre la realización de los pretratamientos superficiales y la formación de la unión adhesiva, produce un efecto beneficioso en el desarrollo de la adherencia y durabilidad de la unión adhesiva, cuando esta se expone posteriormente en condiciones de calor/humedad. Este hecho será estudiado posteriormente a través de la técnica XPS.

Respecto las estructuras híbridas CFRC-Ti, a modo general, presentan para todos los escenarios un fallo cohesivo del  $75,25 \pm 15,86 \%$ . Además, muestran un comportamiento análogo al indicado anteriormente para las estructuras Ti-Ti, donde al aplicar un envejecimiento previo de 168h RT, produce una transición a un fallo completamente cohesivo. También en algunos casos aparecen procesos de delaminación del material CFRC.

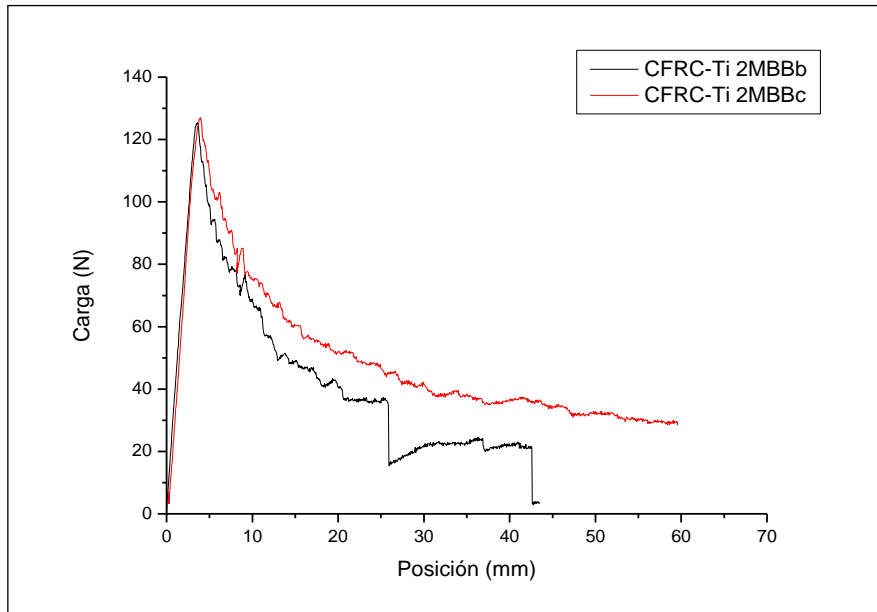
Desglosando el comportamiento de estas estructuras, se observa que las probetas con y sin sellado (CFRC-Ti 1MBBb y c, CFRC-Ti 2MBBb y c) previo al encolado, muestran un ligero fallo adhesivo en los bordes de la muestra (del  $21,50 \pm 6,36$  % de media para las no selladas y del  $13,50 \pm 2,12$  % para las selladas) por la acción de la penetración de la humedad, preferentemente en los laterales de la probeta. El resto del fallo es cohesivo, salvo para la probeta CFRC-Ti 2MBBb que muestra un 47% de delaminación del sustrato CFRC.

Para las estructuras CFRC-Ti expuestas en condiciones ambientales durante 168h, con y sin sellado posterior, el fallo es únicamente cohesivo, junto con la delaminación del material CFRC, siendo menor en el caso de las muestras selladas ( $16,50 \pm 2,12$  % de media) que en el de las muestras sin sellar ( $24,00 \pm 2,83$  %). Es decir, para estas estructuras se vuelve a identificar que la exposición de la superficie anodizada durante 168 h en condiciones ambientales, previamente al imprimado y encolado de la muestra, favorece el desarrollo de fallo cohesivo.

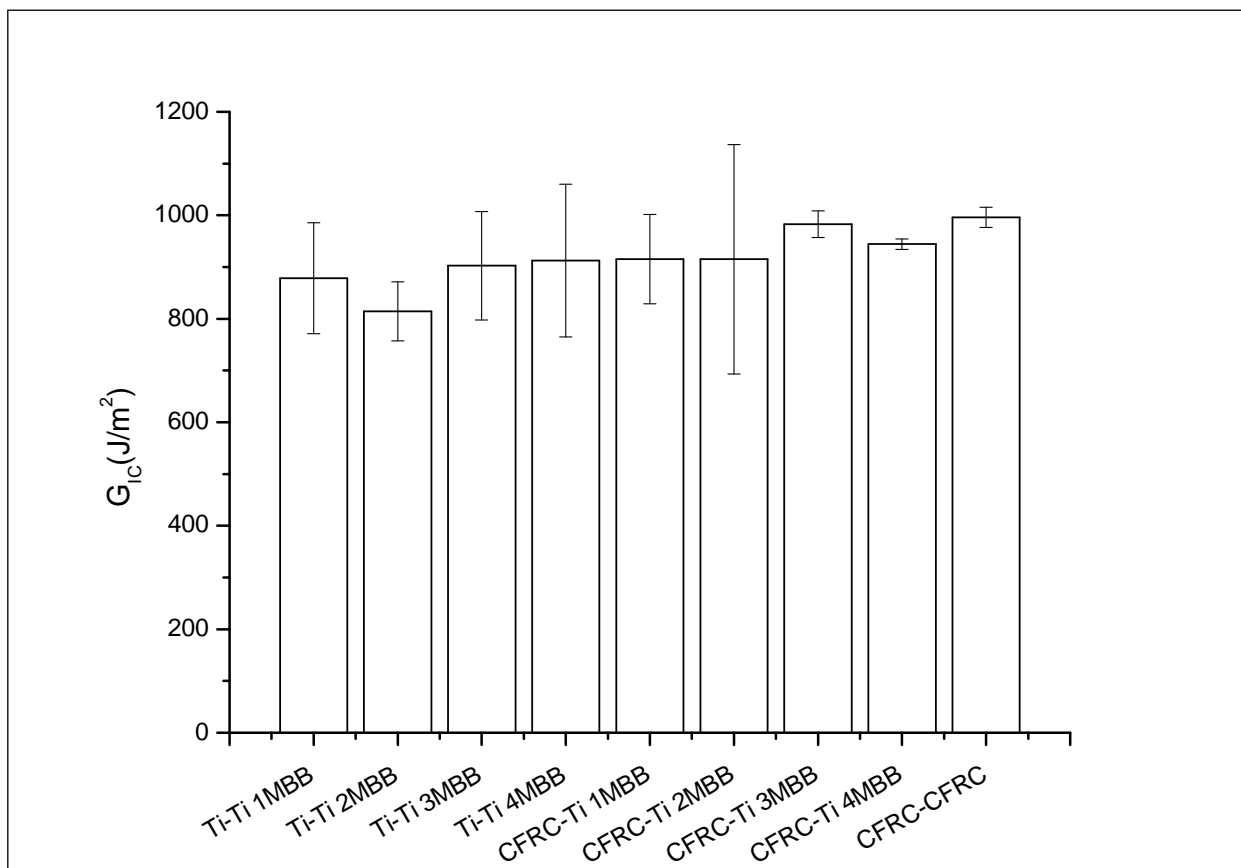
En el caso de las probetas CFRC-CFRC, tanto Ref3 como Ref4, los resultados obtenidos son análogos al de la muestra CFRC-CFRC Ref2 analizada anteriormente. Se producen variaciones abruptas de grieta en intervalos de tiempo pequeño (figura 134), apareciendo en esas zonas una porosidad con presencia de fallo adhesivo, con un  $73,50 \pm 2,12$  % de media, valor ligeramente mayor que el 60 % registrado sin exposición posterior. Este fallo estructural del material compuesto también se ha recogido, aunque en menor grado, en las probetas CFRC-Ti 2MBBb y 3c (figura 135).



**Figura 134.** Diagramas carga – posición obtenidos en los ensayos DCB en las muestras CFRC-CFRC Ref3 y CFRC-CFRC Ref4.



**Figura 135.** Diagramas carga – posición obtenidos en los ensayos DCB en las muestras CFRC-Ti 2MBBb y CFRC-Ti 2MBBc.



**Figura 136.** Resumen de los valores de energía de la tenacidad a la fractura obtenidos en el ensayo DCB con exposición en cámara de humedad.

**Tabla 21.** Resultados experimentales del crecimiento de grieta, energía de tenacidad a la fractura y tipo de fallo desarrollado de las probetas envejecidas en cámara de humedad.

Muestra	Envejecimiento previo encolado	$\Delta a$ (mm)	$G_{Ic}$ (J/m <sup>2</sup> )	Fallo (%)		
				Delaminación CFRC	Adhesivo	Cohesivo
Ti-Ti 1MBBb	-	64,00	8,02E+02	-	33,00	67,00
Ti-Ti 1MBBc	-	63,50	9,54E+02	-	31,00	69,00
Ti-Ti 2MBBb	Sellado	63,50	8,55E+02	-	18,00	82,00
Ti-Ti 2MBBc	Sellado	60,00	7,74E+02	-	16,00	84,00
Ti-Ti 3MBBb	168h RT	65,00	8,29E+02	-	-	100,00
Ti-Ti 3MBBc	168h RT	62,50	9,76E+02	-	-	100,00
Ti-Ti 4MBBb	Sellado + 168h RT	63,00	1,02E+03	-	-	100,00
Ti-Ti 4MBBc	Sellado + 168h RT	65,50	8,08E+02	-	-	100,00
CFRC-Ti 1MBBb	-	62,00	8,54E+02	-	26,00	74,00
CFRC -Ti 1MBBc	-	65,5	9,76E+02	-	17,00	83,00
CFRC -Ti 2MBBb	Sellado	74,00	7,58E+02	47,00	15,00	38,00
CFRC -Ti 2MBBc	Sellado	63,00	1,07E+03	-	12,00	88,00
CFRC-Ti 3MBBb	168h RT	64,00	1,00E+03	22,00	-	78,00
CFRC-Ti 3MBBc	168h RT	62,50	9,65E+02	26,00	-	74,00
CFRC -Ti 4MBBb	Sellado + 168h RT	65,00	9,51E+02	15,00	-	85,00
CFRC -Ti 4MBBc	Sellado + 168h RT	63,50	9,37E+02	18,00	-	82,00
CFRC –CFRC Ref3	-	73,00	1,01E+03	-	72,00	28,00
CFRC –CFRC Ref4	-	63,00	9,82E+02	-	75,00	25,00

#### 4.5.2.3. Durabilidad en ciclos CTB3+TS: Ciclos de secado/humedad con exposiciones a atmosferas corrosivas y ciclos de choque térmico.

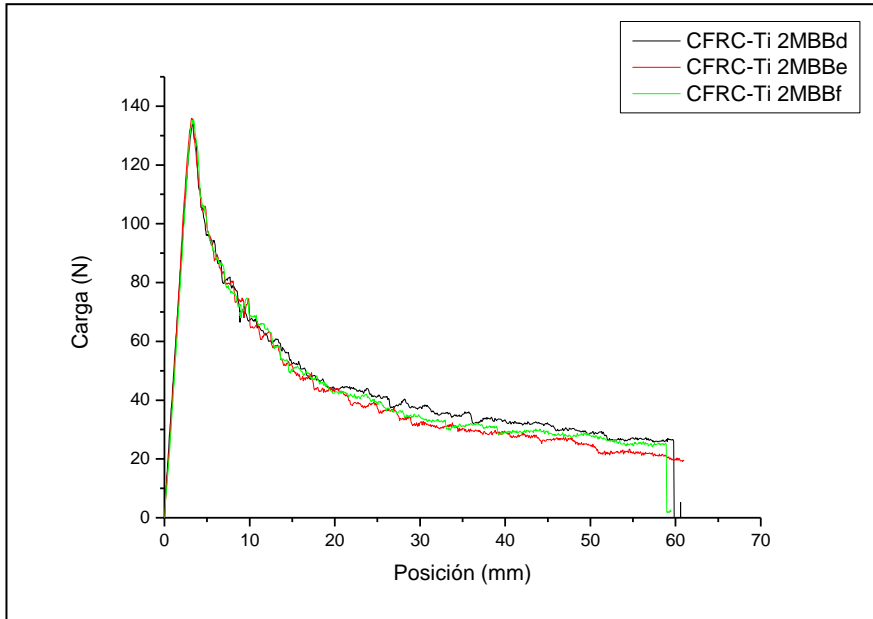
En ANEXO H muestra las fotografías de las uniones adhesivas CFRC/Ti6Al4V y CFRC/CFRC ensayadas tras su exposición en ciclos combinados de humedad / secado, en combinación con atmosfera corrosiva y choque térmico. En el ANEXO I se muestran los diagramas de carga–desplazamiento registrados para cada probeta. La figura 139 muestra los valores de la energía de tenacidad a la fractura. Finalmente, la tabla 22 resume todos los datos obtenidos para cada probeta individual y el porcentaje de cada tipo de fallo registrado.

En las estructuras CFRC / Ti6Al4V, a pesar de la mayor agresividad del ensayo y medio utilizado, se obtienen valores de  $G_{IC}$  similares dentro del mismo orden de magnitud, a los conseguidos en los medios de exposición anteriores ( $8,88E+02 \pm 183,40 \text{ J/m}^2$ ). Sin embargo, en este caso se observa una mayor dispersión de los resultados, especialmente en las probetas correspondientes a los tratamientos con etapa de sellado previa al encolado (nomenclatura “2MBB”) y de 168 h de exposición en condiciones ambientales antes del encolado (nomenclatura “3MBB”). Esta variación viene determinada por los bruscos crecimientos de grietas producidos justo antes del final del ensayo, como muestran los diagramas de carga–posición (figuras 137 y 138).

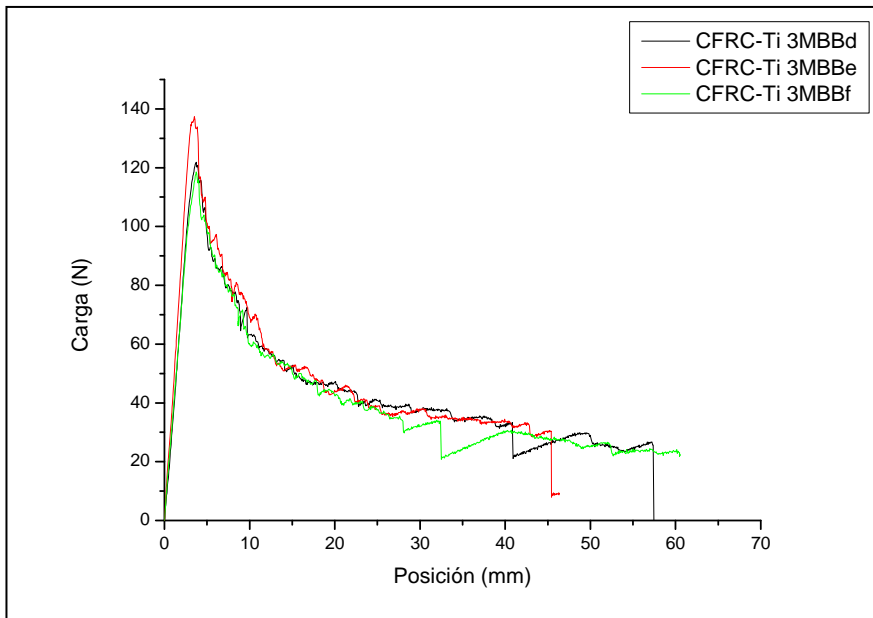
Sin embargo, el fallo desarrollado en todas las uniones CFRC / Ti6Al4V es principalmente cohesivo:  $82,50 \pm 6,61 \%$  para las muestras sin tratamiento previo,  $95,04 \pm 3,24 \%$  para las selladas previamente,  $86,31 \pm 6,32$  y  $94 \pm 2,64 \%$  para las expuestas durante 168 h en condiciones ambientales con y sin sellado, respectivamente. Es decir, las muestras que son selladas previamente al encolado muestran una mejor durabilidad tras su exposición en los ciclos combinados CTB3+TS.

Salvo la muestra CFRC-Ti 1MBBd, en todos los casos el resto de fallo presente es estructural por delaminación del material CFRC, especialmente en los bordes de las probetas. La presencia de estas delaminaciones aumenta cuando se han observado durante los ensayos, los escalones característicos de grandes crecimientos de grieta en intervalos de tiempo infinitamente pequeños. En general, se registran los mejores resultados de adherencia y durabilidad, junto a los obtenidos en la exposición en cámara de humedad.

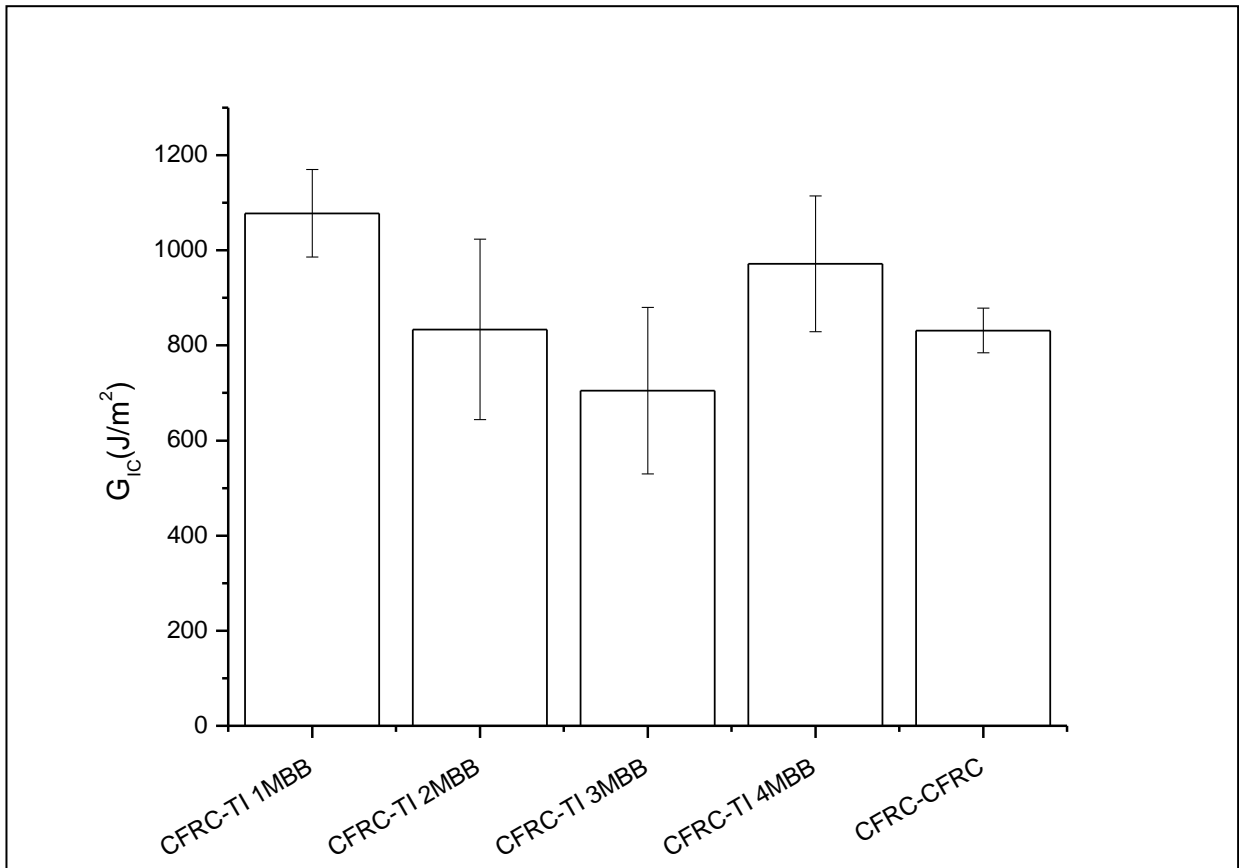
Recaltar que las uniones CFRC-CFRC obtienen los mismos resultados y comportamiento que en los casos anteriores, por lo que el desarrollo de la durabilidad y adherencia de la unión adhesiva en estas estructuras es siempre el mismo independientemente del proceso de envejecimiento.



**Figura 137.** Diagramas carga – posición obtenidos en los ensayos DCB en las muestras CFRC-Ti 2MBBd, CFRC-Ti 2MBBe y CFRC-Ti 2MBBf.



**Figura 138.** Diagramas carga – posición obtenidos en los ensayos DCB en las muestras CFRC-Ti 3MBBd, CFRC-Ti 3MBBe y CFRC-Ti 3MBBf.



**Figura 139.** Resumen de los valores de energía de la tenacidad a la fractura obtenidos en el ensayo DCB con exposición en condiciones CTB3+TS.

**Tabla 22.** Resultados experimentales del crecimiento de grieta, energía de tenacidad a la fractura y tipo de fallo desarrollado de las probetas envejecidas en condiciones CTB3+TS.

Muestra	Envejecimiento previo encolado	$\Delta a$ (mm)	$G_{Ic}$ (J/m <sup>2</sup> )	Fallo (%)		
				Delaminación CFRC	Adhesivo	Cohesivo
CFRC-Ti 1MBBd	-	62,00	1,05E+03	-	15,00	85,00
CFRC-Ti 1MBBe	-	81,00	1,01E+03	25,00	-	75,00
CFRC-Ti 1MBBf	-	61,00	1,18E+03	12,50	-	87,5
CFRC-Ti 2MBBd	Sellado	62,00	9,50E+02	7,26	-	92,74
CFRC-Ti 2MBBe	Sellado	63,00	9,36E+02	6,38	-	93,62
CFRC-Ti 2MBBf	Sellado	91,00	6,15E+02	1,25	-	98,75
CFRC-Ti 3MBBd	168h RT	100,00	5,44E+02	18,15	-	81,85
CFRC-Ti 3MBBe	168h RT	71,00	6,79E+02	16,46	-	83,54
CFRC-Ti 3MBBf	168h RT	62,00	8,92E+02	6,46	-	93,54
CFRC-Ti 4MBBd	168h RT	61,00	1,13E+03	8,00	-	92,00
CFRC-Ti 4MBBe	168h RT	64,00	9,12E+02	7,00	-	93,00
CFRC-Ti 4MBBf	168h RT	63,00	8,68E+02	3,00	-	97,00
CFRC-CFRC Ref 5	-	72,00	8,65E+02	-	65,00	35,00
CFRC-CFRC Ref 6	-	76,00	7,98E+02	-	69,00	31,00

## Capítulo 4: Resultados Experimentales

En resumen, los resultados muestran que las estructuras híbridas (tanto metal-metal como metal-CFRC) que no han sido expuestas en ningún medio posterior al imprimado, sin y con un proceso de envejecimiento previo a este, desarrollan fallo cohesivo en todos los casos y valores de energía de tenacidad a la fractura similares. Destacar la existencia de delaminaciones puntuales del material CFRC, en las estructuras híbridas en las que forman parte. Estas delaminaciones del sustrato se consideran representativas de una gran adherencia y durabilidad de la unión, ya que significan que la unión adhesiva tiene una resistencia mayor que la del propio sustrato.

La única excepción es el caso de las estructuras CFRC / CFRC, donde se registró fallo adhesivo, independientemente del medio de exposición. Este hecho puede deberse a la propia naturaleza de este tipo de estructuras y las delaminaciones que parecen sufrir durante este ensayo.

Cuando las estructuras metal-metal y metal-CFRC son expuestas en cámara de humedad y temperatura, únicamente desarrollan fallo cohesivo cuando han sido envejecidas previamente durante 168 h en condiciones ambientales (junto con y sin sellado previo). Mencionar que en las estructuras CFRC se sigue registrando delaminaciones durante los ensayos. Como se ha comentado, este hecho no es aislado ya que se da igualmente en las diferentes configuraciones de ensayo.

Contra lo que se podría presuponer previamente a los resultados, se puede concluir que esta exposición/envejecimiento de 168 h de los sustratos metálicos anodizados antes de su imprimado y encolado en condiciones de humedad y temperatura ambiente, afianza y estabiliza la unión adhesiva, derivando una óptima durabilidad.

Respecto los resultados obtenidos por las muestras envejecidas en los ciclos CTB3+TS, con y sin envejecimiento previo al encolado, estos muestran que el modo de fallo desarrollado es cohesivo en todos los casos. Solo se ensayaron estructuras metal-CFRC, registrándose que el material compuesto sigue mostrando cierto grado de delaminación, siendo mínimo en los casos que hay un proceso previo de sellado de la superficie anodizada.

Por tanto, se puede concluir que el proceso H+MBB en estructuras metal – metal y metal – CFRC, desarrolla fallo cohesivo en los siguientes casos:

- Cuando las probetas DCB no son expuestas en ningún medio posteriormente al encolado, siempre desarrollan fallo cohesivo independientemente del envejecimiento previo al encolado.
- Cuando las probetas DCB son expuestas en cámara de humedad y temperatura, únicamente desarrollan fallo cohesivo cuando las superficies pretratadas han sido envejecidas durante 168h en condiciones ambientales previamente al encolado.
- Cuando las probetas DCB son expuestas en ciclos combinados de temperatura humedad y choque térmico, siempre desarrollan fallo cohesivo independientemente del envejecimiento previo al encolado.

De estas conclusiones, se puede deducir que independientemente del medio al que se ven expuestas las uniones adhesivas y del tipo de estructura (metal-metal o metal-CFRC), si han estado expuestas en condiciones ambientales durante 168 h desde el pretratamiento de estas hasta su imprimado, siempre desarrollan fallo cohesivo.

En el apartado 4.5.3 de la presente tesis se estudia este fenómeno mediante XPS, ya que la explicación radicará en los cambios químicos que se dan en la superficie generada en el anodizado (estructura cristalina, composición, etc...), con el paso del tiempo. También resaltar que el estudio de la tensión superficial reflejó que en el caso del proceso H+MBB, los altos valores iniciales de este parámetro se mantienen tras 168 h, hecho que no se registra tan claramente en el resto de anodizados. Esto quiere decir que la superficie es estable en el tiempo, no mostrando una alta reactividad con las especies de su entorno (agua, compuestos orgánicos, especies corrosivas, etc...).

A modo de resumen, se muestra en la siguiente tabla 23 la media de todos los resultados obtenidos:

Capítulo 4: Resultados Experimentales

**Tabla 23.** Resumen de los resultados obtenidos en los ensayos de determinación  $G_{IC}$  bajo configuración DCB.

Unión adhesiva	Envejecimiento Previo encolado		Envejecimiento Posterior encolado		$\Delta a$ (mm)	$G_{IC}$ (J/m <sup>2</sup> )	Fallo (%)		
	Sellado	168 h RT	Cámara Humedad	CTB3 + TS			Delaminación CFRC	Adhesivo	Cohesivo
Ti6Al4V - Ti6Al4V					68,70	893,00	0,00	0,00	100,00
Ti6Al4V - Ti6Al4V	x				62,50	863,00	0,00	0,00	100,00
Ti6Al4V - Ti6Al4V		x			65,00	988,00	0,00	0,00	100,00
Ti6Al4V - Ti6Al4V	x	x			60,50	846,00	0,00	0,00	100,00
Ti6Al4V - Ti6Al4V			x		63,75	876,00	0,00	32,00	68,00
Ti6Al4V - Ti6Al4V	x		x		61,75	814,50	0,00	17,00	83,00
Ti6Al4V - Ti6Al4V		x	x		63,75	902,50	0,00	0,00	100,00
Ti6Al4V - Ti6Al4V	x	x	x		64,25	914,00	0,00	0,00	100,00
Ti6Al4V - CFRC					71,40	1000,00	35,00	0,00	65,00
Ti6Al4V - CFRC	x				63,50	1090,00	4,00	0,00	96,00
Ti6Al4V - CFRC		x			65,00	965,00	6,00	0,00	94,00
Ti6Al4V - CFRC	x	x			67,50	934,00	20,00	0,00	80,00
Ti6Al4V - CFRC			x		63,75	915,00	0,00	21,50	78,50
Ti6Al4V - CFRC	x		x		68,50	914,00	47,00	13,50	63,00
Ti6Al4V - CFRC		x	x		63,25	982,50	24,00	0,00	76,00
Ti6Al4V - CFRC	x	x	x		64,25	944,00	16,50	0,00	83,50
Ti6Al4V - CFRC				x	68,00	1080,00	18,75	5,00	82,50
Ti6Al4V - CFRC	x			x	72,00	833,67	4,96	0,00	95,04
Ti6Al4V - CFRC		x		x	77,67	705,00	13,69	0,00	86,31
Ti6Al4V - CFRC	x	x		x	62,67	970,00	6,00	0,00	94,00
CFRC - CFRC					65,00	1070,00	1,00	60,00	39,00
CFRC - CFRC			x		68,00	996,00	0,00	73,50	26,50
CFRC - CFRC				x	74	831,5	0	67,00	33,00

### 4.5.3. Estudio de la estabilidad del óxido de titanio mediante XPS

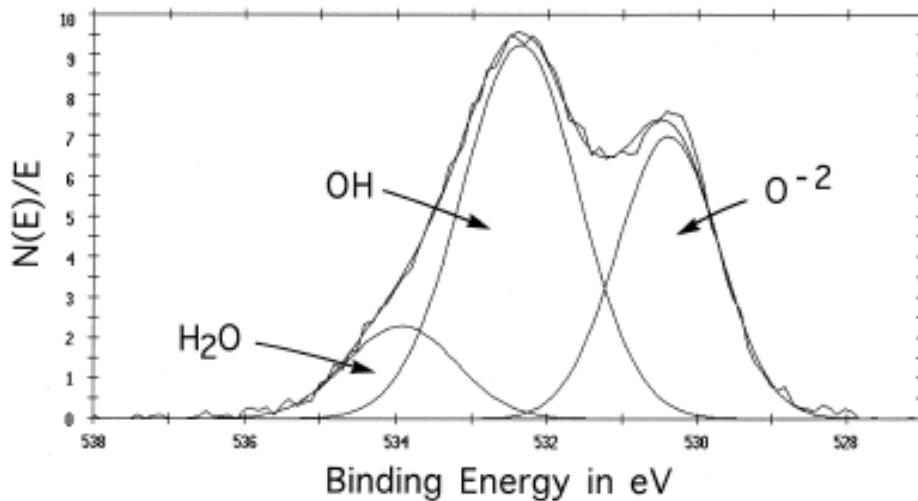
El factor fundamental que determina la durabilidad de una unión encolada de titanio es la estabilidad del óxido en el medio donde se expone la unión. Una de las técnicas que ofrecen información precisa del estado químico de un elemento y que permite determinar la estequiometría de un compuesto, ya que obtiene la energía de enlace de un elemento con los de su entorno, es la espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS).

Para realizar el estudio microestructural y conocer los cambios químicos inducidos en la superficie del Ti6Al4V, se han estudiado las superficies antes y después de ser envejecidas en uno de los medios de exposición seleccionados para cada caso: sellado o exposición de 168 h en condiciones ambientales (explicado en apartado 1.7.).

Respecto las energías de enlace de los espectros de alta resolución, en todos los casos se detectaron picos con energías de enlaces asociadas al titanio (Ti), oxígeno (O), carbono (C) aluminio (Al) y vanadio (V), asociados al crecimiento del óxido de estos metales debido a su presencia en la aleación usada.

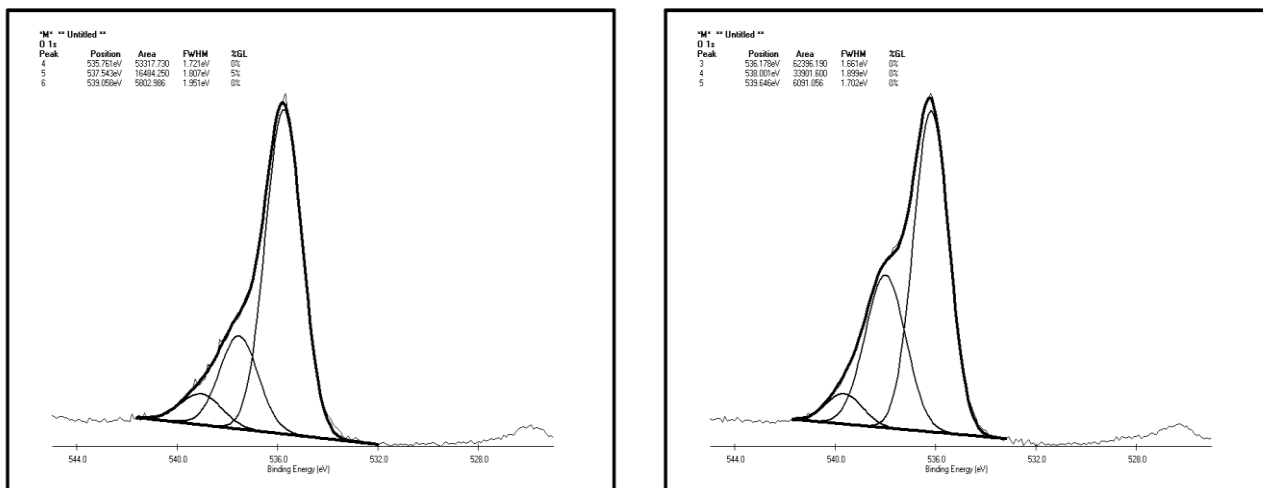
Además, como se comentó en el punto 3.4.5., se tomaron espectros de alta resolución de las regiones correspondientes al fósforo (P), sodio (Na), flúor (F) y cromo (Cr), elementos presentes en los distintos electrolitos de anodizado, que por tanto pueden incorporarse a las capas anódicas. En todos los casos la concentración de estos compuestos no fue significativa, por lo que no se presentan los resultados. Los que sí se muestran son los relativos al oxígeno (O) y al carbono (C). Esto es con objeto de estudiar la estabilidad del óxido de titanio, así como la interacción e influencia de compuestos orgánicos, hidróxidos y la adsorción de agua superficial, en la estabilidad de las superficies formadas en los pretratamientos.

A continuación, se muestran los resultados del espectro de alta resolución de la región 1s del oxígeno, ya que ofrece una mayor exactitud en la determinación de los enlaces Ti-O y el efecto del envejecimiento de la muestra en la formación de enlaces entre el titanio y grupos hidróxidos y adsorción de agua. En todos los casos se obtiene un espectro caracterizado por un pico asimétrico, que se ajusta a tres curvas Gaussian-Lorentzian cuyos máximos representan los enlaces citados anteriormente, como se puede observar en la figura 140 [178]. La tabla 24 recoge la cuantificación del área de cada pico, así como el porcentaje de reducción / aumento de estos tras el envejecimiento de las superficies:



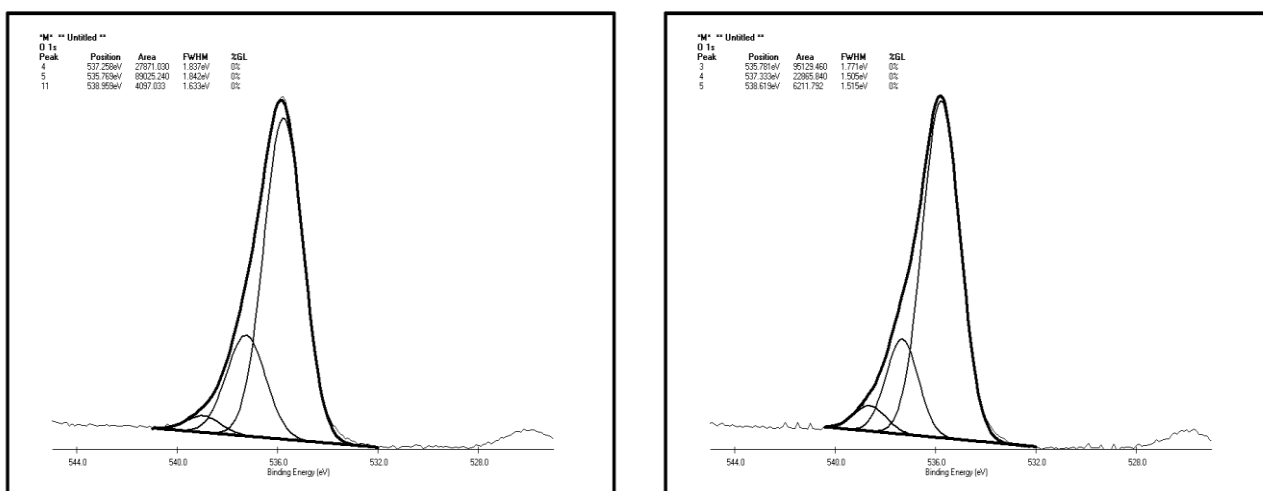
**Figura 140.** Espectro XPS de la región 1Os del óxido superficial del titanio sin sputtering.

La figura 141 muestra los espectros XPS de alta resolución de la región 1s del oxígeno para una probeta con el tratamiento D+MBB con y sin etapa posterior de envejecimiento. Se observa el pico asimétrico característico del espectro, donde en ambos casos, claramente predomina el pico que tiene una energía de enlace de aproximadamente  $\approx 529,7\text{eV}\pm 0,1$ . Este se corresponde con el orbital O1s en un enlace Ti:O del óxido TiO<sub>2</sub>. También se registra una componente a mayor energía de enlace correspondiente a enlaces Ti:OH y agua adsorbida en la superficie. Los picos asociados a enlaces TiO<sub>2</sub> y adsorción de agua, no sufren una modificación significativa tras el envejecimiento, más allá de un ligero aumento de su área (+17,03% y +4,96%, respectivamente). Sin embargo el pico correspondiente a los enlaces Ti:OH (531,6 eV $\pm$ 0,1), aumenta de intensidad tras la etapa de envejecimiento (aumento del área de un +105,66%), lo cual indica cierta hidratación de la capa de óxido superficial.



**Figura 141.** Espectro XPS de la región 1Os de las muestras D+MBB sin sellar (izquierda) y sellada (derecha).

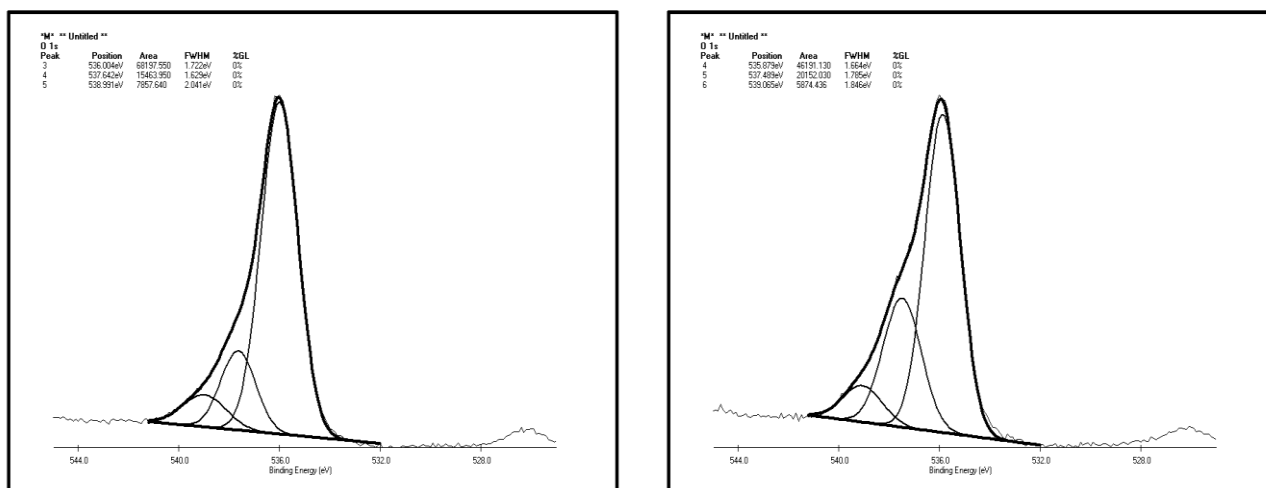
La figura 142 muestra los espectros XPS de alta resolución de la región 1s del oxígeno para una probeta con el tratamiento D+PAA con y sin etapa posterior de envejecimiento. Al igual que el caso de la muestra D+MBB+S, los picos referentes a enlaces  $\text{TiO}_2$  y adsorción de agua aumentan, de manera casi despreciable en el primer caso y de manera acusada en el segundo (+6,86% y +51,62%, respectivamente). Sin embargo, en este anodizado, tras el sellado se produce un descenso de enlaces Ti-OH (-17,96%).



**Figura 142.** Espectro XPS de la región 1Os de las muestras D+PAA sin sellar (izquierda) y sellada (derecha).

## Capítulo 4: Resultados Experimentales

Los espectros XPS de alta resolución de la región 1s del oxígeno para una probeta con el tratamiento D+CAA, con y sin etapa posterior de envejecimiento, son mostrados en la figura 143. En este anodizado la tendencia es distinta respecto los picos referentes a enlaces  $\text{TiO}_2$  y adsorción de agua de los tratamientos anteriores, ya que en este caso disminuyen un -32,27% y -25,24% respectivamente. Sin embargo, al igual que en el anodizado MBB, el sellado de la superficie si aumenta el porcentaje de enlaces  $\text{Ti:OH}$  presentes (+30,32%).



**Figura 143.** Espectro XPS de la región 1O<sub>s</sub> de las muestras D+CAA sin sellar (izquierda) y sellada (derecha).

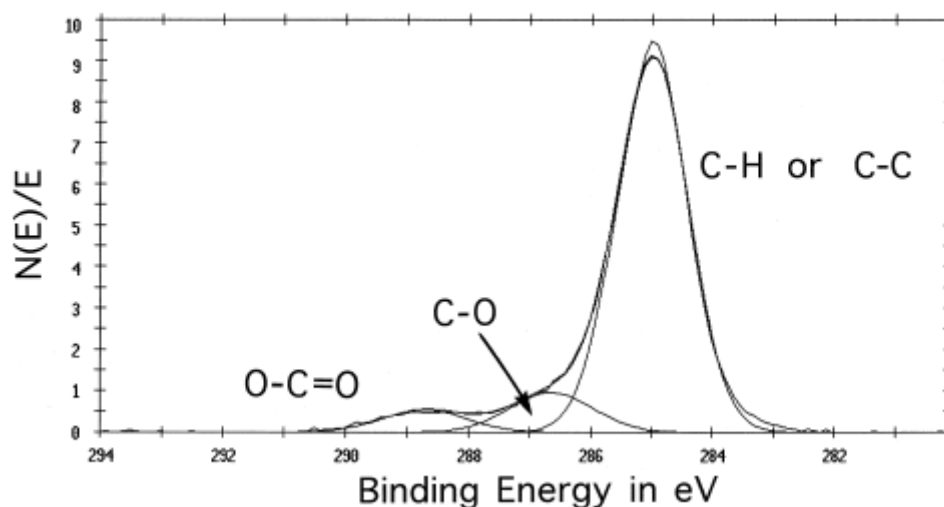
Aunque no se identifican claramente tendencias o comportamientos, se puede concluir para todos los casos que la superficie de la capa anódica está formada por  $\text{TiO}_2$  antes y después del sellado, por lo que la capa superficial es estable para todos los casos tras el sellado.

Por otro lado, las superficies que no presentan nanoestructuras / microrugosidad superficial, como la capa barrera del anodizado PAA, muestran una disminución de enlaces de hidróxido de titanio superficiales, así como una menor adsorción de  $\text{H}_2\text{O}$  tras el sellado de las superficies. En cambio, las estructuras que presentan microrugosidad (CAA y MBB), si aumentan el contenido superficial de estos hidróxidos y adsorción de  $\text{H}_2\text{O}$ . Esto se corresponde con lo tratado en la literatura, donde es conocido que las capas anódicas porosas adolecen de una mayor hidrogenación, respecto las capas compactas como la capa barrera [187].

De todos modos, este hecho se debe estudiar con más detalle, ya que hay otros factores que pueden influir, como la diferente composición química superficial, donde cada anodizado aporta distintos aniones propios de sus electrolitos que pueden incorporarse en las capas anódicas.

En el apartado 4.3. se mostró como los tratamientos H+MBB y sus modificaciones H+M1MBB e H+M2MBB no sufrían cambios en la tensión superficial, tras su exposición en condiciones ambientales (hasta 168 h). Sin embargo, los tratamientos H+MPAA e H+CAA sufrían un ligero descenso de la tensión superficial a las 168 h de 5 mN/m aproximadamente, el anodizado H+PAA una disminución mayor de hasta 10 mN/m y la muestra decapada sin anodizar H, disminuía abruptamente hasta 50 mN/m respecto del valor inicial. Para estudiar las posibles modificaciones de la superficie que podían estar ocurriendo, se han analizado por XPS muestras recién anodizadas y muestras expuestas en atmósfera de laboratorio durante 168 h. Los tratamientos seleccionados para este ensayo fueron H (estructura sin microrugosidad), H+PAA (estructura capa barrera), H+MPAA (estructura nanotubular), H+MBB (estructura granular) e H+M2MBB (estructura panel de abeja).

Es por ello que, en este caso, además del uso del espectro de alta resolución de la región 1s del oxígeno por los motivos citados anteriormente, se analizó el pico del carbono 1s. Esto se debe a que la presencia de contaminantes en la superficie provenientes de la atmósfera serán principalmente compuestos basados en el carbono, como el  $\text{CO}_2$  y compuestos hidrocarbonados entre otros. Este pico da información sobre la existencia de los enlaces C-H o C-C, C-O o O-C=O, como se indica en la figura 144 [178]:

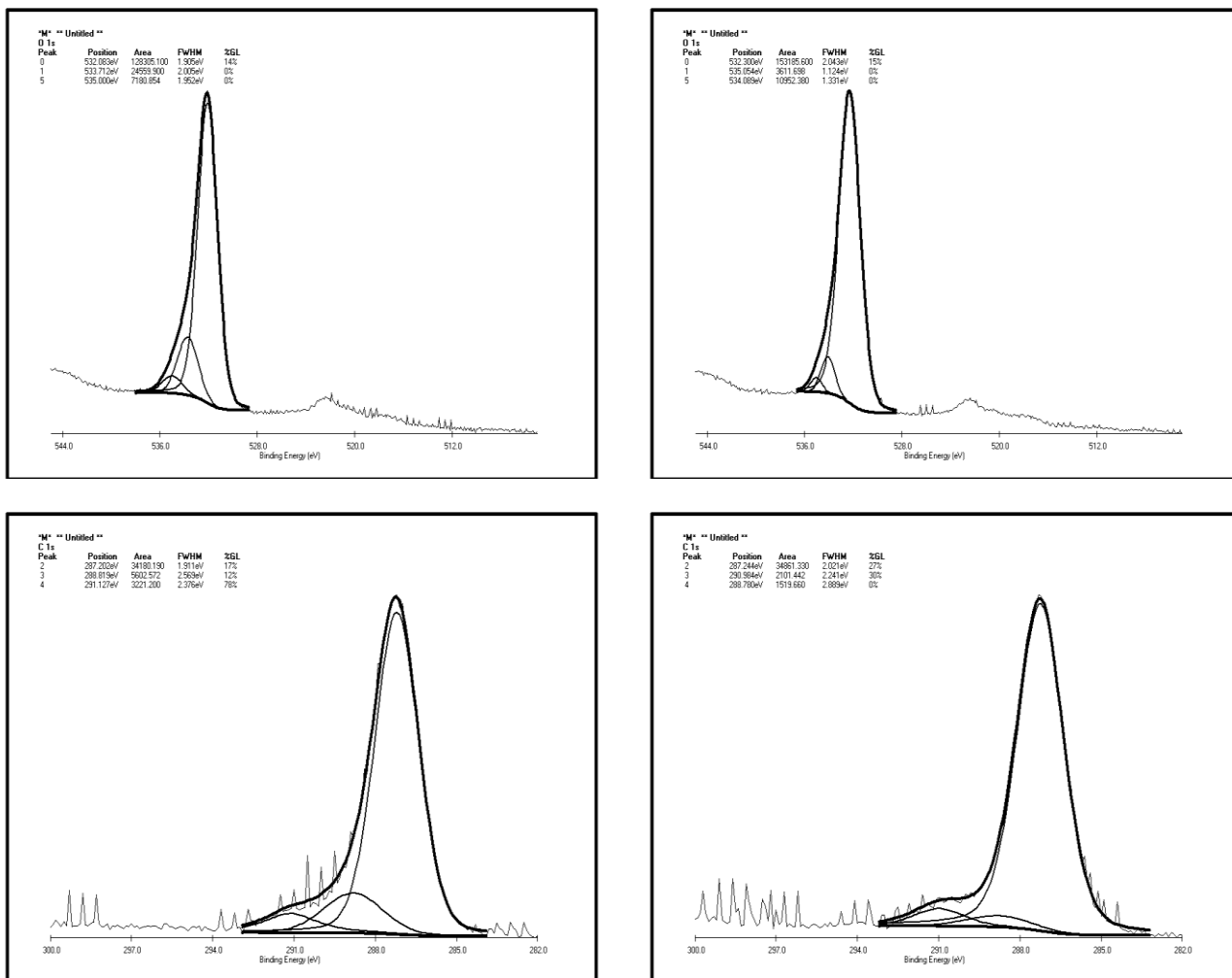


**Figura 144.** Espectro XPS de la región 1Cs del óxido superficial del titanio sin sputtering.

#### Capítulo 4: Resultados Experimentales

En la figura 145 se muestran los espectros de alta resolución de las regiones C1s y O1s de una muestra con el tratamiento de decapado alcalino en TURCO 5578 (H) recién preparada y tras 168 h de exposición en condiciones ambientales. Se puede observar que tras la exposición, aumenta ligeramente el área relacionada con la presencia de enlaces  $\text{TiO}_2$  (+19,39%) y en mayor medida la atribuida a adsorción superficial de  $\text{H}_2\text{O}$  (+52,52%), mientras que desciende de manera acusada, el área del pico asociado a enlaces  $\text{Ti:OH}$  (-85,29%). Este comportamiento es análogo al registrada en las capas barrera selladas (D+PAA+S). Ambas superficies carecen de microrugosidad intrínseca del óxido, aunque en el caso del proceso H, sí que cuenta con macrorugosidad.

Por otro lado, la intensidad del pico del enlace C-O en el espectro C1s es prácticamente la misma tras 168 h, mientras que disminuyen las de los picos asociados a enlaces C-H / C-C y O-C=O (-62,49% y -52,82%, respectivamente). Es decir, desciende la presencia de compuestos basados en C en la superficie tras la exposición, mostrando una superficie de gran estabilidad química.



**Figura 145.** Espectro XPS de alta resolución de una muestra H, de la región O1s medida a 1h (arriba izquierda) y 168h (arriba derecha); y de la región C1s medida a 1h (abajo izquierda) y 168h (abajo derecha).

En las figuras 146 a 150 se muestran las regiones O 1s y C 1s de las muestras anodizadas en PAA, MPAA, CAA, MBB y M2MBB inmediatamente y después de 168 h de exposición en atmósfera de laboratorio. Aunque todos los espectros son muy similares, se encuentran ciertas diferencias.

En el caso del tratamiento H+PAA, la región O 1s muestra que todos los picos descienden en una proporción semejante tras las 168 h de exposición. Este comportamiento es diferente al registrado sobre este mismo anodizado, pero cuando parte de una superficie pulida a espejo (ausencia de macrorugosidad, D+PAA), donde se registró un aumento de los picos de TiO<sub>2</sub> y adsorción de H<sub>2</sub>O. También el hecho de que los envejecimientos sean diferentes puede estar relacionado con este cambio de comportamiento.

#### Capítulo 4: Resultados Experimentales

En el caso de la región C 1s, se produce un ligero aumento de los enlaces C-C / C-H (+21,27%), y una gran reducción de los correspondientes a C-O y O-C=O (-51,66% y -59,50% para cada caso).

En lo referente al tratamiento H+MPAA, para el espectro O 1s aumentan considerablemente las áreas de los picos de TiO<sub>2</sub> y adsorción de H<sub>2</sub>O (+87,24% y +82,30%), mientras que prácticamente no varía el asociado a enlaces Ti:OH. Este hecho indica que la transición de una capa barrera (PAA) a una nanotubular (MPAA), afecta a la interacción de la superficie con compuestos basados en oxígeno y adsorción de agua.

Respecto la región C 1s, tras la exposición disminuyen las áreas de los picos C-C / C-H (-31,73%) y más acusadamente de los enlaces C-O (-51,48%), además de un gran aumento del pico O-C=O (+56,48%). Es decir, respecto este mismo anodizado sin la presencia de fluoruros (PAA), muestra el mismo comportamiento en cuanto a la reducción de enlaces C-O, pero contrario respecto al aumento de enlaces C-C / C-H y O-C=O. Se observa claramente como los cambios de la nanotopografía superficial, afectan a la interacción de la superficie con compuestos del medio.

Para el tratamiento H+CAA, la región O 1s muestra que los enlaces TiO<sub>2</sub> y adsorción de H<sub>2</sub>O aumentan un +31,06% y +21,24%, tras 168h de exposición en condiciones ambientales. Por su parte, el pico relacionado con enlaces Ti:OH se mantiene prácticamente en los mismos valores (un -5,04% de reducción). Respecto este tratamiento sin macrorugosidad (y envejecido en agua a ebullición posteriormente, D+CAA+S), el comportamiento de las tendencias es exactamente el contrario. Lo que si se observa es un comportamiento semejante a las capas nanotubulares del proceso H+MPAA, hecho coherente debido a la presencia de macrorugosidad y nanoestructuras superficiales de cierta similitud entre ellas.

Este hecho también se constata para la región C 1s, donde al igual que en el proceso MPAA, los enlaces C-C / C-H y C-O disminuyen, mientras que los O-C=O aumentan. Es decir, en estas estructuras nanoporosas / nanotubulares, los valores son similares tras 168 h, donde los enlaces O-C=O tienen mayor presencia en la superficie en detrimento de los enlaces C-C / C-H y C-O.

En el caso del tratamiento H+MBB, la región O 1s muestra un ligero aumento de enlaces TiO<sub>2</sub>, del +19,33%, y en mayor grado de enlaces Ti:OH (+167,06%). El área del pico de adsorción de H<sub>2</sub>O en la superficie, tras 168 h muestra un acusado descenso del -71,93%. Es decir, la superficie se enriquece principalmente en grupos hidróxidos. Este comportamiento es semejante al registrado en este anodizado con ausencia de macrorugosidad y envejecido mediante sellado (D+MBB+S), con la diferencia de que en este último caso no se registra un cambio significativo en la adsorción de agua superficial.

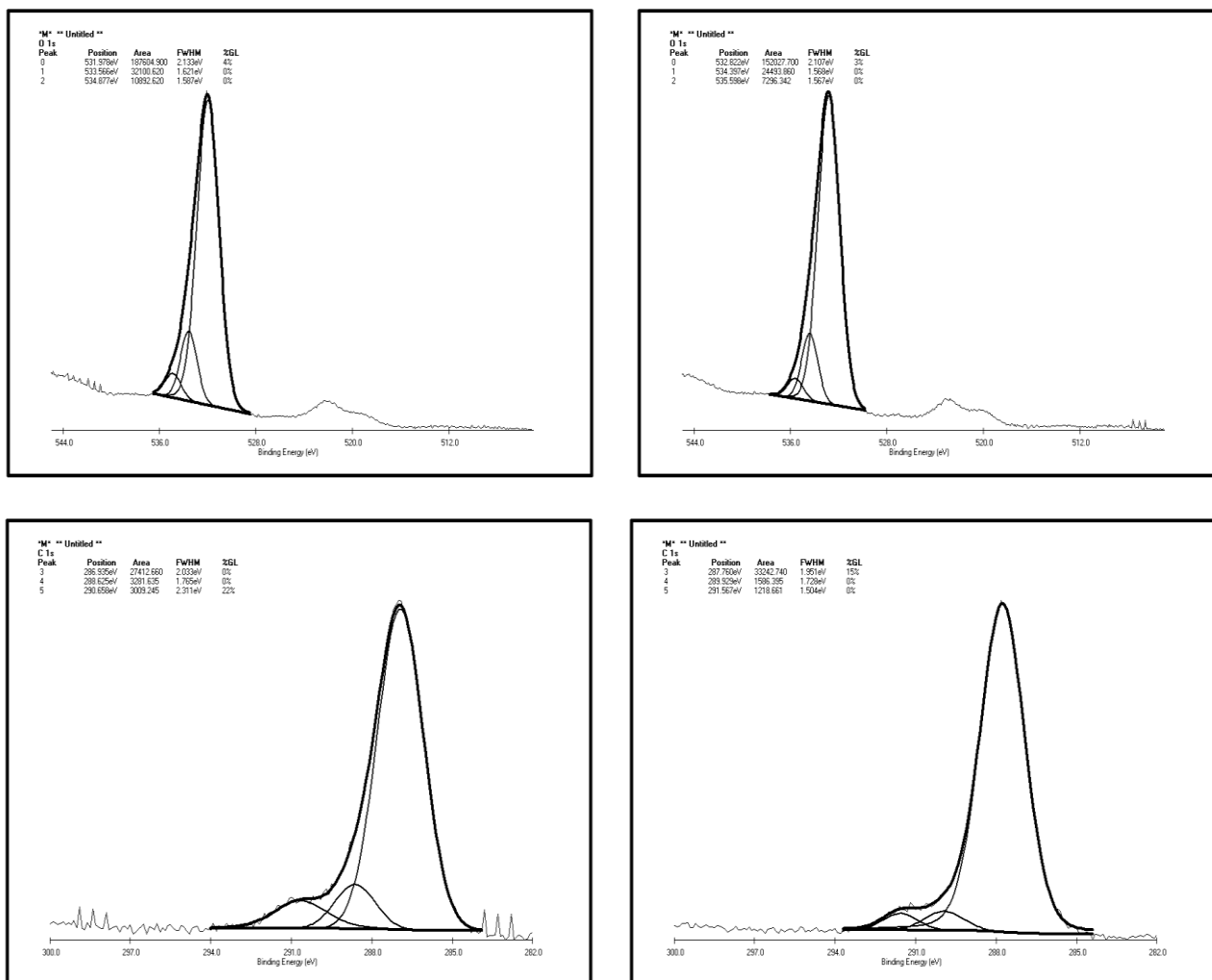
Respecto la región C 1s, tras 168 h se produce una acusada reducción de enlaces C-C / C-H (-47,89%), moderada de enlaces O-C=O (-22,88%), sin registrarse cambios significativos en los enlaces C-O (-6,08%).

Por tanto, las diferencias más significativas de este anodizado con las otras nanoestructuras H+CAA y H+MPAA, es que en el caso del anodizado alcalino H+MBB hay una mayor presencia de hidrógeno en la capa anódica, pero un descenso de la adsorción de agua y de enlaces O-C=O.

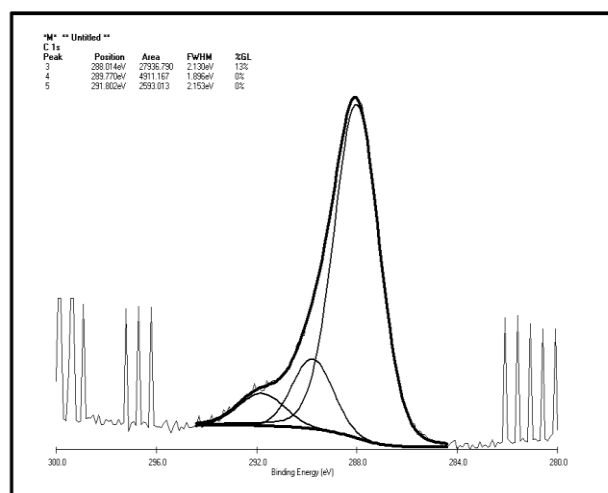
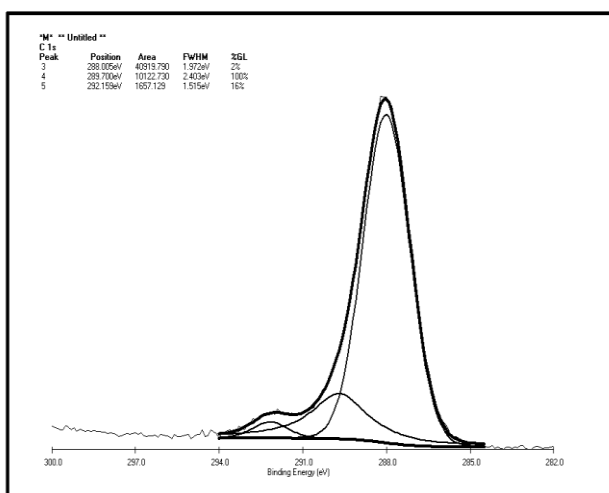
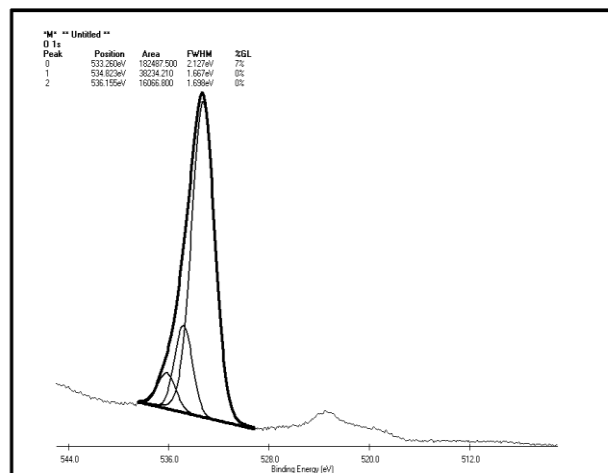
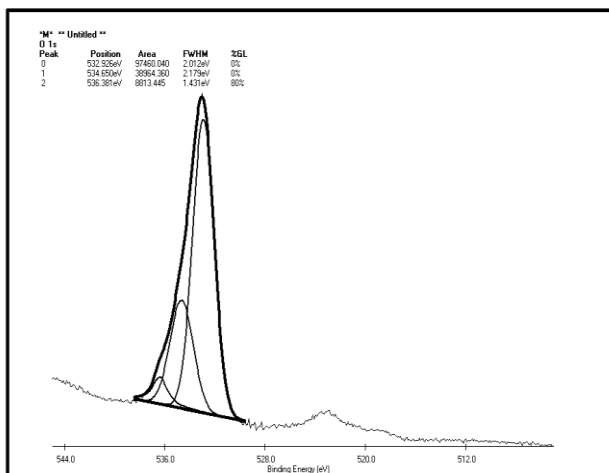
La transición de una morfología granular (H+MBB) a panel de abeja (H+M2MBB), en la región O 1s no muestra cambios significativos tras 168 h, respecto los picos de los enlaces de TiO<sub>2</sub> y adsorción de agua. Sin embargo, en este caso en vez de producirse un elevado aumento de enlaces Ti:OH, lo que se registra es un pequeño descenso (-10,29%) para el caso del anodizado M2MBB.

En el caso de la región C 1s, el proceso H+M2MBB presenta descensos de enlaces C-C / C-H y C-O, y prácticamente se mantienen constantes los enlaces O-C=O (+2,41%). Es decir, respecto al proceso H+MBB, la mayor diferencia es la baja reactividad de la superficie con compuestos O-C=O tras el envejecimiento.

## Capítulo 4: Resultados Experimentales

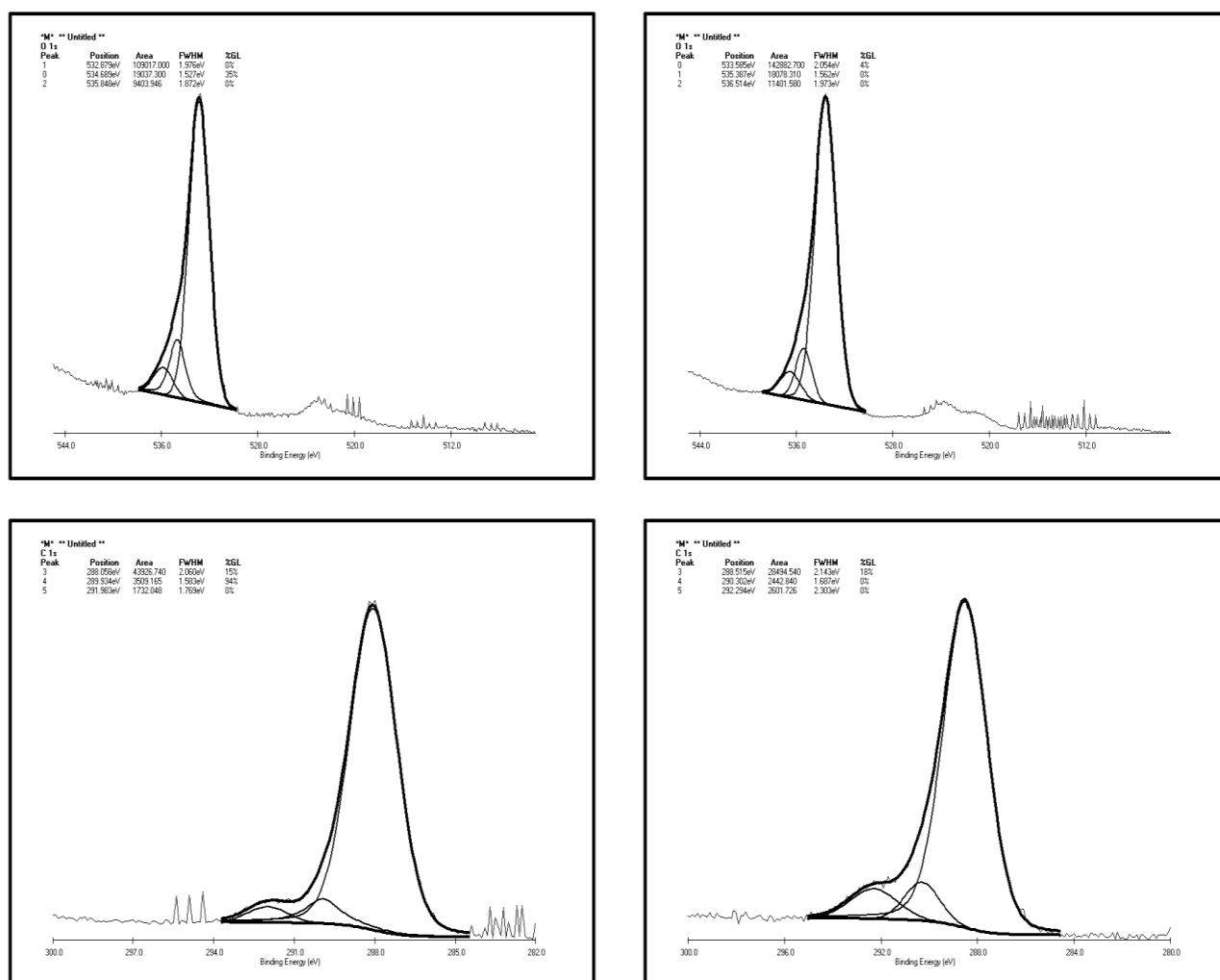


**Figura 146.** Espectro XPS de alta resolución de una muestra H+PAA, de la región O1s medida a 1h (arriba izquierda) y 168h (arriba derecha); y de la región C1s medida a 1h (abajo izquierda) y 168h (abajo derecha).

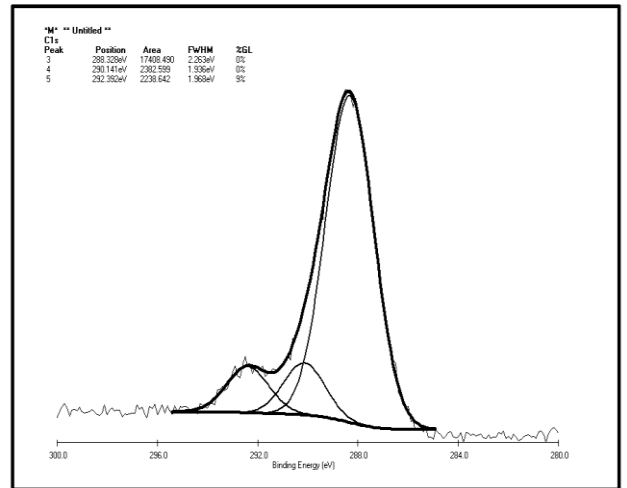
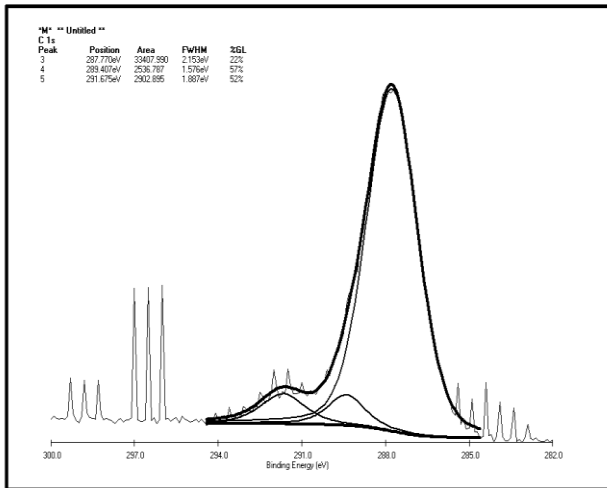
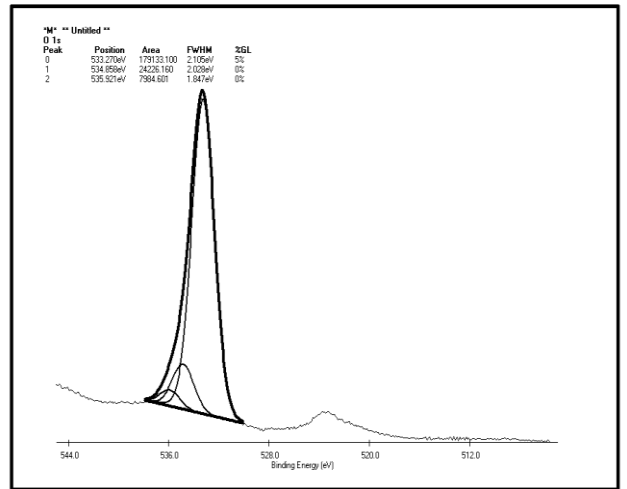
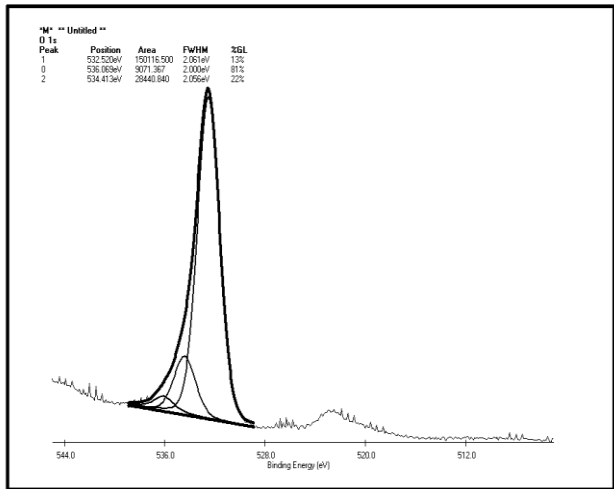


**Figura 147.** Espectro XPS de alta resolución de una muestra H+MPAA, de la región O1s medida a 1h (arriba izquierda) y 168h (arriba derecha); y de la región C1s medida a 1h (abajo izquierda) y 168h (abajo derecha).

## Capítulo 4: Resultados Experimentales

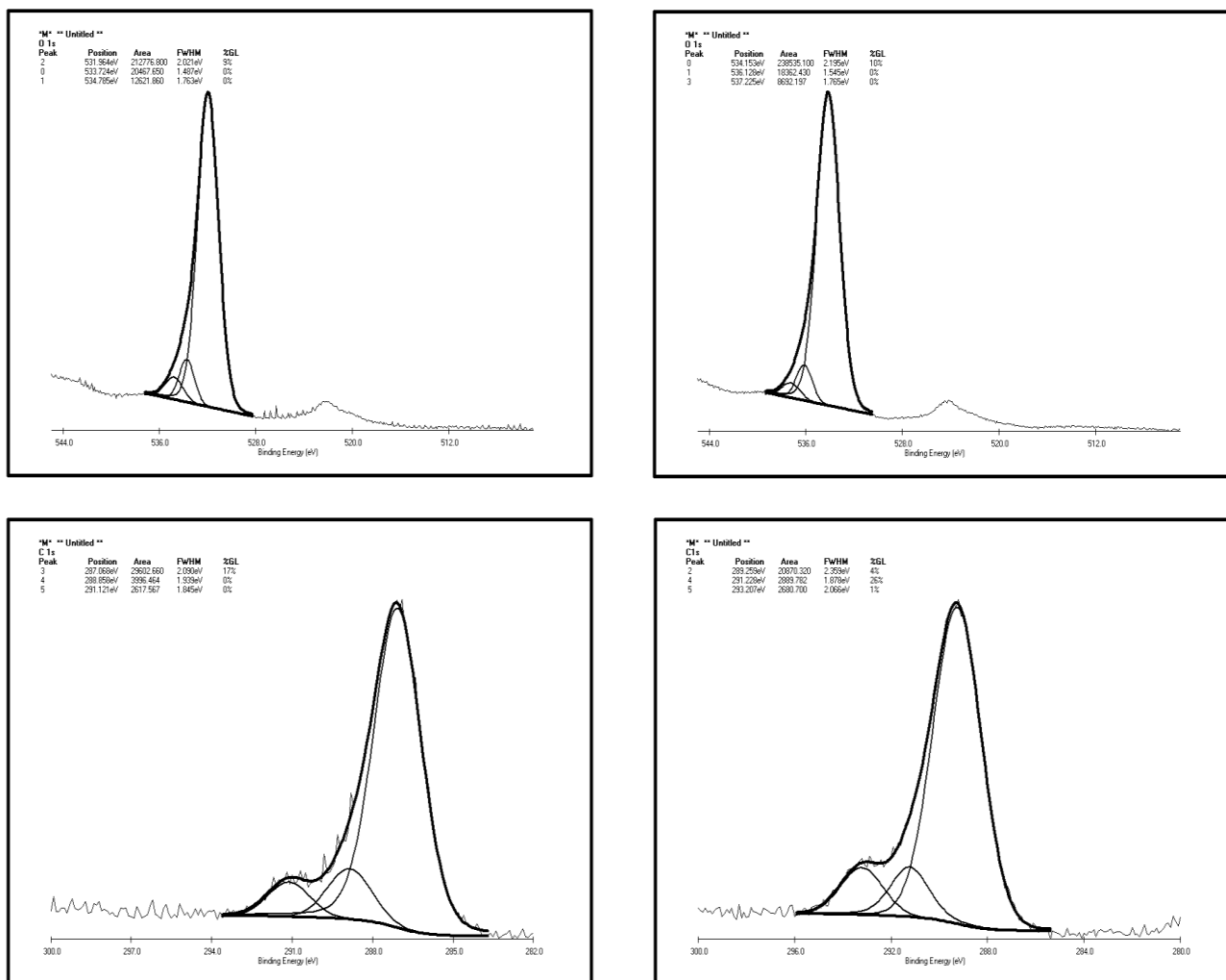


**Figura 148.** Espectro XPS de alta resolución de una muestra H+CAA, de la región O1s medida a 1h (arriba izquierda) y 168h (arriba derecha); y de la región C1s medida a 1h (abajo izquierda) y 168h (abajo derecha).



**Figura 149.** Espectro XPS de alta resolución de una muestra H+MBB, de la región O1s medida a 1h (arriba izquierda) y 168h (arriba derecha); y de la región C1s medida a 1h (abajo izquierda) y 168h (abajo derecha).

## Capítulo 4: Resultados Experimentales



**Figura 150.** Espectro XPS de alta resolución de una muestra H+M2MBB, de la región O1s medida a 1h (arriba izquierda) y 168h (arriba derecha); y de la región C1s medida a 1h (abajo izquierda) y 168h (abajo derecha).

En general, y a pesar de que en algunos casos hay variaciones más acusadas, tras una exposición de 168 h en condiciones ambientales los resultados no arrojan cambios significativos respecto las superficies de partida. Es decir, no existen cambios químicos en la superficie que pudieran afectar drásticamente al desarrollo en durabilidad y adherencia de una unión adhesiva. El óxido obtenido siempre es  $\text{TiO}_2$  y el resto de los enlaces, aunque puedan aumentar en mayor o menor proporción, nunca tienen una presencia tan marcada como los enlaces  $\text{TiO}_2$ .

Algunos comportamientos que se podrían concluir, es que en todos los casos, tras las 168 h se registra un descenso del contenido de enlaces  $\text{Ti:OH}$ , salvo para el anodizado MBB. En este se produce un aumento considerable de estos enlaces tras la exposición. Respecto la adsorción de

H<sub>2</sub>O, solo los tratamientos alcalinos MBB y M2MBB junto con la capa barrera PAA, muestran un descenso de esta tras el envejecimiento. Por su parte, los anodizados CAA y MPAA, cuyas estructuras superficiales tienen ciertas similitudes, si presentan tendencias análogas en la región O1S.

En la región C1S sí se constatan comportamientos y tendencias semejantes entre tratamientos con características comunes. Por ejemplo, se vuelve a observar que los anodizados con microestructuras nanoporosas / nanotubulares, CAA y MPAA, muestran el mismo comportamiento tras el envejecimiento (descenso de enlaces C-C/C-H y C-O, y aumento considerable de enlaces O-C=O). Por otro lado, los tratamientos cuyas superficies no cuentan con microrugosidad (PAA y H), también muestran el mismo comportamiento entre ellos, con ligeros aumentos de enlaces C-C/C-H y acusados descensos de enlaces C-O y O-C=O.

También destacar que, en todos los casos, siempre se produce un descenso de los enlaces C-O tras el envejecimiento.

El anodizado alcalino MBB y su modificación M2MBB, vuelven a no mostrar un comportamiento análogo, lo cual es representativo de las diferentes estructuras superficiales en cuestión. Recaltar que el anodizado MBB, es el único en el que descienden todos los enlaces relativos a los compuestos estudiados en la región C1S. Señalar que los ensayos de durabilidad DCB llevados cabo con el tratamiento MBB (punto 4.5.2.), mostraron que las probetas que eran expuestas previamente al imprimado durante 168 h en condiciones ambientales, desarrollaban únicamente fallo cohesivo. Es decir, mejoraban la durabilidad y adhesión de la unión. Por ello, este descenso de compuestos contaminantes basados en C tras 168 h, podría explicar este hecho.

En resumen, estos resultados no permiten explicar el diferente desarrollo de la durabilidad y adhesión de las uniones adhesivas, dado que cada tratamiento interacciona de distinta manera con los medios utilizados, remarcando la gran importancia de la macro y microrugosidad, además de la nanoarquitectura superficial. Lo que se ve claramente es que el óxido de titanio generado en los tratamientos tiene una elevada estabilidad, evitando la generación de tensiones internas que pudieran degradar la unión adhesiva.

**Tabla 24.** Áreas obtenidas en los espectros XPS de la región 10s del óxido, junto con el incremento desarrollado tras el envejecimiento de las superficies.

Enlace	TiO <sub>2</sub>			Ti:OH			Adsorción H <sub>2</sub> O		
	Área Inicial	Área final	Δ (+/- %)	Área Inicial	Área final	Δ (+/- %)	Área Inicial	Área final	Δ (+/- %)
D+PAA / +S	89.025,24	95.129,46	6,86	27.871,03	22.865,84	-17,96	4.097,03	6.211,79	51,62
D+CAA / +S	68.197,55	46.191,13	-32,27	15.463,95	20.152,03	30,32	7.857,64	5.874,44	-25,24
D+MBB / +S	53.317,73	62.396,19	17,03	16.484,25	33.901,60	105,66	5.802,99	6.091,06	4,96
H	128.305,10	153.185,60	19,39	24.559,90	3.611,70	-85,29	7.180,85	10.952,38	52,52
H+PAA	187.604,90	152.027,70	-18,96	32.100,62	24.493,86	-23,70	10.892,62	7.296,34	-33,02
H+MPAA	97.460,04	182.487,50	87,24	38.964,36	38.234,21	-1,87	8.813,45	16.066,80	82,30
H+CAA	109.017,00	142.882,70	31,06	19.037,30	18.078,31	-5,04	9.403,95	11.401,58	21,24
H+MBB	150.116,50	179.133,10	19,33	9.071,37	24.226,16	167,06	28.440,84	7.984,60	-71,93
H+M2MBB	212.776,80	238.535,10	12,11	20.467,65	18.362,43	-10,29	12.621,86	8.692,20	-31,13

**Tabla 25.** Áreas obtenidas en los espectros XPS de la región 10s del óxido, junto con el incremento desarrollado tras el envejecimiento de las superficies.

Enlace	C-H			C-O			C=O		
	Área Inicial	Área final	Δ (+/- %)	Área Inicial	Área final	Δ (+/- %)	Área Inicial	Área final	Δ (+/- %)
D+PAA / +S	-	-	-	-	-	-	-	-	-
D+CAA / +S	-	-	-	-	-	-	-	-	-
D+MBB / +S	-	-	-	-	-	-	-	-	-
H	34.180,19	34.861,33	1,99	5.602,57	2.101,44	-62,49	3.221,20	1.519,66	-52,82
H+PAA	27.412,66	33.242,74	21,27	3.281,64	1.586,40	-51,66	3.009,25	1.218,66	-59,50
H+MPAA	40.919,79	27.936,79	-31,73	10.122,73	4.911,17	-51,48	1.657,13	2.593,01	56,48
H+CAA	43.926,74	28.494,54	-35,13	3.509,17	2.442,84	-30,39	1.732,05	2.601,73	50,21
H+MBB	33.407,99	17.408,49	-47,89	2.536,79	2.382,60	-6,08	2.902,90	2.238,64	-22,88
H+M2MBB	29.602,66	20.870,32	-29,50	3.996,46	2.889,78	-27,69	2.617,57	2.680,70	2,41

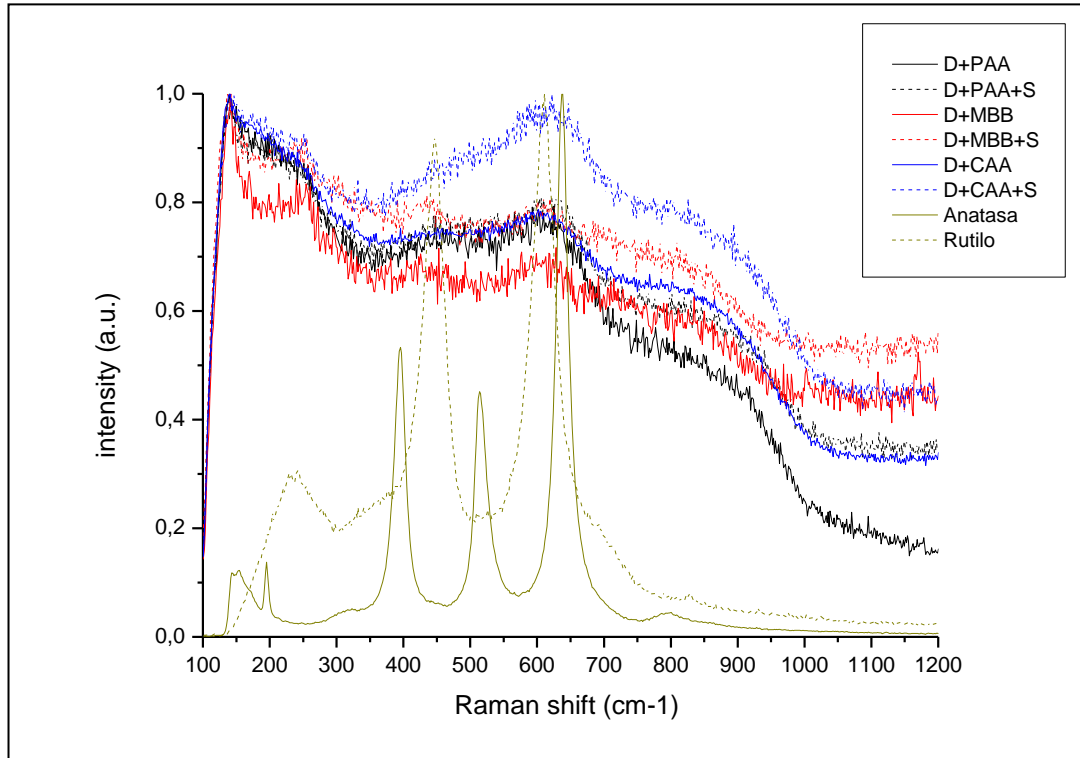
#### 4.5.4. Estudio de la estabilidad del óxido de titanio mediante espectroscopia RAMAN

La espectroscopia Raman es sensible a la estructura cristalina del óxido de titanio, por lo que se ha utilizado para caracterizar la microestructura de las capas anódicas generadas por anodizado en PAA, CAA y MBB (capa barrera, nanoporosa y granular, respectivamente), partiendo de una superficie desengrasada y pulida a espejo (D). Además, se ha estudiado también con esta técnica las posibles modificaciones de la microestructura tras el envejecimiento de las superficies en agua a ebullición.

En la figura 151 se muestran los espectros Raman de dichas muestras junto con referencias de  $\text{TiO}_2$  anatasa y rutilo cristalino. No se observan diferencias significativas entre las distintas muestras. Todas ellas muestran una estructura predominantemente amorfa con ausencia de los picos característicos de las formas cristalinas anatasa o rutilo.

Sin embargo, la presencia de débiles bandas en torno a desplazamientos Raman de  $450\text{ cm}^{-1}$  y  $625\text{ cm}^{-1}$  se suelen atribuir a un cierto ordenamiento a corto alcance en la estructura cristalina del rutilo. Es decir, la estructura de los átomos de Ti y O del óxido  $\text{TiO}_2$  es en la forma del rutilo, pero no existen cristales de rutilo debido a que este orden no se mantiene más allá de los primeros enlaces en torno a cada átomo, por lo que el  $\text{TiO}_2$  se puede considerar amorfo.

Por tanto, se certifica que el óxido de titanio tras su exposición en agua a ebullición, mantiene su estructura cristalina y por tanto es estable. No se registra ninguna modificación del óxido a otras estructuras cristalinas que pudieran conllevar la generación de tensiones internas, derivando en un debilitamiento de la unión adhesiva.

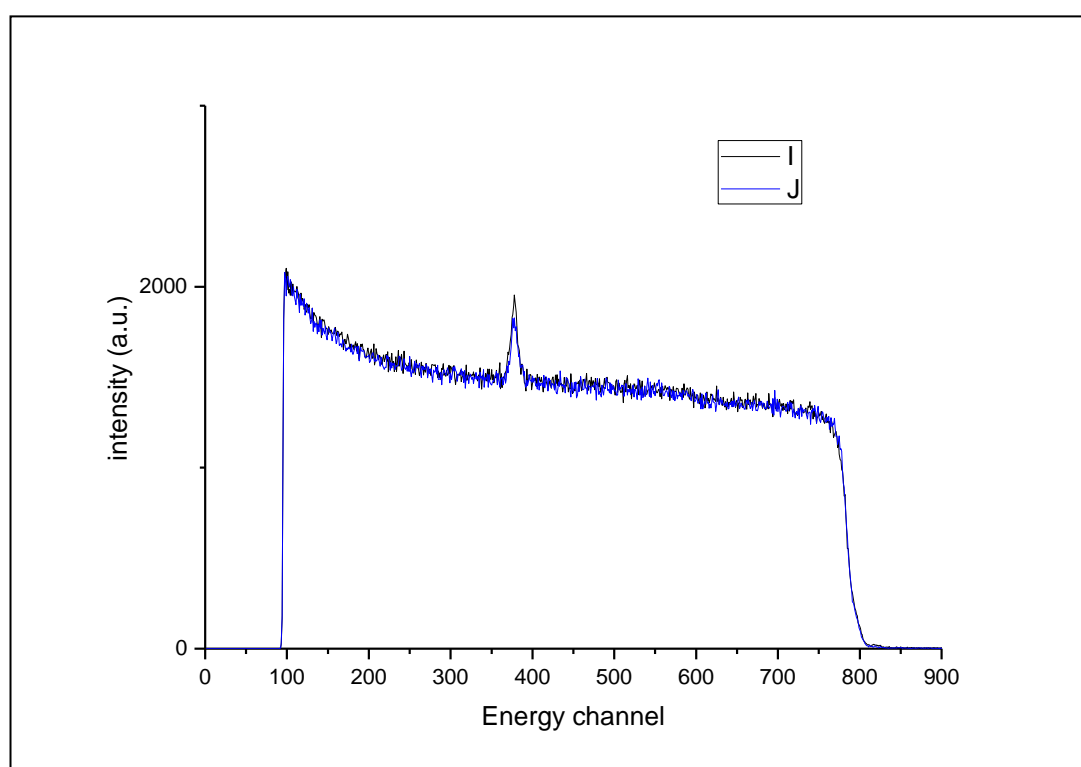


**Figura 151.** Espectros Raman de muestras anodizadas en D+PAA, D+CAA y D+MBB antes y después de ser sometidas a envejecimiento en agua a ebullición durante 15 minutos (D+PAA+S, CAA+S y MBB+S respectivamente). Se insertan también referencias de  $\text{TiO}_2$  anatasa y rutilo cristalino.

#### 4.5.5. Estudio de la composición y estabilidad del óxido mediante RBS

La composición estequiométrica de las capas de óxido de titanio generadas por los distintos anodizados sobre Ti6Al4V fue estudiada por Espectroscopia Rutheford de Iones Retrodispersados (Rutherford backscattering spectrometry, RBS).

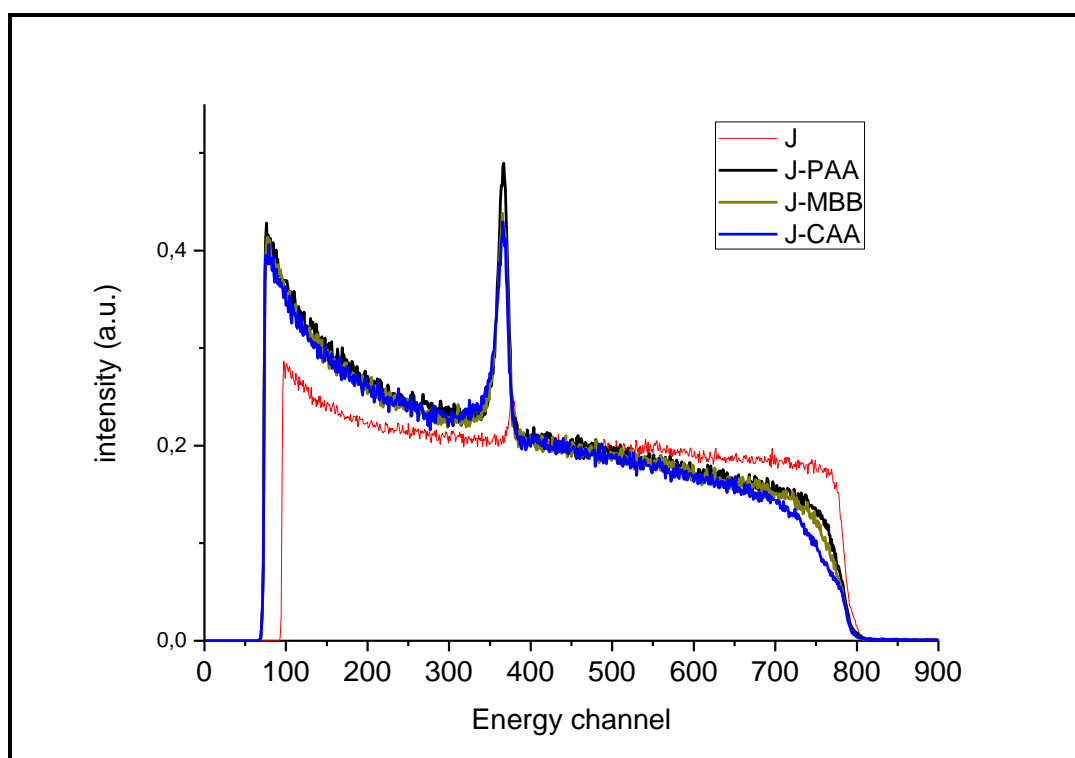
La figura 152 muestra el espectro RBS obtenido en una muestra pulida a espejo y posteriormente decapada con TURCO 5578 (I) y, en otra sometida al mismo tratamiento, pero seguido de una desoxidación en ácido nítrico (J). En ambos casos se observa el escalón descrito en el canal de energía 800, asociado al titanio y el pico correspondiente al oxígeno en torno al canal 350-400. Ni en este espectro realizado a 3.035 MeV ni en las medidas realizadas con una energía de iones de 5.600 MeV, correspondiente a la resonancia del sodio, se detectó la presencia de este elemento presente en el electrolito de decapado. El ajuste del espectro indica que el espesor del óxido es de 5 nm aproximadamente y está compuesta de un 31% at. de Ti, 66% at. de O, además de la presencia de los otros elementos presentes en la aleación de titanio, 2% at. de Al y 1% at. de V. Por tanto, la estequiometría del óxido está muy próxima al  $\text{TiO}_2$  con una pequeña sustitución de Ti por los otros dos metales.



**Figura 152.** Espectro RBS de muestras pulidas y decapadas con TURCO 5578 (I) y posteriormente desoxidadas (J).

La figura 153 muestra los espectros RBS tomados en muestras pulidas a espejo, decapadas con TURCO 5578 y desoxidadas, sin (J) y con posterior proceso de anodizado PAA, MBB y CAA. Se incluye dicho espectro RBS de la muestra referencia (J), para mostrar la diferencia en la intensidad del pico del oxígeno. Sin embargo, en este caso la posición del detector no es la misma, por lo que el canal de energía de resonancia del oxígeno no coincide con las demás.

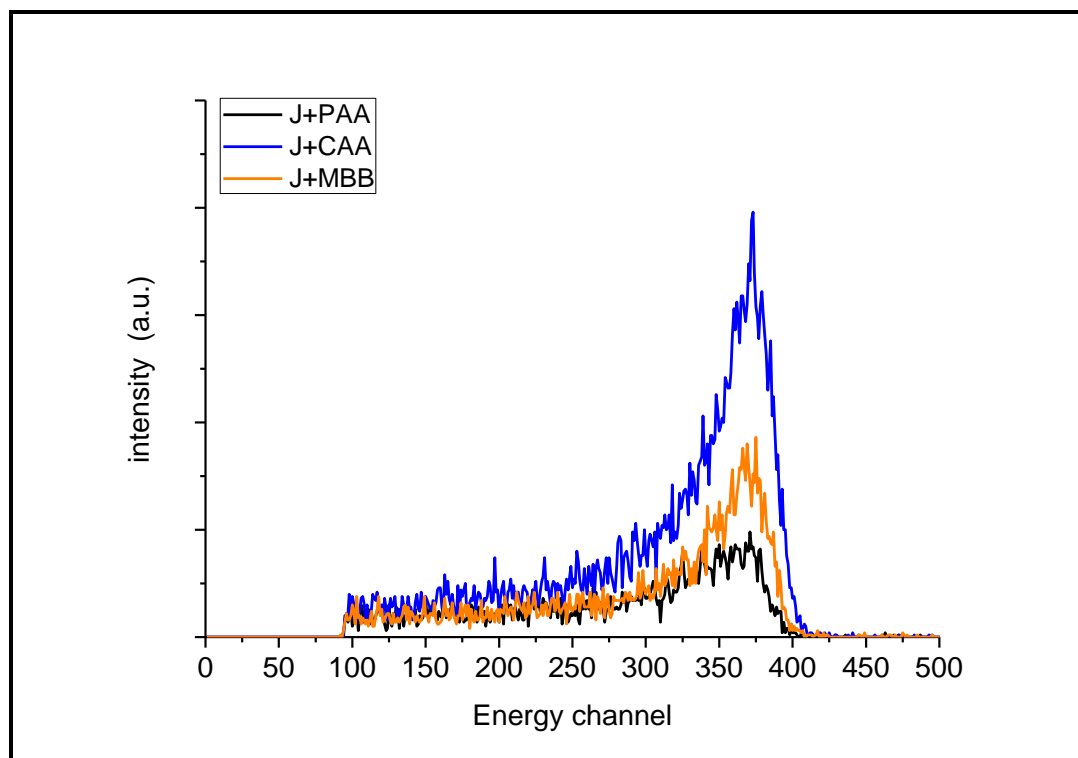
En el escalón correspondiente al titanio superficial localizado en el canal de energía 800, se observa claramente la diferencia de espesor de la capa de óxido, siendo la capa de PAA la más fina y la de CAA la más gruesa. En todo caso, la diferencia entre la intensidad de la señal del titanio en la superficie de la muestra y en la intercara óxido/sustrato de Ti6Al4V es muy progresiva, lo que indica que la composición de la capa de óxido de titanio no es constante. Al contrario, los espectros RBS parecen mostrar que existe un progresivo empobrecimiento en oxígeno desde la cara exterior a la interior de la capa de óxido. Precisamente, debido a que la composición de la capa de óxido no es homogénea es difícil precisar el espesor de esta, ya que depende de la composición y la densidad del óxido concreto en cada punto de la capa anódica.



**Figura 153.** Espectros RBS de muestras decapadas con TURCO 5578 y posteriormente anodizadas en PAA, CAA o MBB.

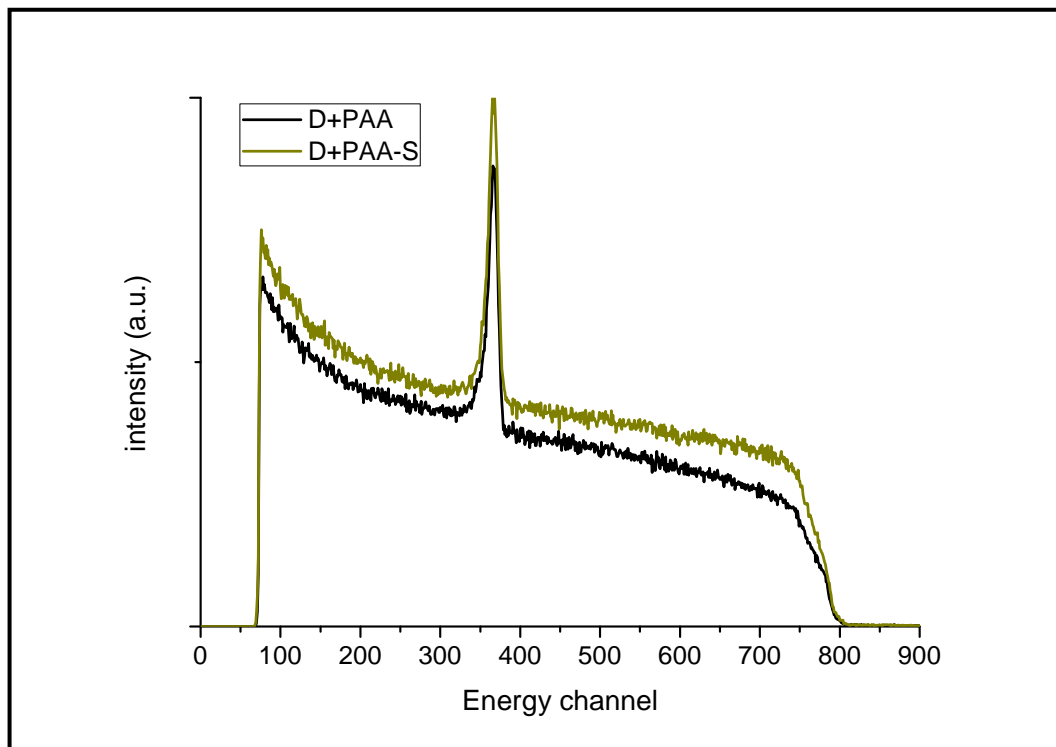
Por otro parte, en la literatura existe mucha controversia sobre el grado de hidroxilación de la superficie del óxido de titanio [187]. Estudios preliminares mediante ERDA análogos a los recogidos en la figura 154, parecen indicar que existe una diferencia significativa en la cantidad

de hidrógeno presente en las capas de óxido generadas en los diferentes procesos de anodizado, PAA, MBB o CAA. Aparentemente las capas de  $\text{TiO}_2$  más compactas como las crecidas por PAA tienen una menor cantidad de hidrógeno que en las capas anódicas crecidas en MBB o CAA. Estas últimas, de estructura porosa presentan mayor concentración de hidrógeno.

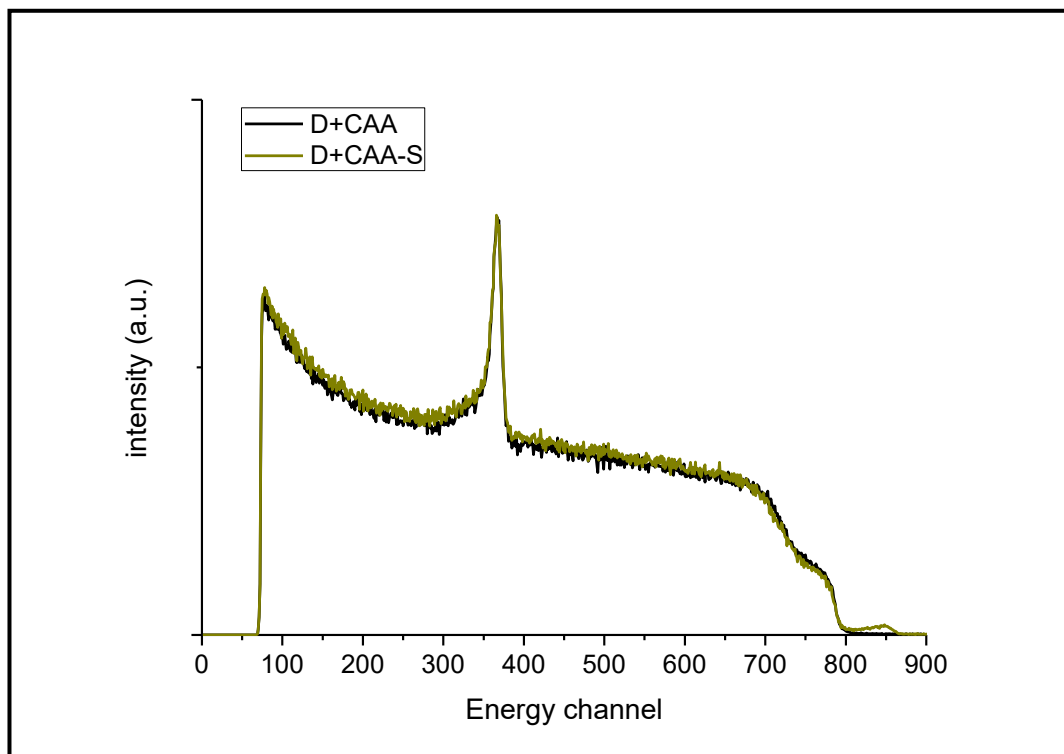


**Figura 154.** Espectros ERDA de muestras decapadas con TURCO 5578 y posteriormente anodizadas en PAA, CAA o MBB.

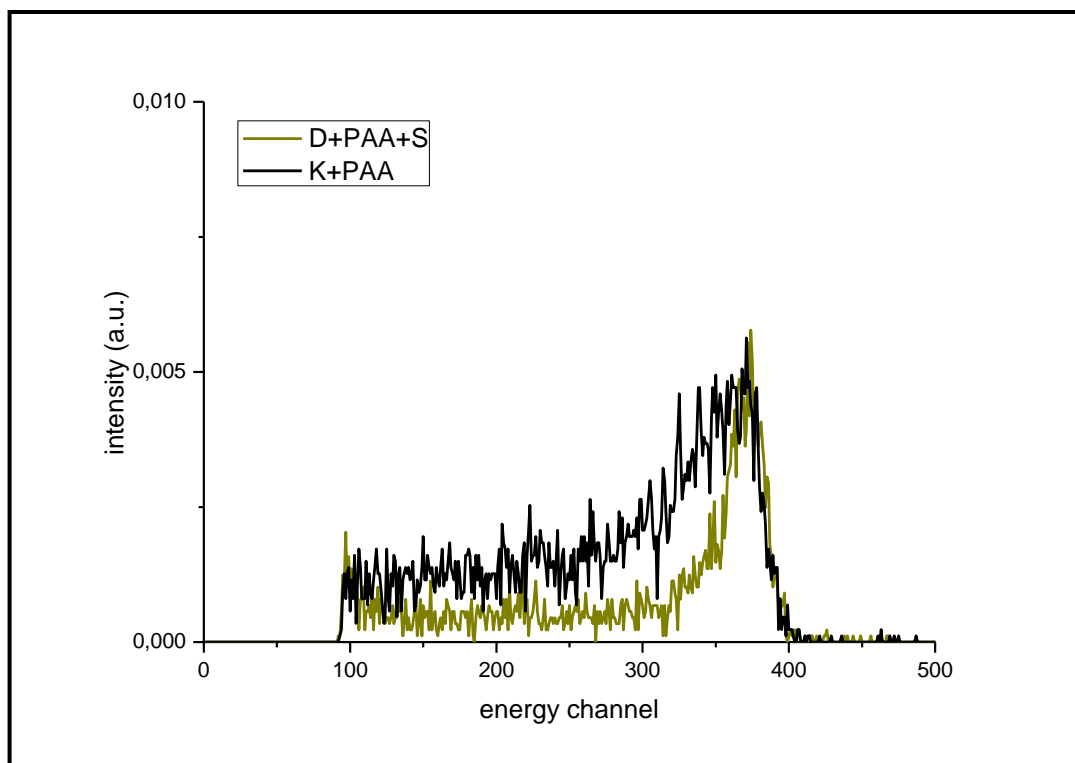
Finalmente, para evaluar de manera rápida la estabilidad de las capas de óxido de titanio obtenidas por los diferentes anodizados, se estudiaron por RBS muestras anodizadas y selladas en agua a ebullición. En las figuras 155 y 156 se muestran los dos ejemplos extremos de capa barrera (PAA) y capa porosa (CAA) crecidas sobre muestras pulidas a espejo. Según se observa en el espectro de RBS, el sellado en agua en ebullición durante 15 minutos, no parece modificar las capas anódicas de manera significativa, ni en la estequiometría, ni la relación  $\text{Ti}/\text{O}$ , ni el espesor de las mismas. Sin embargo, los espectros de ERDA, que son sensibles a la concentración de hidrógeno, figuras 157 y 158, muestran que estas capas anódicas obtenidas mediante el anodizado CAA y sometidas al sellado presentan un ligero aumento de la concentración de hidrógeno. Por el contrario, este aumento no se aprecia en el caso de las capas anódicas obtenidas por PAA.



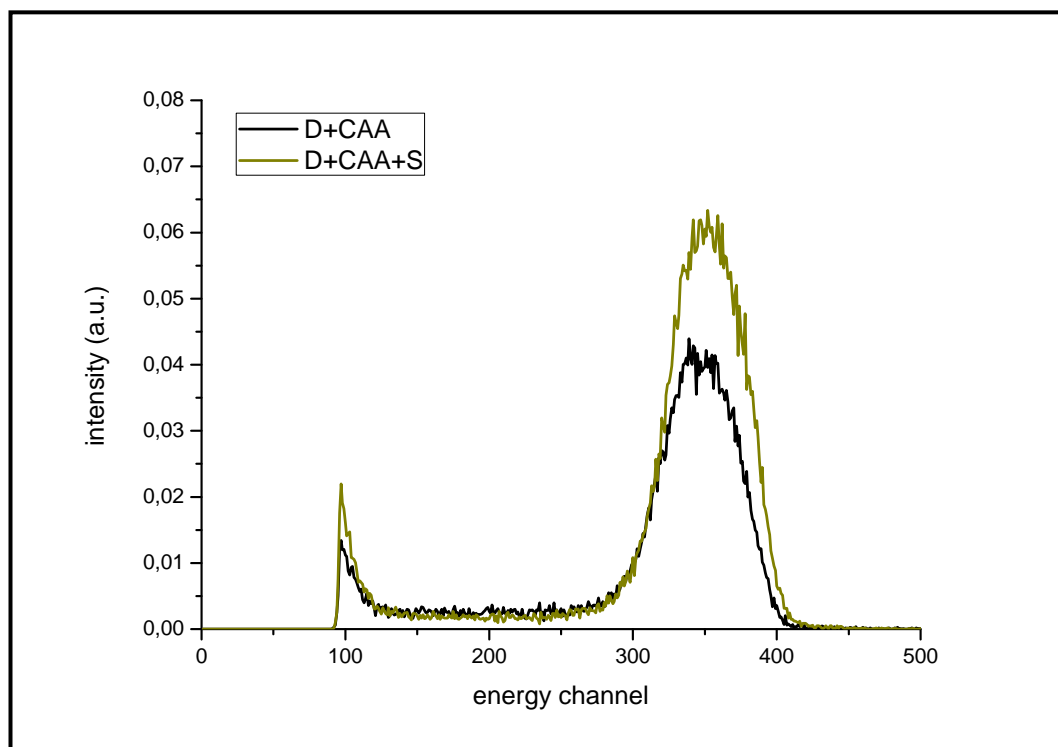
**Figura 155.** Espectros RBS de muestras pulidas a espejo y posteriormente anodizadas en PAA y anodizadas en PAA y selladas en agua a ebullición.



**Figura 156.** Espectros RBS de muestras pulidas a espejo y posteriormente anodizadas en CAA y anodizadas en CAA y selladas en agua a ebullición.



**Figura 157.** Espectros ERDA de muestras pulidas a espejo y posteriormente anodizadas en PAA y anodizadas en PAA y selladas en agua a ebullición.



**Figura 158.** Espectros ERDA de muestras pulidas a espejo y posteriormente anodizadas en CAA y anodizadas en CAA y selladas en agua a ebullició

# Conclusiones

---

Las principales conclusiones que se pueden extraer de la presente tesis doctoral son:

## Desarrollo de uniones adhesivas en estructuras híbridas

- Para la correcta formación de uniones adhesivas con una óptima adherencia y durabilidad, es clave la aplicación de un pretratamiento superficial adecuado a los sustratos, especialmente al sustrato metálico dada su opuesta naturaleza al material compuesto y adhesivo.

- Aunque es complejo predecir el futuro desempeño de una unión adhesiva en base a las características y parámetros superficiales del sustrato, a modo general, se corrobora que las superficies que desarrollan una óptima adherencia y durabilidad en una unión adhesiva, son aquellas que presentan:

-Óptima reactividad química, es decir, una composición química compatible con el adhesivo y ausencia de contaminantes en la superficie que puedan producir reacciones secundarias y debilitamiento de la interfaz sustrato/adhesivo.

-Macrorugosidad, a través de una rugosidad superficial que proporcione un aumento del área disponible para la unión química, y por tanto un aumento del número de enlaces sustrato-adhesivo disponibles. Estas características están presentes en las superficies denominadas en el grupo II de rugosidad, con accidentes topográficos en torno a 1  $\mu\text{m}$ .

-Microrugosidad como rugosidad superficial superpuesta a la macrorugosidad que proporcione una morfología superficial y accidentes topográficos, que permitan el enclavamiento mecánico y penetración del adhesivo en el sustrato. Estas nanoestructuras deben ser del orden de 100 nm, superficies denominadas como pertenecientes al grupo III respecto rugosidad superficial.

-Óptima tensión superficial para una correcta adsorción y contacto entre el adhesivo y el adherente, determinada por una energía / tensión superficial adecuada y una humectabilidad efectiva. Esta tensión superficial debe tener valores elevados que se mantengan en el tiempo.

-Estabilidad superficial, ya que la superficie debe ser inerte a reaccionar con el medio, presentando una estructura cristalina y composición química que no se degrade o cambie con el tiempo.

## Tratamientos superficiales óptimos

-El proceso de desengrase de desengrase con MEK, limpieza alcalina TURCO 4215, seguido de decapado en el medio básico TURCO 5578 y posterior desoxidado en ácido nítrico (desmutting), genera una superficie libre de contaminantes y una macrorugosidad óptima. Aunque otros procesos como el chorreado también generan este tipo de rugosidad, la simplicidad operativo y limpieza del decapado frente al chorreado, hacen que sea la mejor opción.

-El proceso de anodizado permitir aportar a la superficie microrugosidad, permitiendo el control de la nanoarquitectura superficial generada a través de los parámetros experimentales.

-La inclusión en el electrolito de anodizado de especies que formen compuestos solubles en el medio (fluoruros en medios ácidos y tartratos en básicos), es clave en la transición de capas compactas (barrera), a estructuras nanoporosas o nanotubulares.

-El anodizado básico MBB presenta unas características superficiales comparables al anodizado CAA: elevada tensión superficial que se mantiene en el tiempo y una microrugosidad perteneciente al grupo III superpuesta a la macrorugosidad generada por el decapado alcalino (aunque en este caso la estructura es nanoporosa desordenada respecto a la nanoporosa ordenada del CAA), con una topografía caracterizada por la disolución preferente de la fase  $\beta$ .

## Ensayos de adherencia y durabilidad

-El ensayo wedge crack es una gran herramienta a la hora de discriminar y estudiar aisladamente la adherencia y durabilidad que desarrolla cada pretratamiento superficial del sustrato.

-El ensayo  $G_{IC}$  de determinación de la energía de tenacidad a la fractura bajo modo I para uniones adhesivas mediante probetas Double Cantilever Beam, aporta una información clave en el estudio y escalado industrial de uniones adhesivas de estructuras híbridas.

-El medio de envejecimiento de las probetas es vital para obtener resultados representativos del comportamiento de las uniones adhesivas durante su vida de servicio.

-La compatibilidad de la composición química de la superficie y el adhesivo es clave, ya que sin esta no influyen el resto de parámetros que caracterizan una superficie.

-Los medios de exposición seleccionados, cámara de humedad y temperatura, Lap Joint Simulant Solution y CTB3+TS (ciclos combinados de humedad/secado, combinados con exposición en atmósfera corrosiva y choque térmico), han demostrado complementarse perfectamente en la

## Conclusiones

discriminación de tratamientos y obtener así resultados veraces en ensayos de durabilidad de uniones adhesivas.

-Los ensayos de durabilidad y adherencia reflejan que el anodizado MBB es una clara alternativa para reemplazar al anodizado CAA en el desarrollo de uniones adhesivas de sustratos Ti6Al4V, reflejando unos resultados análogos en todos los medios de exposición, tanto en adherencia inicial, incremento de longitud de grieta con el tiempo y modo de fallo, siendo cohesivo para todos los casos.

-Las modificaciones del anodizado MBB (M1MBB y M2MBB), muestran tener un gran potencial como posible vía de estudio y desarrollo. Si bien no consiguen alcanzar el gran desempeño de los tratamientos MBB y CAA, consiguen mejorar la adherencia inicial y en algunos medios de exposición mejoran la durabilidad de estos anodizados. Destacar el caso del anodizado M2MBB, donde solo en condiciones de humedad saturada y temperatura, presenta un peor desempeño que el anodizado MBB y CAA.

### Estabilidad del óxido superficial

-La caracterización a través de XPS, RAMAN y RBS, refleja que para las capas anódicas con estructura capa barrera, nanoporosa y nanotubular, el óxido formado siempre es  $TiO_2$  con estructura cristalina amorfa. Este se mantiene estable con el tiempo con y sin haber sufrido un proceso de enjecimiento.

-Aunque el óxido generado en los procesos de anodizado es  $TiO_2$ , su composición no es constante, existiendo un progresivo empobrecimiento en oxígeno desde la cara exterior a la interior de la capa de óxido.

-La caracterización a través de ERDA ha reflejado que el envejecimiento de las superficies tras su exposición en agua a ebullición durante 15 min (sellado), produce un mayor grado de hidroxilación en las superficies que presentan estructuras nanométricas, con una microrugosidad perteneciente al grupo III (con accidentes topográficos con un tamaño menor de 100 nm).

-El envejecimiento de las muestras a través de su exposición en condiciones ambientales durante 168 h, muestra que los tratamientos que desarrollan una óptima durabilidad, son aquellos que con el tiempo reducen la cantidad de compuestos basados en carbono presentes en su superficie.

# Bibliografía

---

1. Petrescu, R., et al., *History of Aviation-A Short Review*. Journal of Aircraft and Spacecraft Technology, 2017. **2017**.
2. Pantelakis, S., *Historical Development of Aeronautical Materials*, in *Revolutionizing Aircraft Materials and Processes*, S. Pantelakis and K. Tserpes, Editors. 2020, Springer International Publishing: Cham. p. 1-19.
3. Russell, J.B., *1 - Introduction*, in *Performance and Stability of Aircraft*, J.B. Russell, Editor. 1996, Butterworth-Heinemann: Oxford. p. 1-21.
4. Blanc, C. and G. Mankowski, *Pit propagation rate on the 2024 and 6056 aluminium alloys*. Corrosion Science, 1998. **40**(2): p. 411-429.
5. García-Rubio, M., et al., *Effect of posttreatment on the corrosion behaviour of tartaric-sulphuric anodic films*. Electrochimica Acta, 2009. **54**(21): p. 4789-4800.
6. Sollo, A., *Aircraft Manufacturing*, in *International Encyclopedia of Transportation*, R. Vickerman, Editor. 2021, Elsevier: Oxford. p. 290-299.
7. DeRose, J.A., *Aluminium Alloy Corrosion of Aircraft Structures: Modelling and Simulation*. 2013: WIT.
8. Boyer, R., *Aircraft Materials*, in *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, K.H.J. Buschow, et al., Editors. 2001, Elsevier: Oxford. p. 66-73.
9. de la Fuente, D., *Corrosion of Aluminum, Aluminum Alloys, and Composites*, in *Encyclopedia of Materials: Metals and Alloys*, F.G. Caballero, Editor. 2022, Elsevier: Oxford. p. 160-169.
10. Bhowmik, S., et al., *High-performance nanoadhesive bonding of titanium for aerospace and space applications*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2009. **29**(3): p. 259-267.
11. Mazlan, N., et al., *Evolution of Aerospace Composite Materials*. 2022. p. 367-385.
12. Trzepieciński, T., et al., *New Advances and Future Possibilities in Forming Technology of Hybrid Metal-Polymer Composites Used in Aerospace Applications*. 2021. **5**(8): p. 217.
13. Marsh, G., *Airbus A350 XWB update*. Reinforced Plastics, 2010. **54**(6): p. 20-24.
14. Marín-Sánchez, M., et al., *Durability of titanium adhesive bonds with surface pretreatments based on alkaline anodisation*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2016. **70**: p. 225-233.
15. McIlhagger, A., E. Archer, and R. McIlhagger, *3 - Manufacturing processes for composite materials and components for aerospace applications*, in *Polymer Composites in the Aerospace Industry (Second Edition)*, P. Irving and C. Soutis, Editors. 2020, Woodhead Publishing. p. 59-81.
16. Rodríguez, A., et al., *Drilling of CFRP-Ti6Al4V stacks using CO<sub>2</sub>-cryogenic cooling*. Journal of Manufacturing Processes, 2021. **64**: p. 58-66.
17. *Airbus announces plans to decarbonise air travel*. Fuel Cells Bulletin, 2021. **2021**(11): p. 10.
18. Faudree, M.C., et al., *Advances in Titanium/Polymer Hybrid Joints by Carbon Fiber Plug Insert: Current Status and Review*. Materials (Basel), 2022. **15**(9).
19. Sun, J., et al., *Tensile failure of fibre-metal-laminates made of titanium and carbon-fibre/epoxy laminates*. Materials & Design, 2019. **183**: p. 108139.
20. Manu, T., et al., *Biocomposites: A review of materials and perception*. Materials Today Communications, 2022. **31**: p. 103308.
21. Matykina, E., et al., *Morphologies of nanostructured TiO<sub>2</sub> doped with F on Ti-6Al-4V alloy*. Electrochimica Acta, 2011. **56**(5): p. 2221-2229.

## Bibliografía

22. Hynes, N.R.J., et al., *Effect of stacking sequence of fibre metal laminates with carbon fibre reinforced composites on mechanical attributes: Numerical simulations and experimental validation*. Composites Science and Technology, 2022. **221**: p. 109303.
23. Khan, S.H. and A.P. Sharma, *Influence of metal/composite interface on the damage behavior and energy absorption mechanisms of FMLs against projectile impact*. Defence Technology, 2022. **18**(3): p. 441-456.
24. Hu, C., et al., *Experimental and numerical characterization of flexural properties and failure behavior of CFRP/Al laminates*. Composite Structures, 2022. **281**: p. 115036.
25. Ye, J., et al., *Metal surface nanopatterning for enhanced interfacial adhesion in fiber metal laminates*. Composites Science and Technology, 2021. **205**: p. 108651.
26. Ding, Z., et al., *A review on forming technologies of fibre metal laminates*. International Journal of Lightweight Materials and Manufacture, 2021. **4**(1): p. 110-126.
27. de Boer, T., *Next Generation Fibre Metal Laminates*, in *Fibre Metal Laminates: An Introduction*, A. Vlot and J.W. Gunnink, Editors. 2001, Springer Netherlands: Dordrecht. p. 39-51.
28. Vlot, A., et al., *Towards application of fibre metal laminates in large aircraft*. 1999.
29. Vermeeren, C.J.A.C.M., *An historic overview of the development of fibre metal laminates*. 2003. **10**(4): p. 189-205.
30. Lin, Y., et al., *Open-hole tensile behaviour and failure prediction of carbon fibre reinforced aluminium laminates*. 2018. **39**(11): p. 4123-4138.
31. Hu, Y., et al., *Optimization of preparation technology on fibre metal laminates (FMLs) for high-temperature applications*. International Journal of Lightweight Materials and Manufacture, 2020. **3**(4): p. 317-327.
32. Muddappa, P.P.Y., G. Giridhara, and T. Rajanna, *Effect of localized edge loads on the buckling behaviour of hybrid fibre metal laminates*. Materials Today: Proceedings, 2021. **46**: p. 9054-9058.
33. Lengsfeld, H. and M. Turner, *3 - Prepreg Technology*, in *Composite Technology*, H. Lengsfeld, et al., Editors. 2016, Hanser. p. 27-45.
34. Costa, M., et al., *Characterization of cure of carbon/epoxy prepreg used in aerospace field*. Materials Research-ibero-american Journal of Materials - MATER RES-IBERO-AM J MATER, 2005. **8**.
35. Garete, A.J., M. Fadullo, and R. Roscain, *Epoxy Mold Compound Curing Behavior and Mold Process Cure Time Interaction on Molded Package Performance*. 2019. 311-315.
36. Hu, Y.B., et al., *Preparation and properties of Fibre–Metal Laminates based on carbon fibre reinforced PMR polyimide*. Composites Part B: Engineering, 2015. **69**: p. 587-591.
37. Wang, H., J. Tao, and K. Jin, *The effect of MWCNTs with different diameters on the interface properties of Ti/CFRP fiber metal laminates*. Composite Structures, 2021. **266**: p. 113818.
38. Pecat, O. and E.J.P.C. Brinksmeier, *Low damage drilling of CFRP/titanium compound materials for fastening*. 2014. **13**: p. 1-7.
39. Kazemi, M.E., et al., *A review on the hybrid titanium composite laminates (HTCLs) with focuses on surface treatments, fabrications, and mechanical properties*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2020. **128**: p. 105679.
40. Çakir, F.H., *Enhancing the adhesive bonding strength of Ti6Al4V sheets with fiber laser texturing*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2022. **114**: p. 103117.
41. Antelo, J., et al., *Replacing welding with adhesive bonding: An industrial case study*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2022. **113**: p. 103064.
42. Bermejo, J.C.S., et al., *Uniones adhesivas estructurales*. 2000: Laboratorio de Adhesión y Adhesivos, Universidad de Alicante.
43. Pocius, A.V., *Adhesion and Adhesives Technology: An Introduction*. 2002: Hanser Publishers.

44. Layec, J., et al., *Development of new surface treatments for the adhesive bonding of aluminum surfaces*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2022. **117**: p. 103006.
45. Shirasu, K., et al., *Lap-shear strength and fracture behavior of CFRP/3D-printed titanium alloy adhesive joint prepared by hot-press-aided co-bonding*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2022. **117**: p. 103169.
46. He, W., et al., *On impact behavior of fiber metal laminate (FML) structures: A state-of-the-art review*. Thin-Walled Structures, 2021. **167**: p. 108026.
47. Xia, H., et al., *Influence of laser welding power on steel/CFRP lap joint fracture behaviors*. Composite Structures, 2022. **285**: p. 115247.
48. Huang, Y., et al., *Joining of carbon fiber reinforced thermoplastic and metal via friction stir welding with co-controlling shape and performance*. 2018. **112**: p. 328-336.
49. Kupski, J. and S. Teixeira de Freitas, *Design of adhesively bonded lap joints with laminated CFRP adherends: Review, challenges and new opportunities for aerospace structures*. Composite Structures, 2021. **268**: p. 113923.
50. Higuchi, R., T. Okabe, and T. Nagashima, *Numerical simulation of progressive damage and failure in composite laminates using XFEM/CZM coupled approach*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2017. **95**: p. 197-207.
51. Baldan, A., *Adhesively-bonded joints and repairs in metallic alloys, polymers and composite materials: Adhesives, adhesion theories and surface pretreatment*. Journal of Materials Science, 2004. **39**(1): p. 1-49.
52. Hu, Y., et al., *A simple and effective resin pre-coating treatment on grinded, acid pickled and anodised substrates for stronger adhesive bonding between Ti-6Al-4V titanium alloy and CFRP*. Surface and Coatings Technology, 2022. **432**: p. 128072.
53. Haeger, A., et al., *Non-destructive detection of drilling-induced delamination in CFRP and its effect on mechanical properties*. 2016. **149**: p. 130-142.
54. Xu, J., et al., *On the analysis of temperatures, surface morphologies and tool wear in drilling CFRP/Ti6Al4V stacks under different cutting sequence strategies*. 2020. **234**: p. 111708.
55. Faraz, A., et al., *Cutting edge rounding: An innovative tool wear criterion in drilling CFRP composite laminates*. 2009. **49**(15): p. 1185-1196.
56. Leahy, W., et al., *Plasma surface treatment of aerospace materials for enhanced adhesive bonding*. Journal of Adhesion, 2001. **77**(3): p. 215-249.
57. Shaw, S.J. and D.A. Tod, *Adhesive bonding in severe environments*. Materials World, 1994. **2**(10): p. 523-525.
58. A.Mahoon, ed. *Durability of structural adhesives.*, ed. e. Kinloch AJ. 1983, Applied Science Publishers: London. 255.
59. Bhowmik, S., et al., *Durability of adhesive bonding of titanium in radiation and aerospace environments*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2006. **26**(6): p. 400-405.
60. Kohli, D.K., *Improved 121°C curing epoxy film adhesive for composite bonding and repair applications: FM® 300-2 adhesive system*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 1999. **19**(2): p. 231-242.
61. Baldan, A., *Adhesion phenomena in bonded joints*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2012. **38**(0): p. 95-116.
62. Baldan, A., *Adhesively-bonded joints in metallic alloys, polymers and composite materials: Mechanical and environmental durability performance*. Journal of Materials Science, 2004. **39**(15): p. 4729-4797.
63. Mertens, T., et al., *Investigation of surface pre-treatments for the structural bonding of titanium*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2012. **34**(0): p. 46-54.

## Bibliografía

64. Arenas, M.A., A. Conde, and J.J. de Damborenea, *Surface Treatments on Ti Alloys and Composites*, in *Encyclopedia of Materials: Metals and Alloys*, F.G. Caballero, Editor. 2022, Elsevier: Oxford. p. 212-223.
65. Hu, Y., et al., *Mechanical properties of Ti/CF/PMR polyimide fiber metal laminates with various layup configurations*. *Composite Structures*, 2019. **229**: p. 111408.
66. Arenas, M.A., et al., *Tribological behaviour of laser textured Ti6Al4V alloy coated with MoS2 and graphene*. *Tribology International*, 2018. **128**: p. 240-247.
67. Lütjering, G. and J.C. Williams, *Titanium matrix composites*. 2007: Springer.
68. Critchlow, G.W. and D.M. Brewis, *Review of Surface Pretreatments for Titanium-Alloys*. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 1995. **15**(3): p. 161-172.
69. Sargent, J.P., *Durability studies for aerospace applications using peel and wedge tests*. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2005. **25**(3): p. 247-256.
70. Rider, A., *The Durability of Epoxy Adhesive Bonds Formed with Titanium Alloy*, in *Air vehicles division Platforms Science Laboratory*. 2002. p. 1-18.
71. Meng, Q., et al., *Improvement of adhesive toughness measurement*. *Polymer Testing*, 2011. **30**(2): p. 243-250.
72. Awaja, F., et al., *Adhesion of polymers*. *Progress in Polymer Science (Oxford)*, 2009. **34**(9): p. 948-968.
73. Davis, M. and D. Bond, *Principles and practices of adhesive bonded structural joints and repairs*. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 1999. **19**(2-3): p. 91-105.
74. Rippling, E.J., P.B. Crosley, and S.J. Wiersma, *A review of static crack arrest concepts*. *Engineering Fracture Mechanics*, 1986. **23**(1): p. 21-33.
75. Kennedy, A.C., R. Kohler, and P. Poole, *A sodium hydroxide anodize surface pretreatment for the adhesive bonding of titanium alloys*. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 1983. **3**(3): p. 133-139.
76. Clearfield, H.M., et al., *ADHESION TENSILE TESTING OF ENVIRONMENTALLY EXPOSED TI-6AL-4V ADHERENDS*. *Journal of Adhesion*, 1987. **23**(2): p. 83-97.
77. Baburaj, E.G., et al., *Enhancement of adhesive joint strength by laser surface modification*. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2007. **27**(4): p. 268-276.
78. Man, H.C., K.Y. Chiu, and X. Guo, *Laser surface micro-drilling and texturing of metals for improvement of adhesion joint strength*. *Applied Surface Science*, 2010. **256**(10): p. 3166-3169.
79. Banea, M.D. and L.F.M. da Silva, *Adhesively bonded joints in composite materials: an overview*. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part L-Journal of Materials-Design and Applications*, 2009. **223**(L1): p. 1-18.
80. Löbbecke, M., et al., *Role of surface structures on long term stability of adhesive joints between Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al and polyether-ether-ketone*. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2023. **120**: p. 103282.
81. Yang, S., L. Gu, and R.F. Gibson, *Nondestructive detection of weak joints in adhesively bonded composite structures*. *Composite Structures*, 2001. **51**(1): p. 63-71.
82. Maeva, E., et al., *Acoustical methods for the investigation of adhesively bonded structures: A review*. *Canadian Journal of Physics*, 2004. **82**(12): p. 981-1025.
83. Bikerman, J.J., *The Science of Adhesive Joints*. 2nd ed. 1968, New York: Academic Press Inc.
84. Palasantzas, G. and J.T.M. de Hosson, *Wetting on rough surfaces*. *Acta Materialia*, 2001. **49**(17): p. 3533-3538.
85. Shuttleworth, R. and G.L.J. Bailey, *The spreading of a liquid over a rough solid*. *Discussions of the Faraday Society*, 1948. **3**: p. 16-22.
86. Shahid, M. and S.A. Hashim, *Effect of surface roughness on the strength of cleavage joints*. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2002. **22**(3): p. 235-244.

87. Venables, J.D., *ADHESION AND DURABILITY OF METAL POLYMER BONDS*. Journal of Materials Science, 1984. **19**(8): p. 2431-2453.
88. Kodokian, G.K.A. and A.J. Kinloch, *SURFACE PRETREATMENT AND ADHESION OF THERMOPLASTIC FIBER-COMPOSITES*. Journal of Materials Science Letters, 1988. **7**(6): p. 625-627.
89. Harris, A.F. and A. Beevers, *The effects of grit-blasting on surface properties for adhesion*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 1999. **19**(6): p. 445-452.
90. Pearce, P.J., et al., *Cause and effect of void formation during vacuum bag curing of epoxy film adhesives*. Journal of Adhesion Science and Technology, 1998. **12**(6): p. 567-584.
91. Wagner, L., *Mechanical surface treatments on titanium, aluminum and magnesium alloys*. Materials Science and Engineering: A, 1999. **263**(2): p. 210-216.
92. Huang, Z.-C., Z.-J. Zhou, and Y.-Q. Jiang, *Effect of shot peening on static and fatigue properties of self-piercing riveting joints*. Journal of Materials Research and Technology, 2022. **18**: p. 1070-1080.
93. Critchlow, G.W., *4 - Surface pretreatments for optimised adhesive bonding*, in *Adhesive Bonding (Second Edition)*, R.D. Adams, Editor. 2021, Woodhead Publishing. p. 109-132.
94. Filbey, J.A. and J.P. Wightman, *FACTORS AFFECTING THE DURABILITY OF TI-6AL-4V EPOXY BONDS*. Journal of Adhesion, 1989. **28**(1): p. 1-22.
95. Variola, F., et al., *Tailoring the surface properties of Ti6Al4V by controlled chemical oxidation*. Biomaterials, 2008. **29**(10): p. 1285-1298.
96. Ramani, K., W.J. Weidner, and G. Kumar, *Silicon sputtering as a surface treatment to titanium alloy for bonding with PEKEKK*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 1998. **18**(6): p. 401-412.
97. A.A. Baker, L.R.F.R., R. Jones, ed. *ADVANCES IN THE BONDED COMPOSITE REPAIR OF METALLIC AIRCRAFT STRUCTURE*. Elsevier ed. Vol. 1. 2002. 575.
98. Serruys, Y., T. Sakout, and D. Gorse, *Anodic oxidation of titanium in 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, studied by Rutherford backscattering*. Surface Science, 1993. **282**(3): p. 279-287.
99. Cheng, A.M., et al. *CHROMIC ACID ANODIZATION OF TITANIUM 6-4 ALLOY*. 1984.
100. Matz, C., *Optimization of the durability of structural titanium adhesive joints*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 1988. **8**(1): p. 17-24.
101. Minagar, S., et al., *A review of the application of anodization for the fabrication of nanotubes on metal implant surfaces*. Acta Biomaterialia, 2012. **8**(8): p. 2875-2888.
102. Stojadinović, S., et al., *Plasma electrolytic oxidation of titanium in heteropolytungstate acids*. Surface and Coatings Technology, 2011. **206**(2-3): p. 575-581.
103. Arnold, J.R., et al. *Study of titanium surface pretreatments for bonding with polyimide and epoxy adhesives*. 1997.
104. Aronsson, B.O., J. Lausmaa, and B. Kasemo, *Glow discharge plasma treatment for surface cleaning and modification of metallic biomaterials*. Journal of Biomedical Materials Research, 1997. **35**(1): p. 49-73.
105. Ahuir-Torres, J.I., et al., *Influence of laser parameters in surface texturing of Ti6Al4V and AA2024-T3 alloys*. Optics and Lasers in Engineering, 2018. **103**: p. 100-109.
106. Stone, M.H., *The Effect of Silane Coupling Agents on the Durability of Titanium Alloy Joints*. The Journal of Adhesion, 1988. **26**(2-3): p. 101-111.
107. Lohrengel, M.M., *Thin anodic oxide layers on aluminium and other valve metals: high field regime*. Materials Science and Engineering: R: Reports, 1993. **11**(6): p. 243-294.
108. S, D., et al., *Estudio DFT de propiedades estructurales y electrónicas del óxido de titanio en sus fases: Rutilo, anatasa y brookita*. Revista Colombiana de Materiales, 2014. **5**: p. 179.
109. Aladjem, A., *REVIEW - ANODIC-OXIDATION OF TITANIUM AND ITS ALLOYS*. Journal of Materials Science, 1973. **8**(5): p. 688-704.

## Bibliografía

110. Sul, Y.-T., et al., *The electrochemical oxide growth behaviour on titanium in acid and alkaline electrolytes*. Medical Engineering & Physics, 2001. **23**(5): p. 329-346.
111. MUNOZ, S.V., *MODIFICACION DE LAS TEMPERATURAS DE TRANSICION DE FASE Y PROCESOS DE CRISTALIZACION INDUCIDOS POR LASER EN TITANIA DOPADA CON DIFERENTES CATIONES*, in *QUIMICA*. 1996, UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA: IZTAPALAPA. p. 76.
112. Banfield, J.F., B.L. Bischoff, and M.A. Anderson, *TiO<sub>2</sub> accessory minerals: coarsening, and transformation kinetics in pure and doped synthetic nanocrystalline materials*. Chemical Geology, 1993. **110**(1–3): p. 211-231.
113. Rao, C.N.R., A. Turner, and J.M. Honig, *Some observations concerning the effect of impurities on the anatase-rutile transition*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1959. **11**(1–2): p. 173-175.
114. Shibata, T. and Y.C. Zhu, *The effect of temperature on the growth of anodic oxide film on titanium*. Corrosion Science, 1995. **37**(1): p. 133-144.
115. Marsh, J. and D. Gorse, *A photoelectrochemical and ac impedance study of anodic titanium oxide films*. Electrochimica Acta, 1998. **43**(7): p. 659-670.
116. Mazzarolo, A., et al., *Anodic growth of titanium oxide: Electrochemical behaviour and morphological evolution*. Electrochimica Acta, 2012. **75**: p. 288-295.
117. Kowalski, D., D. Kim, and P. Schmuki, *TiO<sub>2</sub> nanotubes, nanochannels and mesosponge: Self-organized formation and applications*. Nano Today, 2013. **8**(3): p. 235-264.
118. Lee, B.-G., et al., *Formation behavior of anodic TiO<sub>2</sub> nanotubes in fluoride containing electrolytes*. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2009. **19**(4): p. 842-845.
119. Matykina, E., et al., *Growth of TiO<sub>2</sub>-based nanotubes on Ti–6Al–4V alloy*. Electrochimica Acta, 2011. **56**(25): p. 9209-9218.
120. Zwilling, V., M. Aucouturier, and E. Darque-Ceretti, *Anodic oxidation of titanium and TA6V alloy in chromic media. An electrochemical approach*. Electrochimica Acta, 1999. **45**(6): p. 921-929.
121. Bauer, S., S. Kleber, and P. Schmuki, *TiO<sub>2</sub> nanotubes: Tailoring the geometry in H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/HF electrolytes*. Electrochemistry Communications, 2006. **8**(8): p. 1321-1325.
122. Zehra, S., M. Mobin, and J. Aslam, *Chapter 13 - Chromates as corrosion inhibitors*, in *Inorganic Anticorrosive Materials*, C. Verma, J. Aslam, and C.M. Hussain, Editors. 2022, Elsevier. p. 251-268.
123. Capelossi, V.R., et al., *Corrosion protection of clad 2024 aluminum alloy anodized in tartaric-sulfuric acid bath and protected with hybrid sol–gel coating*. Electrochimica Acta, (0).
124. Schmidt, K.T.A. and Z.W. Chen, *Effect of Surface Morphology of Ti6Al4V Alloy Parts Manufactured by Electron Beam Powder Bed Fusion on Bonding Strength of Adhesive Joints*. Additive Manufacturing Letters, 2022: p. 100059.
125. Pan, L., et al., *Enhanced adhesive performance of Ti–6Al–4V/PEEK interface by loading SPEEK on Ti–6Al–4V plates*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2022. **114**: p. 103116.
126. Kazemi, M.E., et al., *Developing thermoplastic hybrid titanium composite laminates (HTCLS) at room temperature: Low-velocity impact analyses*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2021. **149**: p. 106552.
127. Matykina, E., et al., *Comparative determination of TiO<sub>2</sub> surface free energies for adhesive bonding application*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2011. **31**(8): p. 832-839.
128. He, P., et al., *Surface microstructures and epoxy bonded shear strength of Ti6Al4V alloy anodized at various temperatures*. Composites Science and Technology, 2013. **82**(0): p. 15-22.

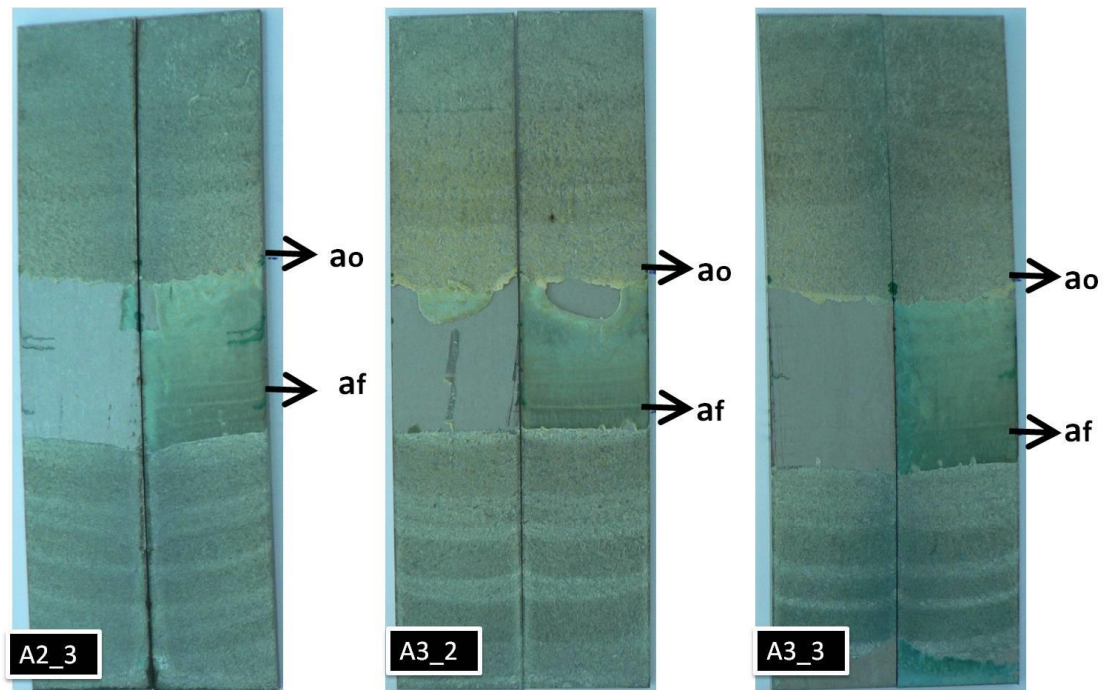
129. Alipal, J., et al., *Evolution of anodised titanium for implant applications*. Heliyon, 2021. **7**(7): p. e07408.
130. Boon, Y.D. and S.C. Joshi, *A review of methods for improving interlaminar interfaces and fracture toughness of laminated composites*. Materials Today Communications, 2020. **22**: p. 100830.
131. Pan, L., et al., *Modification of Ti-6Al-4V plates with Schiff base complex and adhesive performance of Ti-6Al-4V/PEEK*. Materials & Design, 2018. **144**: p. 271-280.
132. Liu, Z., et al., *Experimental and numerical investigation of the effect of metal surface treatments on the delamination behaviour of magnesium alloy-based Fibre Metal Laminates*. CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology, 2022. **38**: p. 442-456.
133. Jin, K., et al., *Interface strengthening mechanisms of Ti/CFRP fiber metal laminate after adding MWCNTs to resin matrix*. Composites Part B: Engineering, 2019. **171**: p. 254-263.
134. Rider, A.N., D.R. Arnott, and J.J. Mazza, *Chapter Seven - Surface Treatment and Repair Bonding*, in *Aircraft Sustainment and Repair*, R. Jones, et al., Editors. 2018, Butterworth-Heinemann: Boston. p. 253-323.
135. Chen, J., J. Wang, and H. Yuan, *Morphology and performances of the anodic oxide films on Ti6Al4V alloy formed in alkaline-silicate electrolyte with aminopropyl silane addition under low potential*. Applied Surface Science, 2013. **284**(0): p. 900-906.
136. Kurtovic, A., et al., *Laser induced surface nano-structuring of Ti-6Al-4V for adhesive bonding*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2013. **45**(0): p. 112-117.
137. Ye, J., et al., *Hygrothermal aging effects on fiber-metal-laminates with engineered interfaces*. Composites Communications, 2023. **43**: p. 101721.
138. Ye, J., et al., *Low velocity impact response of fiber metal laminates with nano-patterned metal surfaces*. Composites Science and Technology, 2022. **228**: p. 109641.
139. Cheng, F., et al., *Growing carbon nanotubes in-situ via chemical vapor deposition and resin pre-coating treatment on anodized Ti-6Al-4V titanium substrates for stronger adhesive bonding with carbon fiber composites*. Surface and Coatings Technology, 2023. **457**: p. 129296.
140. Fourche, G., *Overview of the basic aspects of polymer adhesion. Part I: fundamentals*. Polymer Engineering and Science, 1995. **35**(12): p. 957-967.
141. Lee, C.-J., et al., *Evaluation of surface and bonding properties of cold rolled steel sheet pretreated by Ar/O<sub>2</sub> atmospheric pressure plasma at room temperature*. Journal of Materials Processing Technology - J MATER PROCESS TECHNOL, 2009. **209**: p. 4769-4775.
142. Petrie, E.M., *8 - Adhesive bonding of textiles: principles, types of adhesive and methods of use*, in *Joining Textiles*, I. Jones and G.K. Stylios, Editors. 2013, Woodhead Publishing. p. 225-274.
143. Grundmeier, G. and M. Stratmann, *Adhesion and de-adhesion mechanisms at polymer/metal interfaces: Mechanistic understanding based on in situ studies of buried interfaces*. 2005. p. 571-615.
144. Kinloch, A.J., *The science of adhesion - Part 1 Surface and interfacial aspects*. Journal of Materials Science, 1980. **15**(9): p. 2141-2166.
145. Sharpe, L.H. and H. Schonhorn, *Adv. Chem. Ser.*, 1964. **43**: p. 189-201.
146. Leger, L. and J.F. Joanny, *Liquid spreading*. Reports on Progress in Physics, 1992. **55**(4): p. 431-486.
147. Mirabedini, S.M., et al., *Microwave irradiation of polypropylene surface: a study on wettability and adhesion*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2004. **24**(2): p. 163-170.
148. Fowkes, F.M., *ADDITIVITY OF INTERMOLECULAR FORCES AT INTERFACES. I. DETERMINATION OF THE CONTRIBUTION TO SURFACE AND INTERFACIAL TENSIONS OF*

- DISPERSION FORCES IN VARIOUS LIQUIDS*<sup>1</sup>. The Journal of Physical Chemistry, 1963. **67**(12): p. 2538-2541.
149. Schultz, J., K. Tsutsumi, and J.-B. Donnet, *Surface properties of high-energy solids: II. Determination of the nondispersive component of the surface free energy of mica and its energy of adhesion to polar liquids*. Journal of Colloid and Interface Science, 1977. **59**(2): p. 277-282.
150. Fowkes, F.M., *ROLE OF ACID-BASE INTERFACIAL BONDING IN ADHESION*. Journal of Adhesion Science and Technology, 1987. **1**(1): p. 7-27.
151. Nageswara Rao, B. and A.R. Acharya, *Evaluation of fracture energy GIC using a double cantilever beam fibre composite specimen*. Engineering Fracture Mechanics, 1995. **51**(2): p. 317-322.
152. Teixeira de Freitas, J.A., et al., *Hybrid finite element thermal modelling of fire protected structural elements strengthened with CFRP laminates*. Composite Structures, 2014. **113**: p. 396-402.
153. Shi, Y., C. Pinna, and C. Soutis, *Impact Damage Characteristics of Carbon Fibre Metal Laminates: Experiments and Simulation*. Applied Composite Materials, 2020. **27**(5): p. 511-531.
154. Zhang, H., et al., *Numerical analysis of hybrid (bonded/bolted) FRP composite joints: A review*. Composite Structures, 2021. **262**: p. 113606.
155. Steinbrecher, G., et al., *Characterization of the mode I fracture energy of adhesive joints*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2006. **26**(8): p. 644-650.
156. AJ, K., ed. *Adhesion and adhesives*. 1987, Chapman and Hall: London. 441.
157. Cotter, J.L. and A. Mahoon, *Development of new surface pretreatments, based on alkaline hydrogen peroxide solutions, for adhesive bonding of titanium*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 1982. **2**(1): p. 47-52.
158. Levi, D.W. and R.F. Wegman, *ROUND ROBIN EVALUATION OF ADHESIVE BONDING PROCESSES*. Sampe Quarterly-Society for the Advancement of Material and Process Engineering, 1978. **9**(4): p. 28-35.
159. Hart-Smith, L.J., *A peel-type durability test coupon to assess interfaces in bonded, co-bonded, and co-cured composite structures*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 1999. **19**(2-3): p. 181-191.
160. de Freitas, S.T. and J. Sinke, *Adhesion Properties of Bonded Composite-to-Aluminium Joints Using Peel Tests*. The Journal of Adhesion, 2014. **90**(5-6): p. 511-525.
161. Teixeira de Freitas, S. and J. Sinke, *Failure analysis of adhesively-bonded skin-to-stiffener joints: Metal-metal vs. composite-metal*. Engineering Failure Analysis, 2015. **56**: p. 2-13.
162. Tiwari, R.K. and J.G. Dillard, *The durability of adhesively-bonded Ti-6Al-4V*. Journal of Adhesion, 2000. **73**(2-3): p. 233-258.
163. Clearfield, H.M., et al., *Surface Preparation of Ti-6Al-4V for High-Temperature Adhesive Bonding*. The Journal of Adhesion, 1989. **29**(1-4): p. 81-102.
164. de Moraes, A.B., *Analysis of the metal adhesively bonded double cantilever beam specimen*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2015. **61**: p. 8-14.
165. Chaves, F.J.P., et al., *Fracture mechanics tests in adhesively bonded joints: A literature review*. Journal of Adhesion, 2014. **90**(12): p. 955-992.
166. Banea, M.D., L.F.M. Da Silva, and R.D.S.G. Campilho, *Temperature dependence of the fracture toughness of adhesively bonded joints*. Journal of Adhesion Science and Technology, 2010. **24**(11-12): p. 2011-2026.
167. Paris, P.C., *"Cleavage fracture": An overview of some historical aspects to honor G. R. Irwin*. Engineering Fracture Mechanics, 1998. **59**(4): p. 411-413.
168. Stamoulis, G., et al., *On the experimental mixed-mode failure of adhesively bonded metallic joints*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2014. **51**: p. 148-158.

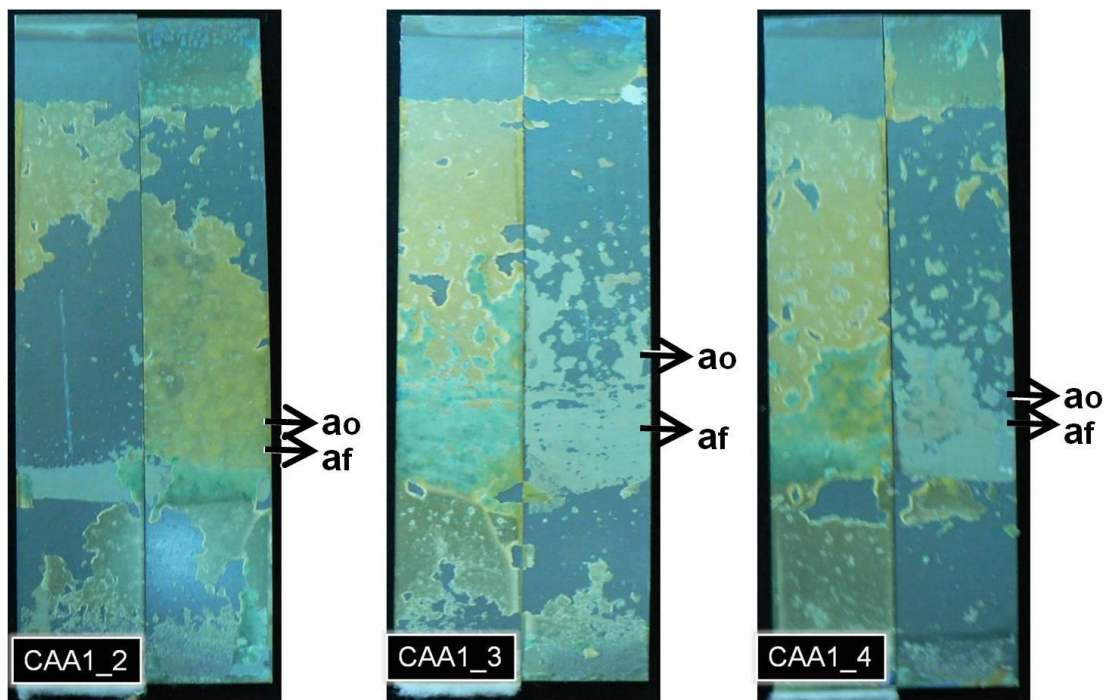
169. Blackman, B.R.K., et al., *Measuring the mode I adhesive fracture energy, GIC, of structural adhesive joints: the results of an international round-robin*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2003. **23**(4): p. 293-305.
170. Matthews, T., M. Ali, and A.J. Paris, *Finite element analysis for large displacement J-integral test method for Mode I interlaminar fracture in composite materials*. Finite Elements in Analysis and Design, 2014. **83**: p. 43-48.
171. Jousset, P. and M. Rachik, *Comparison and evaluation of two types of cohesive zone models for the finite element analysis of fracture propagation in industrial bonded structures*. Engineering Fracture Mechanics, 2014. **132**: p. 48-69.
172. Pouilleau, J., et al., *Structure and composition of passive titanium oxide films*. Materials Science and Engineering B, 1997. **47**(3): p. 235-243.
173. Mertens, T. and H. Kollek, *On the stability and composition of oxide layers on pre-treated titanium*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2010. **30**(6): p. 466-477.
174. Xing, J., et al., *Time dependence of growth and crystallization of anodic titanium oxide films in potentiostatic mode*. Corrosion Science, 2013. **75**(0): p. 212-219.
175. Lausmaa, J., et al., *Multi-technique surface characterization of oxide films on electropolished and anodically oxidized titanium*. Applied Surface Science, 1990. **45**(3): p. 189-200.
176. Armstrong, N.R. and R.K. Quinn, *Auger and X-ray photoelectron spectroscopic and electrochemical characterization of titanium thin film electrodes*. Surface Science, 1977. **67**(2): p. 451-468.
177. Zakrzewska, K., *Nonstoichiometry in TiO<sub>2</sub>-y studied by ion beam methods and photoelectron spectroscopy*. Advances in Materials Science and Engineering, 2012. **2012**: p. 1.
178. McCafferty, E. and J.P. Wightman, *An X-ray photoelectron spectroscopy sputter profile study of the native air-formed oxide film on titanium*. Applied Surface Science, 1999. **143**(1-4): p. 92-100.
179. Lewandowska, M., et al., *Nanoscale characterization of anodic oxide films on Ti-6Al-4V alloy*. Thin Solid Films, 2007. **515**(16): p. 6460-6464.
180. ASTM, *ASTM D3762-98. Standard Test Method for Adhesive-Bonded Surface Durability of Aluminum (Wedge Test)*. 2021.
181. Hassan, F.M.B., et al., *Effect of the solvent on growth of titania nanotubes prepared by anodization of Ti in HCl*. Electrochimica Acta, 2010. **55**(9): p. 3130-3137.
182. Yukimori Moji, J.A.M., *Method of anodizing titanium to promote adhesion*, T.B. Company, Editor. 1976: United States of America.
183. B. M. Ditchek, K.R.B.N.-C., J. D. Venables, *Bondability of Ti adherends*. 1980, Naval Air Systems Command. p. 1-49.
184. Molitor, P., V. Barron, and T. Young, *Surface treatment of titanium for adhesive bonding to polymer composites: a review*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2001. **21**(2): p. 129-136.
185. He, P., et al., *Surface microstructures and epoxy bonded shear strength of Ti6Al4V alloy anodized at various temperatures*. Composites Science and Technology, (0).
186. J.R.J, W., *Treatment of composite surfaces for adhesive bonding*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 1993. **13**(3): p. 151-156.
187. Seal, K. and H. Chaudhuri, *A novel understanding of morphological anisotropy features of nanorod units in brookite dominated triphase mesoporous TiO<sub>2</sub> and its excellent photocatalytic activity in phenol decomposition: The role of synthesis pH and surface hydroxylation*. Surfaces and Interfaces, 2022. **29**: p. 101715.

## Anexo A

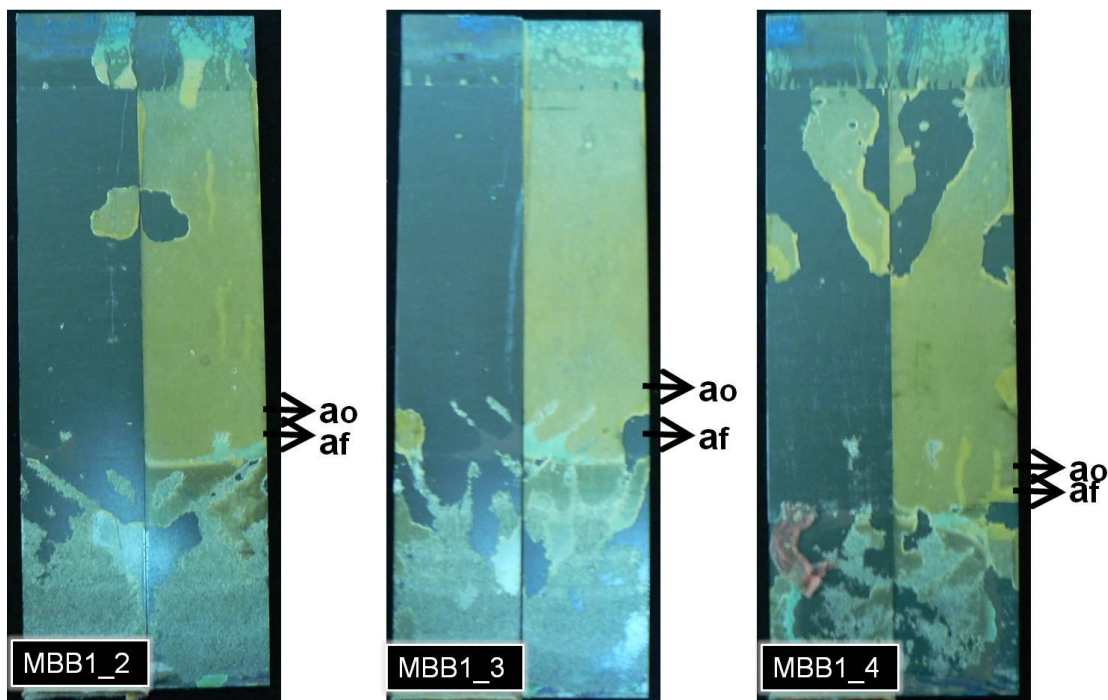
---



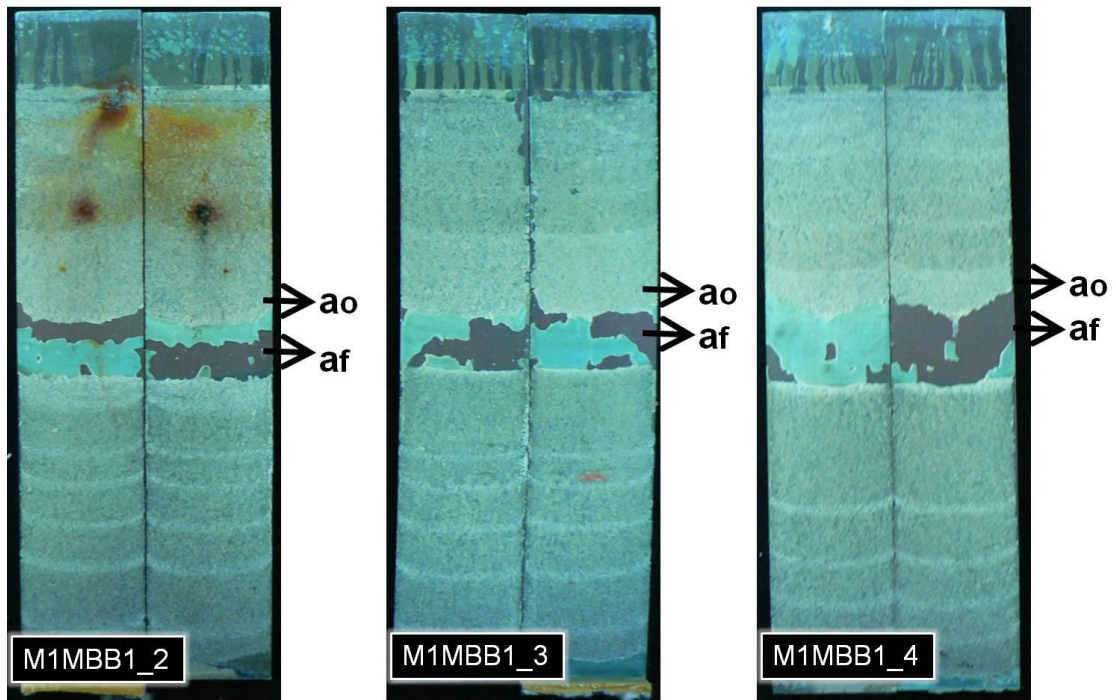
**Figura 159.** Fotografías de las muestras H tras realizar el ensayo wedge crack en una exposición en cámara de humedad.



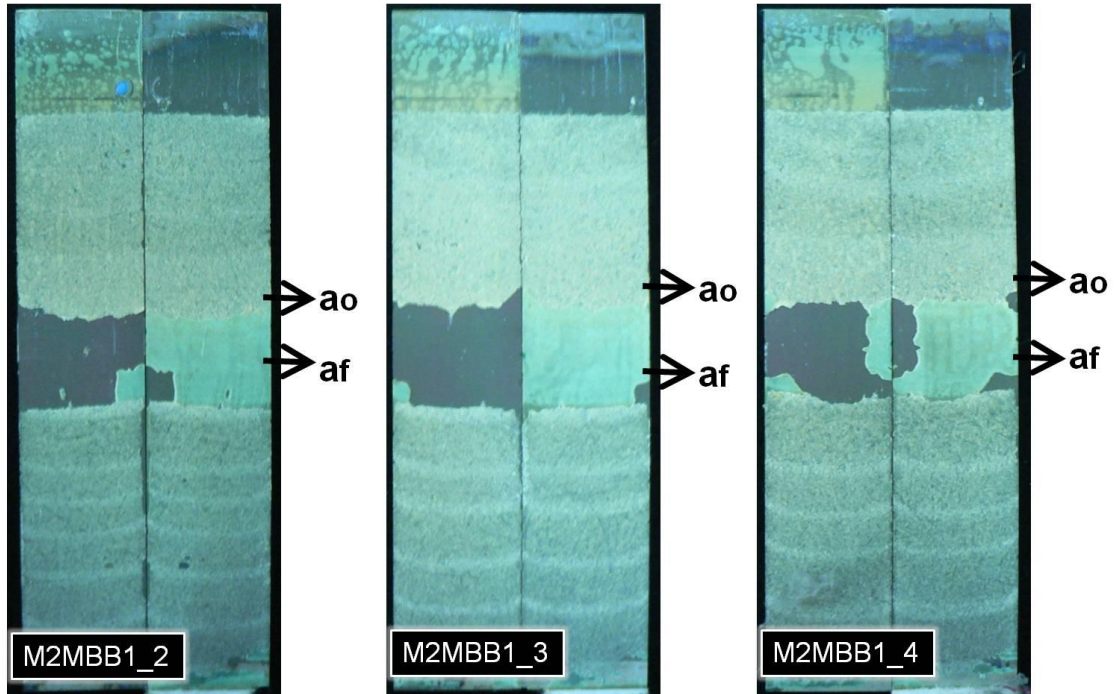
**Figura 160.** Fotografías de las muestras H+CAA tras realizar el ensayo wedge crack en una exposición en cámara de humedad.



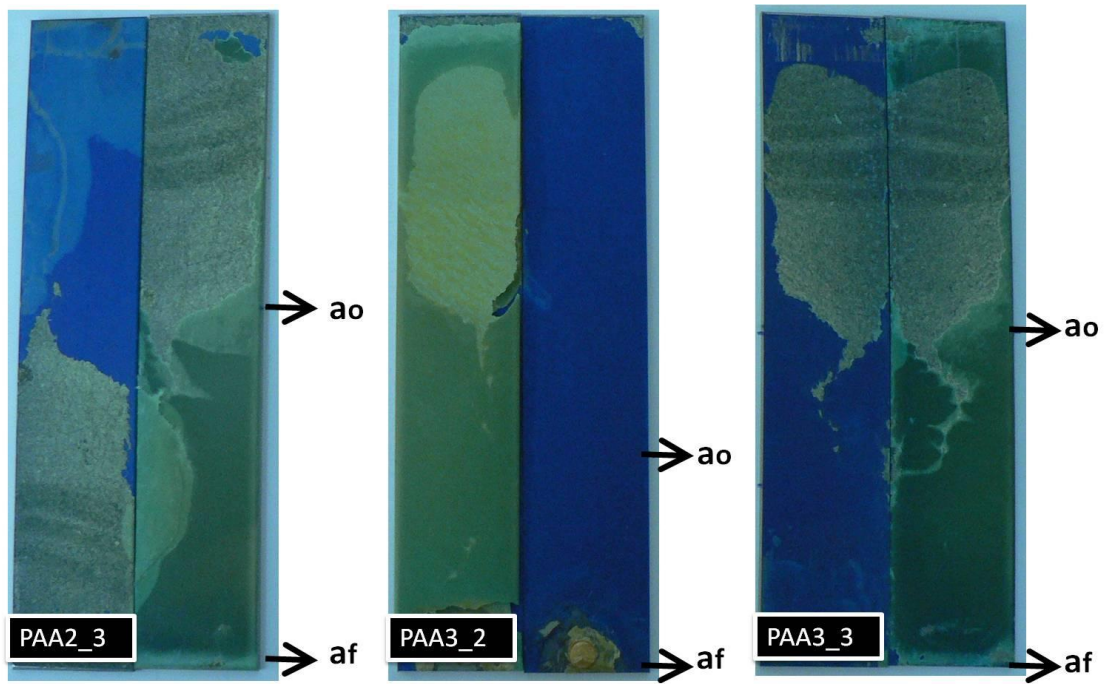
**Figura 161.** Fotografías de las muestras H+MBB tras realizar el ensayo wedge crack en una exposición en cámara de humedad.



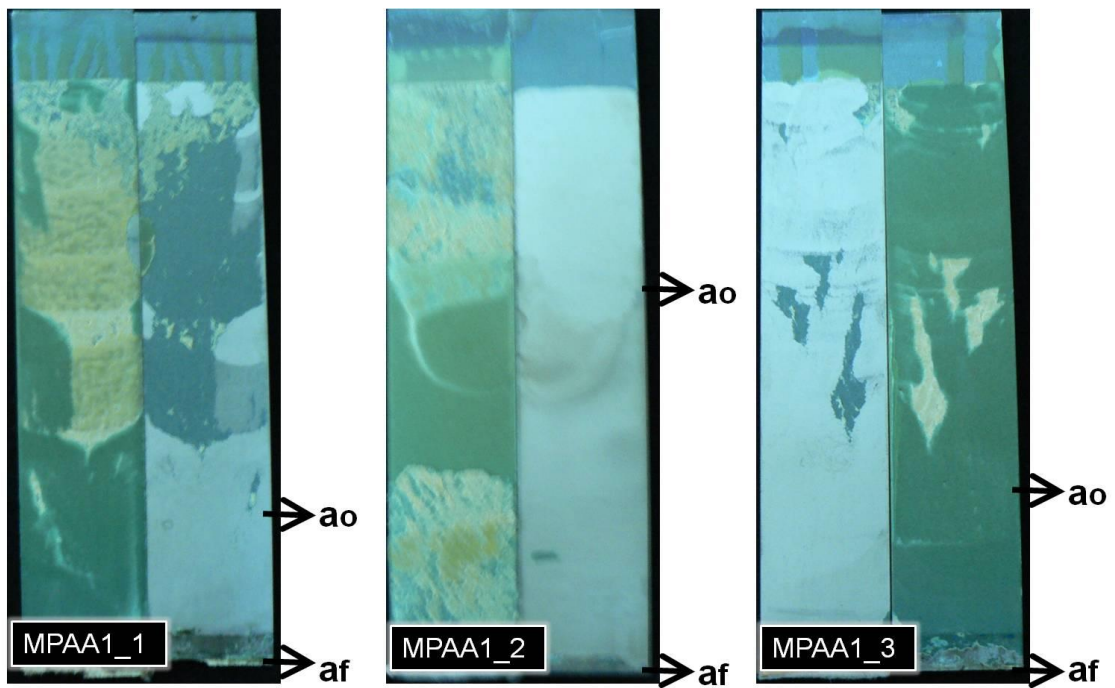
**Figura 162.** Fotografías de las muestras H+M1MBB tras realizar el ensayo wedge crack en una exposición en cámara de humedad.



**Figura 163.** Fotografías de las muestras H+M2MBB tras realizar el ensayo wedge crack en una exposición en cámara de humedad.



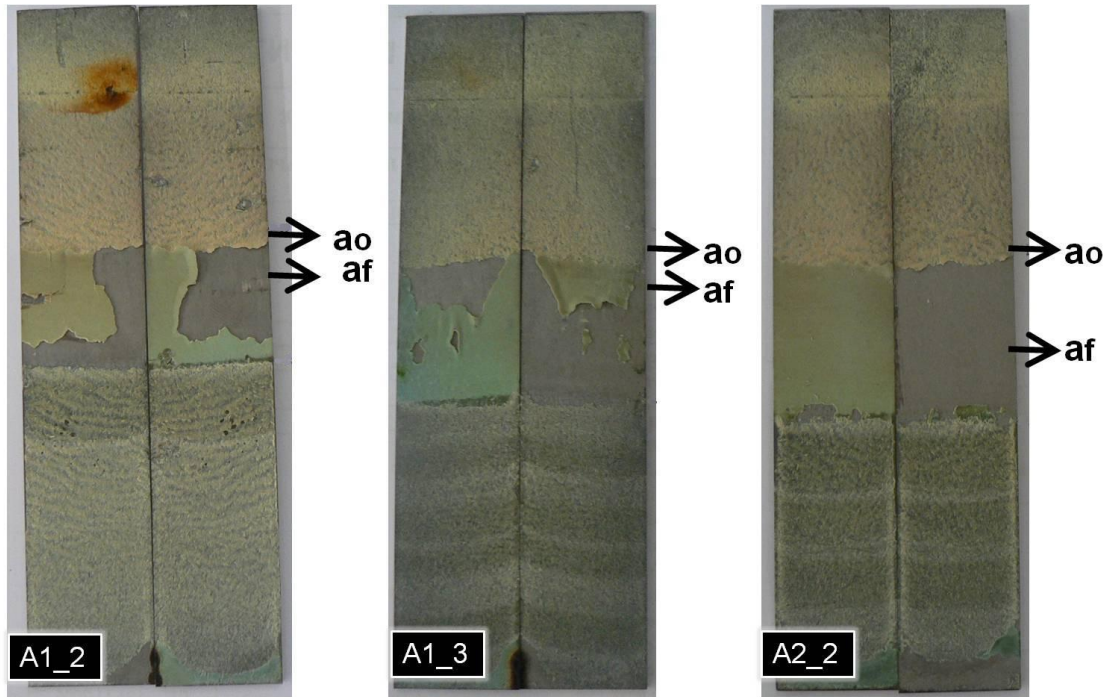
**Figura 164.** Fotografías de las muestras H+PAA tras realizar el ensayo wedge crack en una exposición en cámara de humedad.



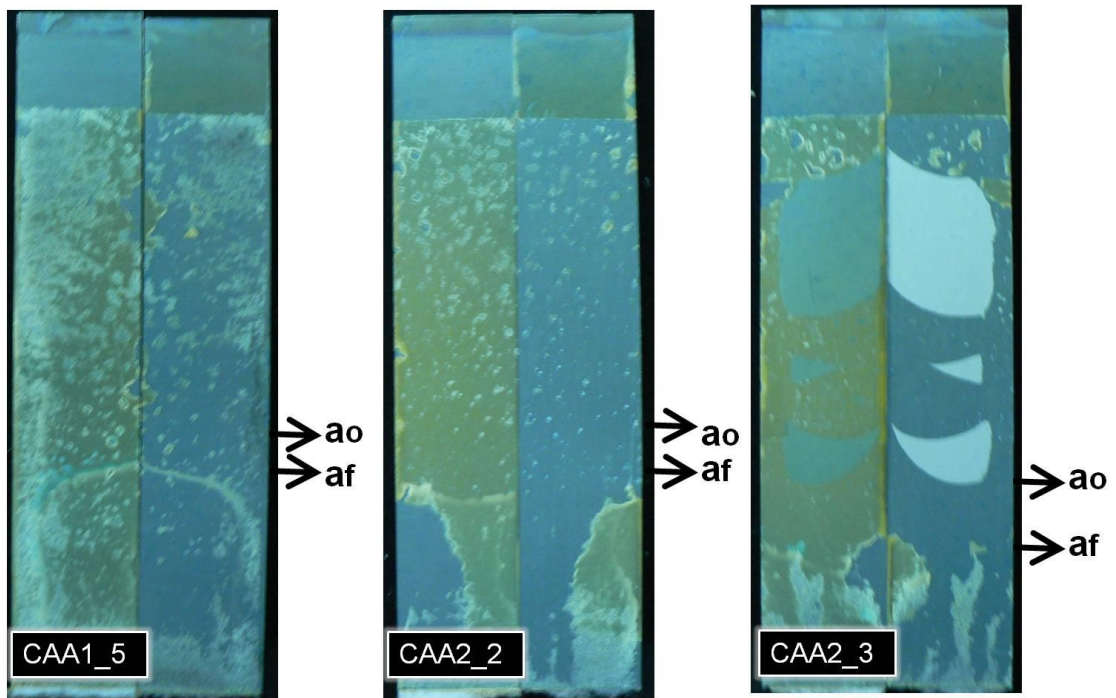
**Figura 165.** Fotografías de las muestras H+MPAA tras realizar el ensayo Wedge crack en una exposición en cámara de humedad.

## Anexo B

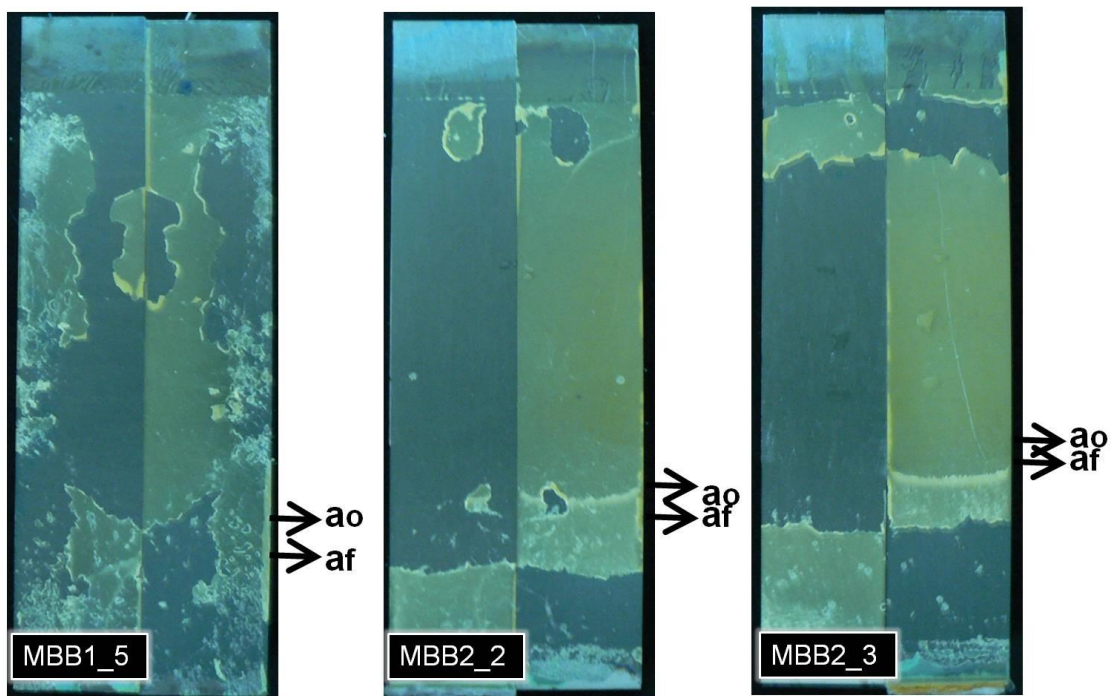
---



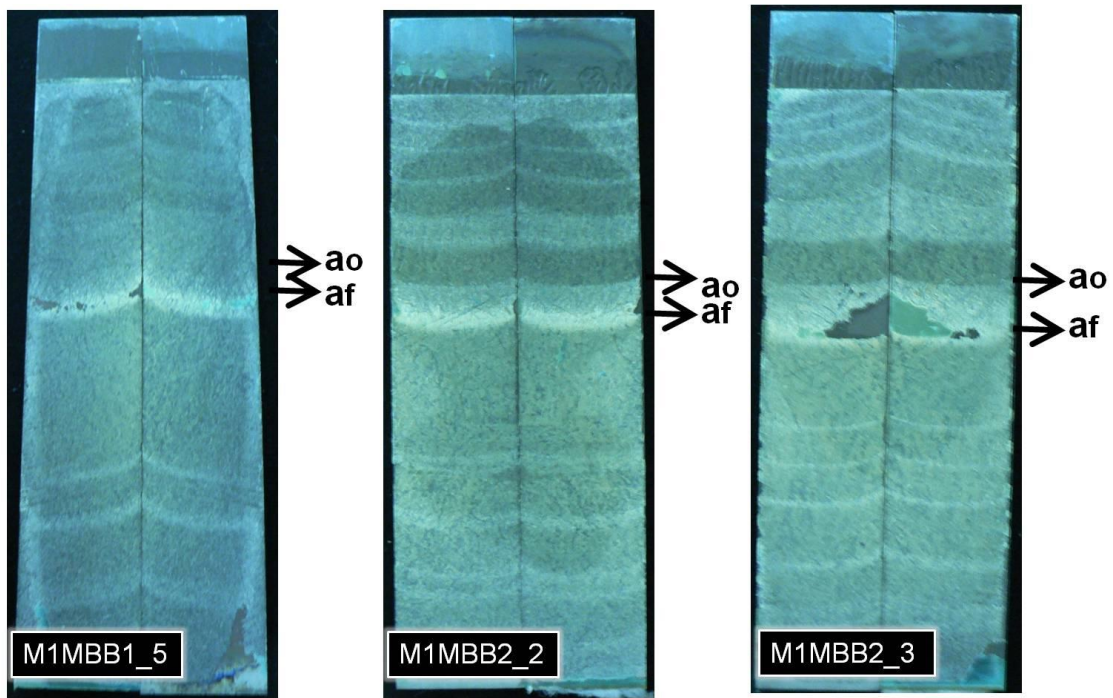
**Figura 166.** Fotografías de las muestras H tras realizar el ensayo wedge crack con exposición en *Lap Joint Simulated Solution*.



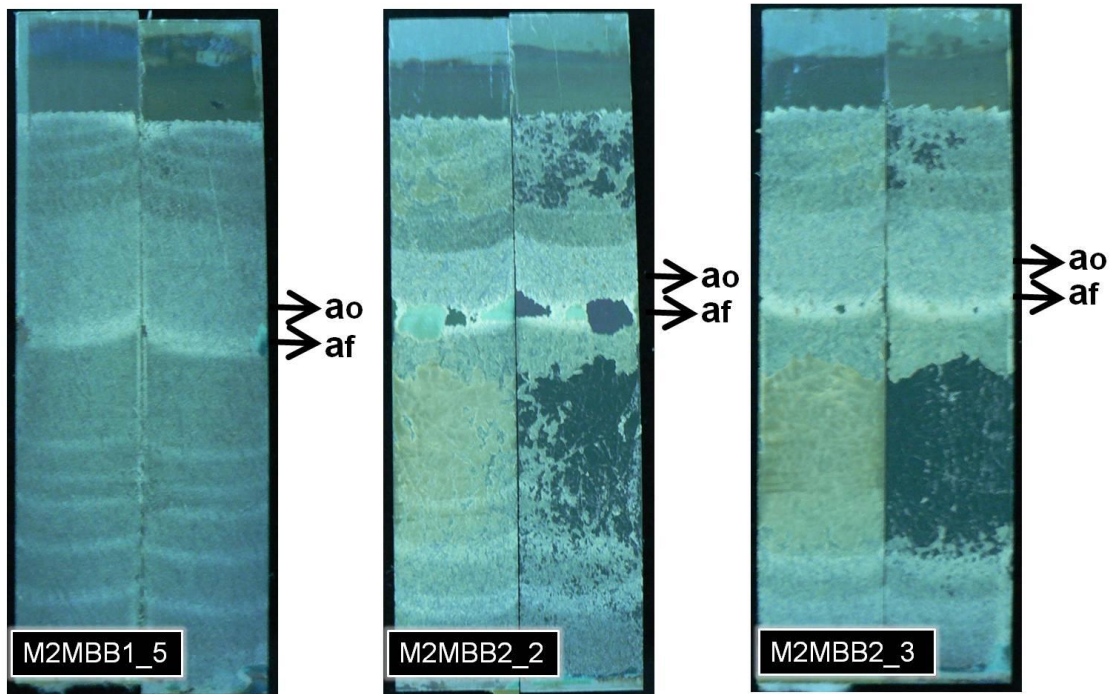
**Figura 167.** Fotografías de las muestras H+CAA tras realizar el ensayo wedge crack con exposición en Lap Joint Simulated Solution.



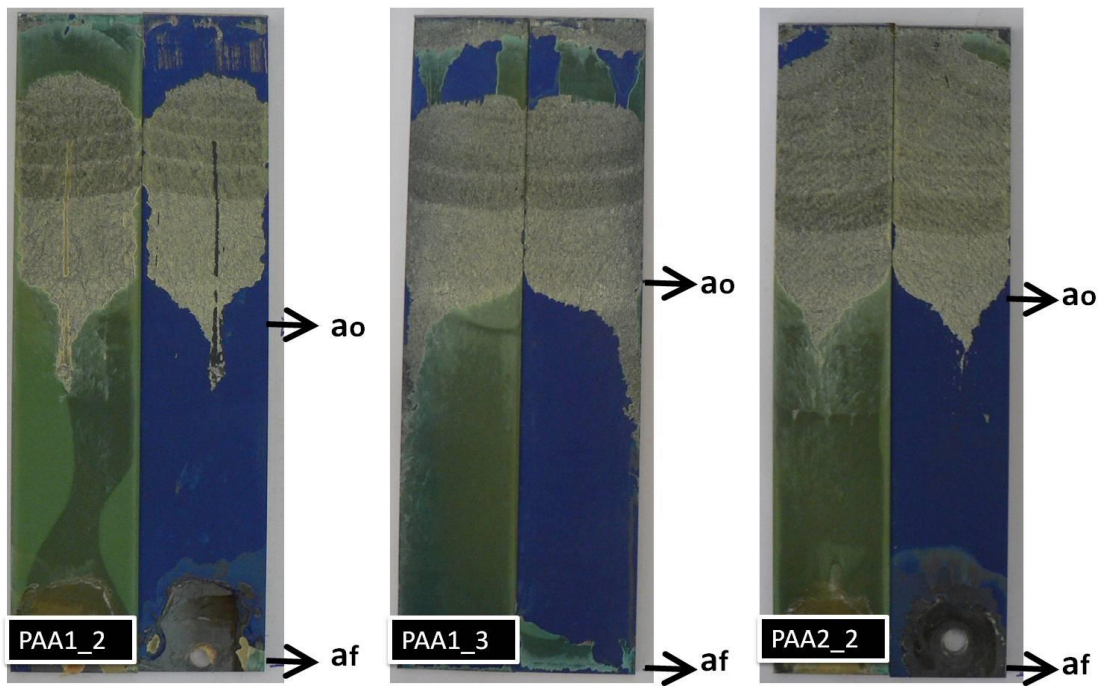
**Figura 168.** Fotografías de las muestras H+MBB tras realizar el ensayo wedge crack con exposición en Lap Joint Simulated Solution.



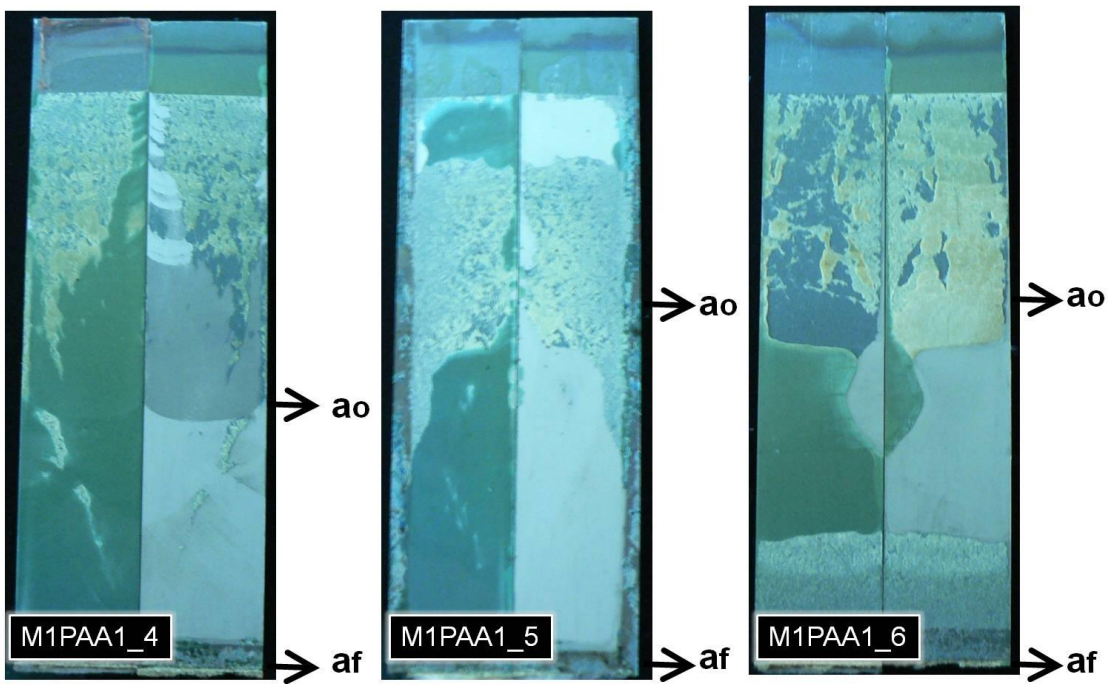
**Figura 169.** Fotografías de las muestras H+M1MBB tras realizar el ensayo wedge crack con exposición en Lap Joint Simulated Solution.



**Figura 170.** Fotografías de las muestras H+M2MBB tras realizar el ensayo wedge Crack con exposición en Lap Joint Simulated Solution.

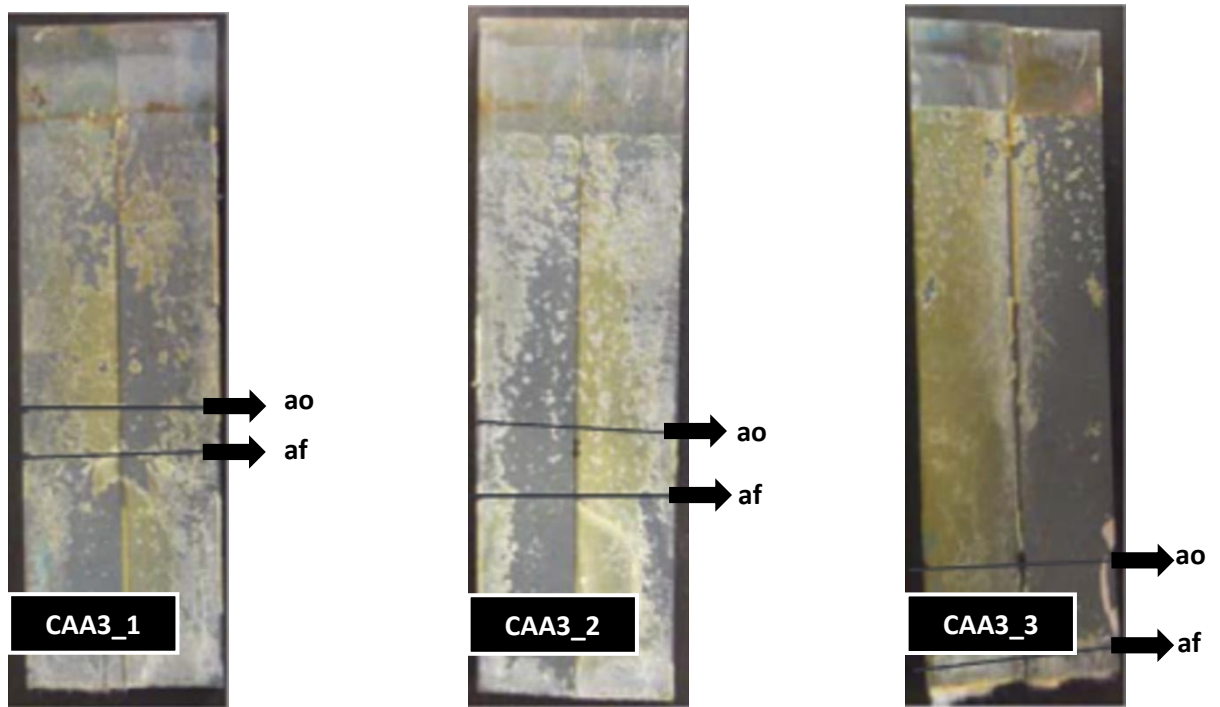


**Figura 171.** Fotografías de las muestras H+PAA tras realizar el ensayo wedge crack con exposición en Lap Joint Simulated Solution.

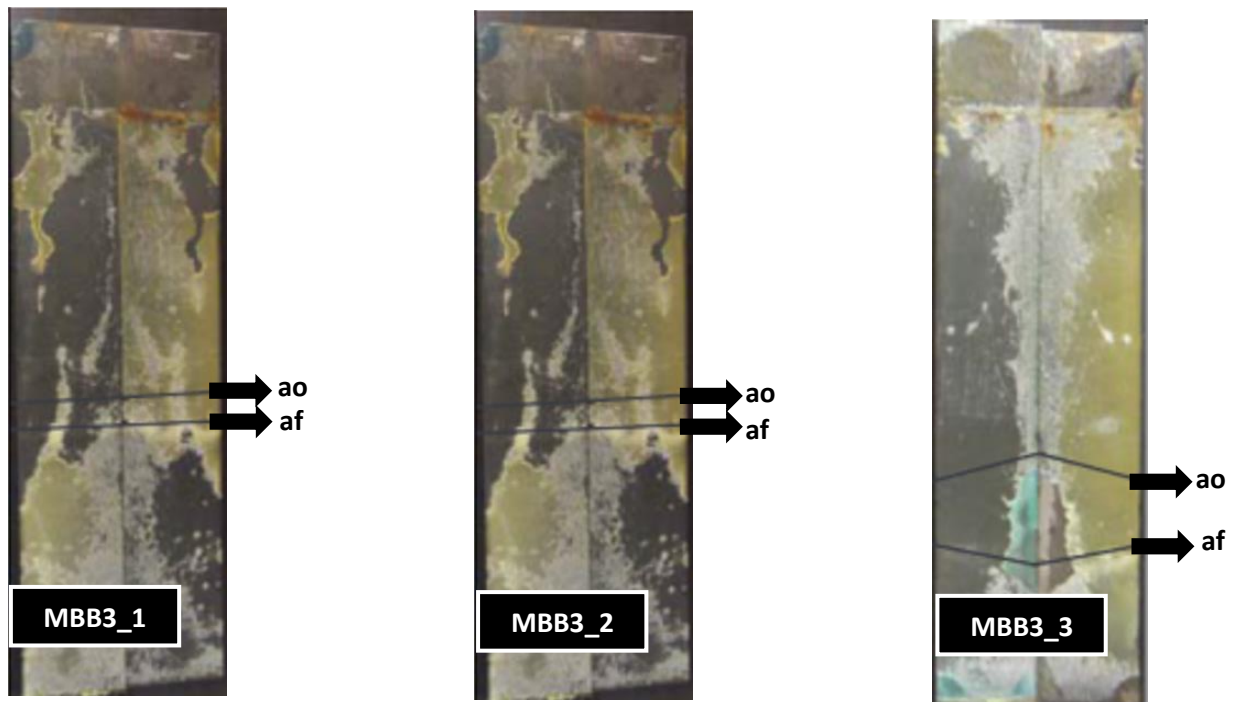


**Figura 172.** Fotografías de las muestras H+MPAA tras realizar el ensayo wedge crack con exposición en Lap Joint Simulated Solution.

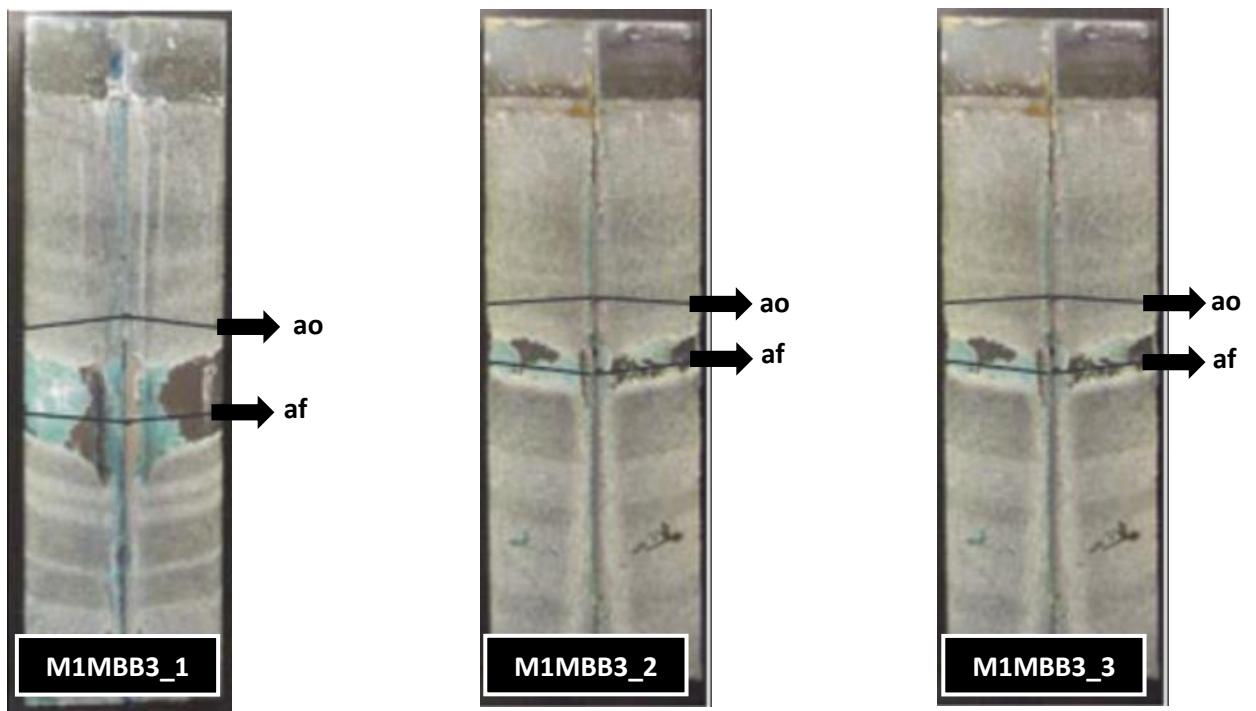
## Anexo C



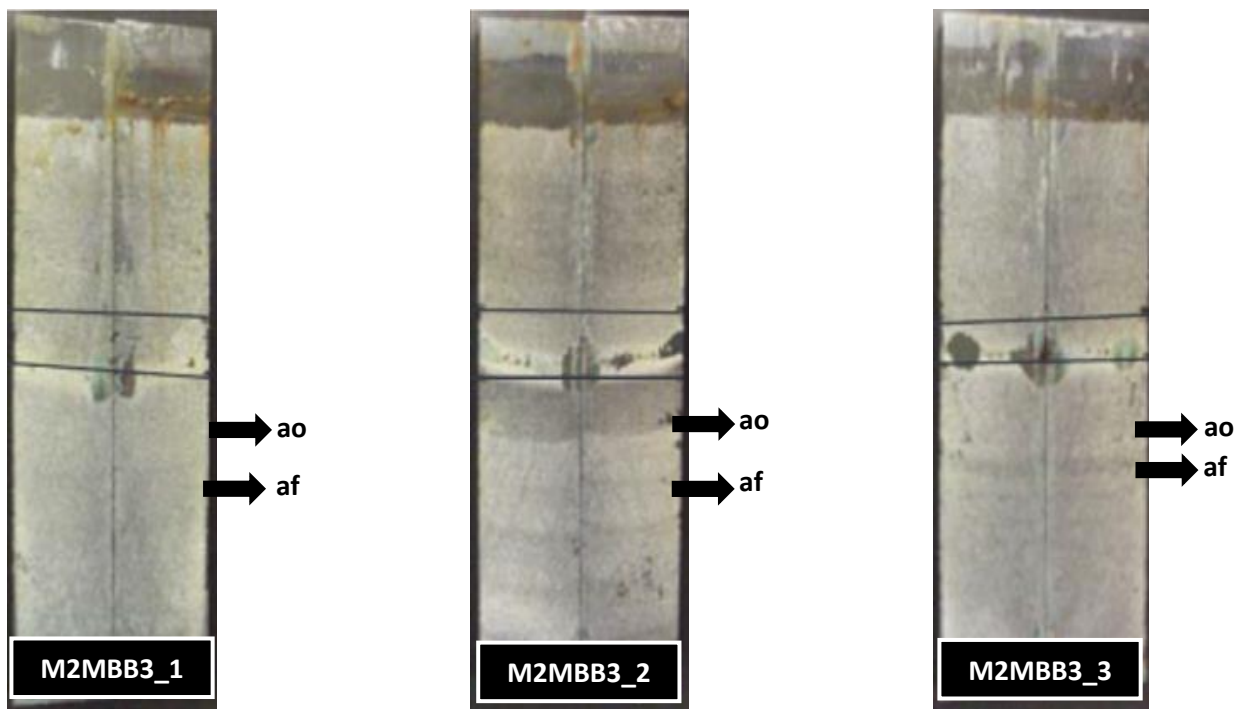
**Figura 173.** Fotografías de las muestras H+CAA tras realizar el ensayo wedge crack con exposición en el medio CTB3 + TS.



**Figura 174.** Fotografías de las muestras H+MBB tras realizar el ensayo wedge crack con exposición en el medio CTB3 + TS.



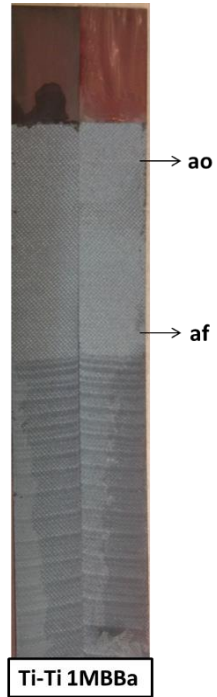
**Figura 175.** Fotografías de las muestras H+M1MBB tras realizar el ensayo wedge crack con exposición en el medio CTB3 + TS.



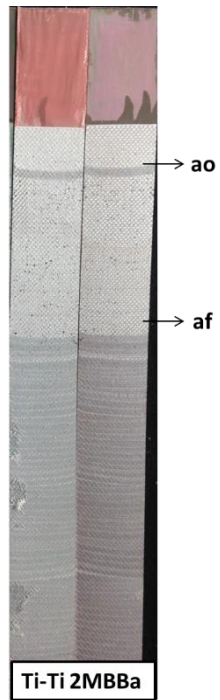
**Figura 176.** Fotografías de las muestras H+M2MBB tras realizar el ensayo wedge crack con exposición en el medio CTB3 + TS.

## Anexo D

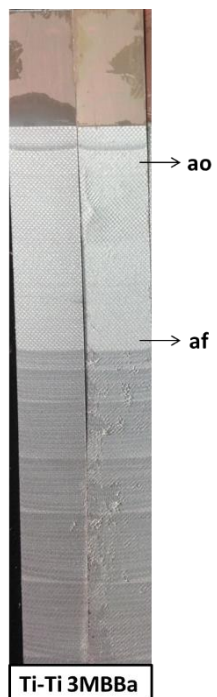
---



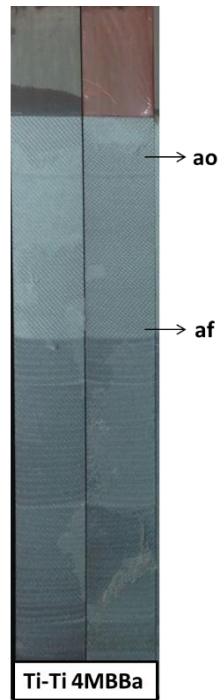
**Figura 177.** Fotografía de las muestras Ti-Ti 1MBBa tras realizar el ensayo DCB sin haber aplicado ningún proceso de envejecimiento posterior ni previo al encolado.



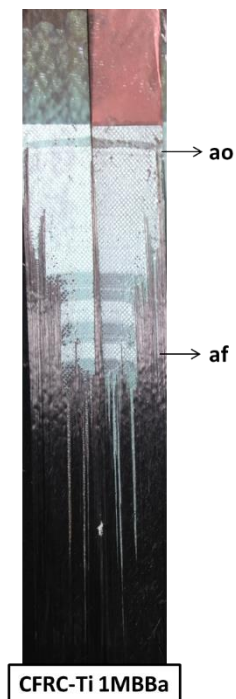
**Figura 178.** Fotografía de las muestras Ti-Ti 2MBBa tras realizar el ensayo DCB sin haber aplicado ningún proceso de envejecimiento posterior al encolado, selladas previamente al encolado



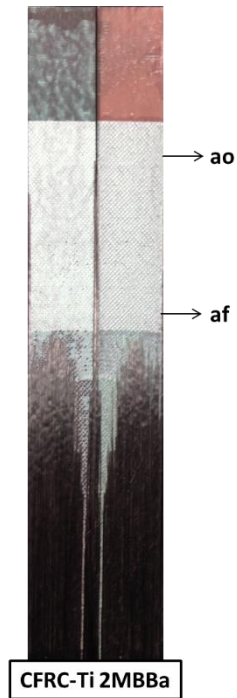
**Figura 179.** Fotografía de las muestras Ti-Ti 3MBBa tras realizar el ensayo DCB sin haber aplicado ningún proceso de envejecimiento posterior al encolado, expuestas 168h en condiciones RT previamente al encolado



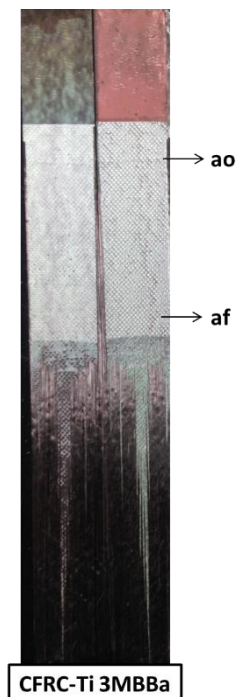
**Figura 180.** Fotografía de las muestras Ti-Ti 4MBBa tras realizar el ensayo DCB sin haber aplicado ningún proceso de envejecimiento posterior al encolado, selladas y expuestas 168h en condiciones RT previamente al encolado



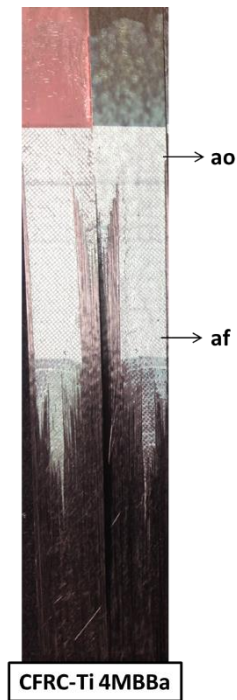
**Figura 181.** Fotografía de las muestras CFRC-Ti 1MBBa tras realizar el ensayo DCB sin haber aplicado ningún proceso de envejecimiento posterior o previo al encolado.



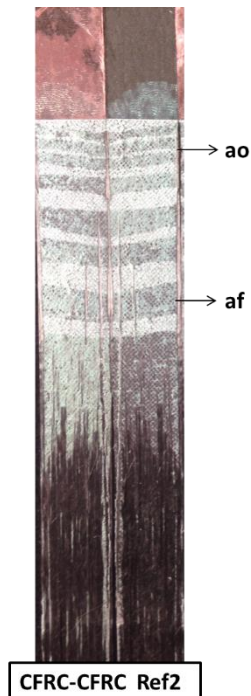
**Figura 182.** Fotografía de las muestras CFRC-Ti 2MBBa tras realizar el ensayo DCB sin haber aplicado ningún proceso de envejecimiento posterior al encolado, selladas previamente al encolado.



**Figura 183.** Fotografía de las muestras CFRC-Ti 3MBBa tras realizar el ensayo DCB sin haber aplicado ningún proceso de envejecimiento posterior al encolado, expuestas 168h en condiciones RT previamente al encolado.



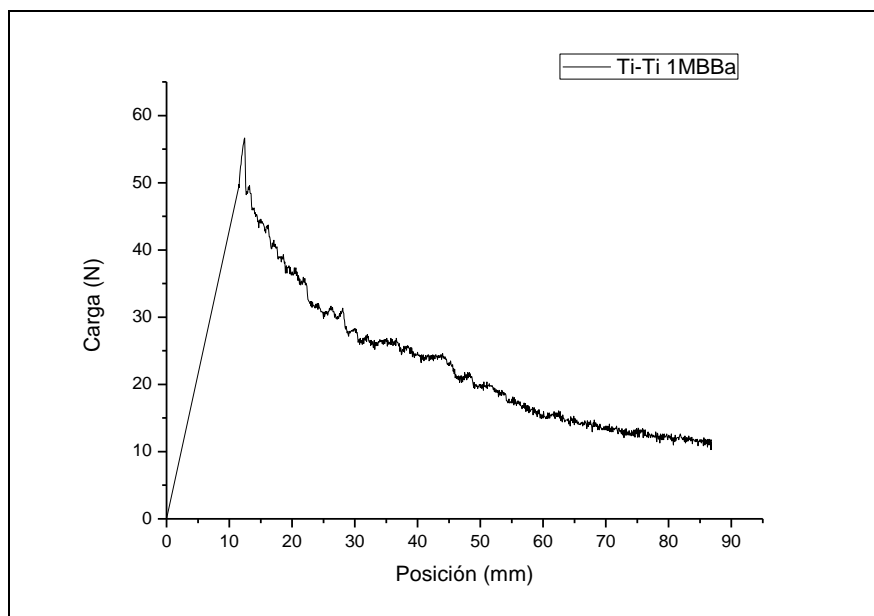
**Figura 184.** Fotografía de las muestras CFRC-Ti 4MBBa tras realizar el ensayo DCB sin haber aplicado ningún proceso de envejecimiento posterior al encolado, selladas y expuestas 168h en condiciones RT previamente al encolado.



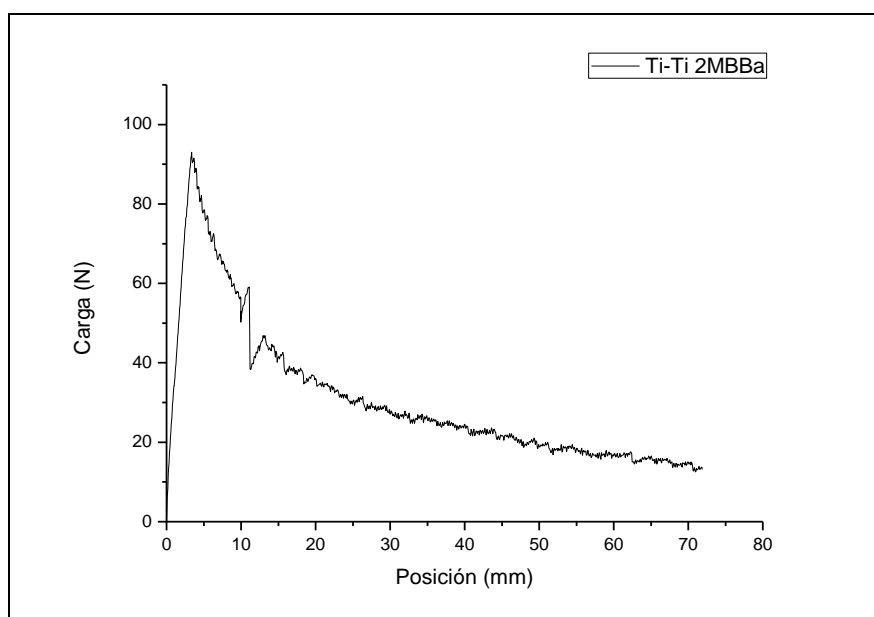
**Figura 185.** Fotografía de las muestras CFRC-CFRC Ref2 tras realizar el ensayo DCB sin haber aplicado ningún proceso de envejecimiento posterior al encolado.

# Anexo E

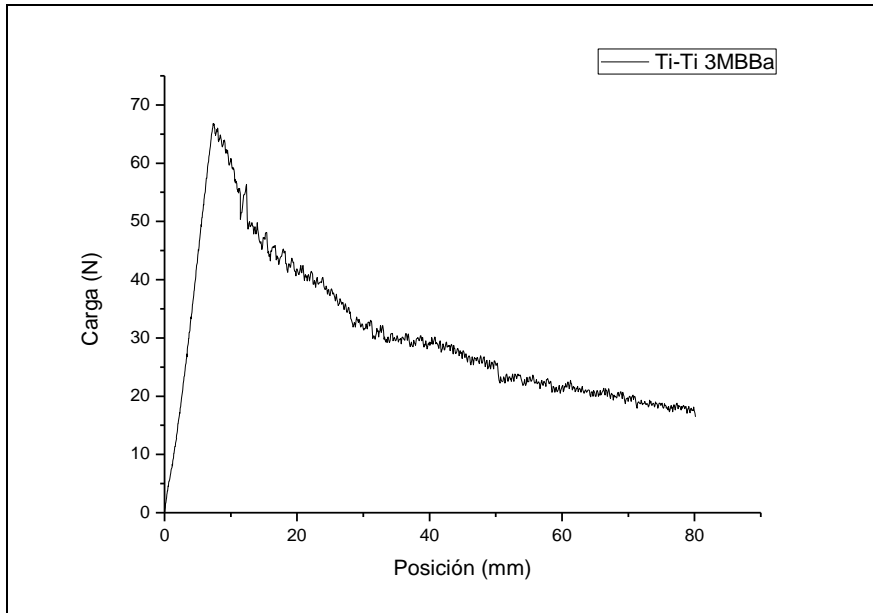
---



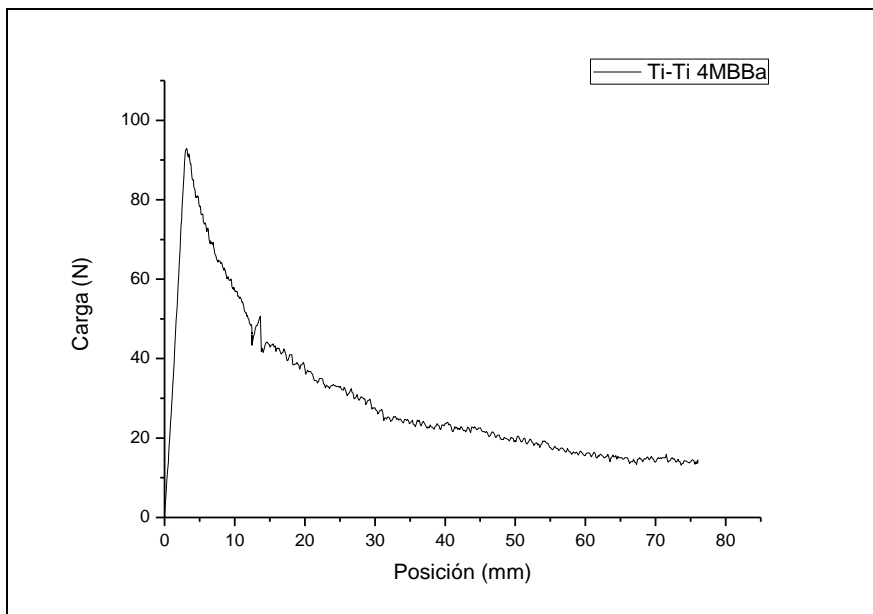
**Figura 186.** Diagrama carga – posición obtenido en el ensayo DCB en la muestra Ti-Ti 1MBBa.



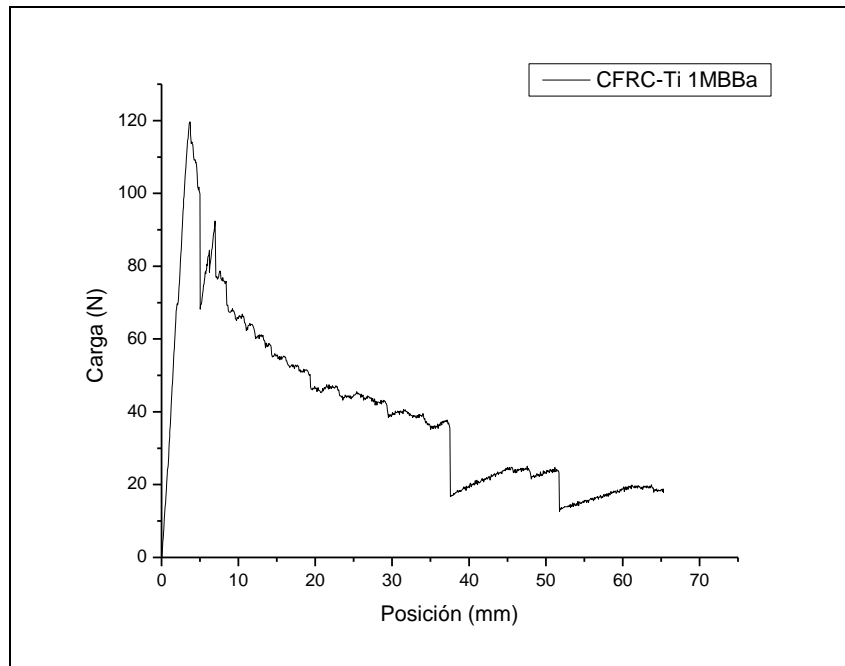
**Figura 187.** Diagrama carga – posición obtenido en el ensayo DCB en la muestra Ti-Ti 2MBBa.



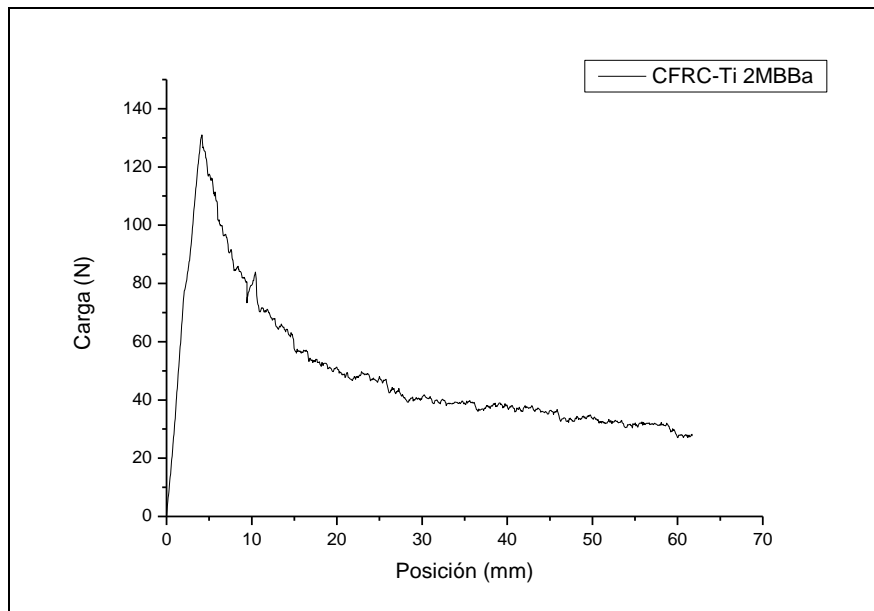
**Figura 188.** Diagrama carga – posición obtenido en el ensayo DCB en la muestra Ti-Ti 3MBBa.



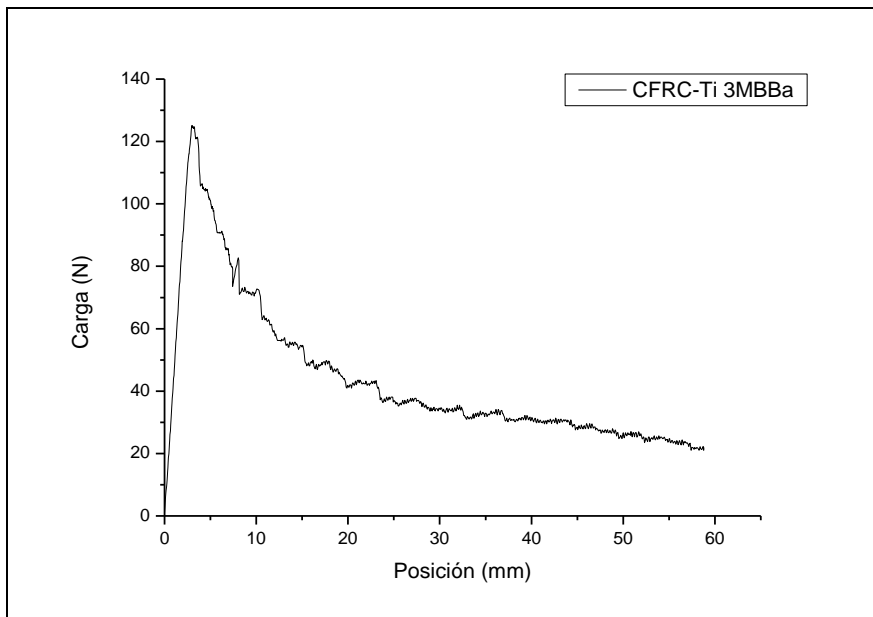
**Figura 189.** Diagrama carga – posición obtenido en el ensayo DCB en la muestra Ti-Ti 4MBBa.



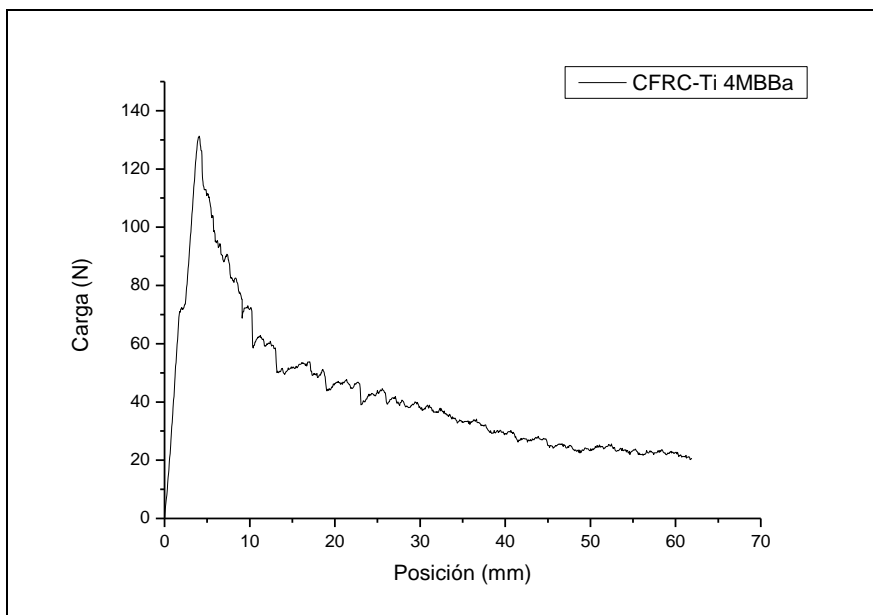
**Figura 190.** Diagrama carga – posición obtenido en el ensayo DCB en la muestra CFRC-Ti 1MBBa.



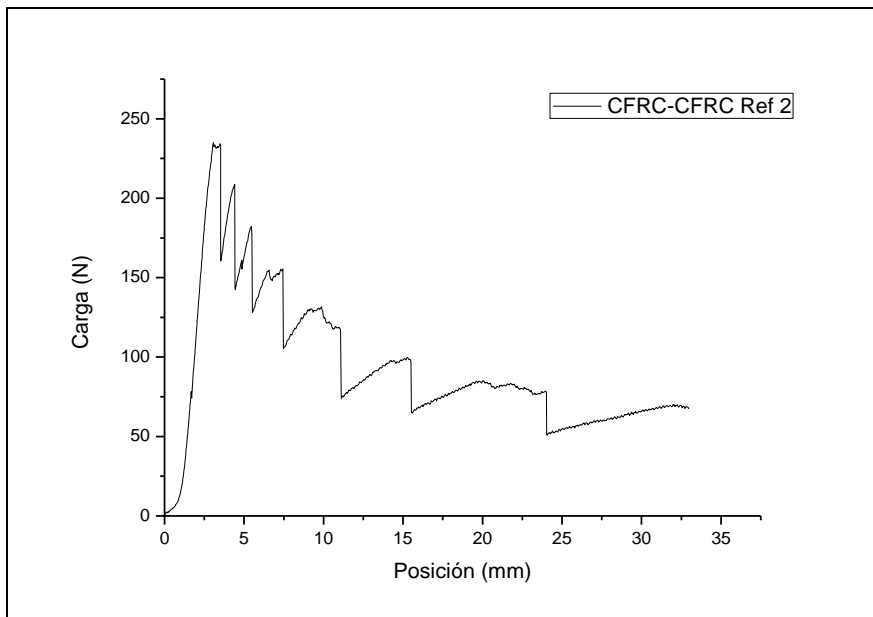
**Figura 191.** Diagrama carga – posición obtenido en el ensayo DCB en la muestra CFRC-Ti 2MBBa.



**Figura 192.** Diagrama carga – posición obtenido en el ensayo DCB en la muestra CFRC-Ti 3MBBa.



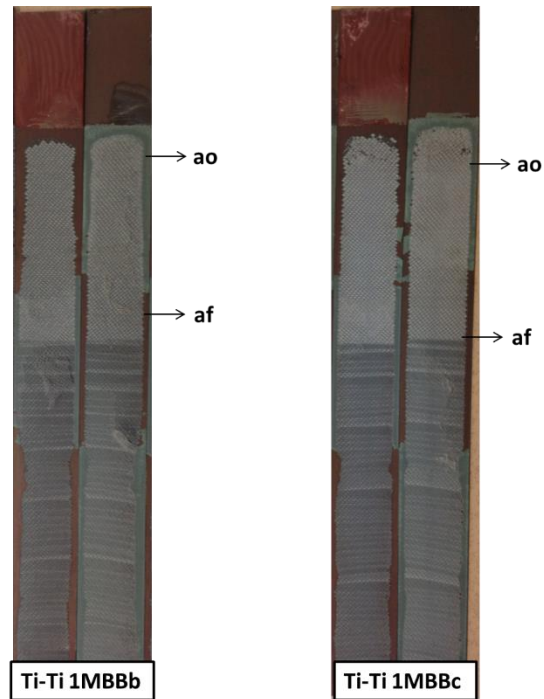
**Figura 193.** Diagrama carga – posición obtenido en el ensayo DCB en la muestra CFRC-Ti 4MBBa.



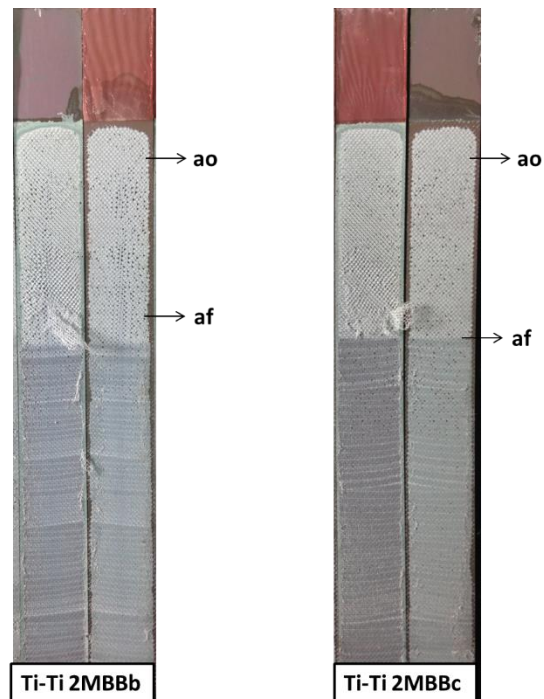
**Figura 194.** Diagrama carga – posición obtenido en el ensayo DCB en la muestra CFRC-CFRC Ref2.

## Anexo F

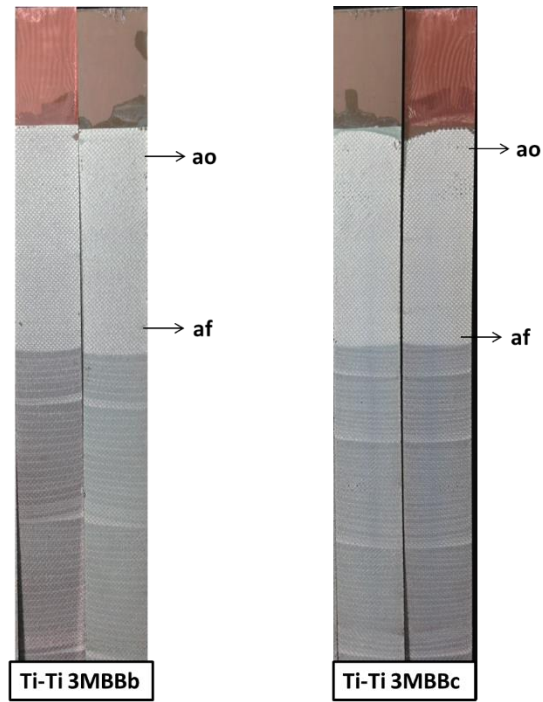
---



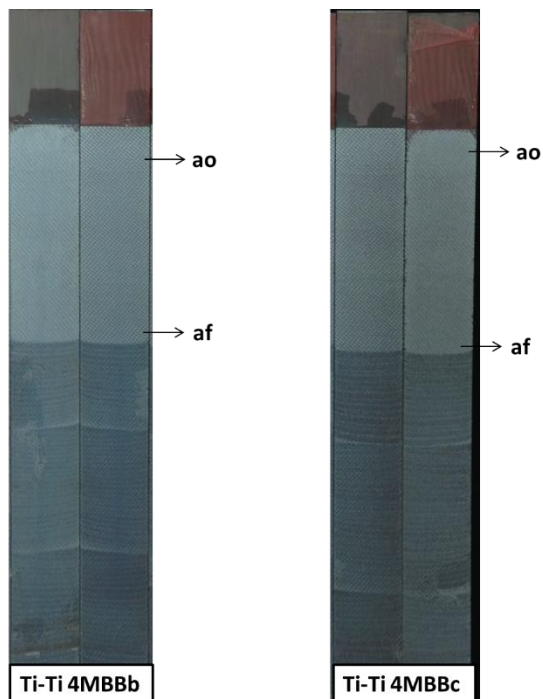
**Figura 195.** Fotografías de las muestras Ti-Ti 1MBBb y Ti-Ti 1MBBc tras realizar el ensayo DCB tras exposición en cámara de humedad, sin envejecimiento previo al encolado.



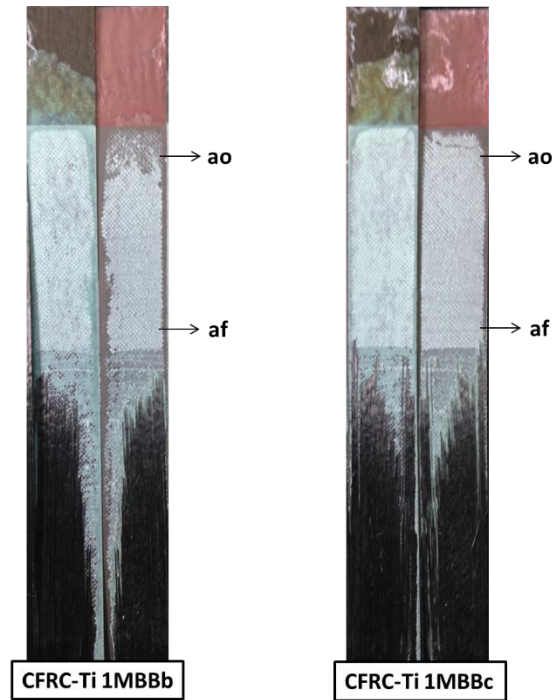
**Figura 196.** Fotografías de las muestras Ti-Ti 2MBBb y Ti-Ti 2MBBc tras realizar el ensayo DCB tras exposición en cámara de humedad, selladas previamente al encolado.



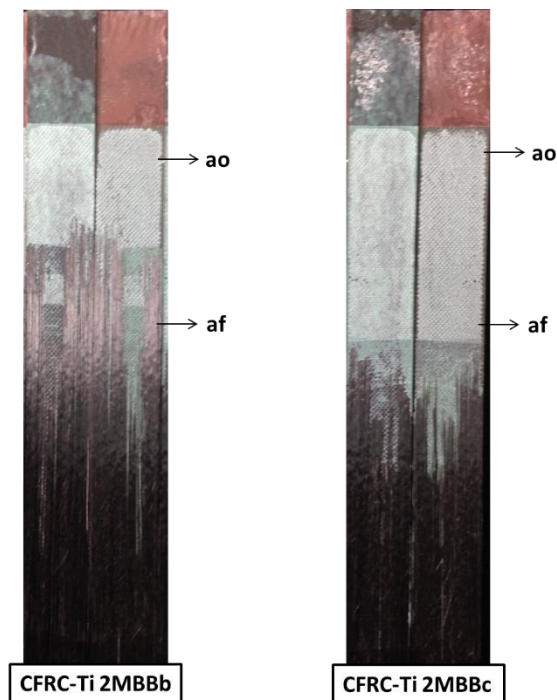
**Figura 197.** Fotografías de las muestras Ti-Ti 3MBBb y Ti-Ti 3MBBc tras realizar el ensayo DCB tras exposición en cámara de humedad, expuestas 168h en condiciones RT previamente al encolado.



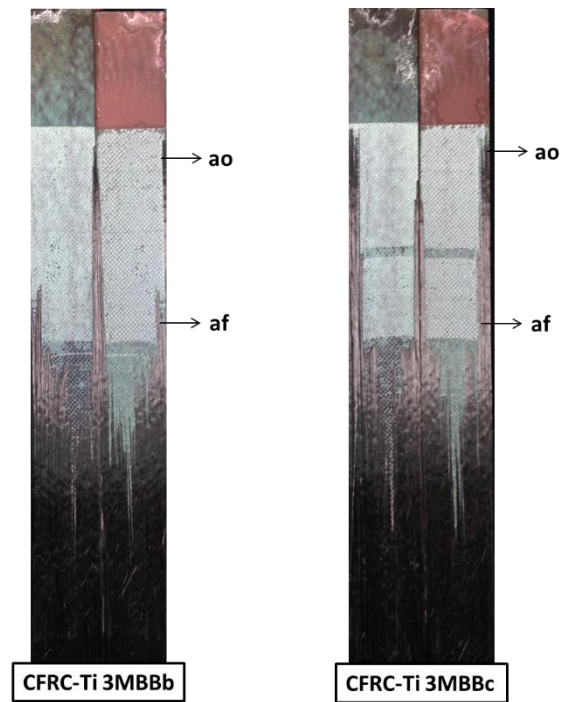
**Figura 198.** Fotografías de las muestras Ti-Ti 4MBBb y Ti-Ti 4MBBc tras realizar el ensayo DCB tras exposición en cámara de humedad, selladas y expuestas 168h en condiciones RT previamente al encolado.



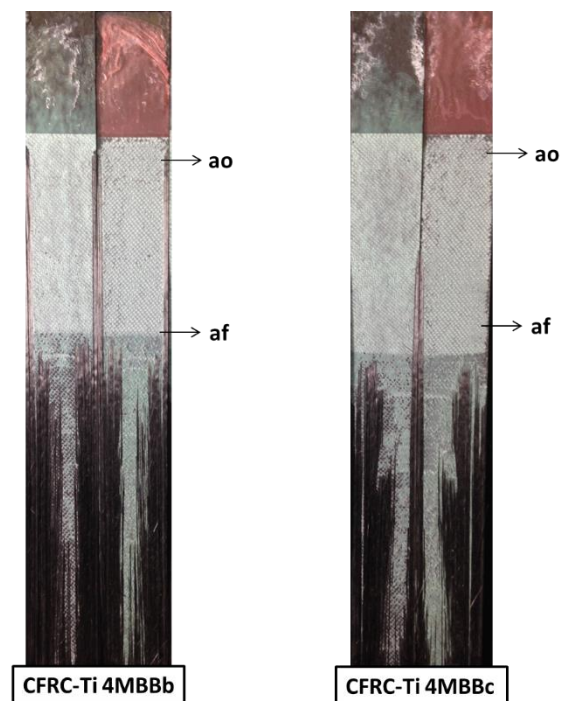
**Figura 199.** Fotografías de las muestras CFRC-Ti 1MBBb y CFRC-Ti 1MBBc tras realizar el ensayo DCB tras exposición en cámara de humedad, sin envejecimiento previo al encolado.



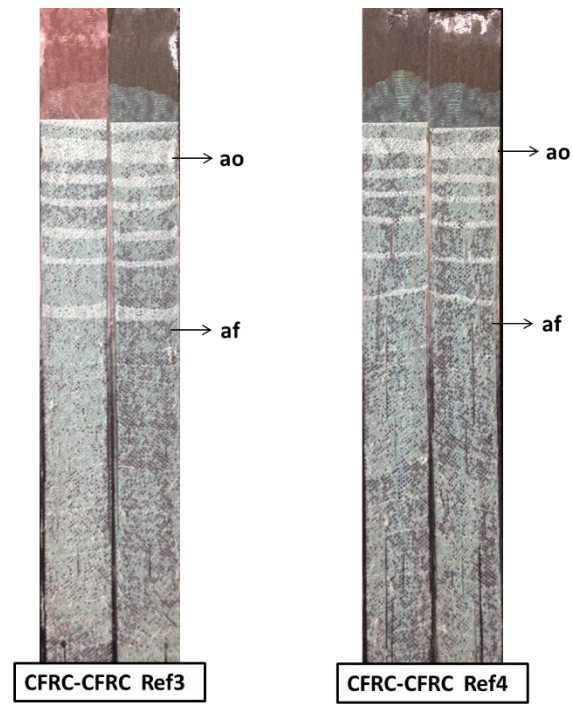
**Figura 200.** Fotografías de las muestras CFRC-Ti 2MBBb y CFRC-Ti 2MBBc tras realizar el ensayo DCB tras exposición en cámara de humedad, selladas previamente al encolado.



**Figura 201.** Fotografías de las muestras CFRC-Ti 3MBBb y CFRC-Ti 3MBBc tras realizar el ensayo DCB tras exposición en cámara de humedad, expuestas 168h en condiciones RT previamente al encolado.

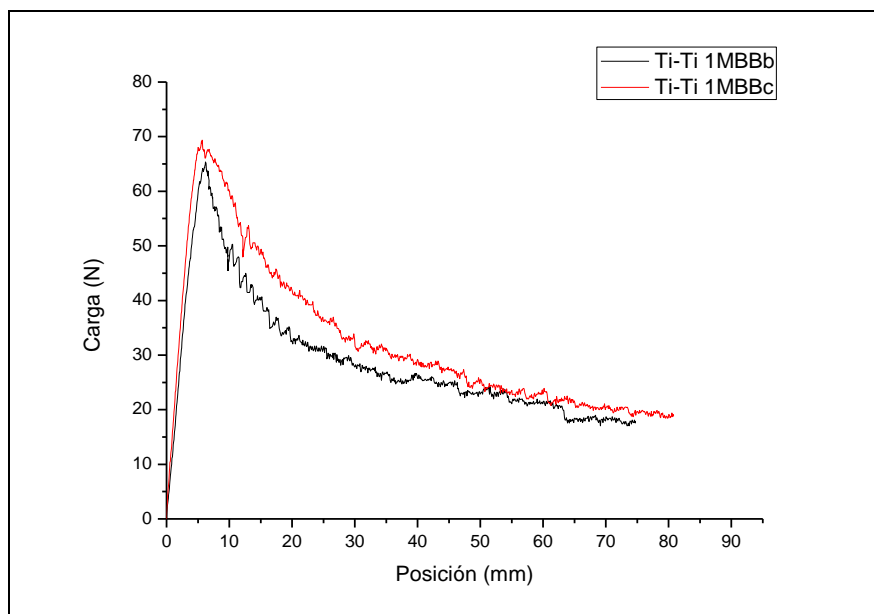


**Figura 202.** Fotografías de las muestras CFRC-Ti 4MBBb y CFRC-Ti 4MBBc tras realizar el ensayo DCB tras exposición en cámara de humedad, selladas y expuestas 168h en condiciones RT previamente al encolado.

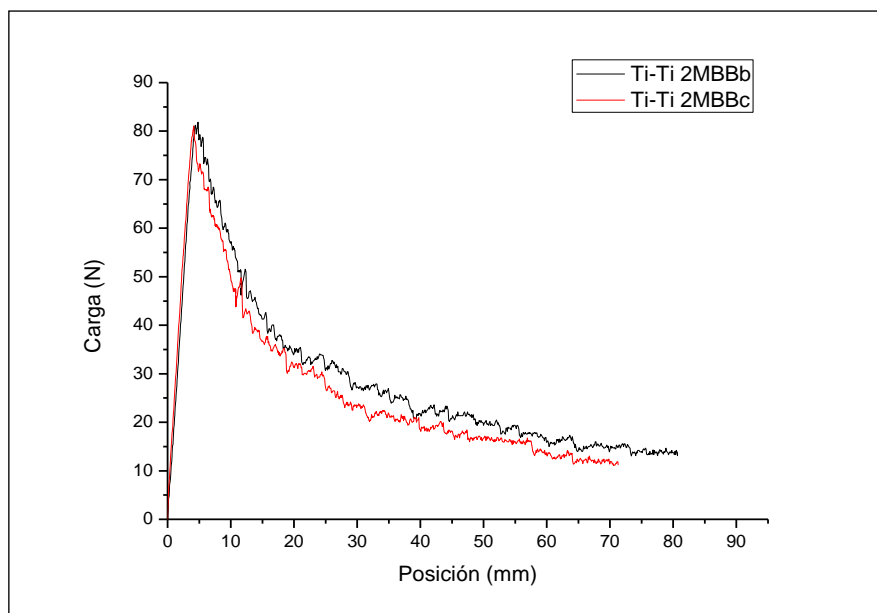


**Figura 203.** Fotografías de las muestras CFRC-CFRC Ref3 y CFRC-CFRC Ref4 tras realizar el ensayo DCB tras exposición en cámara de humedad.

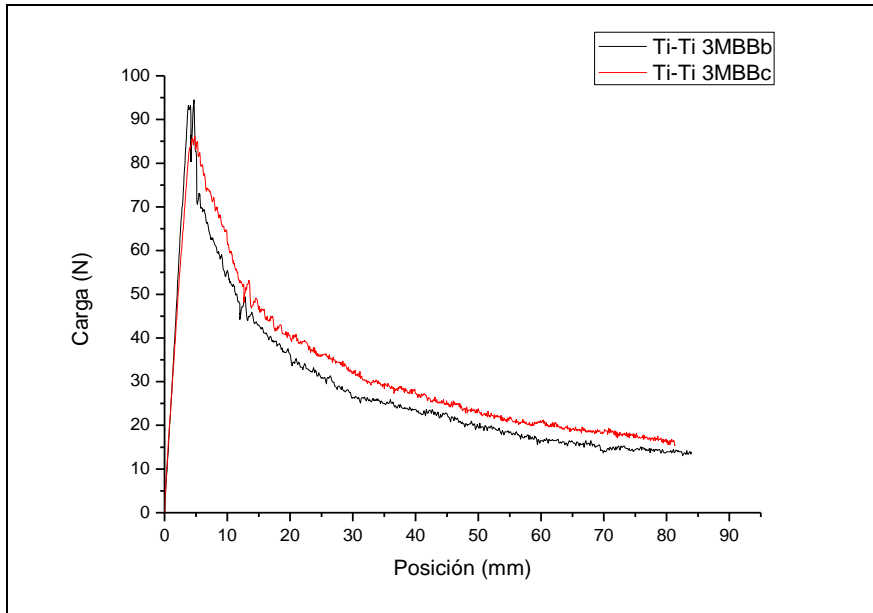
## Anexo G



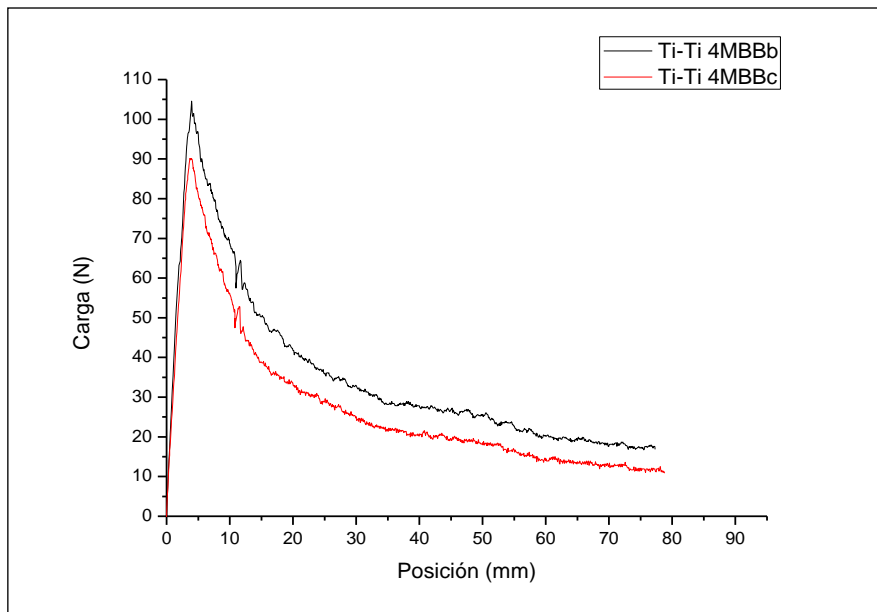
**Figura 204.** Diagramas carga – posición obtenidos en los ensayos DCB en las muestras Ti-Ti 1MBBb y Ti-Ti 1MBBc.



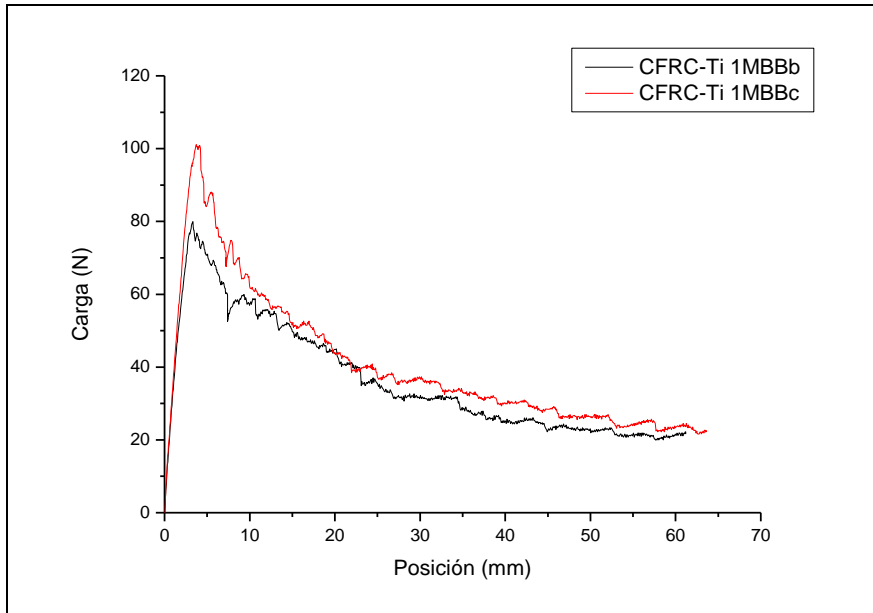
**Figura 205.** Diagramas carga – posición obtenidos en los ensayos DCB en las muestras Ti-Ti 2MBBb y Ti-Ti 2MBBc.



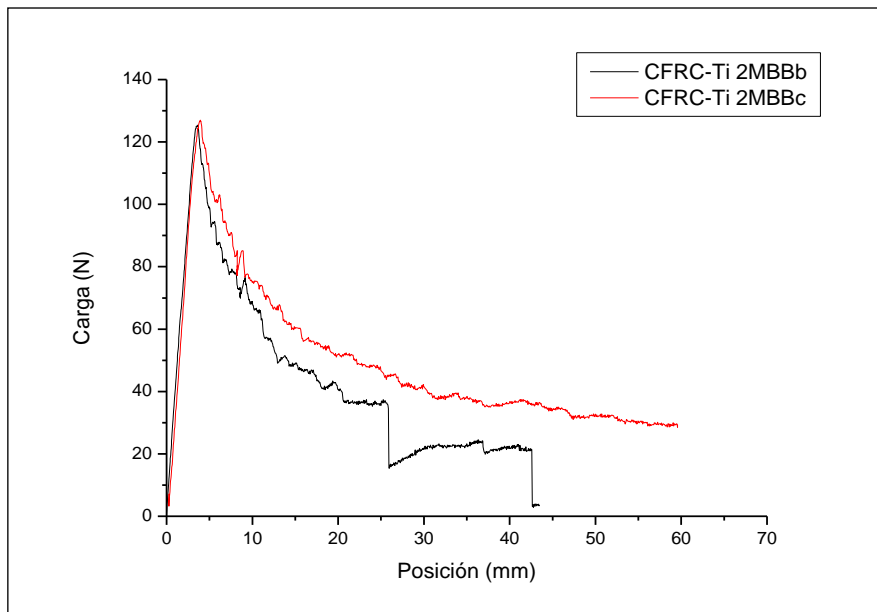
**Figura 206.** Diagramas carga – posición obtenidos en los ensayos DCB en las muestras Ti-Ti 3MBBb y Ti-Ti 3MBBc.



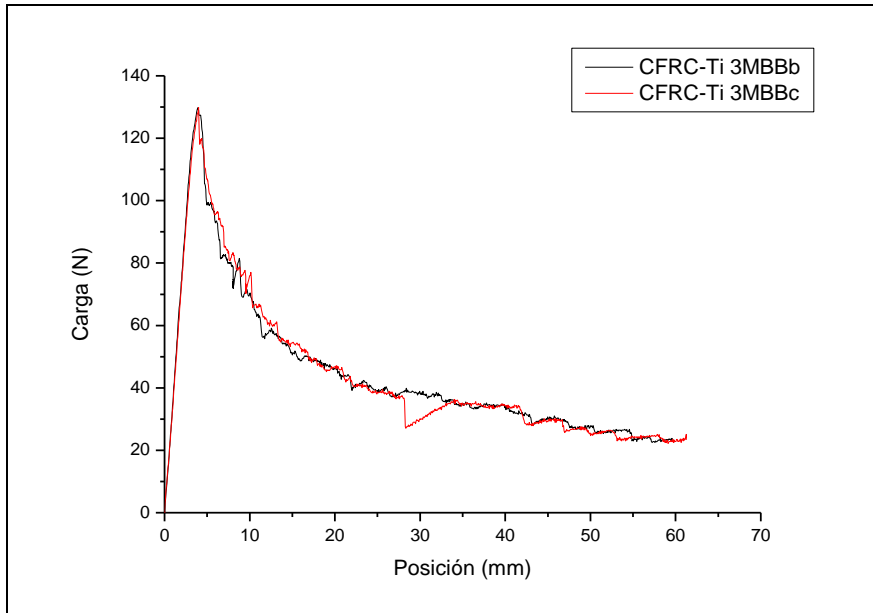
**Figura 207.** Diagramas carga – posición obtenidos en los ensayos DCB en las muestras Ti-Ti 4MBBb y Ti-Ti 4MBBc.



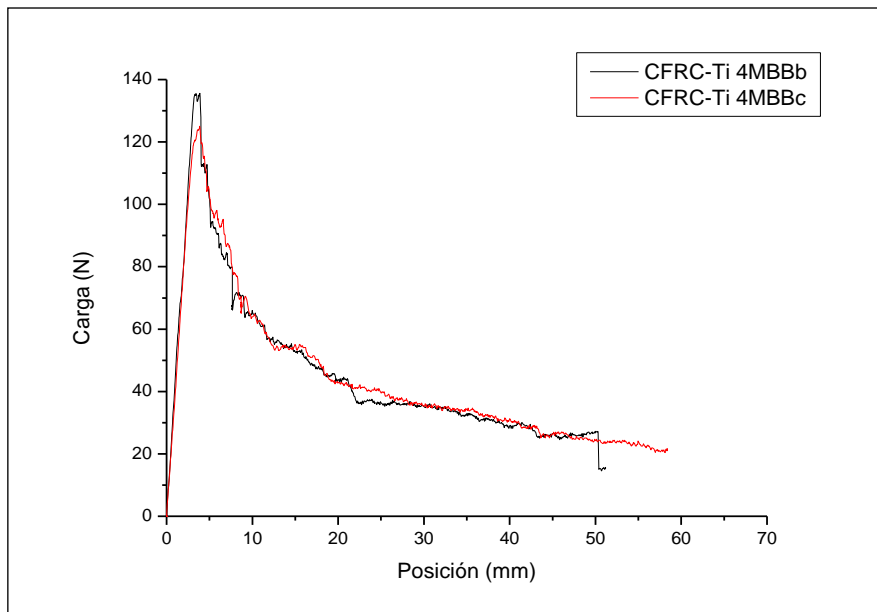
**Figura 208.** Diagramas carga – posición obtenidos en los ensayos DCB en las muestras CFRC-Ti 1MBBb y CFRC-Ti 1MBBc.



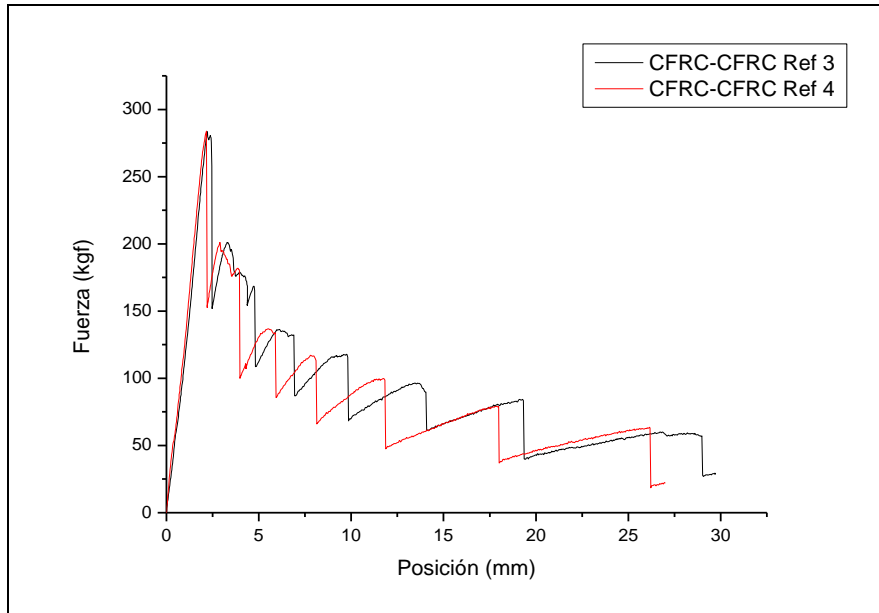
**Figura 209.** Diagramas carga – posición obtenidos en los ensayos DCB en las muestras CFRC-Ti 2MBBb y CFRC-Ti 2MBBc.



**Figura 210.** Diagramas carga – posición obtenidos en los ensayos DCB en las muestras CFRC-Ti 3MBBb y CFRC-Ti 3MBBc.



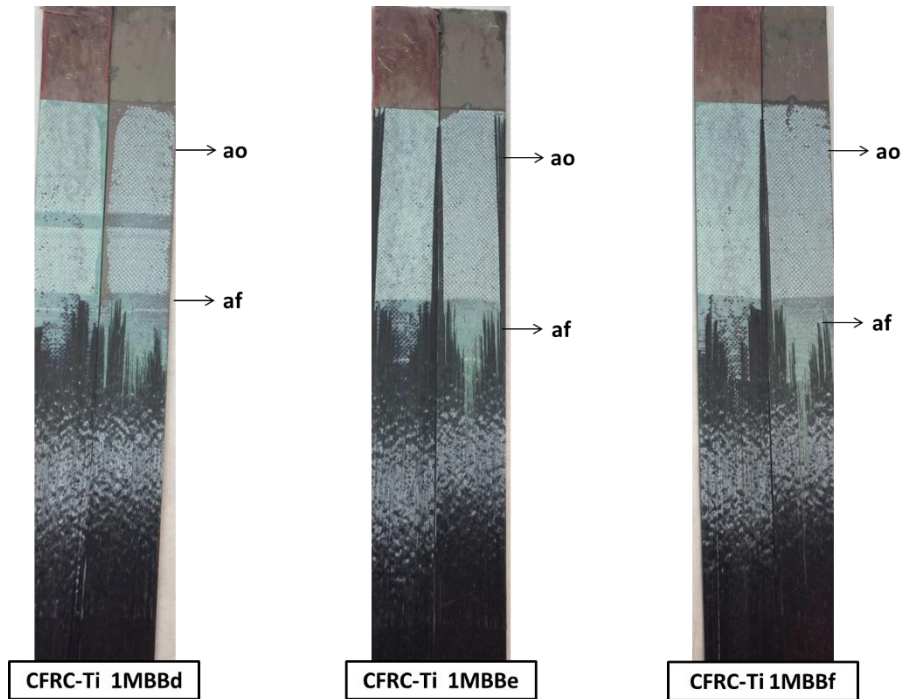
**Figura 211.** Diagramas carga – posición obtenidos en los ensayos DCB en las muestras CFRC-Ti 4MBBb y CFRC-Ti 4MBBc.



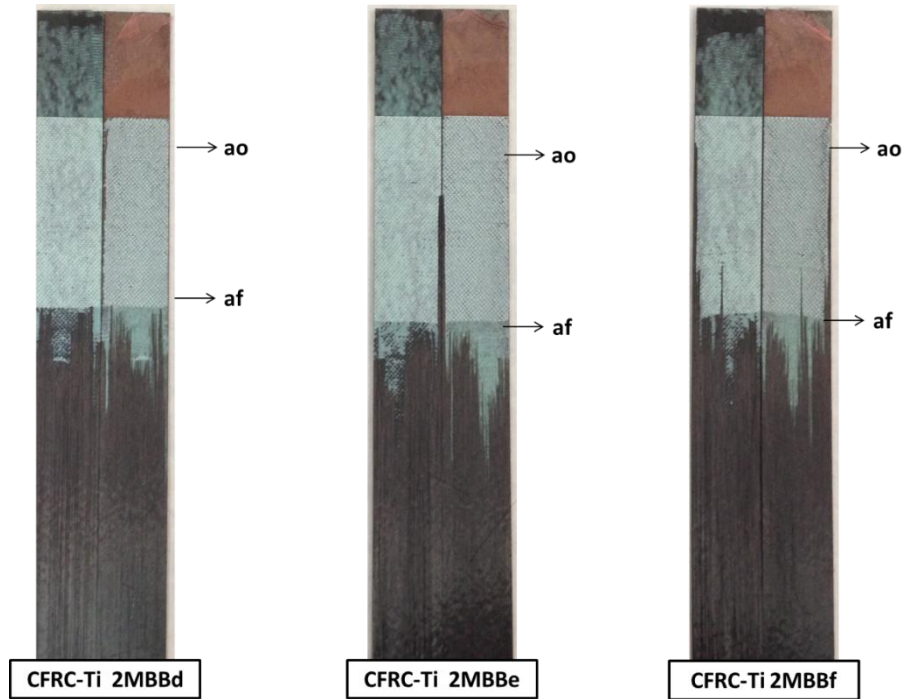
**Figura 212.** Diagramas carga – posición obtenidos en los ensayos DCB en las muestras CFRC-CFRC Ref3 y CFRC-CFRC Ref4.

## Anexo H

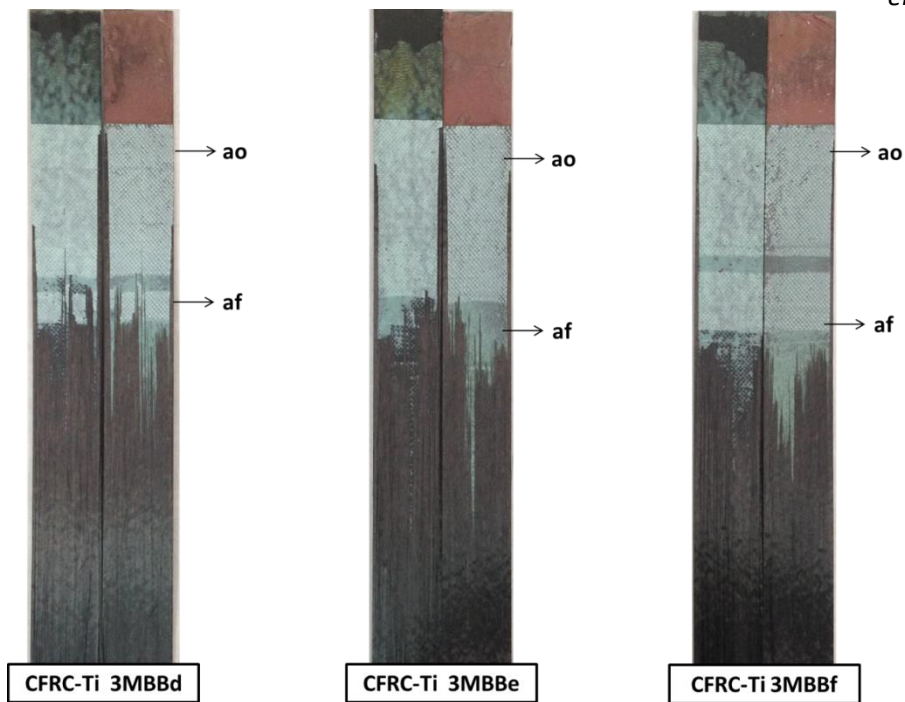
---



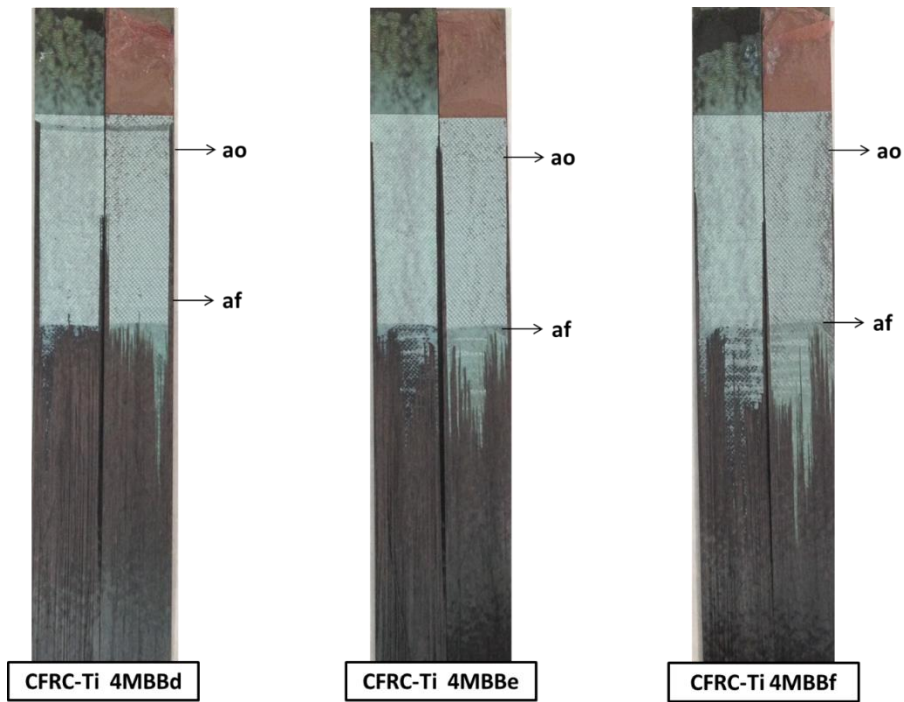
**Figura 213.** Fotografías de las muestras CFRC-Ti 1MBBd, CFRC-Ti 1MBBe y CFRC-Ti 1MBBf tras realizar el ensayo DCB tras exposición en condiciones CTB3+TS, sin envejecimiento previo al encolado.



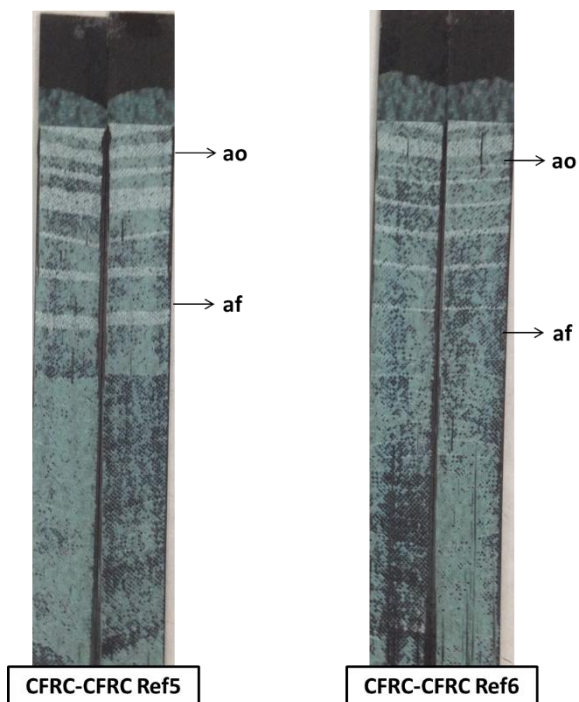
**Figura 214.** Fotografías de las muestras CFRC-Ti 2MBBd, CFRC-Ti 2MBBe y CFRC-Ti 2MBBf tras realizar el ensayo DCB tras exposición en condiciones CTB3+TS, selladas previamente al encolado.



**Figura 215.** Fotografías de las muestras CFRC-Ti 3MBBd, CFRC-Ti 3MBBe y CFRC-Ti 3MBBf tras realizar el ensayo DCB tras exposición en condiciones CTB3+TS, expuestas 168h en condiciones RT previamente al encolado.

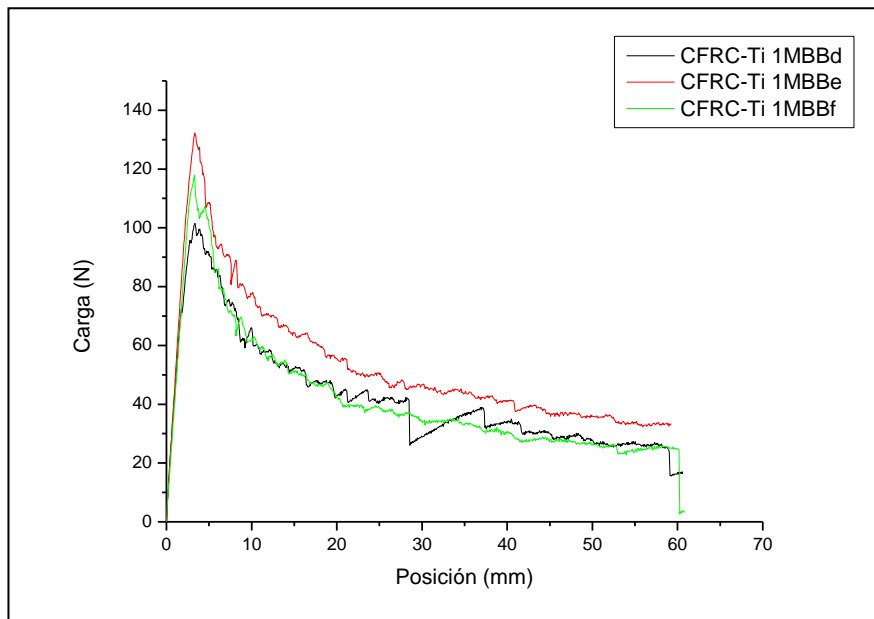


**Figura 216.** Fotografías de las muestras CFRC-Ti 4MBBd, CFRC-Ti 4MBBe y CFRC-Ti 4MBBf tras realizar el ensayo DCB tras exposición en condiciones CTB3+TS, selladas y expuestas 168h en condiciones RT previamente al encolado.

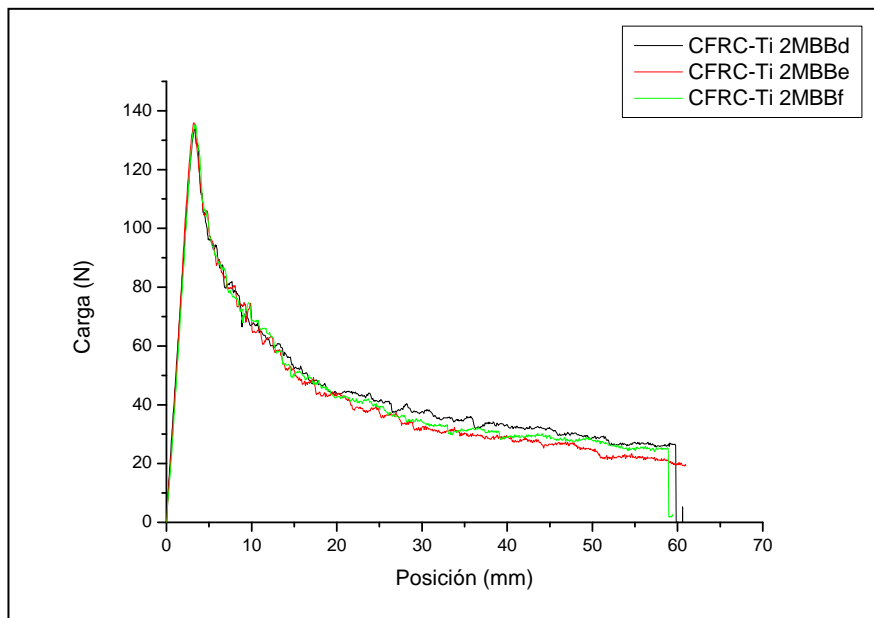


**Figura 216.** Fotografías de las muestras CFRC-CFRC Ref5 y CFRC-CFRC Ref6 tras realizar el ensayo DCB tras exposición en condiciones CTB3+TS.

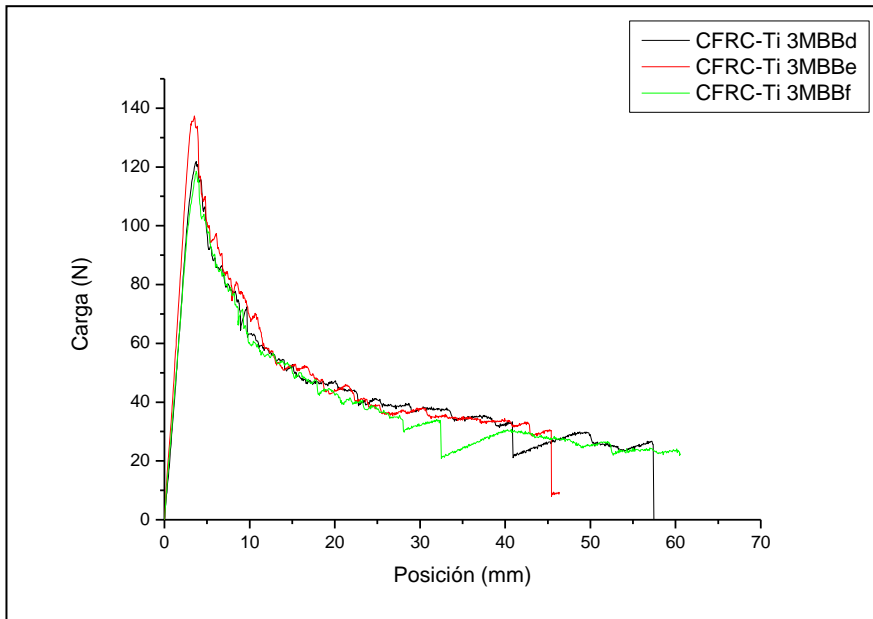
# Anexo I



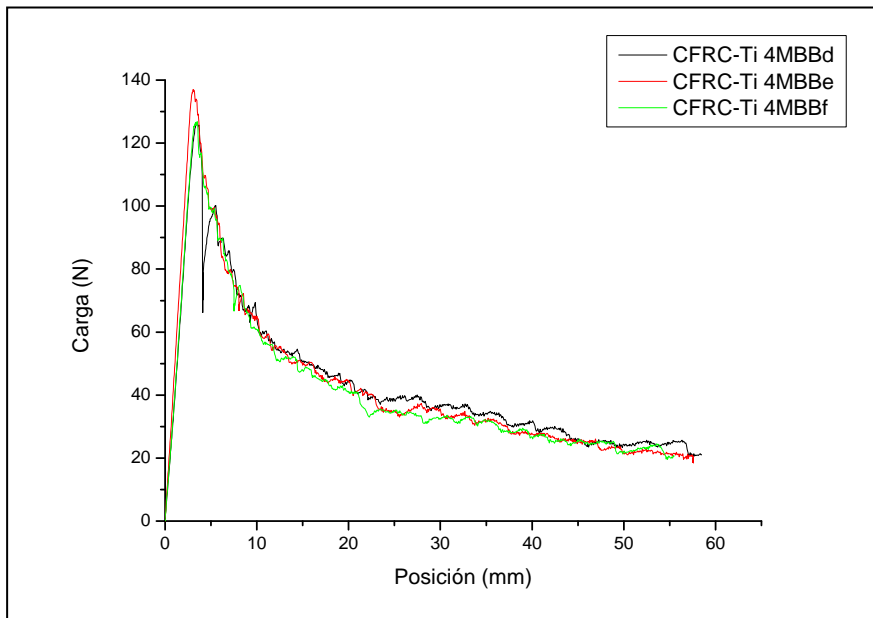
**Figura 218.** Diagramas carga – posición obtenidos en los ensayos DCB en las muestras CFRC-Ti 1MBBd, CFRC-Ti 1MBBe y CFRC-Ti 1MBBf.



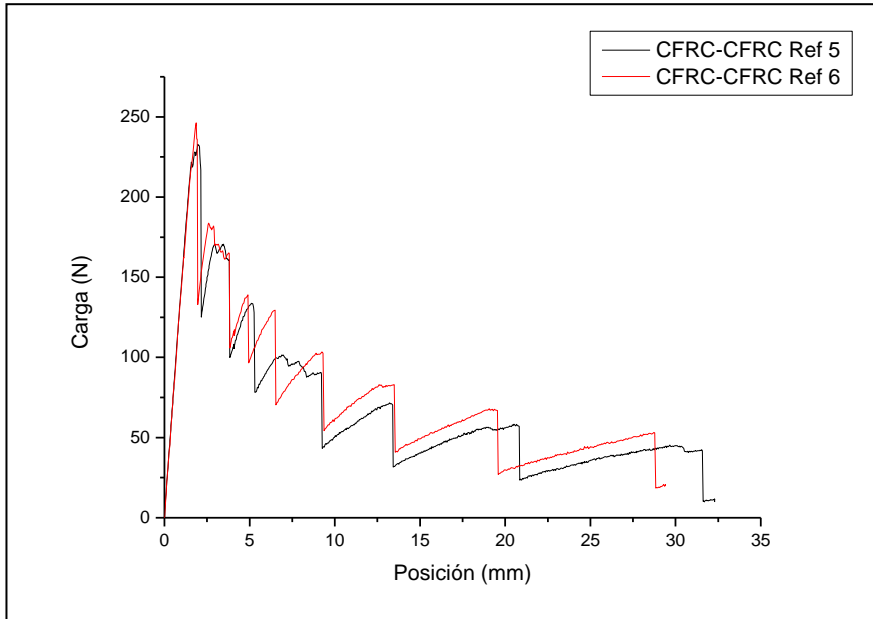
**Figura 219.** Diagramas carga – posición obtenidos en los ensayos DCB en las muestras CFRC-Ti 2MBBd, CFRC-Ti 2MBBe y CFRC-Ti 2MBBf.



**Figura 220.** Diagramas carga – posición obtenidos en los ensayos DCB en las muestras CFRC-Ti 3MBBd, CFRC-Ti 3MBBe y CFRC-Ti 3MBBf.



**Figura 221.** Diagramas carga – posición obtenidos en los ensayos DCB en las muestras CFRC-Ti 4MBBd, CFRC-Ti 4MBBe y CFRC-Ti 4MBBf.



**Figura 222.** Diagramas carga – posición obtenidos en los ensayos DCB en las muestras CFRC-CFRC Ref5 y CFRC-CFRC Ref6.