



UNIVERSIDAD
DE PIURA

REPOSITORIO INSTITUCIONAL
PIRHUA

EVALUACIÓN DE TITANIO ANODIZADO PARA SU USO EN SISTEMAS DE PROTECCIÓN CATÓDICA POR CORRIENTE IMPRESA

Khevin Lizano-Borrero

Piura, diciembre de 2016

Facultad de Ingeniería

Departamento de Ingeniería Mecánico-Eléctrica

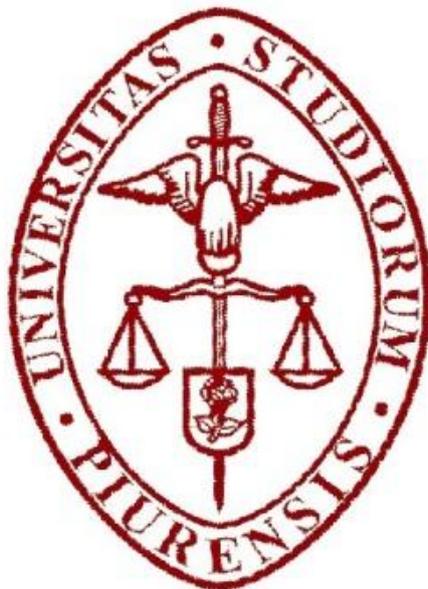
Lizano, K. (2016). *Evaluación de titanio anodizado para su uso en sistemas de protección catódica por corriente impresa* (Tesis de pregrado en Ingeniería Mecánico-Eléctrica). Universidad de Piura, Facultad de Ingeniería. Programa Académico de Ingeniería Mecánico-Eléctrica. Piura, Perú.



Esta obra está bajo una [licencia](#)
[Creative Commons Atribución-](#)
[NoComercial-SinDerivadas 2.5 Perú](#)

[Repositorio institucional PIRHUA – Universidad de Piura](#)

UNIVERSIDAD DE PIURA
FACULTAD DE INGENIERÍA



“Evaluación de titanio anodizado para su uso en sistemas de protección catódica por corriente impresa”

Tesis para optar el Título de
Ingeniero Mecánico Eléctrico

Khevin Erickson Andre Lizano Borrero

Asesora: Dr. Ing. Rosalba Guerrero Aslla

Piura, Diciembre 2016

*A Dios y a María Auxiliadora, por siempre mostrarme
que están cerca de mí, por cuidarme y brindarme cosas
maravillosas.*

*A mis padres Reddy y Walter, por todo el esfuerzo y
gran sacrificio que han realizado para que nosotros
tengamos éxito en la vida.*

A mis hermanas, por ser tan únicas e increíbles.

Prólogo

Existen dos tipos de sistemas de protección catódica: por ánodos de sacrificio (o galvánicos) y por corriente impresa. Ambos sistemas son utilizados para proteger frente a la corrosión, a metales que se encuentran en contacto con algún tipo de electrolito como: agua dulce, agua salada, tierra, etc. De los dos tipos de protección catódica, ánodos de sacrificio y corriente impresa, éste último es el preferido para proteger a grandes estructuras metálicas (oleoductos y gaseoductos, tanques de petróleo o gas, torres offshore, etc.) debido a que permite mitigar la mayoría de agentes externos corrosivos a los que puede estar sometida una estructura de este tipo. La industria Petróleo/Gas, es una de las que hace más uso de los sistemas de protección catódica por corriente impresa.

Los componentes para instalar un sistema de protección catódica son principalmente tres: una fuente DC, la estructura metálica a proteger y un ánodo auxiliar. El ánodo auxiliar cumple dos funciones principales: la primera es drenar corriente a través del electrolito, para que el sistema de protección catódica tenga continuidad. La segunda función, es sacrificarse a una tasa de consumo relativamente baja, para que el sistema pueda tener un tiempo de vida prolongado. Los tres componentes están conectados en serie, si alguno de los tres falla; la pieza metálica será susceptible, nuevamente, a problemas por corrosión.

Existen varios materiales para fabricar ánodos auxiliares, en la actualidad los ánodos de titanio de *Metal Mixed Oxide* (MMO) son los de mejor rendimiento. Los ánodos de titanio MMO, son piezas de titanio prácticamente no aleado (como el ASTM B338 Gr 2), que son recubiertas con diferentes tipos de óxidos de materiales muy resistentes a la corrosión y con un comportamiento de conductor eléctrico. Los principales óxidos utilizados son dióxido de titanio (TiO_2), combinado con algún óxido de los elementos del grupo del platino.

Considerando que los ánodos de titanio MMO no se fabrican en el país y luego de revisar bibliografía acerca del tratamiento de anodizado, que explica que es capaz de generar una capa de dióxido de titanio (TiO_2) por un procedimiento accesible¹; se planteó realizar el presente trabajo de investigación donde se evaluó el comportamiento de diferentes capas de anodizado en probetas de titanio ASTM B338 Gr 2, obtenidas

¹ En el Anexo A, se presenta un tabla resumen del presupuesto utilizado para desarrollar la parte experimental de la tesis. Una de las razones por las que se analiza el procedimiento de anodizado en la presente tesis, es debido a que se pudo desarrollar con los equipos que la Universidad de Piura cuenta en sus laboratorios.

con dos tipos de electrolitos, para ser utilizadas como ánodos auxiliares en un sistema de protección catódica por corriente impresa.

Durante el desarrollo de la presente investigación, he recibido el apoyo de muchas personas. Agradezco profundamente el apoyo y la compañía en este camino, a las personas de los distintos laboratorios de la Udep que me brindaron algún tipo de ayuda al momento de realizar mis pruebas. También quiero agradecer de manera especial a dos personas: al Ing. Osby García y a mi asesora la Dra. Rosalba Guerrero. Al Ing. Osby le agradezco la gran predisposición que me ha brindado durante todo el desarrollo de la tesis, su conocimiento profundo en el área de corrosión fue muy beneficioso para orientar de manera adecuada el sentido de la investigación. Finalmente, quiero agradecer profundamente a la Dra. Rosalba Guerrero, gracias al tiempo ofrecido, orientaciones, correcciones y alternativas planteadas; sin todo ese apoyo, este trabajo no hubiese sido posible de desarrollar.

Resumen

El presente trabajo de investigación se desarrolla dentro de la rama de la ciencia de materiales, en el área de corrosión. El objetivo de la presente investigación, es evaluar si al realizar un tratamiento electroquímico, llamado anodizado, se logra mejorar la resistencia a la corrosión en el material, Titanio ASTM B338 Gr 2, para que éste pueda ser utilizado como ánodo auxiliar en sistemas de protección catódica por corriente impresa.

En la investigación, inicialmente se presentan los conceptos básicos de la corrosión, el titanio y el proceso de anodizado en sí mismo. Posteriormente, en la parte experimental de la investigación, se exponen los procedimientos seguidos para realizar el tratamiento de anodizado en probetas del material seleccionado. Se trata de explicar de la manera más clara cómo realizar el anodizado, además; se presentan las pruebas realizadas para evaluar la resistencia a la corrosión de las probetas que han recibido el tratamiento, al ser utilizadas como ánodos en sistemas de protección catódica por corriente impresa y; compararlas con otros materiales de prueba.

Finalmente se presentan los resultados, se discute y se fundamenta, cómo la capa de anodizado obtenida con el ácido bórico, genera resultados positivos en el titanio seleccionado.

Índice

Introducción	11
Capítulo 1: Fundamentos teóricos	13
1.1 Electroquímica	13
1.1.1 Celdas electrolíticas:.....	14
1.1.2 Celdas voltaicas o galvánicas:.....	14
1.1.3 Conductividad iónica.....	15
1.1.4 Zonas y reacciones anódicas y catódicas	16
1.1.5 Mecanismo de corrosión de hierro	16
1.2 Corrosión, importancia y costos	17
1.3 Formas de corrosión.....	19
1.3.1 Corrosión general o uniforme.....	20
1.3.2 Corrosión galvánica.....	20
1.3.3 Corrosión por erosión	23
1.3.4 Corrosión por picadura	25
1.3.5 Corrosión por rendijas (<i>crevice corrosion</i>)	26
1.3.6 Corrosión intergranular o intercrystalina	26
1.4 Métodos para el control de la corrosión	27
1.4.1 Selección del material:	28
1.4.2 Recubrimientos:.....	28
1.4.3 Inhibidores:.....	29
1.4.4 Protección catódica:.....	29
1.4.5 Diseño:.....	29
1.5 Sistemas de Protección Catódica	30
1.5.1 Protección catódica con ánodos de sacrificio:	30
1.5.2 Protección catódica por corriente impresa:	31
Capítulo 2: Proceso de anodizado en el titanio	35
2.1 El titanio	35
2.1.1 Propiedades.....	36
2.1.2 Elementos de aleación y aleaciones del titanio	41
2.1.3 Óxidos de titanio.....	52
2.2 Conceptos básicos del proceso de anodizado en titanio	55
2.2.1 Mecanismo de crecimiento del recubrimiento	58
2.2.2 Coloración del titanio por el anodizado	67
2.2.3 Procedimiento.....	69
2.2.4 Equipamiento y materiales para el anodizado.....	73

Capítulo 3: Parte experimental	77
3.1 ASTM B338 Gr 2.....	77
3.1.1 Probetas utilizadas	78
3.2 Proceso de oxidación anódica del titanio.....	79
3.2.1 Tratamientos previos	79
3.2.2 Anodizado.....	83
3.2.3 Sellado	88
3.3 Pruebas realizadas a las probetas anodizadas	89
3.3.1 Inspección visual	89
3.3.2 Medida de densidad de corriente en el anodizado de titanio	89
3.3.3 Resistencia a la corrosión en sistemas ICCP.....	90
Capítulo 4: Resultados y discusiones	93
4.1 Inspección visual.....	93
4.1.1 Tratamientos previos	93
4.1.2 Anodizado de titanio.....	94
4.2 Medida de densidad de corriente en el tratamiento de anodizado.....	97
4.2.1 Probetas utilizadas	97
4.2.2 Gráficos obtenidos.....	98
4.3 Resistencia a la corrosión en sistemas ICCP	100
4.3.1 Probetas de trabajo.....	100
4.3.2 Métodos utilizados para evaluar la resistencia a la corrosión en sistemas ICCP	103
4.3.3 Tabla resumen y gráficos de resultados	105
Conclusiones	109
Recomendaciones	111
Referencias bibliográficas.....	113
Anexo A : Presupuesto	117
Anexo B : Hoja de Seguridad HFl.....	119

Introducción

Los ánodos de titanio MMO, son actualmente los que mayor rendimiento presentan para realizar diversos trabajos de carácter electroquímico. Entre los principales campos de aplicación de este tipo de ánodos tenemos: electroplateados, anodizado, tratamiento del agua de las piscinas, acondicionamiento de agua potable y en especial; los sistemas de protección catódica por corriente impresa.

Como una definición práctica de los ánodos de titanio MMO, se puede decir que son un sustrato de titanio de elevada pureza (generalmente los de la designación ASTM B338 Gr 2), recubierto con óxidos de distintos materiales que presentan una elevada resistencia a la corrosión y a la vez tienen un comportamiento de conductores eléctricos. La combinación típica de la capa óxido sobre la pieza de titanio es: dióxido de titanio (TiO_2) con mezclas de óxidos de uno (generalmente rutenio) o varios de los elementos del grupo del platino.

Basándose en que la capa de óxidos de los ánodos de titanio MMO, siempre tiene entre sus componentes dióxido de titanio (TiO_2), se desarrolló una investigación donde se planteó utilizar el tratamiento de oxidación anódica para producir un recubrimiento de dióxido de titanio (TiO_2) sobre piezas de titanio ASTM B338 Gr 2. Se seleccionó este tratamiento para generar la capa de óxido, debido a que las condiciones de la Universidad de Piura permitían que se pudiera desarrollar como una investigación de pregrado.

Luego, se evaluó si el tratamiento de oxidación anódica generaba un mejor comportamiento frente a la corrosión, cuando las piezas de titanio anodizadas fueron utilizadas como ánodos auxiliares en sistemas de protección catódica por corriente impresa. Se probaron otros materiales como el grafito y el acero para realizar una comparación entre todas las probetas e identificar los posibles beneficios del tratamiento de anodizado.

Se pretende, que la presente investigación sirva de base para desarrollar futuras investigaciones acerca de los tratamientos electroquímicos y su aplicación en la industria. Se considera que desarrollar tecnología propia en esta área, generaría grandes beneficios al país en general debido a que se produciría conocimiento y productos, que típicamente importamos, en las industrias donde la corrosión es un problema significativo.

En el primer capítulo de la investigación, se exponen los conocimientos previos que se consideran necesarios para que el lector de la tesis se oriente en el contexto de la investigación. En este capítulo se presentan de manera breve los conceptos de electroquímica, celdas electroquímicas, la corrosión su importancia y costos, las formas

de corrosión, mecanismos para prevenir la corrosión y los sistemas de protección catódica.

El segundo capítulo, expone y desarrolla los aspectos teóricos de las aleaciones de titanio y del tratamiento de oxidación anódica. En la primera parte del segundo capítulo, se expone información sintetizada del titanio como material, sus propiedades, aplicaciones y sus tipos de aleaciones. En la segunda parte de este capítulo, se expone el proceso de anodizado. Primero se realiza una breve analogía entre el anodizado en aluminio y titanio. Luego, se exponen las características del proceso de anodizado en titanio y las etapas del proceso. También se presenta una breve explicación del mecanismo de formación de la capa para el titanio y se presenta de manera breve, las diferencias que tiene con la capa formada en el anodizado de aluminio.

En el tercer capítulo se presenta la parte experimental de la investigación, la cual se divide en dos etapas. La primera trata acerca del desarrollo del tratamiento de oxidación anódica en el titanio ASTM B338 Gr 2. La segunda etapa de la parte experimental, se enfoca a las pruebas realizadas para evaluar la resistencia a la corrosión en las probetas de titanio anodizado; al ser utilizadas como ánodos auxiliares en sistemas de protección catódica por corriente impresa. También se realizó una prueba para medir la densidad de corriente en los tipos de anodizado desarrollados y así, determinar el tiempo adecuado para realizar el tratamiento.

El cuarto capítulo se presenta los resultados de la parte experimental y las discusiones generadas en consecuencia de éstos. Se utilizan fotos, tablas, gráficos donde se presenta evidencia de haber realizado, primero el tratamiento de oxidación anódica y segundo; de haber realizado pruebas para medir la resistencia a la corrosión en sistemas de protección catódica por corriente impresa. A partir de los gráficos, tablas y fotos; se plantearon algunas ideas para explicar, con el mayor sustento bibliográfico posible, los resultados positivos y negativos encontrados.

Finalmente, la última parte de la investigación corresponde a las conclusiones y recomendaciones. Las conclusiones que se presentan al final de la investigación, se basan en los propios resultados obtenidos como consecuencia del desarrollo de la investigación. En la parte de recomendaciones, se brindan algunas sugerencias para que la investigación desarrollada se complemente. Se plantea otras pruebas para evaluar la resistencia a la corrosión, utilizar otros compuestos para realizar el proceso de anodizado, modificar las condiciones de trabajo, evaluar la resistencia a la corrosión en sistemas de protección catódica por corriente impresa no solo en una solución que simula el agua de mar, sino también; en coque, en agua dulce, en arcilla y otros electrolitos comunes en la práctica.

Capítulo 1

Fundamentos teóricos

En el presente capítulo, se expondrá de manera breve una introducción al fenómeno de corrosión, la importancia y el efecto de la corrosión, las formas de corrosión y los mecanismos de lucha frente a este fenómeno. A continuación se exponen brevemente éstos conceptos:

1.1 Electroquímica²

La ciencia que estudia los cambios químicos que produce una corriente y también, la que estudia la generación eléctrica que produce algunas reacciones químicas (reacciones redox), es la electroquímica. La electroquímica actualmente, y después de muchos años de estudio, ha adquirido unas aplicaciones notables; claros ejemplos son: relojes digitales, calculadoras de bolsillo, marcapasos cardiacos, etc. La fabricación de los distintos tipos de pilas que son utilizadas por estos dispositivos, ha sido posible de generarse; debido años de investigación en el área de la electroquímica. Gracias al estudio de la electroquímica, se considera adecuado que las pilas de mercurio (aprovechando su tamaño reducido y baja tasa de descarga) se utilicen en relojes y calculadoras. En cambio para para los marcapasos se considera adecuado utilizar las pilas de litio, debido a su larga vida útil (≈ 10 años) y no toxicidad³.

Hoy se conoce que todas las reacciones electroquímicas se generan por la transferencia de electrones, es decir; son reacciones oxidación-reducción (redox). También se sabe que los procesos electroquímicos requieren alguna forma para que un sistema externo introduzca corriente a un medio químico reaccionante o, en todo caso; un sistema externo que reciba los electrones producidos por la reacción. Es necesario que el medio reaccionante se encuentre en una celda. Esta celda se conectará con el exterior a través de dos electrodos separados y, por medio de ellos, se dará el ingreso de corriente o la salida de electrones. En función de si la energía eléctrica sale o ingresa del sistema, las celdas electroquímicas se clasifican en dos tipos: celdas electrolíticas y celdas galvánicas o voltaicas. A continuación, se expondrán brevemente el concepto de los dos tipos de celdas electroquímicas y además; otros conceptos necesarios para entender el fenómeno de corrosión:

² Confróntese con: [40], [4]

³ Confróntese con: <http://apuntesquimica.weebly.com/reacciones-quiacutemicas-y-energia.html>

1.1.1 Celdas electrolíticas

En estas celdas, se recibe la energía eléctrica de un sistema externo, como el acumulador de plomo. La energía eléctrica recibida del sistema externo inyecta electrones a la celda, generando que reacciones redox no espontáneas se lleven a cabo; a este proceso se le conoce como electrólisis y es la base para realizar la mayoría de tratamientos electroquímicos en metales. Los componentes que conforman la celda electrolítica son: un recipiente, dos electrodos que están conectados a una fuente de corriente directa y, que se encuentran sumergidos en un electrolito (material de reacción) dentro del recipiente. Con frecuencia se utilizan electrodos inertes para que no intervengan en las reacciones químicas.

En las celdas electrolíticas, al electrodo que se encuentra conectado al polo positivo de la batería se le denomina ánodo y, al electrodo que se encuentra conectado al polo negativo de la batería se le denomina cátodo. En éste tipo de celda electroquímica, los electrones son inyectados en el sistema por la fuente externa (batería), y fluyen desde el ánodo (+) hacia el cátodo (-). Un esquema representativo de las celdas electrolíticas es el siguiente:

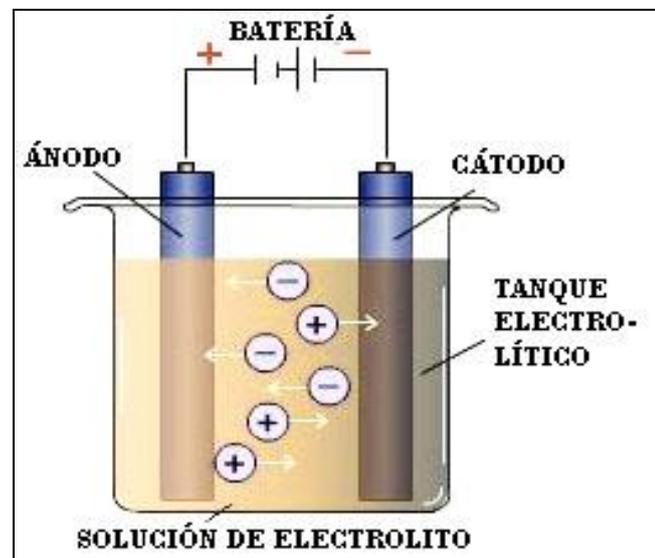


Figura 1: Esquema de celda electrolítica.

Fuente: [1]

1.1.2 Celdas voltaicas o galvánicas

En este tipo de celdas las reacciones óxido-reducción son espontáneas y éstas generan energía eléctrica que se puede transmitir a un circuito externo. En las celdas voltaicas, los electrodos se encuentran separados en distintos electrolitos y es necesario conectar un cuerpo externo que permita el paso lento de iones entre estas dos soluciones. A este cuerpo externo se le denomina puente salino.

En las celdas galvánicas, el ánodo es polo negativo y el cátodo es el polo positivo. Los electrones se forman en el ánodo y se utilizan en el cátodo, por lo que el flujo de electrones a través de un alambre metálico se inicia en el ánodo y termina en el cátodo. De forma contraria, la corriente fluye desde el cátodo hacia el ánodo por medio; de conductor metálico.

Un esquema representativo de las celdas galvánicas es el siguiente:

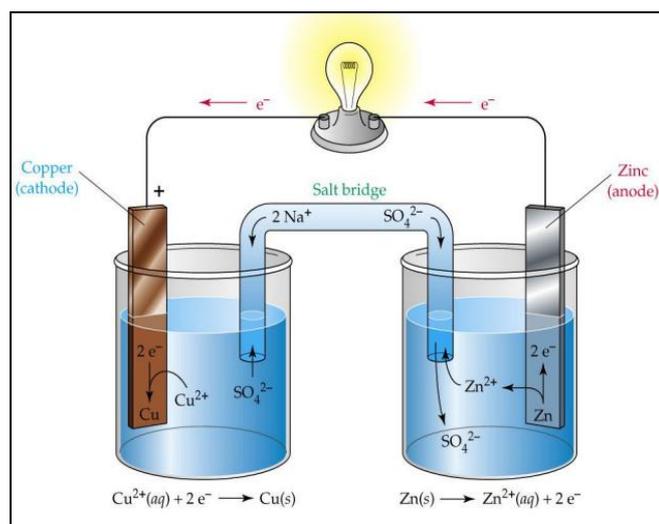


Figura 2: Esquema de celda galvánica.

Fuente: [2]

1.1.3 Conductividad iónica

En este tipo de conductividad, la corriente eléctrica es transportada de un lugar a otro a través del movimiento de iones por medio de una solución o un líquido puro. Los iones positivos se mueven hacia el electrodo negativo, en cambio, los iones negativos se dirigen hacia el electrodo positivo. La conductividad de una disolución electrolítica depende del tipo y de la concentración de las especies que conforman la misma.

La conductividad metálica, se logra también a partir del movimiento de electrones (iones negativos); aunque en ella no se presenta flujo de átomos del material ni tampoco se observa cambios evidentes de dicho material. Los materiales por excelencia donde ocurre este tipo de conducción eléctrica son los metales, es por eso; que se le denomina conductividad metálica.

Ambos tipos de conducción iónica y metálica se presentan en las celdas electroquímicas. La siguiente figura, representa de manera adecuada la conductividad iónica en celdas electroquímicas:

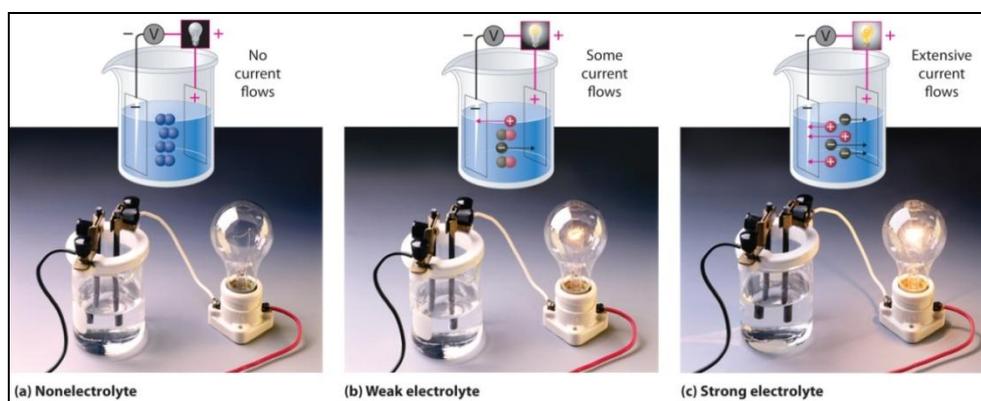
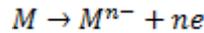


Figura 3: Conductividad iónica en celdas electroquímicas.

Fuente: [3, Ch. 4]

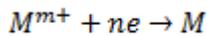
1.1.4 Zonas y reacciones anódicas y catódicas⁴

La zona anódica es la superficie donde se forman los electrones y también, la zona donde el metal se disuelve o pierde. La reacción que ocurre en la zona anódica es la oxidación y es la responsable que iones del metal ingresen a la solución por medios como: la disolución o hidratación. También genera que ocurran precipitaciones de iones metálicos en la superficie del metal. Un claro ejemplo es la formación de Hidróxido Ferroso (óxido) en la superficie del acero cuando se encuentra en presencia de un agente corrosivo. Las reacciones anódicas, en términos de transferencia de electrones, se escriben de la siguiente manera:



Las principales características de la zona anódica, según Zaki Ahmad (2006) [4, p. 11] son las siguientes: oxidación del metal para formar iones con carga, formación de electrones, cambio a un estado de valencia mayor. El mismo autor afirma que, el proceso de oxidación en la mayoría de metales y sus aleaciones significa corrosión, por tanto si la oxidación se minimiza, la corrosión también será minimizada.

En la zona catódica ocurren las reacciones catódicas o mejor conocidas como de reducción. En esta zona, los electrones que fueron formados en la zona anódica son consumidos, y a diferencia de la zona anódica; en la zona catódica hay un decrecimiento de los estados de valencia. Las reacciones catódicas, en términos de transferencia de electrones, se escriben de la siguiente manera:



1.1.5 Mecanismo de corrosión de hierro⁵

Zaki Ahmad (2006) [4, pp. 13–14] expone de manera breve el mecanismo típico de corrosión para el hierro. Se utiliza la siguiente figura para exponer su explicación acerca del mecanismo de corrosión del hierro:

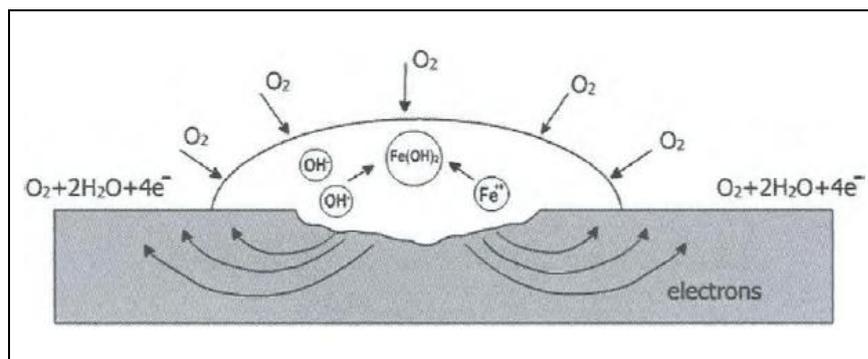


Figura 4: Formación de óxido en presencia de humedad.

Fuente: [4, p. 14]

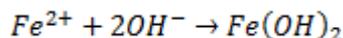
Una pieza de hierro trabaja expuesta a la humedad del aire, que actúa como electrolito sobre la pieza. Inmediatamente, se activa el proceso corrosivo que genera que en la zona anódica del metal se liberen iones de Fe^{2+} debido a

⁴ Confróntese con: [4, pp. 10–12]

⁵ Confróntese con: [4, pp. 13–14]

procesos de oxidación y; en la zona catódica se liberen iones OH^- debido a la reducción del metal en su superficie.

Luego, los iones negativos y positivos se combinan, según la siguiente reacción para formar el Hidróxido de hierro (II), también conocido como óxido:



Éste compuesto es insoluble en agua por lo que no se mezcla con el electrolito. Existen otras reacciones que se originan durante el proceso corrosivo del hierro, sin embargo; la más significativa para explicar la formación del óxido ($\text{Fe}(\text{OH})_2$) es la que ha sido presentada anteriormente.

1.2 Corrosión, importancia y costos

Según Revie & Uhlig (2008) [5], la corrosión se define como el ataque destructivo que recibe un metal por reacciones químicas o electroquímicas. El autor no considera que el deterioro físico deba ser nombrado como corrosión, pero sí se acepta que el metal pueda ser sometido a ambos ataques (químicos y físicos). Por lo que es correcto utilizar los términos: corrosión-erosión, desgaste corrosivo o corrosión por fricción.

Pero, ¿Por qué es importante investigar, aprender, preocuparse por la corrosión y sus efectos?, para este autor existen tres principales razones por lo que la corrosión es importante. Estas tres razones son:

A. Por economía:

Los ingenieros, científicos y todos los profesionales que combaten la corrosión en tanques, tuberías enterradas, plataformas offshore, componentes mecánicos de máquinas, puentes, entre otros; buscan en primer lugar entender el proceso de corrosión al que es sometido el metal y, en segundo lugar; disminuir todas las pérdidas económicas que la corrosión conlleva.

B. Por seguridad:

Un mal gerenciamiento de la corrosión expone a un gran riesgo la seguridad de los operadores de una planta, refinería, plataforma, personas que transitan por un puente, etc. Si no se lleva un seguimiento correcto del daño que ha ocasionado la corrosión en tanques de presión, contenedores de residuos químicos peligrosos, puentes, rotores de turbinas, componentes de avión, plantas nucleares; una falla tendría consecuencias catastróficas.

C. Por conservación:

Un correcto gerenciamiento (Management) de la corrosión, permite que el activo cumpla de manera segura y eficiente el tiempo de vida que fue planteada en su fase de diseño. Un claro ejemplo de la conservación de los activos frente a la corrosión son oleoductos y plataformas offshore; ambas generalmente se encuentra a condiciones ambientales muy agresivas, pero; estas estructuras generalmente están diseñadas con una vida útil mayor a los 20 años.

Para Revie & Uhlig [5], las pérdidas económicas, que están compuestas por pérdidas directas e indirectas, generan una gran motivación para desarrollar investigaciones acerca de la corrosión y su impacto en la economía de los países. Éste autor menciona algunos documentos en donde se han realizado investigaciones acerca de este tema. El documento principal que utiliza es el *Corrosion Costs and Preventive Strategies In the United States*, reporte elaborado por la *National Association of Corrosion Engineering* (NACE) en el año 2002. Éste reporte, expone como principal resultado que el costo total de la corrosión en Estados Unidos (USA) asciende a \$ 276 billones de dólares, cifra equivalente al 3,1% de su producto bruto interno (PBI). Este estudio también muestra que el costo que se genera para combatir la corrosión en la industria de producción del petróleo y gas es aproximadamente \$ 1,4 billones y el costo de la corrosión en tanques de almacenamiento, tuberías y sistemas subterráneos es de \$ 7 billones para el petróleo y; \$ 5 billones para las líneas de distribución del gas. En la siguiente ilustración se representa de manera más clara el costo de la corrosión en Estados Unidos⁶:

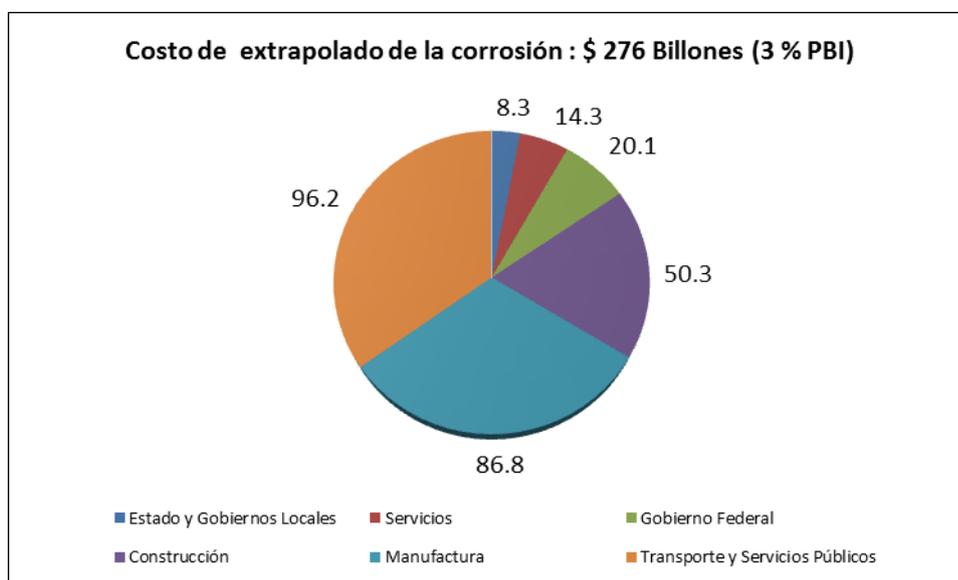


Figura 5: Costo de la corrosión en Estados Unidos, año 2002
Fuente: Traducido de *The United State Cost of Corrosion Study* (NACE, 2002)

Lamentablemente, en nuestro país no existen datos reales del costo de la corrosión, aunque; como asegura Revie & Uhlig (2008) [5, p. 3], se puede aproximar el costo total de la corrosión de un país al 3-4 % de su PBI. Consultando en la base de datos del Instituto Nacional de Estadística, se obtiene que el valor del PBI del Perú es de S/. 572 945 millones⁷. Si se aplica el rango del 3-4 % como gasto total de la corrosión de un país; el gasto que genera la corrosión en el Perú estaría en el intervalo de los S/. 17.1- 22.9 MM. Si se consulta además información acerca de los sectores que más aportan al PBI, se tienen estos tres sectores como los principales aportantes al año 2013 según el INEI⁸: manufactura (14.4%), otros servicios (13.1%) y extracción de gas, petróleo, minerales y

⁶ Obtenido de: NACE International. *The United State Cost of Corrosion Study* [dispositivo]. Houston TX: NACE. 2002. 53 diapositivas.

⁷ Obtenido de: www.inei.gob.pe/media/MenuRecursivo/boletines/informe-tecnico-n02_pbi-trimestral_2015i.pdf, p43.

⁸ Obtenido de: www.inei.gob.pe/media/MenuRecursivo/indices_tematicos/pbi_act_econ_n54_kte_2007-2013_1.xlsx

servicios conexos (11.7%). Se puede inferir en relación a estos datos, que en el país uno de los mayores gastos por corrosión se realiza en el sector de extracción de gas, petróleo, minerales y servicios conexos. Esta afirmación se basa en que en las actividades afines a este sector, la mayoría de estructuras utilizadas son metálicas; siendo estas en general expuestas a ambientes que presentan condiciones muy agresivas. Para combatir la corrosión generada por este tipo de ambientes, es común utilizar algún tipo de recubrimiento además de un sistema de protección catódica; siendo el sistema de protección catódica por corriente impresa el más útil para proteger estructuras de gran envergadura como: tanques, oleoductos, plataformas, entre otras.

1.3 Formas de corrosión

Davis (2000) [6, pp. 4–6], menciona que la corrosión puede ocurrir en una gran variedad de formas. La clasificación general se basa en tres factores:

- **Naturaleza del corroyente:** La corrosión se puede clasificar en húmeda o seca. Para la primera, es necesario que en el medio se tenga la presencia de humedad. La segunda forma, usualmente es el resultado de reaccionar con gases a altas temperaturas.
- **Mecanismo de la corrosión:** La clasificación se basa en si las reacciones electroquímicas dominan el fenómeno de corrosión, o si bien; son solamente las reacciones químicas.
- **Apariencia del metal corroído:** Si la corrosión presenta una tasa de corrosión es la misma en toda superficie del metal, se le conoce como corrosión uniforme. Si solo unas zonas de la superficie son afectadas, la corrosión se le denomina como localizada.

Davis [6], menciona que para el análisis de fallas debido a la corrosión, es muy útil utilizar la clasificación por apariencia. Mediante esta clasificación, se analiza a través de inspección visual o por magnificación (microscopio) la forma de corrosión. La morfología del ataque corrosión es la base para esta clasificación. La figura siguiente presenta esquemáticamente las formas más comunes de corrosión:

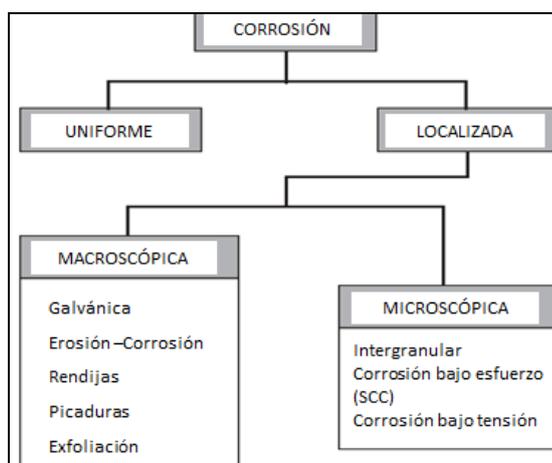


Figura 6: Formas de corrosión según su apariencia.

Fuente: [Traducido de 6, p. 6]

A continuación, se presentan algunas de las formas más comunes de corrosión basada en la bibliografía revisada⁹:

1.3.1 Corrosión general o uniforme

Como se indica en su nombre, la corrosión general o uniforme se caracteriza porque el ataque sobre algún metal es prácticamente constante en toda su superficie. Éste tipo de corrosión ocurre cuando se activan las celdas locales, que la superficie de todo metal posee, por la presencia de algún tipo de electrolito (agua de mar, agua dulce, suelo, etc.)

Los metales poseen en su superficie zonas anódicas y catódicas. La presencia de un electrolito, genera y activa celdas electroquímicas en la que se producen reacciones redox. Como las zonas anódicas y catódicas se distribuyen casi uniformemente en la superficie del metal, en el área expuesta al electrolito se formarán celdas de corrosión locales, que presentarán una razón de ataque similar.

La corrosión general genera las mayores pérdidas de metal en las estructuras y se identifica claramente, por la presencia de óxido en la superficie de éstas. Desde el punto de vista técnico, la corrosión uniforme es fácilmente detectable y se puede predecir su comportamiento con una elevada precisión a través de simples análisis de inmersión (*simple immersion test*). Mediante éstos análisis se puede monitorear, bajo condiciones similares a la que el metal trabajaría, la pérdida de masa y calcular la reducción de espesor en función del tiempo.

Entre las formas más comunes para prevenir y disminuir la agresividad del ataque que la corrosión uniforme ejerce sobre los metales tenemos: selección correcta del material, uso de recubrimientos e inhibidores, protección catódica y anódica. El uso de éstas técnicas puede ser de uso individual o en más de un tipo, dependiendo del tipo de estructura a proteger, agresividad del ambiente de trabajo, consecuencias y entre otras razones.

1.3.2 Corrosión galvánica

Este tipo de corrosión ocurre cuando se genera contacto eléctrico entre dos metales distintos y que son introducidos en un electrolito corrosivo. Los componentes esenciales para que se produzca éste tipo de corrosión son los siguientes:

- Materiales con diferente potencial en la serie galvánica (Figura 7).
- Un electrolito común.
- Conductor metálico para el paso de los electrones.

Es necesario, en primer lugar explicar el uso de la serie galvánica para entender el mecanismo de la corrosión galvánica. La serie galvánica, presenta el potencial de oxidación que tiene un metal en un determinado electrolito. La primera serie galvánica fue desarrollada por Luigi Galvani después de llevar a cabo varios experimentos con distintos metales. El potencial de oxidación se relaciona con la energía necesaria para que el metal se corra. Cuando menor es el potencial de oxidación menor es la dificultad para que el metal experimente un proceso corrosivo. La serie galvánica fue de gran utilidad para que Sir Humphry Davy se

⁹ Confróntese con: [6, pp. 100–192], [41, pp. 264–297], [42, pp. 9–24], [43, pp. 3–9]

convierta en unos de los pioneros en desarrollar los sistemas de Protección Catódica por ánodos de sacrificio a inicios del siglo XIX.

Cuando entran en contacto metálico dos materiales con distinto potencial de oxidación de la serie galvánica, el metal noble (con potencial más positivo) se convierte en cátodo y el metal activo (con menor potencial) se convertirá en ánodo. Al momento en que los metales son sumergidos en un electrolito, se activa la celda electroquímica, generando que el metal activo se oxide y el metal noble se reduzca. En la Figura 7 se presenta la serie galvánica para distintos metales sumergidos en agua de mar:

Noble	Platino
o Catódico	Oro
	Grafito
	Titanio
	Plata
	Chlorimet 3
	Hastelloy C
	Acero inoxidable Mo 18-8 (Pasivo)
	Acero inoxidable 18-8 (Pasivo)
	Acero cromado > 11 % Cr (Pasivo)
	Inconel (Pasivo)
	Nickel (Pasivo)
	Soldadura de Plata
	Monel
	Bronzes
	Cobre
	Latones
	Chlorimet 2
	Hastelloy B
	Inconel (Activo)
	Nickel (Activo)
	Estaño
	Plomo
	Soldadura plomo - estaño
	Acero inoxidable Mo 18-8 (Activo)
	Acero inoxidable 18-8 (Activo)
	Acero cromado > 11 % Cr (Activo)
	Hierro fundido
	Acero o Hierro
	Aluminio 2024
	Aluminio comercialmente puro
Activo o	Zinc
Anódico	Mangnesio y sus aleaciones

Figura 7: Serie galvánica de algunos metales comerciales en agua de mar.

Fuente: [Traducido de 7, p. 177]

Zaki Ahmad [4, p. 129], expone como los factores que afectan la magnitud de la corrosión galvánica a los siguientes:

I. Posición de los metales en la serie galvánica:

Cuando mayor sea la diferencia de los potenciales de la serie galvánica entre dos metales, se incrementa de forma proporcional la chance de que

ocurra corrosión galvánica. Para un medio de trabajo determinado, se recomienda utilizar metales con potenciales cercanos en la serie galvánica para éste medio, con la finalidad de evitar la agresividad de la corrosión galvánica.

II. Naturaleza del ambiente de trabajo:

Es necesario considerar, antes de la instalación de cualquier estructura metálica, el ambiente de trabajo. Si se toma como ejemplo agua de mar, ésta contiene iones de cobre por lo que; es muy probable que forme celdas galvánicas en cualquier superficie de acero que entre en contacto con ella. Además si se considera que el agua de mar tiene sales, las reacciones galvánicas son aceleradas debido a la alta conductividad del electrolito.

También es importante considerar la temperatura del medio. En climas fríos, la corrosión galvánica en estructuras metálicas enterradas; es menor debido a la alta resistividad del suelo. En cambio, si se trabajara en climas cálidos la resistividad del suelo decrece por lo tanto; la agresividad de la corrosión galvánica se incrementaría.

III. Efectos del área, distancia y geometría:

El efecto de estos parámetros son los siguientes:

a) Área:

Se debe considerar que cuando la corrosión toma lugar, la corriente de corrosión es menor si el área de la superficie expuesta al proceso corrosivo es grande. Por el contrario, si la superficie expuesta al proceso corrosivo es pequeña; la corriente de corrosión será mayor, generando un mayor ataque corrosivo en la estructura metálica.

Relacionando la idea anterior a la corrosión galvánica, se puede afirmar que si el área del metal más activo es menor a la del metal más noble; la agresividad del ataque por corrosión galvánica será elevada. En cambio, si la relación de áreas es al revés; la agresividad del ataque corrosivo será baja.

b) Distancia:

Recordando el principio de que la conductividad de un conductor disminuye de manera inversa a la longitud del mismo, se puede esperar que al incrementar la distancia de separación entre dos materiales de distinto potencial en la serie galvánica, la agresividad de este proceso corrosivo disminuya.

c) Geometría:

En el proceso de diseño de las estructuras metálicas, se debe considerar la posible existencia de corrosión galvánica. Como principio fundamental para el diseño, la corriente de corrosión producto de celdas galvánicas no fluye a través de las esquinas. Cualquier obstáculo, en el diseño, que afecta la continuidad del

circuito producto de la corrosión galvánica; es beneficioso para la vida de la estructura metálica.

En función de lo descrito anteriormente, algunos de los métodos para evitar la corrosión galvánica son los siguientes:

- Seleccionar materiales lo más cerca posible en la serie galvánica.
- Evitar que el área del metal activo se menor al área del metal menos activo.
- Si se utilizan metales distintos se debería aplicar algún tipo de aislamiento entre ellos.
- El uso de materiales como el aluminio, zinc y magnesio entre las uniones de los materiales puede ser recomendable para así; generar sistemas de protección catódica por ánodos de sacrificio en éstas estructuras.
- En el diseño de las piezas, considere que éstas sean pequeñas y fácil de reemplazar debido a que solo se tendría que sustituir una parte de un sistema, en vez de toda la estructura.
- Se recomienda no unir las piezas a través de uniones roscadas. Las uniones roscadas pueden generar daño en las piezas debido a la operación de ajuste. Cuando la pieza metálica sufre un ataque de corrosión galvánica se debilitan, por lo tanto; un excesivo ajuste podría incrementar u inducir la fractura de la pieza.

1.3.3 Corrosión por erosión

La corrosión por erosión es la forma de corrosión que acelera o incrementa el deterioro o agresividad del ataque en un metal por efecto de trabajos mecánicos, que generan desgaste o abrasión, y al mismo tiempo la presencia de un fenómeno corrosivo. La combinación de trabajos mecánicos que produzcan desgaste o abrasión en la pieza, agregado a un proceso corrosivo; resulta en un ataque de mayor agresividad comparado con que si solo se presentara un ataque por desgaste mecánico o ataque químico en el metal.

El fenómeno de corrosión por erosión ocurre a consecuencia de un mecanismo bastante complicado, que se basa principalmente en dos factores: características del metal y factores ambientales. De éstos dos factores, se pueden obtener otros factores secundarios que generalmente se encuentran interrelacionados. A continuación, se expondrán algunos de los factores generales que influyen a la formación de la corrosión por erosión:

I. Capa superficial

Algunos metales y aleaciones, tienen la capacidad para formar una capa protectora frente a las condiciones de trabajo. La naturaleza de la capa protectora y su resistencia a la corrosión y al trabajo mecánico; permite identificar si el material metálico es el adecuado para las condiciones de trabajo en un caso específico.

Se evalúa la capacidad de la capa protectora para proteger al metal frente a la corrosión por erosión en función de:

- ✓ Facilidad o velocidad con la que la capa superficial se forma en el metal al inicio de que éste sea expuesto al ambiente de trabajo.

- ✓ La resistencia al trabajo mecánico y al desgaste.
- ✓ La capacidad de recuperación, cuando la capa es dañada.

En general, una capa dura, densa, continua y muy bien adherida a lo largo de la superficie de trabajo; proporciona una mejor resistencia a la corrosión por erosión, que aquellas capas que son fáciles de remover por trabajos mecánicos.

Los metales de uso común que presentan la capacidad para generar de forma natural una capa superficial de protección en contacto con el ambiente son el acero, aluminio y titanio. El titanio, es uno de los metales cuya capa superficial formada naturalmente presenta una gran resistencia a la mayoría de ambientes corrosivos. Lamentablemente, el pequeño espesor de la capa superficial formada naturalmente ($\approx 1\text{Å}$); no protege el titanio frente a trabajos mecánicos de grandes proporciones. Se recomienda como solución al pequeño espesor de la capa superficial del titanio, utilizar métodos que permitan el crecimiento de una capa de forma artificial. Entre los métodos usados para crear una capa de óxido de manera artificial tenemos al: anodizado y la oxidación térmica.

II. Velocidad

Debido a que la corrosión por erosión comprende el movimiento que ocurre entre el metal y su ambiente; la velocidad del movimiento juega un papel importante en el desarrollo de ésta forma de corrosión.

Incrementar la velocidad generalmente conlleva a incrementar el ataque. Ésta tendencia se acentúa si se trabaja con grandes fluidos de trabajo. El efecto inicial puede ser nulo o poco imperceptible hasta llegar a una velocidad de crítica, donde el ataque de la corrosión por erosión es sumamente agresivo.

En algunas situaciones, incrementar la velocidad del fluido de trabajo puede ser beneficioso para la superficie metálica. Cuando se introducen inhibidores en el fluido de trabajo, aumentar la velocidad incrementa la tendencia a que los inhibidores se depositen en el metal y así mejora su resistencia a las condiciones de trabajo.

III. Choque (impingement)

El ataque por choque es definido como una forma corrosión localizada a consecuencia principalmente de turbulencia en el fluido de trabajo. Ésta forma de corrosión principalmente ocurre en: válvulas, bombas, tubos de intercambiadores de calor y en codos y tubos de tuberías o ductos.

Cinco métodos son los más utilizados para prevenir la corrosión por erosión: selección de un material adecuado, diseño, alteración del ambiente, recubrimientos y protección catódica. El diseño y la selección del material están ampliamente relacionados. El diseño, principalmente se enfoca en modificar la geometría por donde el fluido circula con la finalidad de disminuir la velocidad del mismo y la aparición de turbulencia. La alteración del ambiente consiste principalmente en el uso de técnicas como desaireación y el uso de inhibidores aunque, es una práctica no muy económica. Sedimentación o filtrado de productos sólidos en el fluido de trabajo es una solución mucho más factible. El

uso de recubrimientos provee al metal una mejor resistencia a la corrosión, pero generalmente no ofrece grandes soluciones a los problemas de corrosión bajo erosión. Una alternativa más útil bajo la perspectiva de usar recubrimientos, es el uso de soldadura para reparar o construir una superficie protectora frente al desgaste y la abrasión resultante del trabajo mecánico. Finalmente el uso de la protección catódica puede ayudar de manera adecuada a controlar la corrosión por erosión pero; no es una técnica muy difundida. Un sistema de protección catódica bien diseñado y mantenido puede ser muy útil para controlar de manera efectiva la corrosión por erosión.

1.3.4 Corrosión por picadura

La corrosión por picadura es probablemente la forma más común de todas las formas de corrosión localizada. Se manifiesta por el remoción de pequeñas cantidades de material, que originan la formación de agujeros o cráteres que comúnmente se denominan *pits*. Los pits pueden tener dimensiones pequeñas o grandes, pero generalmente son fácilmente perceptibles y pueden ubicarse de forma aislada o relativamente cerca para formar una superficie rugosa en el material. La geometría de los pits también puede ser variada, a continuación se presentan las formas geométricas más comunes que pueden presentar los pits:

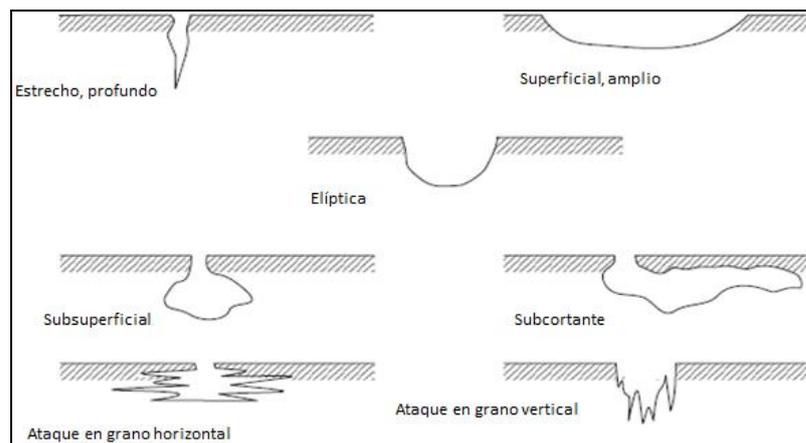


Figura 8: Vista de sección de las típicas formas geométricas de los pits de corrosión.
Fuente: [Traducido de 7, p. 157]

Algunas de las causas de la formación de los pits son: heterogeneidad local en la superficie del metal, pérdida local de la pasividad o de la capa protectora, ruptura de la capa protectora del metal por acción mecánica o química, presencia de organismos biológicos entre otras.

La corrosión por picadura puede ser más peligrosa que la que origina la corrosión uniforme debido a que, es más difícil de detectar, definir y de realizar un diseño para evitarla. Un pequeño pit no detectado, puede originar grandes catástrofes por fallas en grandes estructuras.

Davis [6, p. 105], presenta los planteamientos típicos para minimizar la agresividad de la corrosión por picadura. Éstos son los siguientes:

- ✓ Reducir la agresividad del medio, es decir; evitar trabajar o minimizar la concentración de iones cloruro, acidez, y agentes oxidantes.

- ✓ Potenciar los materiales utilizados, agregándoles como elementos aleantes: molibdeno, tungsteno, níquel y aleaciones que mejoren su comportamiento frente a la corrosión.
- ✓ Optimizar el diseño y el proceso de manufactura de la estructura para así evitar; la formación de grietas, depósitos de líquidos y asegurar un correcto drenaje en la superficie de trabajo.

1.3.5 Corrosión por rendijas (*crevice corrosion*)

La corrosión por rendijas (*crevice corrosion*) es una forma de corrosión localizada que ocurre en las brechas, grietas o hendiduras resultado de unir dos superficies por medio del ensamblaje, entre un metal con metal o un metal con un no metal.

El ataque es resultado de la formación de una celda local que se ubica en el interior de la brecha y que tiene entre sus componentes al electrolito en el interior de la brecha, que es escaso en oxígeno, y el electrolito en el exterior de la brecha que presenta una concentración elevada de oxígeno. El material del interior de la brecha se comporta como ánodo y el material exterior de la brecha se comporta como cátodo.

Existen dos causas principales de la corrosión por agrietamiento: defectos por diseño o defectos originados durante la operación. Respecto al diseño la corrosión por rendijas se produce en juntas, bridas, anillos de goma, arandelas, pernos, extremo del tubo enrollado, uniones roscadas, uniones remachadas y en cualquier lugar donde se presenten superficies de ajuste. En cambio, las causas por defectos originados durante la operación; comprenden todas las actividades no intencionales que generen grietas, juntas y cualquier otro defecto entre dos superficies cercanas que podrían ser sitio para que se origine este tipo de corrosión localizada.

Algunas de las alternativas para minimizar el efecto de la corrosión por agrietamiento son:

- ✓ Eliminación de uniones o grietas lo máximo posible en la etapa de diseño.
- ✓ Uso de uniones soldadas en vez de uniones atornilladas o remachadas.
- ✓ Minimización del contacto entre metales y plásticos, telas y escombros.
- ✓ Uso de metales resistentes a la corrosión por agrietamiento como el titanio.
- ✓ Uso de inhibidores donde sea necesario.
- ✓ Protección de la superficie catódica de la unión, mediante pinturas

1.3.6 Corrosión intergranular o intercrystalina

La corrosión intergranular es definida como un tipo de corrosión localizada que ataca las fronteras de los granos de un metal (o sus aleaciones) cuando el material es expuesto a un medio corrosivo. Resultado de este ataque, es la disgregación de los granos que genera pérdida de resistencia y ductilidad.

Cuando ocurre un proceso de corrosión intergranular, las fronteras de los granos se disuelven generando que la estructura cristalina del material expuesto al ambiente corrosivo se desintegre. Todos los metales (y aleaciones de éstos) están unidos a través de las fronteras de los granos, por lo que todos pueden estar

propensos a sufrir problemas por corrosión intercrystalina. Los ingenieros, científicos y otros profesionales relacionados al campo de la corrosión, han priorizado el estudio de la corrosión cristalina en aceros, latones, bronce, aluminios y aleaciones de cobre, debido a su uso cotidiano. De estos grupos de materiales, los aceros austeníticos son uno de los metales de los que se tiene más información acerca de sus problemas de corrosión intercrystalina.

En este tipo de aceros, la disolución en la frontera de los granos o en las zonas adyacentes a éstas, ocurre por la diferencia de potencial en la misma frontera de los granos y algunos precipitados, fases intermetálicas o impurezas que se forman en ella. Los precipitados se forman debido a un incremento de la temperatura a causas de la soldadura, forjado o la propia operación de servicio. Generalmente los precipitados crecen en la frontera de los granos; y si estos se conforman con elementos aleantes que sirven para dar resistencia a la aleación como el cromo, las zonas cercanas a los precipitados se debilitan por ausencia de éstos elementos. A esta condición se le conoce como sensibilización y genera que el metal sea propenso a sufrir un ataque por corrosión intergranular cuando trabaja en un ambiente corrosivo. La sensibilización ocurre a temperaturas de trabajo comprendidas en el rango de los 550 a 900°C, generando que el cromo forme con el carbono (si presenta un contenido mayor a 0.03%) carburos de cromo (Cr_3C_2), que se precipitan de la solución sólida dejando el área que ocupaba éste vacía, debilitando la estructura y dejándola propensa a que sea atacada por la corrosión. Las impurezas segregadas en la frontera de los granos, también generan la aparición de micropilas galvánicas que inician un proceso corrosivo en los límites de los granos.

Entre los métodos para prevenir la corrosión intergranular en los aceros inoxidables austeníticos, tenemos:

- ✓ Uso de aceros con una composición de hasta 0.03% en C. Con una composición baja de carbón, se previene la formación de los nocivos carburos de cromo, durante los procesos de soldadura, forjado u otros que generen un aumento de la temperatura en el acero.
- ✓ Uso de aceros que contengan estabilizadores como el niobio (AISI 347) y titanio (AISI 321). Los estabilizadores no permiten que los partes de cromo adyacentes a la frontera de los granos sean desplazados para formar compuestos con el carbono, y así; el carbono tiende a formar compuestos con el titanio y el niobio, evitando la formación de carburos de cromo.
- ✓ Si ya se ha producido la sensibilización, los carburos precipitados se logran disolver mediante un tratamiento térmico a 1120°C. Posteriormente se recomienda un temple para evitar la re-precipitación de carburos.

1.4 Métodos para el control de la corrosión

Los métodos comunes para controlar los distintos tipos de corrosión, ya han sido nombrados en la sección anterior. En ésta sección se definen a un mayor detalle para una correcta comprensión. Davis [6, pp. 6–8] presenta una breve descripción de los cinco métodos que se utilizan para controlar la corrosión. Estos métodos son los siguientes:

1.4.1 Selección del material

Existen dos grandes grupos para clasificar la resistencia frente a la corrosión de los distintos materiales y aleaciones. Los que presentan una gran resistencia frente a la corrosión se les conoce como metales noble, el oro y el platino son los elementos más representativos de este grupo. El segundo gran grupo, abarca a los materiales que presentan una baja resistencia frente a la corrosión, es decir; los metales activos. El sodio y el magnesio se pueden considerar como ejemplo de elementos de este grupo. Se debe tener en cuenta que la resistencia del metal tiene una fuerte relación con el ambiente al que éste es expuesto. La relación entre la velocidad de corrosión, corrosividad del ambiente y la resistencia a la corrosión del material permite esclarecer de mejor manera la idea anteriormente presentada. La relación es la siguiente:

$$\frac{\text{Corrosividad}_{\text{medio}}}{\text{Resistencia a la corrosión}_{\text{material}}} \approx \text{Velocidad del ataque}_{\text{corrosivo}}$$

La relación explica que, si la corrosividad de un determinado ambiente es relativamente mayor que la resistencia a la corrosión que presenta un material; la razón del ataque corrosivo que éste material sufrirá por parte del ambiente corrosivo será elevada. En cambio; si el material presenta una elevada resistencia a la corrosión frente a la corrosividad del ambiente, la razón del ataque corrosivo será casi insignificante.

Considerar la resistencia a la corrosión junto a las propiedades mecánicas, es importante en la etapa de selección de un material para desarrollar un trabajo específico. Es común solucionar problemas de corrosión en ambientes altamente agresivos, únicamente con el remplazo del material que ha sido corroído; por un material que presenta una mayor resistencia a la corrosión.

1.4.2 Recubrimientos

Los recubrimientos para la corrosión pueden dividirse en dos grupos: metálicos o no metálicos. La función principal del recubrimiento, sin importar el tipo, es aislar el metal de los agentes corrosivos. A continuación se presenta una breve descripción de los dos tipos de recubrimientos:

- A. Metálicos: Se utiliza el concepto de que los metales nobles presentan una mayor resistencia a la corrosión que los metales activos, por tal motivo; se recubren a los metales activos con metales nobles. Un ejemplo de este tipo de protección, son las que se obtienen sobre el hierro después de ser sometido de un proceso de electroplateado.
- B. No metálicos: Son los que incluyen a los esmaltes de porcelana, recubrimientos de vidrio y otros cerámicos resistentes a la corrosión. Los recubrimientos inorgánicos, al igual que los metálicos, generan una barrera que protege al material frente a la corrosión del ambiente. Algunos recubrimientos cerámicos, como los carburos y el silicio, también son utilizados para mejorar la resistencia al desgaste y al calor, respectivamente, de los materiales a proteger.

También en este grupo se incluye a los recubrimientos orgánicos que comprende las pinturas, resinas (naturales y sintéticas) y los polímeros. Estos aditivos generalmente presentan estado líquido, y se aplican en la

pieza a proteger, de forma que al endurecer se obtenga una capa fina que aísla al material del medio corrosivo¹⁰.

1.4.3 Inhibidores

No todas las sustancias químicas (como la sal) promueven la corrosión, existen también otras sustancias que tienen la capacidad de inhibirla. Los inhibidores de la corrosión son los cromatos, silicatos y las aminas orgánicas. El mecanismo de los inhibidores frente a la corrosión es un poco complejo pero, se puede afirmar que las aminas son absorbidas por la parte anódica y catódica del material para luego reprimir el paso de corriente entre estas dos zonas. Los cromatos y silicatos generan una capa protectora sobre el material, protegiendo a éste de la agresividad del medio.

El uso de los inhibidores se favorece en sistemas cerrados, ya que la concentración de los inhibidores se puede considerar constante en el tiempo. En algunos casos los inhibidores son incorporados en los recubrimientos (o en el cebado del recubrimiento) utilizados para proteger a distintos materiales. Si el recubrimiento falla, el inhibidor presente en el recubrimiento protege al material frente a la corrosión.

1.4.4 Protección catódica

La protección catódica suprime la corriente de corrosión que causa daño en las celdas de corrosión que se originan en el material y fuerza, a esa misma corriente, a que fluya hacia el exterior del material a proteger. Así se previene la corrosión o disolución del material.

La protección catódica se puede llevar a cabo por dos métodos: por corriente impresa y por ánodos de sacrificio. El sistema de corriente impresa, utiliza una fuente de potencia para forzar a la corriente que fluya desde la estructura a proteger hacia unos ánodos inertes. El sistema de ánodos de sacrificio, usa metales activos (como el zinc y el magnesio) que se conectan al material a proteger, para así; generar una corriente de protección.

1.4.5 Diseño

Aplicar principios correctos en el diseño, puede eliminar una gran cantidad de problemas relacionados a la corrosión y a la vez; reducir tiempos y costos asociados a la reparación y mantenimiento por corrosión. La corrosión generalmente ocurre en “puntos calientes” o en grietas, en donde el medio corrosivo presenta mayor agresividad. Por tal motivo, se debe evitar producir este tipo de condiciones en el material durante su proceso de manufactura, y también; no exponer al material a condiciones críticas en su operación.

Por ejemplo, cuando existe la posibilidad de que se desarrolle agrietamiento por corrosión bajo tensión, los mecanismos deben operar por debajo del umbral de esfuerzo que genera el agrietamiento, para así; evitar este tipo de problemas. También, para los ítems que son críticos en la operación de un sistema (como las bombas) es necesario instalar un equipo redundante que pueda ser utilizado cuando el equipo principal se encuentre en mantenimiento.

¹⁰ Confróntese con: <http://www.uv.mx/personal/rorozco/files/2011/05/6-UNIDAD-4-RECUBRIMIENTOS-ANTICORROSIVOS-INICIO.pdf>

1.5 Sistemas de Protección Catódica¹¹

Conociendo que en una superficie metálica se encuentran zonas anódicas y catódicas en contacto y que, sólo se activa el proceso corrosivo si se presenta algún electrolito que permita el movimiento de iones; se debe atacar alguno de estos tres elementos para que la corrosión se produzca con un grado de agresividad que genere un daño mínimo.

A la técnica de protección que desactiva las zonas anódicas de la superficie metálica, generando que ésta sea prácticamente catódica, se le conoce como protección catódica. Este tipo de protección es recomendable en estructuras enterradas como oleoductos, tanques, gaseoductos, entre otros. Su uso también está muy difundido en estructuras sumergidas como las plataformas offshore, boyas, cascos de barco, tuberías submarinas, etc. El modo que se utiliza para lograr que una superficie metálica se convierta en su totalidad catódica, ha generado que la protección catódica se divida en dos tipos:

1.5.1 Protección catódica con ánodos de sacrificio¹²

Este tipo de protección catódica se logra a partir de conectar el metal a proteger a uno menos noble que éste (más negativo en la serie electroquímica), al realizar este tipo lo que se hace es crear una pila galvánica en donde el metal que se protege debe comportarse obligatoriamente como cátodo (polo positivo) y el metal que se utiliza para proteger actúa como ánodo (polo negativo). El material que actúa como ánodo se disuelve o se sacrifica como resultado de la oxidación que ocurre en el sistema de electroquímico, es por eso que a este tipo de protección se le conoce como protección catódica con ánodos de sacrificio. Un esquema representativo de la protección catódica con ánodos de sacrificio se muestra en la Figura 9:

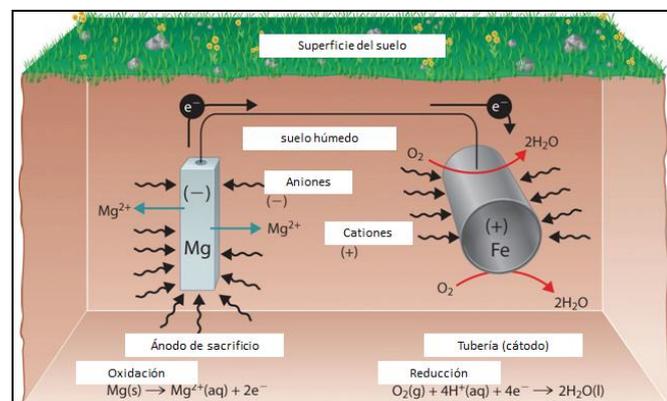


Figura 9: Esquema de protección catódica con ánodos de sacrificio
Fuente: [Traducido de 8, p. 19]

No todos los metales pueden ser considerados como ánodos de sacrificio, es necesario que tengan las siguientes características:

- ✓ Debe ser menos noble que el material a proteger.
- ✓ Su potencial de disolución debe estar comprendido entre -0.95 V y -1.7 V.

¹¹ Confróntese con: [44]

¹² Confróntese con: [9]

- ✓ Debe tener una tendencia elevada a la polarización, sin que forme una película pasivante que lo proteja a la disolución. Su sobrepotencial para la formación de hidrogeno debe ser elevado.
- ✓ Debe tener una capacidad elevada de drenaje de corriente.
- ✓ Su proceso de disolución debe ser lo más uniforme posible.
- ✓ Debe ser fácil de adquirir en el mercado y también debe ser económico.

Basándose en estas características los materiales ideales para utilizar como ánodos de sacrificio serían: magnesio, zinc, aluminio y, sus respectivas aleaciones. A manera de resumen, la siguiente tabla presenta las principales ventajas y limitaciones de los sistemas de protección catódica con ánodos de sacrificio:

Tabla 1: Principales ventajas y limitaciones de la protección catódica con ánodos de sacrificio

Ventajas	Limitaciones
✓ Fácil de instalar.	✓ Limitación de la corriente a suministrar.
✓ No es necesaria una fuente de corriente continua externa.	✓ En ambientes de elevada resistividad no es un sistema eficiente.
✓ No induce problemas de interferencia.	✓ Costo de inicial es alto.
✓ Bajo costo de mantenimiento.	✓ En estructuras mal revestidas o en contacto con agua de mar el número de ánodos a utilizar es elevado.
✓ Permite una mayor uniformidad de la corriente.	
✓ Se puede modificar el número de ánodos según el requerimiento.	

Fuente: [9]

1.5.2 Protección catódica por corriente impresa¹³

Este tipo de protección necesita una fuente de corriente continua, ya que se simula una celda electrolítica. El material a proteger se conecta al polo negativo de la fuente por lo que se le fuerza a ser el cátodo de la celda electrolítica, al polo positivo de la fuente se conectarán otro metal que se convertirá en el ánodo. Este metal conectado al ánodo se le denomina ánodo auxiliar y, debe ser lo suficientemente resistente a la corrosión para que no se disuelva al corto plazo y así, la celda electrolítica (electrolito, fuente, ánodo y cátodo) tenga un elevado tiempo de vida; con lo que la estructura será protegida por una larga etapa. Este tipo de protección es el más utilizado en los sistemas de oleoductos, ya que permite cubrir mayores distancias de tubería que se protege y también, no existen limitaciones con respecto a la resistividad del suelo. Se debe hacer énfasis que este tipo de sistema (así como el anterior) no deben actuar de manera independiente, es decir; utilizar solo la protección catódica, en general, para proteger una estructura de elevadas dimensiones; sería antieconómico. Se debe utilizar otras alternativas que complementen la protección como el recubrimiento a través de pinturas, recubrimiento electrolítico entre otros.

En la siguiente figura, se representa un esquema de la protección catódica por corriente impresa:

¹³ Confróntese con: [10]

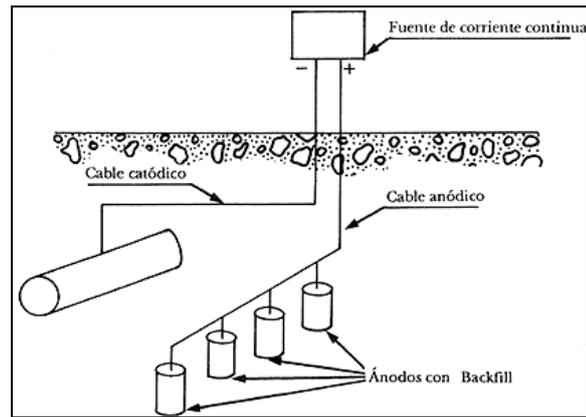


Figura 10: Esquema de protección catódica con corriente impresa
Fuente: [10]

Los materiales que se seleccionen como ánodos auxiliares en sistemas de protección catódica por corriente impresa, deben poseer las siguientes características:

- ✓ Deben tener un consumo bajo.
- ✓ Capacidad de drenar corriente elevada. Baja resistividad.
- ✓ Buena resistencia mecánica.
- ✓ Potencial de ruptura elevado.

Los materiales más usados y que cumplen con estas características son los siguientes:

Tabla 2: Características de los ánodos usados en los sistemas de protección catódica por corriente impresa

Material	Peso específico g/cm ³	Consumo Kg/A. Año	Densidad de corriente A/m ²		Medio de utilización
			Máxima	Práctica	
Acero	7.8	~9	5	1	Todos
Grafito	1.6	0.1-1	10-100	2.5-40	Terreno, agua de mar, se excluye el fondo marino y el agua dulce
Ferro-silicio: 0.95%C, 16%Si, 0.75%Mn	~7	0.25-1	30-40		Agua dulce, terreno
Ferro-silicio: 0.95%C, 14.5%Si, 0.75%Mn, 4.5%Cr	7	0.25-1	270	10-100	Terreno, agua de mar, fondo marino
Pb-Ag (2% Ag)	11.3	~0.2	300	30-65	Solo agua de mar, excluido del fondo marino
Pb-Ag-Sb (2% Ag, 6%Sb)	11	~0.5	300	50-200	
Titanio platinado	4.5		400 por cada micra de platino de espesor	500-1000	Terreno no salino con backfill, agua de mar, excluido del fondo marino y agua dulce
Niobio platinado	8.4	8*10 ⁻⁶		500-700	
Tántalo platinado	16.6			500-1100	
Titanio-óxido de titanio y rutenio (MMO)	4.5	5*10 ⁻⁷	1100	700-1100	Todos

Fuente: [10]

Resumiendo, las principales ventajas y limitaciones de los sistemas de protección catódica por corriente impresa son las siguientes:

Tabla 3: Principales ventajas y limitaciones de la protección catódica por corriente impresa

Ventajas	Limitaciones
<ul style="list-style-type: none"> ✓ Permite el diseño en un rango amplio de potencial y corriente. ✓ Un ánodo o lecho anódico puede drenar gran cantidad de corriente. ✓ Se protegen extensas superficies con una sola instalación. ✓ Permite ser utilizada en ambientes de resistividad elevada. ✓ Permite proteger estructuras no recubiertas o mal recubiertas de manera eficiente. 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Puede generarse problemas de interferencia con otras superficies metálicas. ✓ Está sujeto a problemas en la fuente. ✓ Requiere mantenimiento e inspección periódica. ✓ Posibles roturas de los cables y conexiones. ✓ Tiene un costo elevado. ✓ Una incorrecta condición de protección (sobrepotección) genera daños en el recubrimiento y problemas de fragilidad por presencia de hidrogeno

Fuente: [10]

Capítulo 2

Proceso de anodizado en el titanio

2.1 El titanio¹⁴

El titanio fue descubierto en 1791 por William Gregor, un reverendo británico que también era químico y metalúrgico. Él examinó un tipo de arena negra (actualmente conocida como ilmenita) presente en el río Helford, que despertó su interés por que mostraba características magnéticas. Después de realizar varios tratamientos químicos a esta “arena” pudo obtener el óxido de un nuevo material, que en ese entonces denominó: “*mechanite*”. Tomó más de 100 años para que se pueda aislar completamente el titanio. Matthew Albert Hunter del Instituto Politécnico Rensselaer en Troy, Nueva York; lo logró en 1910 al calentar el tetracloruro de titanio (TiCl_4) con sodio en un depósito de acero (*steel bomb*).

Finalmente, se le reconoce como el padre de la industria del titanio a Wilhelm Justin Kroll de Luxemburgo; en 1932, él fue capaz de producir cantidades significativas de titanio a través de combinar TiCl_4 con calcio. Durante la Segunda Guerra Mundial, Kroll combatió en ella; él llegó a demostrar que se podría extraer el titanio de forma comercial al reducir el TiCl_4 utilizando magnesio en lugar de calcio. Éste el método que se utiliza con mayor frecuencia en la actualidad y es conocido como el “Método de Kroll”. Finalizada la Segunda Guerra Mundial, el titanio despertó interés como material a utilizarse en varias industrias, especialmente en la aeronáutica; siendo DuPont Company en 1948, la primera empresa en producir titanio de manera comercial.

Las principales¹⁵ fuentes minerales del titanio son el rutilo (TiO_2) y la ilmenita (FeTiO_3). Los principales países productores de ilmenita en el mundo son Australia, Canadá, Noruega, República de Sudáfrica, Estados Unidos y Rusia. Para el rutilo los principales países productores son Australia, Sierra Leona y Estados Unidos. En función a estos datos, se puede afirmar que el titanio es el noveno elemento más abundante del planeta y, el cuarto metal de uso estructural después del aluminio, hierro y magnesio. Se debe considerar también, que el proceso de extracción y transformación es relativamente caro comparado con otros metales por lo que; es muy difícil obtener titanio en estado completamente puro (~99.9%).

¹⁴ Confróntese con: [11]–[13], [45], [46]

¹⁵ Algunas fuentes bibliográficas consideran también como fuente natural de titanio al leucoxeno, una alteración de la ilmenita.

El costo elevado del titanio, cerca de cuatro veces el precio del acero inoxidable, se equipara con las dos principales propiedades que este material ofrece: una elevada relación esfuerzo/densidad y una excelente resistencia a la corrosión. También se puede considerar como un adicional, la capacidad de trabajar a temperaturas entre los 538°C – 595°C, dependiendo, de la composición de la aleación con la que se trabaje.

Hoy en día el titanio puede ser sometido a distintas técnicas de manufacturas por lo que hace posible que se pueda ofrecer a la industria en cualquier forma y tamaño. La producción del titanio y sus aleaciones tiene como mayor mercado la aeronáutica y la industria aeroespacial, pero también; la arquitectura, la industria química, la medicina, la generación de energía, la marina y el offshore, deporte y el transporte están ganando una parte considerable de las ventas. En la Tabla 4 se presentan las principales aplicaciones del titanio según la industria:

Tabla 4: Principales aplicaciones del titanio, según la industria.

Industria	Principales campos de aplicación
Aeroespacial	Motores de turbinas de gas, estructuras de aviones, rotores de helicópteros, naves espaciales.
Generación de energía	Turbinas de gas, sistemas de tuberías, intercambiadores de calor.
Procesos Químicos	Equipos de presión, intercambiadores de calor, bombas, condensadores, agitadores, válvulas.
Automotriz	Carrocería de automóviles, bielas.
Marina	Cascos de buques, bombas contra incendios, hélices de barcos, sumergibles de aguas profundas, sistemas de refrigeración a bordo.
Moda e indumentaria	Lentes, joyas, relojes, plumas de escribir.
Oil/Gas	Tubos, válvulas, resortes, revestimientos, risers.
Biomédica	Válvulas para el corazón, implantes dentales, instrumentos quirúrgicos, prótesis médicas.
Arquitectura	Marcos de ventanas, ventiladores, aleros, tejados.
Deporte	Palos de golf, marcos de bicicletas, engranajes, raquetas de tenis, skis.
Misceláneos	Sistemas de desalinización, sistemas de control de polución, herramientas de mano, cuchillos de caza.

Fuente: [11, p. 11]

2.1.1 Propiedades

2.1.1.1 Propiedades químicas del titanio

El titanio es un metal de transición con peso atómico 47.88 g/mol, número atómico 22 y tiene una configuración electrónica: $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^2, 4s^2$. Al poseer una capa “d” incompleta, es un material muy reactivo; puede adoptar valencias $+2, +3, +4$ y también, puede formar soluciones solidas sustitucionales e interferenciales. Los elementos con los que reacciona rápidamente son el oxígeno, hidrógeno, nitrógeno y carbono.

El titanio presenta una gran capacidad para pasivarse y formar una capa de óxido que tiene un alto grado de inmunidad frente a ataques de la mayoría de ácidos minerales, así como también de los cloruros. Los óxidos formados en la capa, van desde TiO hasta Ti_7O_{12} y depende, de las condiciones de exposición del titanio al oxígeno para obtener diferentes concentraciones de los mismos. El titanio comparte esta característica con el aluminio aunque, la capa de óxido formada por el titanio presenta mejor resistencia frente a la corrosión y

oxidación que la capa formada en el aluminio¹⁶. Esta propiedad hace posible que el titanio pueda ser utilizado en ambientes sumamente agresivos y en general en todo tipo de industrias.

El titanio y la mayoría de sus compuestos presentan también una excelente biocompatibilidad. El titanio es un material no tóxico e inerte a los fluidos y tejidos del cuerpo, característica que lo convierte en un material ideal a ser utilizado en las prótesis dentales, óseas y otros implementos médicos y remplazar a los materiales tradicionales, como el acero, en estas aplicaciones.

2.1.1.2 Propiedades físicas y mecánicas del titanio

Al igual que muchos metales, el titanio es un material alotrópico, es decir; el titanio presenta diferentes formas cristalinas. A temperatura ambiente el titanio tiene una estructura cristalina de forma hexagonal compacta (hcp), se le conoce a este tipo de estructura, como fase α del titanio. A elevadas temperaturas presenta de manera estable una estructura cristalina de forma cúbica centrada en el cuerpo (bcc), a esta estructura se le conoce, como fase β del titanio. La temperatura de transición entre la fase α y la fase β es aproximadamente $882 \pm 2^\circ\text{C}$. En la Figura 11 se representa el tipo de estructura hcp y bcc para el titanio:

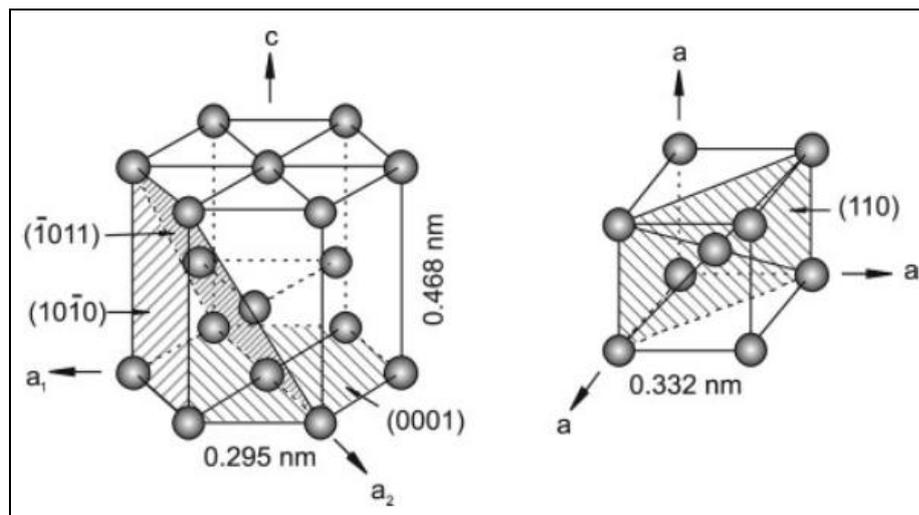


Figura 11: Estructura cristalina hcp y bcc del titanio

Fuente: [12, p. 4]

Fase α :

Las propiedades mecánicas de la fase α del titanio muestran una gran dependencia de la naturaleza anisotrópica que presenta la estructura cristalina hexagonal compacta (hcp). La magnitud del módulo de elasticidad, E , de la fase α del titanio, es función del ángulo γ formado entre el eje c de la estructura hcp (Figura 11) y el vector dirección del esfuerzo aplicado sobre la estructura cristalina. En la Figura 12 se puede observar de forma más clara la influencia del ángulo γ sobre la magnitud del módulo de elasticidad cuando se tiene fase α de titanio a temperatura ambiente:

¹⁶ Confróntese con: [22, p. 20]

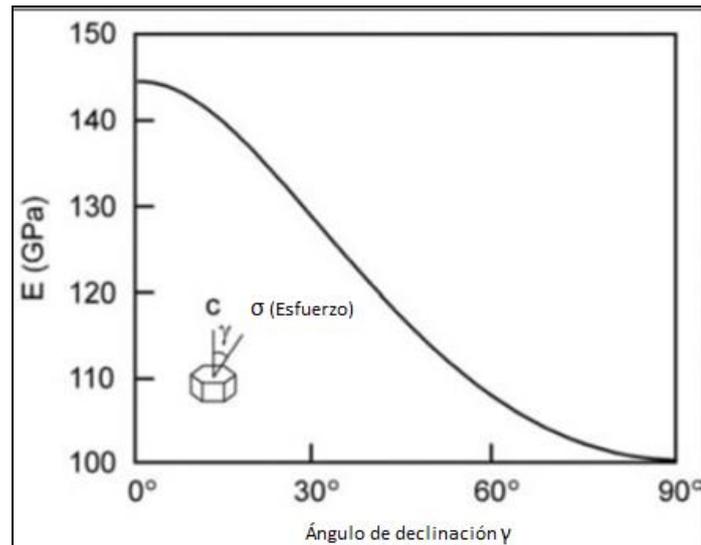


Figura 12: Módulo de elasticidad (E) del titanio α en función del ángulo γ .
Fuente: [Traducido de 13, p. 15]

En esta figura se visualiza que cuando el ángulo γ es 0° (el eje c de la estructura hcp es paralelo al vector dirección del esfuerzo aplicado), la magnitud módulo de elasticidad E es de aproximadamente 145 GPa. En cambio, cuando el ángulo γ es 90° (el eje c de la estructura hcp es perpendicular al vector dirección del esfuerzo aplicado), la magnitud módulo de elasticidad E es de aproximadamente 100 GPa.

El módulo de elasticidad transversal (G) también sufre variaciones a consecuencia de la naturaleza anisotrópica de la estructura hcp. Cuando el esfuerzo es aplicado en dirección al plano $\langle 1120 \rangle$ la magnitud del módulo de elasticidad transversal es aproximadamente de 46 GPa, en cambio; cuando se aplica un esfuerzo en dirección del plano $\langle 1010 \rangle$ el módulo de elasticidad transversal es de aproximadamente 34 GPa¹⁷.

Fase β :

Ya que la fase β del titanio no es estable a temperatura ambiente, es necesario evaluar sus propiedades mecánicas en una solución sólida con suficientes elementos aleantes que estabilicen la fase β a temperatura ambiente. Una típica aleación con elementos aleantes que estabilizan la fase β del titanio a temperatura ambiente es la aleación Ti-V con 20% de vanadio en la aleación. Este porcentaje de vanadio permite obtener una fase β metaestable del titanio a temperatura ambiente, luego de ser sometida a un enfriamiento rápido (temple).

En la Figura 13 se grafican los datos del módulo de elasticidad E, de la aleación Ti-V, según el porcentaje de vanadio en la aleación. La línea continua representa a la aleación sometida a un tratamiento de temple. Se puede observar que en el rango de 20-50% de vanadio se presenta un incremento del módulo de elasticidad E a medida que el porcentaje de vanadio aumenta en la solución. El menor valor del módulo de elasticidad E obtenido a ese rango se presenta a una composición de 20% de vanadio. De este dato se puede inferir que las aleaciones β presentan un menor módulo de elasticidad que las aleaciones α , debido a que la mayoría de aleaciones β comerciales no superan

¹⁷ Confróntese con: [13, p. 15]

el porcentaje de 20% de vanadio; como se presenta en el diagrama tridimensional de la Figura 19.

De la Figura 13 también se puede observar la presencia de un valor máximo excepcional de módulo de elasticidad E aproximadamente a 15% de vanadio en solución. Lutjering & Williams [13, p. 16] explica este comportamiento a la presencia de una fase “ ω ”, que presenta dicha propiedad. También se observa en la figura, que entre el rango 0 a 10 % de vanadio se da una caída constante en la magnitud del módulo de elasticidad de la aleación; en la misma figura, en la línea punteada, se puede observar que este comportamiento se reduce si se aplica un tratamiento de recocido en la aleación. Los autores explican que este es un comportamiento originado por la presencia de elementos estabilizadores β en la martensita de titanio. Ellos explican que los estabilizadores β , alteran y reducen significativamente las fuerzas de cohesión de la red cristalina, por lo que el material reduce su capacidad para soportar esfuerzos y deformaciones. Caso contrario ocurre con los estabilizadores α , en ellos se asume que al incrementar su porcentaje en solución sólida se afecta de manera positiva en la magnitud del módulo de elasticidad E de la aleación.

En general, las aleaciones de titanio β presentan un menor módulo de elasticidad E que las aleaciones α y α/β de titanio. Los valores típicos del módulo de elasticidad E , en las aleaciones β , son de 70 a 90 GPa para aleaciones β con un tratamiento de temple y 100 a 105 para aleaciones β con un tratamiento de recocido. Los valores típicos del módulo de elasticidad E en Titanio CP¹⁸ es de 105 GPa y para las aleaciones α/β de titanio comerciales es de 115 GPa.

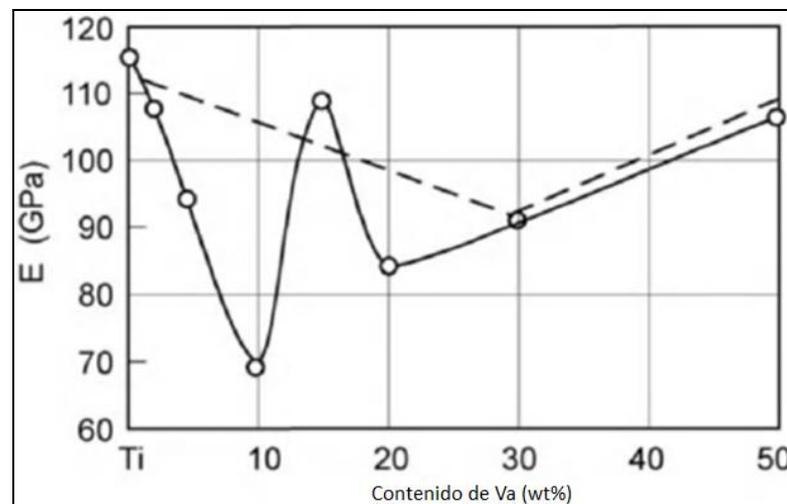


Figura 13: Módulo de elasticidad E de las aleaciones Ti-V¹⁹
Fuente: [Traducido de 13, p. 17]

Considerando que existen diversas clasificaciones para los metales y metaloides, se puede clasificar al titanio (independientemente de su estructura cristalina) como un metal no ferroso y liviano. Se debe aclarar que el titanio con una densidad aproximada de 4.5 gr/cm³ (equivalente al 60% de la

¹⁸ Designación común para referirse al titanio comercialmente puro.

¹⁹ La línea continua hace referencia a una aleación sometida a un tratamiento de temple. La línea punteada hace referencia a un tratamiento de recocido.

densidad del acero), es el metal liviano “más pesado²⁰”. Al tener una elevada capacidad de soportar esfuerzos mecánicos, y de ser reforzado mediante elementos aleantes y distintos procesamientos, el titanio logra ofrecer a los profesionales relacionados al diseño y la manufactura ventajas comparativas frente a otros metales. Presenta una relación esfuerzo/densidad elevada.

El titanio es un mal conductor de la electricidad. Es treinta veces peor conductor que el cobre y 10 veces peor conductor que el aluminio. Además es un material no magnético, tiene buenas propiedades térmicas que le permite trabajar de manera adecuada a temperaturas máximas entre un rango desde 538°C hasta 595°C. Su coeficiente de expansión térmica es menor que el del acero y que el del aluminio. En la Tabla 5 se muestran las principales propiedades de la fase α del titanio:

Tabla 5: Principales propiedades físicas y mecánicas del titanio.

Propiedad	Descripción o valor
Número atómico	22.0
Peso atómico	47.9
Potencial de ionización	6.82 V
Estructura cristalina:	
Alpha ($\leq 882.5^\circ\text{C}$)	Hexagonal Compacta
Beta ($\geq 882.5^\circ\text{C}$)	Cúbica centrada en el cuerpo
Color	Gris oscuro
Densidad	4.51 gr/cm ³
Punto de fusión	1668 \pm 10°C
Fase sólido líquido	1725°C
Punto de evaporación	3260°C
Calor específico (a 25°C)	0.5223 KJ/kg.K
Conductividad térmica	11.4 W/m.K
Calor de fusión	440 KJ/kg (valor estimado)
Calor de vaporización	9.83 MJ/kg
Gravedad específica	4.5
Dureza	70-74 HRB
Esfuerzo de fluencia	240 MPa (35 Ksi) min
Módulo de Young	120 GPa
Coefficiente de Poisson	0.361
Coefficiente térmico de expansión lineal	8.41 $\mu\text{m/m.K}$
Conductividad eléctrica	3% IACS (donde el cobre es 100%)
Resistividad eléctrica	420 n Ω .m

Fuente:[11, p. 6]

De manera general, existen dos formas de modificar las propiedades físicas y mecánicas en las aleaciones de titanio: mediante elementos aleantes y por

²⁰ [12, p. 3], presenta una gráfica donde se expone el límite que divide a los metales livianos y pesados es 5 gr/cm³.

procesos de fabricación. En los últimos años, una tercera opción ha ganado terreno: la producción de elementos compuestos.

Los mecanismos de aleación básicos utilizados para mejorar la resistencia, permiten generar distintas modificaciones en las estructuras cristalinas, que influyen en muchas propiedades físicas del material como: densidad, módulo de elasticidad, coeficiente de expansión térmica, entre otras. También ejerce control en la resistencia química que presenta el material, es decir; sobre su comportamiento frente la corrosión y oxidación.

El procesamiento, permite obtener un balance adecuado de las propiedades de una determinada aleación de titanio. Dependiendo de las prestaciones que se desean en la aleación para una aplicación específica, la microestructura se genera a través de distintos procedimientos, entre ellos está el tratamiento térmico, para optimizar la resistencia, ductilidad, tenacidad, resistencia al creep, entre otras propiedades. Las técnicas actuales de procesamiento, solidificación rápida y de aleado mecánico, permiten extender el espectro para producir distintas aleaciones de titanio, con características propias.

Finalmente, la tercera opción se desarrolla en un campo más avanzado de la ciencia de los materiales. Este método combina diferentes materiales para crear un material compuesto con las mejores características de uno y otro material usado. En el caso de las aleaciones de titanio estas son reforzadas por partículas o fibras para generar compuestos de matriz metálicas (MMCs²¹).

En la Figura 14 se muestra, de manera representativa, el efecto de los tres métodos para modificar las propiedades del titanio:

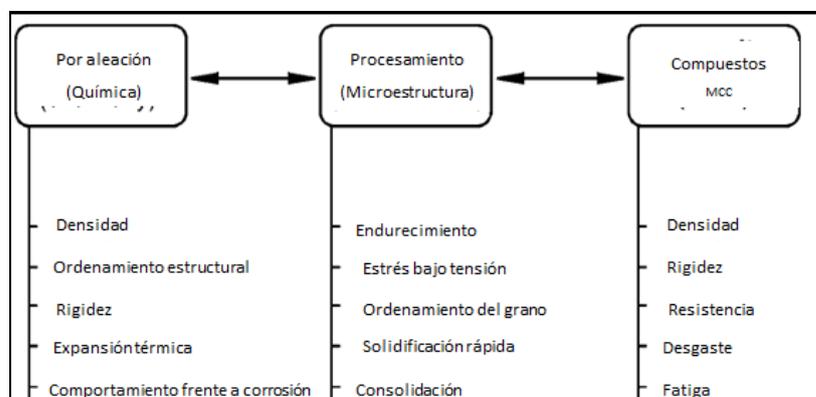


Figura 14: Métodos para modificar algunas de las propiedades de las aleaciones de titanio

Fuente: [Traducido de 12, p. 26]

2.1.2 Elementos de aleación y aleaciones del titanio²²

2.1.2.1 Influencia de los elementos aleación en el titanio

El titanio tiende a formar soluciones sólidas intersticiales y sustitucionales con distintos elementos. Gracias a esta capacidad, el titanio forma aleaciones con distintos elementos que le permiten mejorar sus propiedades mecánicas. También existen algunos elementos tienen efectos negativos sobre el titanio (y

²¹ MMCs es equivalente a: Metal-matrix composites.

²² Confróntese con: [11], [12], [45], [47]

que están presentes en sus aleaciones, a veces de manera no intencional), siendo el hidrógeno el elemento más representativo de este grupo.

En los siguientes numerales se profundizará a mayor detalle la interacción del titanio con distintos elementos y, los efectos que generan estos en este elemento.

2.1.2.1.1 Estabilizadores α , β y elementos neutrales

Son elementos que tienen influencia directa sobre la temperatura de cambio alotrópico (*Temperatura de transición β*). Como se ha mencionado anteriormente, la temperatura de cambio alotrópico en el titanio puro es aproximadamente 882 °C. Por encima de esta temperatura el titanio presenta una estructura cristalina de forma bcc y por debajo de esta temperatura el titanio presenta una estructura cristalina de forma hcp.

Según el tipo de efecto que generan en la temperatura de transición β , se clasifican en:

A. Estabilizadores α :

Comprende este grupo elementos como el aluminio (elemento sustitucional), oxígeno, nitrógeno y carbón (elementos intersticiales). El aluminio es el elemento más importante del grupo, debido a su conocida capacidad para incrementar la temperatura de cambio alotrópico y también, por presentar buena solubilidad tanto en la fase α como en la fase β . Elementos como el oxígeno y nitrógeno, también son utilizados para obtener el nivel de esfuerzo en las aleaciones, especialmente en los distintos grados de las aleaciones del grupo de Titanio CP.

B. Estabilizadores β :

Los estabilizadores β se pueden dividir en dos grupos: isomorfos β y eutectoides β . Los isomorfos β no modifican de manera considerable el diagrama de fase de las aleaciones del titanio, solo desplazan la temperatura de transición β hacia temperaturas más bajas. Entre los elementos isomorfos β se tienen el tantalio, molibdeno y vanadio, elementos que se caracterizan por tener una gran solubilidad en el titanio.

Los eutectoides β son elementos que modifican considerablemente el diagrama de fase de las aleaciones del titanio, para formar sistemas eutectoides. Las aleaciones que utilizan este tipo de elementos tienen aplicaciones muy específicas. Entre los aleantes que pertenecen a este grupo se destacan el hierro, el cromo, el manganeso, el cobalto, el níquel y el cobre.

C. Elementos neutrales:

Son elementos no considerados generalmente, ya que su efecto sobre la temperatura cambio alotrópico es casi nulo. Los principales representantes de este grupo son el estaño y zirconio.

En la Figura 15 se muestra, de manera representativa, el efecto de los elementos anteriormente descritos:

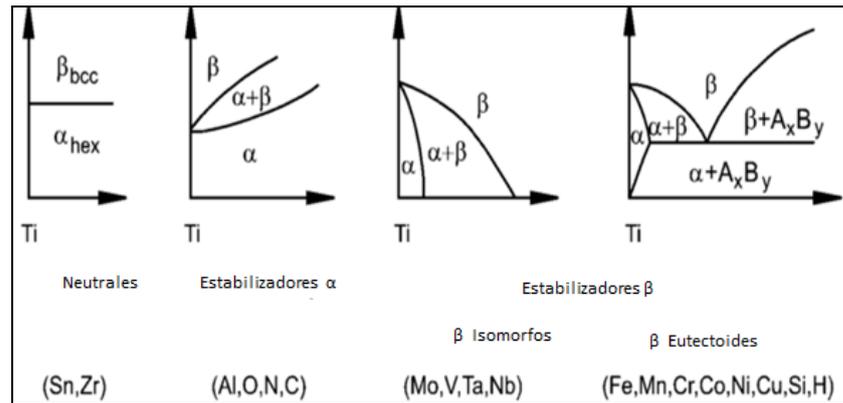


Figura 15: Influencia de los elementos aleantes en el diagrama de fase de las aleaciones de titanio
Fuente: [Traducido de 12, p. 9]

Para explicar el efecto de los estabilizadores α y β , se ha recurrido a los diagramas de fase con los elementos típicos que pertenecen a estos grupos. El aluminio es el elemento más representativo del grupo de los estabilizadores α . En la Figura 16, se presenta el diagrama de fase Ti-Al. De éste se puede observar, que al incrementar el contenido de aluminio se forman otras fases distintas, como Ti_3Al (α_2), a la fase α de titanio. También se observa la formación de una región bifásica ($\alpha + \text{Ti}_3\text{Al}$) que inicia a una concentración mayor a 6% de aluminio en la aleación para temperaturas superiores a los 500 °C. Para evitar la precipitación de componentes Ti_3Al (α_2) en la fase α , se limita que las aleaciones α de titanio presenten como máximo un contenido 6% de aluminio.

Dentro del rango de 0 a 6% de contenido de aluminio, se observa el efecto de este elemento en la temperatura de cambio alotrópico del titanio. Inicialmente con un contenido de 0% de aluminio, la temperatura de cambio alotrópico es cercano a los 882 °C, en cambio cuando se tiene en la aleación un contenido de aluminio aproximado a 6%, la temperatura de cambio alotrópico del titanio es cercana a los 1000°C. La figura del diagrama de fase Ti - Al es la siguiente:

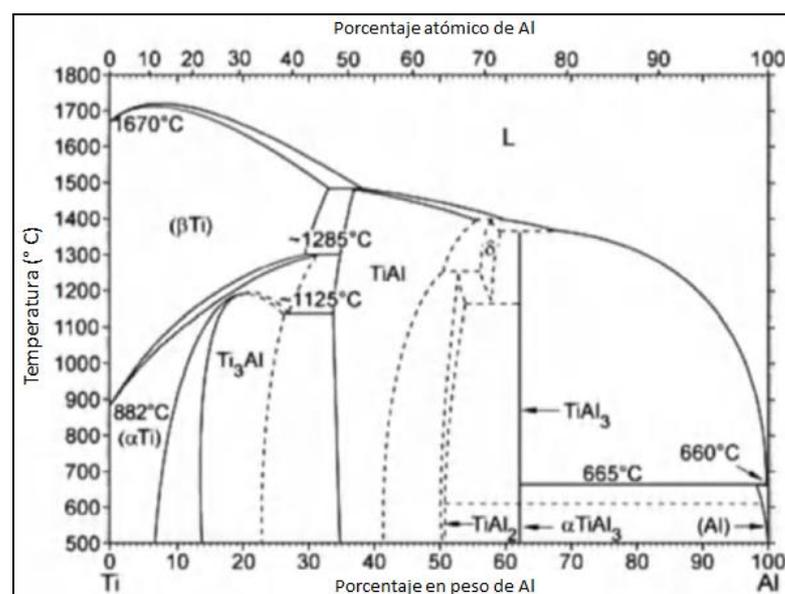


Figura 16: Diagrama de fase Ti - Al
Fuente: [Traducido de 13, p. 23]

Para explicar el efecto de los elementos que pertenecen al grupo de los estabilizadores β isomorfos, Lütjering & Williams [13] utilizan el diagrama Ti-Mo que se presenta en la Figura 17. Los autores se ayudan en este diagrama para explicar el efecto del molibdeno en la temperatura de cambio alotrópico. Las aleaciones típicas de titanio presentan como máximo valores alrededor de 15% de Mo, V y Nb. En el gráfico se observa que valores de 15% Mo, genera que la temperatura de cambio alotrópico ($\beta \rightarrow \beta+\alpha$) disminuye desde 882 °C, para titanio puro, hasta aproximadamente 750°C. El gráfico también expone la baja solubilidad que presenta el molibdeno en la fase α del titanio, menor a 1%.

Los diagramas de fase del titanio con el V y Nb son similares por lo que puede realizar una analogía en el efecto en la temperatura de cambio alotrópico de estos materiales con el molibdeno. Para un contenido de 15% de V, máximo contenido de las aleaciones de titanio, la temperatura de transición ($\beta \rightarrow \beta+\alpha$) es disminuida desde su valor normal (882 °C para titanio puro) hasta aproximadamente 700 °C. Igual comportamiento se obtiene para un contenido de 15% de Nb, donde esta misma temperatura se disminuye hasta un valor cercano a los 750 °C. Existe una diferencia en la solubilidad en la fase α que presentan estos dos elementos con respecto al molibdeno. El vanadio presenta una máxima solubilidad en la fase α de 3% a una temperatura de 680 °C. Las aleaciones con niobio presentan una solubilidad en la fase α de este elemento en un rango de 1 a 3%, una cantidad mayor a la que se obtiene con el molibdeno y el vanadio. El diagrama Ti – Mo se muestra en la siguiente figura:

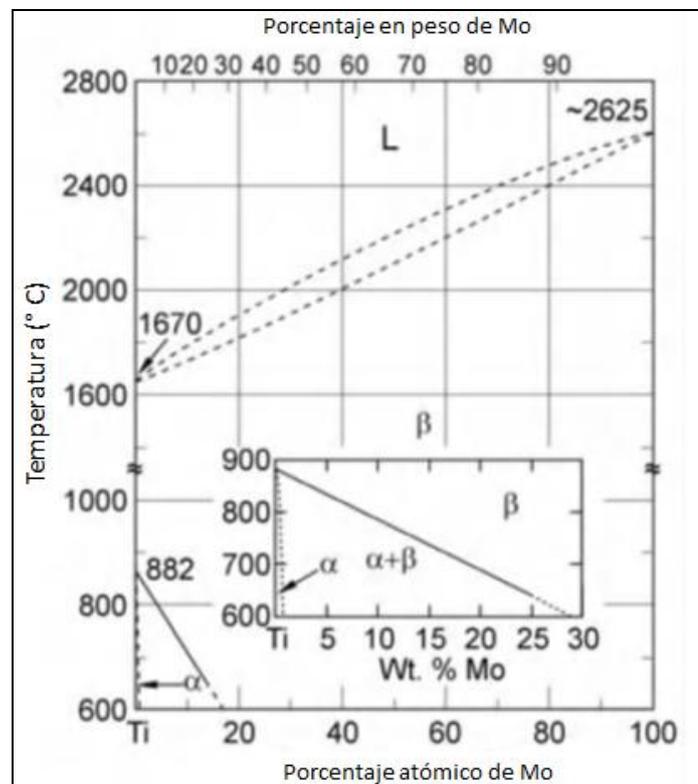


Figura 17: Diagrama de fase Ti - Mo

Fuente: [Traducido de 13, p. 24]

Para explicar el efecto de los estabilizadores β eutectoides, los autores utilizan el diagrama Ti-Cr. Del diagrama de fase que se presenta en la Figura 18, se puede observar que el cromo genera un punto eutectoide a una temperatura aproximada de 667 °C para una concentración cercana al 15% de cromo. Se puede observar también en el diagrama, una característica de los estabilizadores β eutectoides, la baja solubilidad que presentan estos elementos en la fase α del titanio. El cromo presenta una solubilidad máxima alrededor de 0.5 %Cr en la fase α de titanio.

Los autores también mencionan los inconvenientes que generan este tipo de elementos en las aleaciones de titanio. Al ser la descomposición eutectoide lenta sería recomendable limitar el contenido de cromo menor al 5%. Un contenido mayor de cromo, generaría la precipitación de compuestos intermetálicos (TiCr_2). Además la presencia de precipitados, genera pérdida de considerable de ductilidad. Es por eso que la adición de elementos estabilizadores β eutectoides es muy limitada. El diagrama Ti-Cr se presenta en la Figura 18:

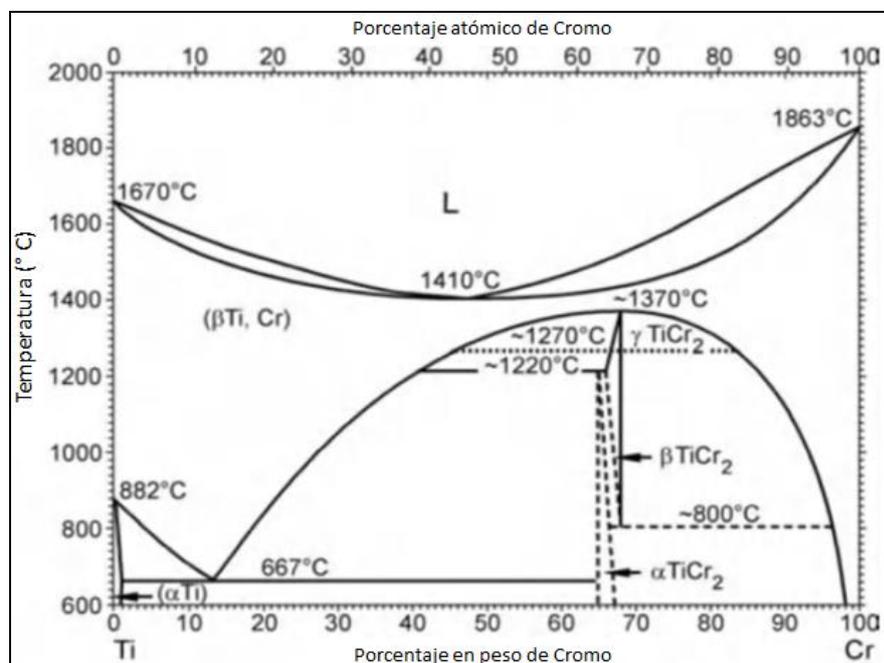


Figura 18: Diagrama de fase Ti-Cr
Fuente: [Traducido de 13, p. 25]

Para Froes [14, p. 142] los elementos eutectoides se dividen en dos tipos: activos e inactivos. Los elementos inactivos son aquellos que tienen un comportamiento lento para formar compuestos intermetálicos que generalmente disminuyen las propiedades mecánicas del material base. Entre estos elementos se encuentran: cromo y manganeso. Los materiales activos como el silicio y cobre, rápidamente generan compuestos intermetálicos, que en pequeñas proporciones (0.9% wt para el Si y 7 % wt para el Cu), potencian las propiedades del titanio relacionadas a la temperatura.

Cabe resaltar, que los diagramas de fase son utilizados como una guía para evaluar ciertas propiedades de las diferentes aleaciones de titanio. Las aleaciones de titanio presentan distintos componentes, por lo que no se puede

predecir al cien por ciento su comportamiento solo al evaluar dos elementos. Para predecir con mayor precisión las propiedades de una aleación, se deberían utilizar diagramas terciarios o cuaternarios.

2.1.2.1.2 Hidrógeno, oxígeno y nitrógeno en titanio comercialmente puro (CP Titanium)

El hidrógeno es un elemento que presenta una solubilidad alrededor del 8% (≈ 1000 ppm) en titanio α a 300°C . Este elemento en solución tiene un efecto casi insignificante en las propiedades mecánicas del material, el problema ocurre, cuando se forman hidruros. La formación de hidruros afecta negativamente a la ductilidad del material. Por lo tanto, la presencia de hidrógeno en elevadas concentraciones genera un daño en el titanio y sus aleaciones, ya que origina; que la ductilidad del material disminuya (fragilización) y/o la reducción en el límite de la intensidad del esfuerzo para que ocurra la propagación de fisuras en el material. El titanio no presenta fragilización a una concentración de 20 ppm de hidrógeno, correspondiente a una concentración de 0.1% de hidrógeno. Donachie [11, pp. 96–97] menciona que independientemente de tratamiento térmico que reciba el titanio, con esta concentración; el nivel de fragilización (*embrittlement*) es imperceptible en la ductilidad del titanio. El autor explica que si se da un pequeño aumento en la concentración del titanio, por ejemplo a 0.5% de hidrógeno, el nivel de fragilización producido en titanio por efecto del hidrógeno; es considerable. La única solución práctica para afrontar la fragilización en titanio por efecto del hidrogeno, es controlar una baja concentración de este elemento. Por tal motivo en las aleaciones de Titanio CP la concentración máxima permitida es alrededor de los 0.015% wt (≈ 100 ppm por peso).

El oxígeno y nitrógeno también tienen efectos sobre las propiedades mecánicas. El límite elástico (*Yield Strength*) y el esfuerzo máximo (*Ultimate Strength*) aumentan, si la concentración de oxígeno (y nitrógeno) también se incrementa. La diferencia entre los distintos grados del Titanio CP, básicamente se fundamenta en la concentración de oxígeno y nitrógeno que presentan los mismos. Se debe considerar también que, cuando se produce incremento en las concentraciones del oxígeno y nitrógeno, la ductilidad del material decrece hasta el grado que se convierta en material más o menos frágil. La fragilización del material ocurre muy por debajo del límite de solubilidad. Además se conoce que el contenido permitido de oxígeno en el material es ligeramente mayor, que el contenido de nitrógeno que se permite en el mismo material. El contenido típico de oxígeno para Titanio CP se encuentra en el rango de 1800 a 4000²³ ppm. Para el nitrógeno los valores típicos son cercanos al 0.1% wt²⁴.

2.1.2.2 Aleaciones típicas del titanio

Como se ha discutido anteriormente, aleaciones del titanio son influenciadas en su formación, de manera primordial, por los tipo de elementos aleantes (tipo de estabilizadores) que posean en su composición química. La siguiente figura,

²³ Confróntese con: [45, p. 11]

²⁴ Confróntese con: [14, p. 57]

pretende explicar de manera representativa, el efecto de los elementos aleantes en la formación de las aleaciones del titanio:

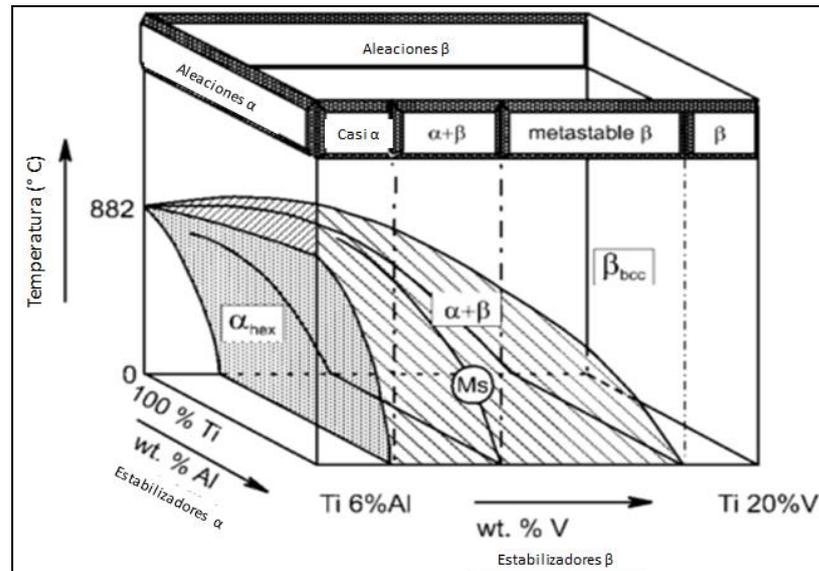


Figura 19: Diagrama de fase tridimensional de las aleaciones del titanio

Fuente: [Traducido de 12, p. 10]

Del gráfico se puede observar, en primer lugar, la influencia marcada de los estabilizadores α y β en la formación de las aleaciones del titanio. Se observa que las aleaciones α , comprenden solo las aleaciones de titanio comercialmente puro (CP Titanium) y también; las aleaciones que han sido aleadas exclusivamente con estabilizadores α . Al siguiente grupo de aleaciones se les denomina casi α , y son aquellas que han sido aleadas con un porcentaje mínimo de estabilizadores β ($\leq 4\%$ en fracción volumétrica).

Al seguir incrementando la proporción de los estabilizadores β en la aleación de titanio ($\sim 5\text{-}15\%$ wt, a temperatura ambiente), se desarrollan las aleaciones α/β . Este grupo de aleaciones son las más utilizadas ya que equivalen casi al 50% de las aleaciones que se comercializan en el mercado; siendo la más representativa la aleación Ti-6Al-4V.

Los profesionales relacionados a la industria del titanio, conociendo que las propiedades del material están relacionadas principalmente a la composición química de las aleaciones y de los métodos utilizados en su fabricación (procesamiento); han logrado desarrollar más de 100 aleaciones de titanio según Leyens & Peters [12, p. 19]. Cada una de estas aleaciones presenta propiedades únicas y de este grupo, solo se encuentran de forma comercial en el mercado entre 20 y 30.

Del grupo de las aleaciones que se pueden adquirir en el mercado, como ha sido antes mencionado, la aleación Ti-6Al-4V comprende más del 50% de las aplicaciones. Le siguen a ésta con 20-30% de las aplicaciones, las aleaciones denominadas “no aleadas” (unalloyed titanium). En la Tabla 6 se lista algunas de las aleaciones de titanio más comercializadas y sus principales propiedades:

Tabla 6: Propiedades mecánicas de aleaciones de titanio típicas.

<i>Aleación</i>	<i>Composición Química</i> [wt %]	T_{β} [°C]	<i>Desarrollador</i>	<i>Año</i>	<i>Dureza</i> [HV]	<i>E</i> [GPa]	<i>YS</i> [MPa]	<i>TS</i> [MPa]	<i>%El</i>	K_{ic} [MPa m ^{1/2}]
<i>Aleaciones α</i>										
high purity Ti	99.98 Ti	882			100	100–145	140	235	50	
Grade 1	(CP-Ti: 0.18O) 0.2Fe,	890	Miscellaneous		120		170–310	> 240	24	
Grade 4	(CP-Ti: 0.40O) 0.5Fe-	950	Miscellaneous		260	100–120	480–655	> 550	15	
Grade 6	(Ti-5Al-2.5Sn)	1040	Miscellaneous	1953	300	109	827	861	15	70
<i>Aleaciones mayoritariamente α</i>										
Ti-6-2-4-2-S	Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0.1Si	995	RMI, USA	1970	340	114	990	1010	13	70
TIMETAL 1100	Ti-6Al-2.7Sn-4Zr-0.4Mo-0.4Si	1010	Timet, USA	1988		112	900–950	1010–1050	10–16	60–75
TIMTETAL 685	Ti-6Al-5Zr-0.5Mo-0.25Si	1020	IMI, UK	1969		120	850–910	990–1020	6–11	68
TIMETAL 834	Ti-5.8Al-4Sn-3.5Zr-0.5Mo-0.7Nb-0.35Si-0.06C	1045	IMI, UK	1984	350	120	910	1030	6–12	45
<i>Aleaciones bifásicas α/β</i>										
Ti-6-4	Ti-6Al-4V	995	Miscellaneous	1954	300–400	110–140	800–1100	900–1200	13–16	33–110
Ti-6-6-2	Ti-6Al-6V-2Sn	945	Miscellaneous		300–400	110–117	950–1050	1000–1100	10–19	30–70
Ti-6-2-2-2-2	Ti-6Al-2Sn-2Zr-2Mo-2Cr-0.25Si					110–120	1000–1200	1100–1300	8–15	65–110
Ti-6-2-4-6	Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo	940	Pratt & Whitney, USA		330–400	114	1000–1100	1100–1200	13–16	30–60
Ti-17	Ti-5Al-2Sn-2Zr-4Mo-4Cr	890	GE, USA	1968	400	112	1050	1100–1250	8–15	30–80
<i>Aleaciones β metaestables</i>										
SP 700	Ti-4.5Al-3V-2Mo-2Fe	900	NKK, J	1989	300–500	110	900	960	8–20	60–90
Beta C	Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr	795	RMI, USA	1969	300–450	86–115	800–1200	900–1300	6–16	50–90
Beta III	Ti-11.5Mo-6Zr-4.5Sn	760	Colt/Crucible, USA	1960	250–450	83–103	800–1200	900–1300	8–20	50–100
Ti-10-2-3	Ti-10V-2Fe-3Al	800	Timet, USA	1976	300–470	110	1000–1200	1000–1400	6–16	30–100
Ti-15-3	Ti-15V-3Cr-3Al-3Sn	760	Timet, USA	1981	300–450	80–100	800–1000	800–1100	10–20	40–100

Fuente:[12, p. 20]

2.1.2.2.1 Aleaciones α

Las aleaciones α son principalmente utilizadas en la industria química, petroquímica en los procesos industriales en general. Muestra a esta afirmación, es que; anualmente se comercializan millones de libras de titanio comercialmente puro (CP Titanium), cuya utilización se da en los intercambiadores de calor, agitadores, revestimientos de tanques y en general; en cualquier aplicación en donde se priorice un excelente comportamiento frente a la corrosión, así como también, que el material presente una deformabilidad media a alta. Si el material presenta una elevada resistencia a la tracción, pasa a un segundo lugar en este tipo de aplicaciones.

El titanio CP, que equivale a 98% o más de fase α , es la aleación que cubre los requerimientos normales cuando se trabaja en ambientes corrosivos²⁵. Es usual que a este tipo de aleación se le designe según diferentes estándares ASTM, como el B265, B338, B367, F67 entre otros. Cada estándar recomienda utilizar sus aleaciones para una determinada aplicación y los grados que comprenden cada estándar se diferencian entre sí; principalmente por la cantidad de oxígeno presente en sus aleaciones. También se encuentra, carbón y hierro en las aleaciones pero; éstos elementos no son introducidos intencionalmente en la aleación sino, son productos de los procesos de manufactura a los que es sometida la aleación.

Como se ha descrito anteriormente, el oxígeno es un elemento fortificante de la fase α . Cuando se incrementa la fracción volumétrica del oxígeno en la fase α , proporcionalmente se incrementa la resistencia a la tracción y simultáneamente se reduce la ductilidad de la aleación.

En la Tabla 6, se menciona para Titanio CP, los grados desde 1 hasta 4. Estas aleaciones cubren un rango de resistencia a la tracción que comprende desde los 240 hasta 740 MPa, a temperatura ambiente. El grado 1, es el que menos resistencia tiene, ya que presenta el menor contenido de oxígeno pero; es el que más facilidad tiene para ser trabajado en frío. El grado 2, con una resistencia a la tracción entre 390 y 540 MPa, es la aleación Titanio CP más utilizada.

Otra de las características que presenta las aleaciones de Titanio CP, es la relativa soldabilidad debido a la presencia en su composición química mayoritariamente estabilizadores α . Las aleaciones Titanio CP son fácilmente soldables mediante soldadura TIG²⁶. La elevada soldabilidad del Titanio CP es necesaria para poder desarrollar cualquier estructura en todo tipo de plantas. Además, un punto a favor de la soldadura TIG, es que puede ser automatizada; por lo que los costos de producción se reducirían para grandes lotes de productos.

2.1.2.2.2 Aleaciones mayoritariamente α

Las aleaciones casi α , son las que comúnmente se les conoce como las aleaciones de alta temperatura. Este tipo de aleaciones combina una excelente resistencia al creep con la alta resistencia a la tracción de las aleaciones α/β ; por lo que son ideales para trabajos a elevadas temperaturas. Actualmente el

²⁵ Para ambientes sumamente corrosivos se prefieren aleaciones Titanio CP de grado 7 u 11. Este tipo de aleaciones tiene entre sus elementos aleantes Pd (~0.2 wt%)

²⁶ Del inglés: tungsten inter gas.

límite superior de temperaturas para este tipo de aleaciones comprende entre los 500 y 550 °C.

La primera aleación de titanio que se desarrolló para altas temperaturas fue la aleación Ti-8-1-1. El elevado contenido de Aluminio (Al) en esta aleación, conllevaba a que presente problemas por sufrir corrosión bajo tensión. Es por eso, que hoy todas las aleaciones utilizan un porcentaje máximo de aluminio alrededor del 6%. La siguiente aleación que se desarrolló fue la aleación Ti-6-2-4-2. Ésta tenía un menor contenido de aluminio que la primera.

En 1970 un grupo de investigadores que tenían como objetivo mejorar las prestaciones de las aleaciones de titanio a altas temperaturas, encontró; que agregando pequeñas cantidades (≤ 0.1 wt%) de Silicio (Si) en la aleación, se mejoraba su resistencia al creep. Ellos denominaron a esta aleación Ti-6-2-4-2-S.

La primera aleación con Si que se desarrolló y comercializó en Reino Unido fue la IMI 679. Posterior a ésta, se desarrolló la aleación IMI 685; siendo la primera que se utilizó en Titanio β recocido; con lo que obtuvieron microestructura con mejor performance de resistencia al creep. La aleación con mejores prestaciones para trabajos de alta temperatura es la aleación americana TIMETAL 834. Esta aleación permite trabajar a temperaturas mayores de 600°C, asegurando una adecuada estabilidad y protección frente a la oxidación por un tiempo de vida considerable.

2.1.2.2.3 Aleaciones bifásicas α/β

Este tipo de aleaciones también son conocidas como: “*aleaciones de titanio $\alpha+\beta$ de alta resistencia*” (*High Strength Alpha+Beta Titanium Alloys*). Se debe a que presentan una resistencia que se encuentra en el rango de los 800 a 1250 MPa. Esta elevada resistencia se debe al procesamiento, tratamientos térmicos y composición química ya que estos, afectan y controlan el desarrollo de la microestructura final de la aleación. La máxima temperatura de operación de estas aleaciones es cercana a los 400 °C. La razón no es por la limitación en su resistencia sino, por la resistencia al creep que presentan estas aleaciones.

La aleación Ti-6Al-4V, es la aleación α/β más conocida. Más del 50% de todas las aleaciones que se utilizan en diferentes aplicaciones tienen esta composición. Fue desarrollada en USA por el Illinois Institute of Technology, siendo una de las primeras aleaciones de titanio en ser desarrollada. Entre las principales razones por la que la aleación Ti-6Al-4V ha logrado un gran éxito en la industria se encuentra primero, que presenta buenas propiedades mecánicas. La segunda razón para su uso, es que se cuenta con una elevada cantidad de información relacionada a sus características debido a la gran cantidad de estudios realizados con esta aleación, lo que permite; que pueda ser producida con relativa facilidad. La aleación Ti-6Al-4V presenta también, un costo menor a comparación de aleaciones con mejores prestaciones mecánicas.

Las aplicaciones típicas de las aleaciones α/β incluyen: tanques para misiles y cohetes, partes sometidas a grandes cargas en aviones y motores de aviones. Los motores de los cohetes tienen tanques que contienen fluidos criogénicos, (combustibles y oxidantes) y que operan; a una temperatura aproximada de

100 Kelvin. Para esta aplicación, se desarrolló la aleación Ti-6Al-4V ELI (extra low interstitials). Esta aleación presenta una baja resistencia a temperatura ambiente, pero a temperaturas bajas; presenta un comportamiento similar a la aleación Ti-6Al-4V.

Un gran volumen, de manera más tradicional, de las aleaciones α/β se utilizan en partes rotativas, tales como; rotores delanteros en motores de avión, discos de ventiladores y discos de compresor de bajas presiones. Actualmente, partes estructurales de los aviones son largamente hechas con la aleación Ti-6Al-4V, porque; tiene mejor eficiencia estructural y durabilidad que el aluminio.

Otra aplicación donde las aleaciones α/β han ganado camino debido a su resistencia, bajo módulo y su inactividad química en ciertos fluidos; es en el campo de los implantes médicos. Hoy en día, las aleaciones de titanio (predominantemente la aleación Ti-6Al-4V), han remplazado al cobalto como material base de los implantes médicos. Entre las principales razones por la que se ha dado el cambio se encuentran: que el módulo de los huesos es de 60 GPa, el módulo del titanio comprende de 100 -115 GPa, en cambio; el cobalto tiene un módulo de 200 GPa. También el titanio presenta una inactividad química en contacto a los fluidos del cuerpo, al cobalto; se le acusa de ser un material tóxico. Hay que considerar, que el titanio es químicamente inactivo en el cuerpo, pero; el aluminio y el vanadio no. Es por tal motivo, que posteriormente se desarrollaron aleaciones α/β , donde las concentraciones de aluminio y vanadio son muy bajas y en algunos casos son nulas. Un ejemplo de este tipo de aleaciones son: Ti-5Al-2,5Fe. La prótesis de cadera es el típico implante médico fabricado con aleaciones α/β .

También existen otras aplicaciones de las aleaciones α/β que tienen un mercado relativamente grande pero, que no presentan gran importancia para la vida cotidiana. Por ejemplo en los años 90, se hizo común utilizar palos de golf cuya cabeza fuera de titanio. La aleación que se utilizó fue la aleación Ti-6Al-4V, y se fabricaban a través de fundición. En 1997 se destinaron 9 millones de libras de titanio para atender este mercado.

2.1.2.2.4 Aleaciones β metaestables

Las aleaciones β , son aquellas que presentan la mayor cantidad de estabilizadores β en su composición. El campo de aplicación de estas aleaciones ha sido un poco limitado, debido a que presentan características que no son muy atractivas para los profesionales de diseño y manufactura como: peso específico relativamente alto, baja soldabilidad, comportamiento pobre frente la oxidación (algunas aleaciones), una estructura compleja y un costo de fabricación elevado. Por otra parte, estas aleaciones presentan un mayor nivel de resistencia que las aleaciones anteriormente mencionadas.

Las aleaciones β más utilizadas son: Ti-10V-2Fe-3Al (Ti-10-2-3), Beta C (Ti-3-8-6-4-4) y Ti-15-3-3-3. Las dos primeras son utilizadas para procesos de forjado y extrusión, en cambio; Ti-15-3-3-3 es usada para producir láminas de titanio. Existen otras aleaciones como: TIMETAL LCB²⁷, una aleación relativamente económica y cuyo campo de aplicación se dirige a la industria aeroespacial y automotriz; BETA -CEZ, fue desarrollada en Francia para turbinas de gas de potencia media y; la aleación SP 700 desarrollada en

²⁷ LCB= Low-cost beta

Japón, presenta un excelente comportamiento superplástico a temperaturas cercanas a los 700°C.

Un gran volumen de aleaciones β , son utilizadas actualmente en la manufactura de los trenes de aterrizaje de los aviones, siendo el modelo Boeing 777 donde se ha generalizado su uso. El titanio reemplaza al acero, ya que permite aliviar un poco el peso de la estructura y además; aporta un mayor grado de confiabilidad a la estructura porque, la magnitud el esfuerzo de tracción del acero es susceptible al fenómeno de fragilización por el hidrógeno y, el acero tiende a presentar problemas por fisuras por presencia de corrosión bajo tensión.

Las aleaciones β presentan una cierta tolerancia al hidrógeno comparada con las aleaciones α y aleaciones α/β . Por tal motivo, este tipo de aleaciones también pueden ser utilizadas en ambientes agresivos. La industria del Oil/Gas presenta este tipo de ambiente donde, es común encontrar considerables concentraciones de ácido sulfhídrico (H_2S). Se está empezando a utilizar para la producción de gas sulfuroso, tuberías cuyo material es la aleación Beta C.

Las dos restantes aplicaciones donde la elevada resistencia de las aleaciones β es atractiva ya que no se considera de gran importancia su baja tenacidad a la fractura son: los resortes y los sujetadores. Los resortes hechos con la aleación β presentan una gran capacidad elástica debida, a la elevada resistencia a la tracción de las aleaciones β (mayor a 1380 MPa con tratamiento térmico) y al bajo módulo elástico que presentan estas aleaciones. Los resortes más comunes procesados con la aleación β son los resortes helicoidales. Hay que considerar que la elevada capacidad de procesamiento que presentan las aleaciones β genera, que sea fácil y económico producir grandes lotes de resortes y sujetadores para ofrecer al mercado.

2.1.3 Óxidos de titanio

Siendo el resultado del proceso de oxidación anódica, el recubrimiento del material a anodizar con una capa de óxido, mayoritariamente del mismo material, es necesario definir brevemente los principales óxidos de titanio. Paredes y Pérez del Pino [15], [16] exponen en sus investigaciones a los siguientes óxidos de titanio:

A. *Monóxidos de titanio (TiO):*

Compuesto químico con una masa molar de 63.9 gr/mol, tiene un color bronce claro (casi dorado) y posee una naturaleza eléctrica conductora; ya que, su resistividad eléctrica se encuentra entre 1.7- 4.0 $\mu\Omega$ -m.

Es un material alotrópico, siendo sus principales formas: una monoclinica (fase α), una cúbica (fase β) y otra cúbica centradas en las caras (fase γ). La fase γ , es la que mayor interés práctico posee, ya que; su estructura es similar al NaCl, con un parámetro de red de 4.17 Å. Su densidad es de 4.9gr/cm³, tiene una temperatura de fusión de cercana a los 1737 °C y una temperatura de evaporación cercana a los 3660 °C. Presenta una solubilidad elevada en HF caliente pero; demuestra una considerable resistencia a la corrosión frente a sustancias como: HCl, H₂SO₄, HNO₃ y NaOH.

B. Trióxido de titanio (Ti_2O_3)

Compuesto químico con una masa molar de 143.8 gr/mol. Presenta un color púrpura en sus dos fases alotrópicas: hexagonal compacta (fase α) y romboédrica (fase β). La fase α presentan como parámetros de red los siguientes: $a= 5.15 \text{ \AA}$ y $c= 13.61 \text{ \AA}$. Esta fase tiene una densidad de 4.49 gr/cm^3 y una temperatura de fusión aproximada de $2127 \text{ }^\circ\text{C}$. A condiciones ambientales se comporta como un semiconductor con un gap aproximado de 0.2 voltios. En esta fase se manifiesta un incremento de la conductividad proporcional al incremento de la temperatura, dándose una transición a carácter conductivo a temperatura alrededor de 200°C .

La fase β , presenta forma romboédrica con parámetro de red de 5.43 \AA y un ángulo entre ejes de 56.7° . Tiene una densidad de 4.6 gr/cm^3 y una temperatura de fusión de 1900°C .

C. Series Ti_nO_{2n-1}

Grupo de óxidos de titanio que encierra un rango $n=3-10$. Si bien, cada uno de los integrantes de este grupo presenta características particulares; se pueden agrupar en dos grandes familias:

a. Pentóxidos de titanio (Ti_3O_5)

Compuesto químico de masa molar 223.7 gr/mol , presenta un color azul oscuro metálico y se puede encontrar en tres formas alotrópicas: fase α o también llamada anosovita, fase β y una fase γ . La anosovita es su forma más común, tiene una temperatura de fusión aproximada de 1777°C , una densidad de 4.29 gr/cm^3 y presenta una transición paramagnética-diamagnética alrededor de los 187°C .

b. Fases Magnéli ($n = 4-10$)

Son una serie homóloga de óxidos, que va desde Ti_4O_7 hasta el $Ti_{10}O_{19}$ que presenta una estructura triclinica. Tienen un color azul oscuro en muestras volumétricas y un comportamiento de semiconductor eléctrico. Han recibido un cierto interés por su dureza y su posible uso como lubricantes en estado sólido.

D. Dióxido de titanio (TiO_2)

Ya que tiene una elevada cantidad de aplicaciones en la industria, se le conoce comúnmente con óxido de titanio. El dióxido de titanio tiene como aplicaciones principales: la producción de pinturas y recubrimientos, y su uso en las industrias cosméticas y farmacéuticas para la producción de jabones, pasta dentales, barras de labio, cremas entre otros.

Es un material alotrópico, con masa molar 79.90 gr/mol , que presenta tres fases cristalinas en forma natural: brookita (romboédrica), anatasa y rutilo (ambas tetragonales). Las fases brookita y anatasa son metaestables y el rutilo es un material muy estable, termodinámicamente. En la Tabla 7 se presentan los parámetros de red de estas estructuras así como, algunas de sus propiedades:

Tabla 7: Parámetros de red y principales propiedades del TiO₂

Estructura Cristalina	Parámetros de red (Å)			Densidad (g/cm ³)	Temperatura de fusión (°C)	Resistencia Eléctrica (Ω.m)	Índice de refracción
	A	b	c				
Brookita	9.18	5.45	5.15	4.14	1825	10 ¹³	2.58
Anatasa	3.79	3.79	9.51	3.89	1825	10 ¹³	2.55
Rutilo	4.59	4.59	2.96	4.25	1825	10 ¹³	2.62

Fuente: [16, p. 22]

Además de las propiedades mostradas en la tabla anterior, se debe incluir su considerable dureza, que comprende el rango de 5-7.5 en la escala de Mohs. También son birrefringentes y con los mayores valores de índice de refracción de los óxidos conocidos.

Las tres formas alotrópicas del dióxido de titanio se encuentran en la naturaleza, pero solo la anatasa y el rutilo son producidos de manera industrial. Al tener un índice elevado de refracción este tipo de óxidos se caracterizan por tener un color opaco, aunque; partículas sub-micrométricas de TiO₂ en dispersión, proporcionan al material un color blanco mate que permite que pueda ser utilizado en cualquier tipo de pintura. El TiO₂ a pesar de no ser un material magnético y presentar una elevada permitividad eléctrica ($\epsilon_r=110-117$), capas de anatasa y rutilo pueden ser dopadas con Co para obtener capas ópticamente transparentes, semiconductoras y ferromagnéticas a temperatura ambiente.

El rutilo presenta gran importancia en la medicina primordialmente en el campo de las prótesis. Este compuesto cumple un rol fundamental en el proceso de osteointegración de los implantes médicos del titanio con el cuerpo humano. El rutilo al ser expuesto a oxígeno forma de manera natural una capa de rutilo nativo que llega a recubrirlo completamente. Esta capa es muy estable, adherente, biocompatible, presenta buenas propiedades mecánicas, es muy resistente a la corrosión e impide la difusión de átomos metálicos desde el implante hacia el organismo. También el rutilo, es utilizado como compuesto en las cremas protectoras UV siendo; un material adecuado para ese propósito ya que, presenta buenas propiedades para el bloque de los rayos UV y además, es fácil de eliminar de la piel y genera insignificantes problemas sobre ella.

El dióxido de titanio recientemente ha llamado la atención en el área de las energías renovables. En el año 2013²⁸, un equipo de investigadores de la Universidad Nacional Australiana; dio a conocer que después de cinco años de investigación descubrieron que el dióxido de titanio manipulado molecularmente puede cumplir tres requisitos indispensables para diseñar condensadores eléctricos de grandes prestaciones con el objetivo de poder almacenar la energía generada por fuentes renovables (solares y eólicas principalmente). Los tres requisitos necesarios para construir estos condensadores y que se lograron obtener en el dióxido de titanio son:

- ✓ Constante dieléctrica muy elevada para que pueda almacenar energía.

²⁸ Información obtenida de: http://articles.economicstimes.indiatimes.com/2013-07-04/news/40372049_1_titanium-dioxide-renewable-energy-material.

- ✓ Pérdida dieléctrica muy baja para que no escape ni desperdicie energía.
- ✓ Capacidad para trabajar en un amplio rango de temperatura.

El dióxido de titanio actualmente, se abre paso en el campo de la nanotecnología. Un grupo de investigadores de la Nanyang Technological University, ha desarrollado varias investigaciones donde exponen los posibles usos que tendría el dióxido de titanio como material en el campo de la nanotecnología. Según los investigadores²⁹, el dióxido de titanio, podría utilizarse para las siguientes aplicaciones:

- ✓ Producir hidrógeno y agua potable (al mismo tiempo) cuando se expone a la luz solar.
- ✓ Ser construido en forma de membrana de filtración flexible y de bajo coste.
- ✓ Desalinizar el agua, como una membrana de ósmosis de alto flujo directo.
- ✓ Recuperar energía a partir de residuos apoyándose en la “salmuera” y desalinización de las aguas residuales.
- ✓ Convertirse en una célula solar flexible de bajo costo para generar electricidad.
- ✓ Duplicar la vida de una batería de Iones de Litio, cuando se lo utiliza como ánodo.
- ✓ Matar micro-organismos nocivos, dando lugar a nuevos tipos de vendas antibacterianas.

2.2 Conceptos básicos del proceso de anodizado en titanio³⁰

El proceso de anodizado es un proceso electroquímico que genera de manera artificial una capa de óxido sobre una superficie metálica. Esta capa de óxido proporciona de manera general al metal; una mejor resistencia a la corrosión y al desgaste y también una mejor capacidad para que en el metal se puedan aplicar pinturas y otros tipos de recubrimientos.

Al proceso se le conoce como anodizado u oxidación anódica, ya que; la pieza a tratar se conecta al polo positivo de una fuente de corriente continua. Después, se sumerge en un electrolito cuyo reactivo puede ser un ácido o una base. El cátodo de la fuente se conecta a una superficie metálica y se sumerge en el electrolito para así completar el circuito. La fuente proporciona un voltaje al circuito, y el proceso electroquímico ocurre. En la Figura 20 se representa de forma esquemática el proceso de anodizado para el aluminio:

²⁹ Confróntese con: <https://aguadospuntocero.wordpress.com/2013/04/02/dioxido-de-titanio-nuevo-nano-material-increible/>

³⁰ Confróntese con: http://www.hmwire.com/New%20PDFs/Aluminum_Anodizing_Information_R151110.pdf

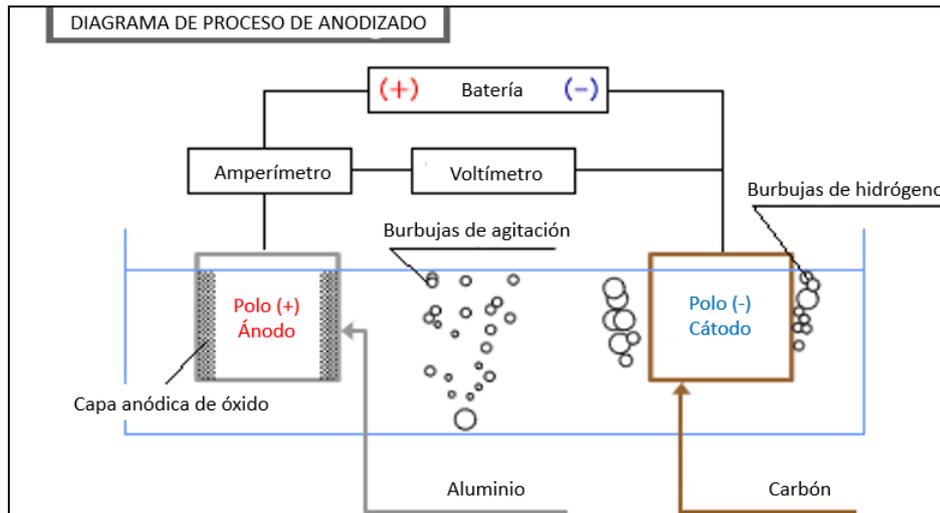


Figura 20: Esquema del proceso de anodizado.

Fuente: Traducido de <http://www.misumi-techcentral.com/tt/en/surface/2011/07/>

El proceso de anodizado se basa en el principio que tienen algunos metales para ser “pasivados”. Ramírez Rodríguez & Ramírez Yanes [17, p. 39], presenta el siguiente gráfico para explicar brevemente el proceso de pasivación de los metales:

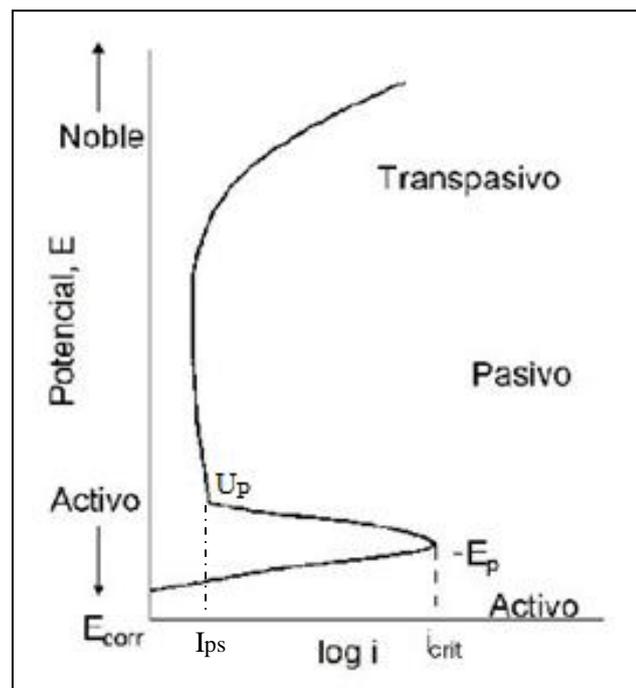


Figura 21: Curvas potencioestáticas de oxidación anódica

Fuente: [17, p. 24]

Ramírez Rodríguez & Ramírez Yanes [17, p. 23] explica, que al aumentar el potencial hacia un potencial más noble, se ingresa en primer lugar, en una zona de oxidación hasta alcanzar un valor máximo (I_{crit}); luego pequeños incrementos de potencial generan que la oxidación en el metal se reduzca hasta posicionarse en una zona donde la oxidación presenta valores muy bajos (U_p , I_{ps}); la zona de pasivación. En esta zona se puede someter a valores de voltajes mayores a U_p , pero; estos voltajes no deben ser tan elevados que generen que la capa que se produce en el metal, por encontrarse en la zona de pasivación, se destruya. La zona donde se destruye la capa del metal se denomina zona transpasiva.

El primer tratamiento de anodizado patentado comercialmente, fue el que se utilizó para anodizar piezas de aluminio con ácido crómico en 1923, seguido muy de cerca; por el proceso de anodizado con ácido sulfúrico, patentado en 1927. En la década de 1950, los japoneses utilizaron de manera alternativa en el proceso de anodizado para el aluminio, el ácido oxálico. Posteriormente, la Compañía Boeing (Boeing Company), utilizó el ácido fosfórico y el ácido bórico para anodizar las piezas de aluminio que se utilizan para fabricar aviones y otro tipo de aeronaves. Estos ácidos generan un recubrimiento con mejores características, para la industria aeroespacial, que el recubrimiento generado con el ácido sulfúrico, el electrolito más común en el proceso de anodizado³¹. El aluminio es el material al que más se le trata con el proceso de anodizado, y también, el material del que se tiene más información del proceso de anodización. El proceso de oxidación anódica (anodizado) también se puede aplicar a otros metales como: Titanio, Zinc, Magnesio, Niobio y Tántalo.

Como se ha explicado anteriormente, el titanio por ser el noveno elemento más abundante de la tierra y, por ser un material que posee dos características muy apreciadas en los metales, su relación esfuerzo/densidad y su elevada resistencia a la corrosión, es un material que ha llamado la atención, especialmente, a los profesionales de la industria aeronáutica. El inconveniente que presenta el titanio para que su aplicación sea difundida de forma global en distintas industrias, es la baja resistencia que presenta al desgaste (*galling*). El proceso de anodizado en titanio, se presentó, principalmente, como una solución para mejorar la resistencia al desgaste que presenta este material, debido; a que éste tratamiento mejora las propiedades superficiales del material sin modificar de manera considerable, las otras propiedades del titanio.

Israel Atomic Energy Commission & Aladjem y Pochily & Benét Laboratories [18], [19] fueron unos de los primeros en presentar, de manera extensa, el resultado de las investigaciones que ellos realizaron o; que otros investigadores contemporáneos realizaron sobre el tema (anodizado de titanio). Pochily & Benét Laboratories [18] realizó experimentos con más de 30 reactivos (ácidos y bases) para preparar el electrolito utilizado en el proceso de anodizado. Entre los principales aportes de su investigación se tienen que, al utilizar ácido cítrico, ácido bórico y una solución alcalina (pH≈12-15), resultado de mezclar varios compuestos entre los que se destaca el dióxido de titanio, generan recubrimientos de mejores características y propiedades que aquellos recubrimientos; que son el resultado de utilizar los ácidos comunes para el proceso de anodizado: ácido sulfúrico, ácido crómico y ácido oxálico.

Con el transcurrir de los años, el titanio (junto con sus aleaciones) fue reconocido como un material útil para las industrias aeronáuticas y aeroespaciales. El tratamiento de anodizado volvió a ser atendido como, un procedimiento capaz de utilizarse para brindar un acabado a las piezas de titanio con la finalidad; que éstas brinden prestaciones adecuadas para esta industria. Sharma [20] fue uno de los primeros, que investiga acerca del proceso de anodizado para generar piezas de titanio utilizadas en la industria aeronáutica. Sharma [20] menciona como beneficios del proceso de anodizado en el titanio a los siguientes:

³¹ Confróntese con : <http://www.materialstoday.com/metal-finishing/features/anodizing-for-aerospace-101/>

- ✓ Protege al metal de la corrosión atmosférica, debido a que el anodizado genera una capa de óxido que protege al titanio de las condiciones atmosféricas.
- ✓ Reduce la tendencia al desgaste, debido a que la capa de óxido generalmente es mucho más dura que la superficie del metal desnudo y también, ya que la capa de óxido tiene naturaleza porosa; mejora la capacidad de lubricación. Los poros pueden considerarse capaces de retener al lubricante.
- ✓ Proporciona un control térmico, la superficie del titanio anodizado se comporta de manera estable frente a la temperatura, lo que conlleva a que obtengan propiedades ópticas constantes para todos sus componentes.
- ✓ Proporciona un acabado decorativo, resultado del proceso de oxidación anódica del titanio se pueden obtener un amplio espectro de colores, que permite que las piezas de titanio puedan ser utilizadas también para artículos decorativos y de joyería.

El titanio también ha ganado lugar en el campo de la medicina, ya que presenta un carácter inmune a la mayoría de fluidos del cuerpo por lo que; es un metal que encaja perfectamente en el grupo de los materiales biocompatibles. El titanio es muy utilizado para diseñar prótesis, siendo la prótesis de cadera el representante principal de las piezas de titanio diseñadas para el campo médico. El anodizado en titanio, también se utiliza para tratar prótesis de este material. Existen varias investigaciones como Apesteguy & Duffo, Espinoza Rativa & Jaimes García, Fabregat Arnal, Valentí, Guasch, Sevilla, & Gil, [21]–[24] que presentan los beneficios de utilizar este tratamiento en las prótesis de titanio para evitar problemas que comprenden el desgaste superficial de la pieza, corrosión, y liberación de iones. Este último es una de las principales causas de que las prótesis de titanio sean remplazadas debido a que la liberación de iones metálicos (que son tóxicos) produce en el organismo: alergias, inflamaciones, mutaciones y se sospecha, además, que sean cancerígenos.

2.2.1 Mecanismo de crecimiento del recubrimiento

2.2.1.1 Similitudes entre anodizado de aluminio y otros materiales

Israel Atomic Energy Commission & Aladjem y Nanoröhren & Macák [19], [25] aseguran que las leyes de crecimiento que rigen la formación de la capa de óxido de aluminio (Al_2O_3 , alúmina) sobre el sustrato en el proceso de anodizado del aluminio, son similares a la leyes de crecimiento de capa correspondiente al tratamiento de anodizado de otros *Valve metals*, entre ellos el titanio. *Valve metals*, se refiere al grupo de metales que luego de ser sometidos a un tratamiento de anodizado se obtienen (sobre ellos) recubrimientos de óxidos con una dimensión de espesor proporcional a los 100 nm, en cambio los metales comunes, como el Fe y Ni, luego de ser sometidos a un tratamiento de anodizado se obtiene (sobre ellos) un espesor de recubrimiento de unos cuantos nm. A continuación se expone, a través de la Figura 22, el proceso de crecimiento de la capa de óxido de aluminio, en el tratamiento de anodizado de este material:

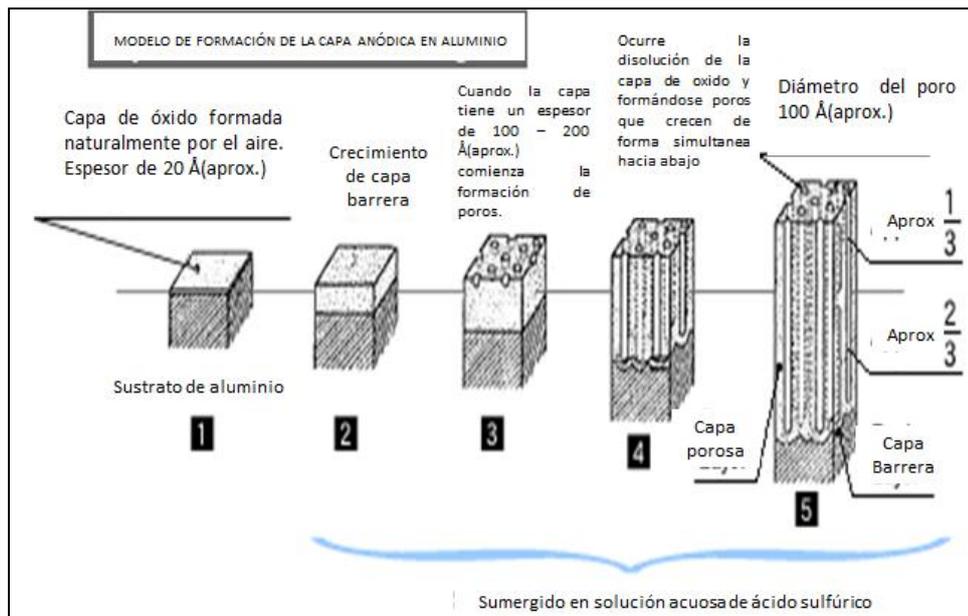


Figura 22: Diagrama del proceso de crecimiento de la capa anódica del aluminio anodizado.
 Fuente: Traducido de <http://www.misumi-techcentral.com/tt/en/surface/2011/07/>

Nanoröhren & Macák y Ramírez Rodríguez & Ramírez Yanes [17, pp. 25–26], [25, pp. 5–10] exponen una breve explicación del complejo mecanismo de crecimiento de la capa de óxido resultado del tratamiento de anodizado, con ácidos, sobre el aluminio. La capa de óxido de aluminio final está compuesta por dos capas: una primera capa, que es fina (0.1-2% del espesor total de la capa de óxido), compacta y dieléctrica. La segunda capa, que se encuentra encima de la primera capa, es de naturaleza porosa. Según Nanoröhren & Macák [25], el proceso de formación de los poros es un modelo complejo que es función de las velocidades de formación y disolución de óxidos sobre el sustrato (aluminio). Estas velocidades a su vez dependen de: el campo eléctrico sobre la interface metal/óxido, química local, factores de esfuerzo en el recubrimiento.

La capa fina y dieléctrica se forma en los primeros segundos, después a que la pieza sea sumergida en el baño y la corriente circule a través de ella. El espesor de la capa depende del voltaje aplicado, temperatura de trabajo, tipo de electrolito, recirculación del electrolito, entre otros.

Con el pasar del tiempo, ocurre un proceso de disolución de forma paralela al proceso de crecimiento de la capa. La disolución se origina por la presencia de un campo eléctrico no homogéneo en la capa barrera, que genera rutas de penetración sobre la barrera en forma de agujeros. A partir de ese momento el crecimiento de la capa será perpendicular a la superficie y teniendo como directriz una circunferencia, ya que en el interior se produce el proceso de disolución. La capa deja de crecer cuando la velocidad de crecimiento y disolución se asemejan y también, cuando la capa barrera (dieléctrica) no permita el paso de la corriente por el circuito. La Figura 23 muestra el estado final de la capa de óxido de aluminio, después del proceso de oxidación anódica:

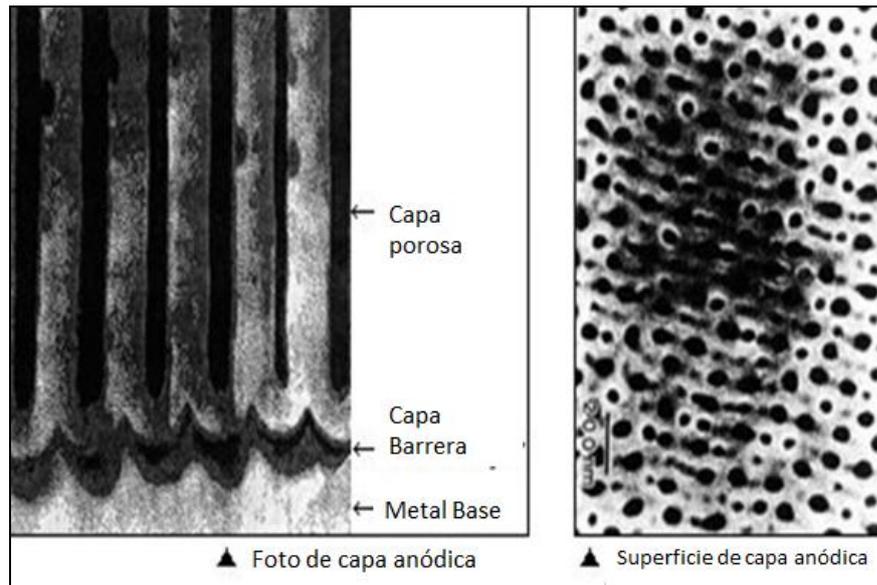


Figura 23: Estado final de la capa anódica del aluminio anodizado
Fuente: Traducido de <http://www.misumi-techcentral.com/tt/en/surface/2011/07/>

2.2.1.2 Leyes de crecimiento de la capa anódica del titanio

Hernández López [26, pp. 21–35], considera que el proceso de formación de capas de óxido de titanio a consecuencia del tratamiento de oxidación anódica en éste material, *es un poco distinto*, al proceso de formación de capas de Alúmina en el anodizado de aluminio. Hernández López [26] asegura que los parámetros³² del anodizado, influyen en la morfología, espesor y composición de las capas anódicas. Hernández López [26] clasifica a las capas anódicas en dos tipos:

- ✓ Una capa barrera (parte “a” de la Figura 24), compacta, conocida también como capa libre de poros.
- ✓ Capa dúplex, formada por una capa barrera de espesor muy pequeño (con respecto al espesor total de la capa anódica) que se ubica inmediatamente después del sustrato (titanio). Encima a la capa barrera, se ubica una capa porosa/tubular, que representa el mayor porcentaje del espesor total de la capa anódica. El arreglo de los poros, forma a su vez; capas nanoporosas (parte “b” de la Figura 24) o nanotubulares (parte “c” de la Figura 24), dependiendo si existe espacio entre los poros al final del proceso de oxidación anódica.

La Figura 24, nos muestra un esquema que permite diferenciar los tipos de capas, descritos anteriormente:

³² Los parámetros del anodizado se refiere a: tipo de electrolito, voltaje aplicado, pH, temperatura del baño, tiempo de trabajo, recirculación del fluido, entre otros.

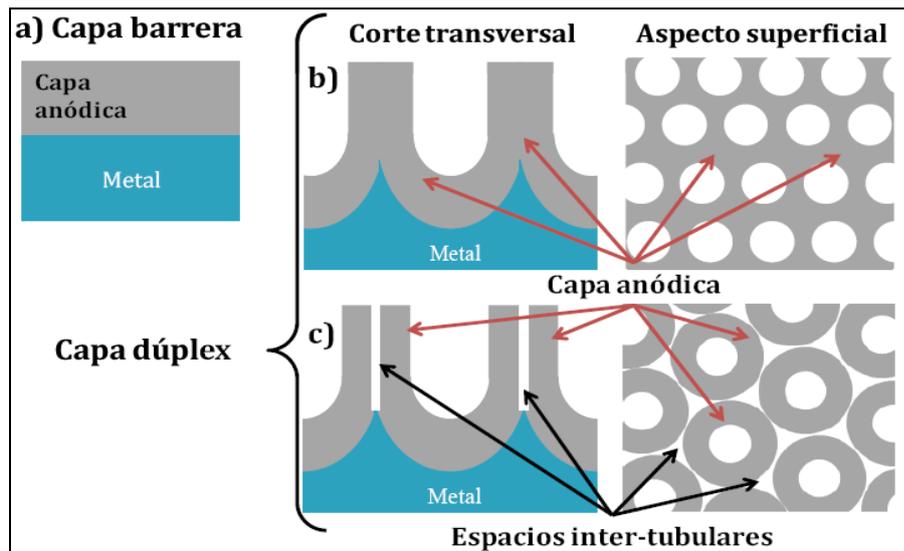


Figura 24: Esquema de los tipos de capas anódicas, en el titanio anodizado.
Fuente: [26, p. 22]

Entre los parámetros del proceso anodizado, la composición del baño del anodizado y el voltaje de trabajo, son determinantes en el mecanismo de crecimiento y formación de características de la capa anódica. A continuación, se explicará el efecto de estos dos parámetros en el proceso de anodizado de titanio:

A. *Composición del baño de anodizado*

Hernández López [26, p. 23] expone, en este parámetro, la más importante diferencia entre el anodizado del aluminio y el anodizado del titanio. El titanio al ser sometido a un tratamiento de oxidación anódica utilizando como electrolitos ácidos comunes (ácido sulfúrico, bórico y fosfórico), no genera capas porosas (como lo haría el aluminio), sino; genera capas compactas. Esto se debe a la gran estabilidad que presenta el óxido de titanio para crecer en este tipo de medio, es decir; no hay un proceso de disolución.

Para generar capas porosas, es necesario utilizar electrolitos que contengan iones fluoruros y/o cloruros. Los óxidos de titanio frente a este tipo de iones, presenta un comportamiento soluble mayor respecto al comportamiento cuando se encuentra en contacto a otros ácidos comunes. De acuerdo a la concentración de fluoruros, el pH de la solución electrolítica, la temperatura del baño, contenido del agua, entre otros; se puede dividir a las capas nanoporosas/nanotubulares de óxido de titanio en cuatro grupos: primera, segunda, tercera y cuarta generación.

B. *Voltaje aplicado*

El voltaje aplicado tiene fuerte influencia en aspectos relacionados al mecanismo de crecimiento de la capa anódica de titanio. El primero se refiere a la importancia del voltaje de generar nanoestructuras avanzadas pertenecientes a la cuarta generación de nanotubos. El segundo aspecto, y el más general, se refiere a la importancia del voltaje para generar la fuerza del campo eléctrico en la capa de óxido. La intensidad del campo eléctrico, presenta un efecto sobre la razón de crecimiento y la razón de disolución para así se puedan generar nanoestructuras.

En las capas barrera, el voltaje aplicado (V) y el espesor de la capa (d), están relacionados entre sí a través; de un factor de crecimiento (f_g). La relación es la siguiente:

$$f_g = \frac{d}{V} \quad (2.1)$$

Por lo tanto, se puede afirmar; que un aumento en el potencial aplicado al tratamiento, conlleva a un aumento en el espesor de la capa barrera. En base a varias fuentes bibliográficas que [26] analiza en su estudio, se puede afirmar; que el factor de crecimiento de la capa barrera se encuentra en un rango de 1.3-3.3 nm/V de acuerdo al tipo de baño de tratamiento electroquímico.

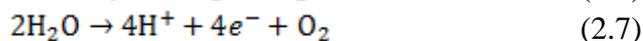
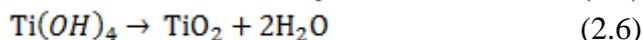
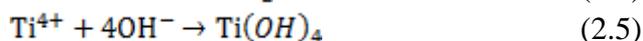
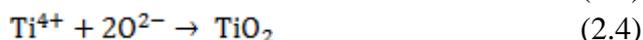
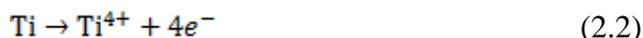
Para las capas nanoporosas/nanotubulares, el potencial aplicado comprende el rango de 5-30 V y de 10-60V para electrolitos acuosos y orgánicos respectivamente. El diámetro de los nanotubos, tanto en la boca como en el interior, está también; relacionado directamente con el potencial aplicado.

Después de analizar los principales parámetros del tratamiento de anodizado de titanio, Hernández López [26] analiza de manera separada los mecanismo de crecimiento de los dos tipos de capas anódicas. El análisis es el siguiente³³:

A. Mecanismo de crecimiento de las capas barrera:

Enfocándonos en el proceso electroquímico, es recomendable, iniciar el análisis evaluando las reacciones redox que ocurren durante el proceso electroquímico. A continuación, se presentarán las reacciones redox, generales, que Hernández López [26] considera que ocurren en el proceso de oxidación anódica del titanio.

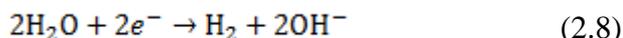
Las reacciones de oxidación ocurren en la pieza de titanio ya que ésta se conecta al ánodo. Las reacciones químicas son las siguientes:



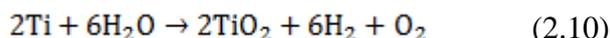
La ecuación I, nos dice que en la superficie del titanio (Ti) se produce una reacción de oxidación dando lugar a la formación de iones Ti^{4+} . Estos iones reaccionan con los OH^- provenientes de la reducción del H_2O en el cátodo, ecuación VII, y con los O^{2-} de la desprotonación del OH^- , ecuación 2.3; ambas reacciones son consecuencia del campo eléctrico impuesto. En consecuencia, sobre la superficie del ánodo se forma un óxido de titanio, ecuación 2.4, un óxido hidratado de titanio, ecuación 2.5, que puede convertirse en óxido de titanio, ecuación 2.6, y el desprendimiento del oxígeno debido a la oxidación del medio, ecuación 2.7.

³³ Confróntese con: [26, pp. 26–35]

Las reacciones de reducción ocurren en el cátodo, que debe ser; un material químicamente inerte³⁴, conectado al polo negativo de la fuente de corriente continua (DC). Las reacciones químicas son las siguientes:



En el cátodo se produce hidrógeno, debido a las reacciones que representan las ecuaciones 2.8 y 2.9. La reacción global del proceso del anodizado, consecuencia de la suma de todas las reacciones anteriores, es la siguiente:



La Figura 25, presenta de forma esquemática; las reacciones redox que ocurren en el proceso de anodizado:

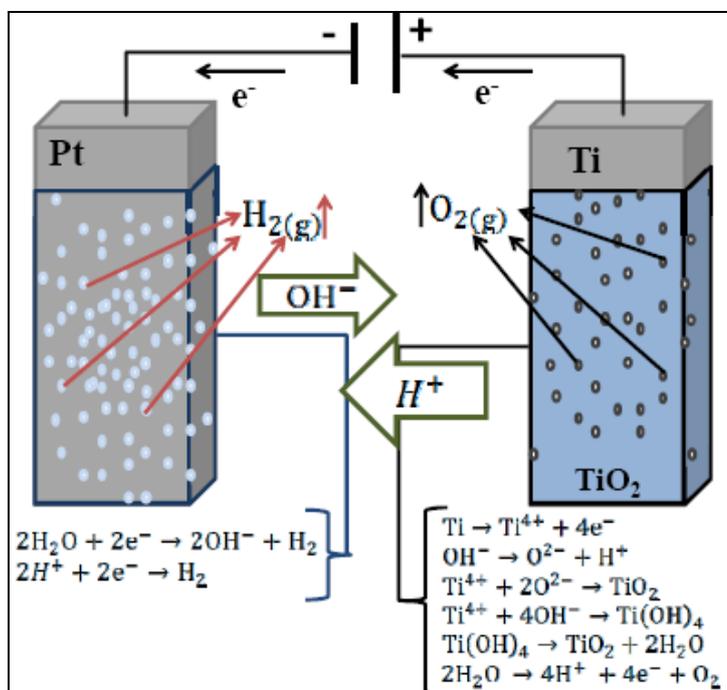


Figura 25: Esquema de las reacciones que ocurren en el proceso de anodizado de titanio.

Fuente: [26, p. 28]

Hernández López [26], explica que el mecanismo que controla el crecimiento de capa barrera en este tipo de medio es el denominado: régimen de campo alto o “High-field regime”. Este mecanismo considera que la corriente aplicada durante el proceso de oxidación anódica, genera dos vías de conducción: la migración iónica, que consiste en el desplazamiento de iones O^{2-} hacia la intercara óxido/metal e iones Ti^{4+} hacia la interfase óxido/electrolito. La segunda vía de conducción se le denomina la conducción electrónica.

El mecanismo de migración iónica es responsable del crecimiento de la capa. El transporte de los iones Ti^{4+} es responsable en un 40% de la formación de la capa, los iones O^{2-} son responsable del restante 60% de la

³⁴ Los principales materiales que se utilizan como cátodos son: el grafito, acero inoxidable y el platino.[26]

formación de la capa. El crecimiento de la capa, basandose en lo anterior, no solo sucede en la intercara metal/óxido sino tambien; en la intercara óxido/electrolito. Dicho proceso ocurre hasta que el espesor de la capa de óxido genere una resistencia eléctrica tan elevada, que el flujo de iones y electrones sea casi nulo.

La conduccion electrónica, es responsable de la evolución del oxígeno en la interfase óxido/electrolito, y se encuentra presente durante todo el proceso de anodizado. A comparación con el anodizado de aluminio, la conducción electrónica del titanio, es relativamente mayor a la de aluminio ya que el óxido de titanio presenta una naturaleza semiconductora.

Los primeros estudios sobre la conductividad iónica, dieron como resultado una relación que afirma que la densidad de corriente, que circula durante la formacion de la capa de óxido, depende de forma exponencial de la intensidad del campo eléctrico. La relación es la siguiente:

$$i = \alpha \cdot e^{(\beta \cdot F)} \quad (2.11)$$

Donde α y β son constantes experimentales que dependen de la temperatura, i es la densidad de corriente y F es la intensidad del campo eléctrico. El campo puede ser calculado tambien, por la siguiente ecuación:

$$F = \frac{\Delta E}{d} \quad (2.12)$$

Donde ΔE es la diferencia de potencial y d es la capa de óxido. Por lo tanto, la ecuacion de la densidad de la corriente quedaría de la siguiente forma:

$$i = \alpha \cdot e^{\left(\beta \cdot \frac{\Delta E}{d}\right)} \quad (2.13)$$

En función de estas ecuaciones, se puede decir; que la formación de la capa barrera en óxidos donde la disolución es muy baja, depende solo de la intensidad del campo. También se puede afirmar, que en el momento que se aplica una diferencia de potencial entre el ánodo y el cátodo, la densidad de corriente disminuye debido a la disminución de la intensidad del campo a consecuencia, del crecimiento de la capa de óxido.

Según Hernández López [26], la eficiencia de la capa de óxido; puede disminuir si se desarrollan, durante el proceso de anodizado, los siguientes problemas:

- ✓ Formación de sub-óxidos con distinta estructura y composición química a lo largo de la capa de óxido.
- ✓ Incorporación de aniones distintos al oxígeno desde el electrolito, durante el crecimiento de la capa anódica. Esta incorporación puede afectar la velocidad de crecimiento, estabilidad química del óxido, propiedades dieléctricas, entre otras.
- ✓ Ruptura de la capa anódica (Breakdown). Debido a formaciones locales de alta densidad de corriente, debido a heterogeneidades.
- ✓ Disolución de la capa de óxido. Puede ser del tipo química debido a cambios locales del pH, o también; a consecuencia de campo eléctrico.

En la Figura 26, se representa de manera esquemática, el mecanismo de crecimiento de la capa barrera de óxido de titanio, después; del proceso de anodizado en ácidos con bajo efecto soluble:

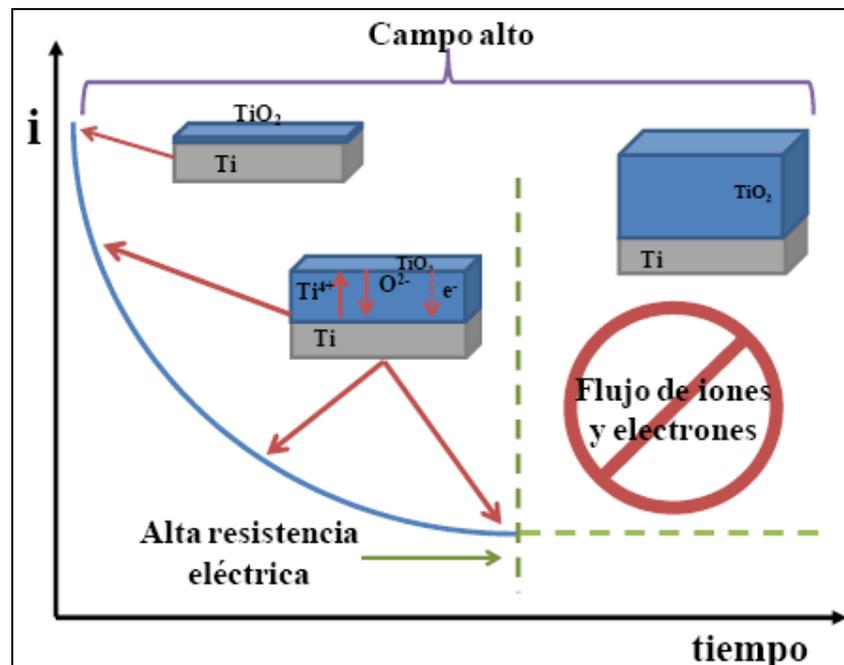
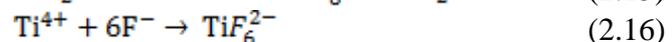
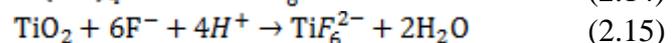
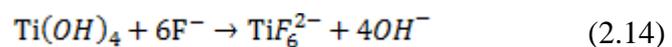


Figura 26: Curva intensidad-tiempo de la formación de capas barrera, a voltaje constante.
Fuente: [26, p. 28]

B. Mecanismo de crecimiento de las capas de estructura dúplex

Cuando el óxido de titanio es soluble en electrolitos utilizados para realizar el tratamiento de anodizado, como sucede en electrolitos que contengan iones fluoruros, el efecto disolvente del electrolito afecta en gran medida al proceso de anodizado y a su vez las características de las capas anódicas desarrolladas. Para medios con iones fluoruros o cloruros, aparte de las reacciones químicas que se producen en la formación de capas barreras, ecuaciones I a VIII, se producen las siguientes ecuaciones:



La presencia de iones fluoruros en el baño, produce la disolución química del $Ti(OH)_4$ y TiO_2 que se están formando o que reaccionan con Ti^{4+} , que migran en la capa anódica hacia la interface óxido/electrolito; dando lugar a la formación del compuesto soluble TiF_6^{2-} . Además, ya que los iones F^- tienen mayor velocidad de migración iónica que los iones de O^{2-} , se produce la reacción, de la ecuación 2.17, en la intercara metal/óxido; que conduce a la formación de otro compuesto. La reacción es la siguiente:



La morfología de este tipo de capa depende de la concentración de fluoruros en el electrolito. Si el contenido de fluoruros en el baño de anodizado es bajo, ≤ 0.05 wt. % HF, el mecanismo de formación de la

capa es similar al de la capa barrera de TiO_2 . La única diferencia con las capas barreras, es que la morfología de las capas formadas con baño que contienen iones fluoruros, no es uniforme. En el otro extremo, podemos encontrar baños donde el contenido de fluoruros es alto, ≥ 4 wt. % HF. En este tipo de baños, la capa no se formará ya que los iones Ti^{4+} reaccionarán con los fluoruros del baño para formar TiF_6^{2-} . Las concentraciones intermedias de fluoruros en el electrolito, son las más ideales para formar capas dúplex. En estas concentraciones, la formación de óxido y la disolución de TiF_6^{2-} , tienen lugar simultáneamente dando paso a la formación de óxido con estructura nanoporosa o nanotubular, dependiendo de las condiciones del anodizado.

El modelo clásico para explicar el mecanismo de formación de capas dúplex junto con la evolución de la corriente en el tiempo a voltaje constante, es el que se muestra en la Figura 27:

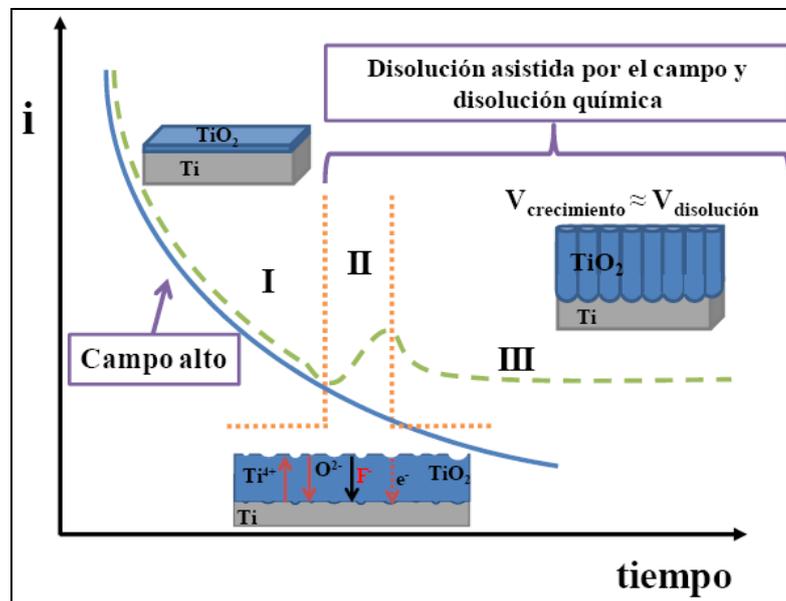


Figura 27: Curva intensidad-tiempo para capas porosas/tubulares, a voltaje constante.
Fuente: [17, p. 28]

Dicho modelo divide el mecanismo de formación de las capas anódicas de estructura dúplex, en tres etapas. En la primera etapa, la etapa I, se produce la formación de una capa barrera de TiO_2 sobre la superficie del titanio, siguiendo el "régimen de campo alto". Esta etapa se caracteriza por que presenta una caída abrupta de corriente desde un valor de inicio, de acuerdo como se ve en la Figura 27. A continuación, se inicia la etapa II con un pequeño aumento de corriente debido a la disminución de la resistencia de la capa anódica por generación de defectos superficiales (*pits*) provocados, por la disolución local del óxido de titanio que conlleva; a la formación de poros. Las principales causas al crecimiento de estos poros son dos. La primera es, la disolución asistida por el campo eléctrico (field-assisted dissolution) y la segunda; es por la acidificación local debida a la oxidación e hidrólisis del titanio (disolución química) en el fondo del poro, generando una diferencia (gradiente) de pH entre la boca y el fondo de los mismos. A medida que los poros aumentan de dimensión (crecen), la disolución en la base del poro, por efecto del campo eléctrico (field-

assisted dissolution); es más fuerte y ejerce control sobre el crecimiento de la capa anódica, en comparación con su efecto sobre la pared del poro/tubo donde; la influencia mayor la asume la disolución química. En la etapa III, la corriente alcanza un valor constante, debido a que alcanza un estado de equilibrio entre la velocidad de formación de óxido en la intercara metal/óxido y la velocidad de disolución química entre la interface óxido/electrolito.

Es importante diferenciar que, el crecimiento de la capa de óxido durante la formación de la capa barrera se realiza en dos frentes: en la intercara metal/óxido y en la interface óxido/electrolito. En cambio, el crecimiento de capas nanoporosas/nanotubulares ocurre exclusivamente en la intercara metal/óxido. La concentración de iones fluoruros es un factor muy importante para el proceso de disolución química, y éste a su vez; influye en la morfología de las capas nanoestructurales.

Así, la formación de estructuras dúplex, es el resultado de una competencia entre la formación de capas anódicas y su disolución debido a los efectos del campo eléctrico, que debilita los enlaces entre el titanio y el oxígeno (field-assisted dissolution) y también; por la presencia de iones fluoruro/cloruros en el medio de anodizado (disolución química).

Existen otros mecanismos para explicar el crecimiento de la capa dúplex, como: “Flujo plástico asistido por el campo”. Para la presente tesis, se considera adecuado aceptar el Modelo clásico.

2.2.2 Coloración del titanio por el anodizado

El titanio, después de ser sometido al tratamiento de anodizado, adicional a la mejora de sus propiedades superficiales, resistencia a la corrosión, entre otras; se obtiene una coloración en el recubrimiento formado (capa anódica), sin la necesidad de aplicar una técnica de coloreado; como se realiza en el proceso de anodizado del aluminio.

Sharma [20, p. 50], presenta la Figura 28 para explicar el fenómeno de coloración del titanio, posterior al tratamiento de oxidación anódica. La figura es la siguiente:

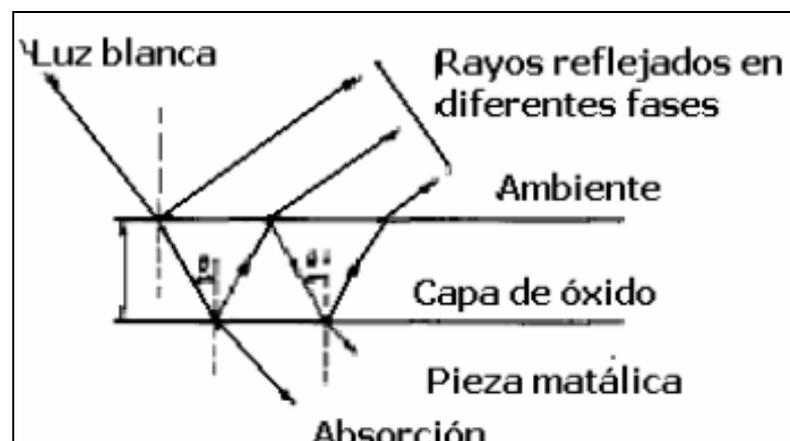


Figura 28: Reflexión de la luz en la capa anódica del titanio.

Fuente: [20, p. 50]

Sharma [20] explica que la coloración que surge después del proceso de anodizado en el titanio, no es resultado de pigmentos o colorantes, sino; de un fenómeno que experimentan los rayos de luz en el recubrimiento conocido como, interferencia de colores. Los colores se generan en la capa anódica formada después del anodizado, y que es de color transparente. La interferencia de colores, se produce en una capa delgada transparente, ubicada sobre una superficie reflejante. Este fenómeno se puede observar en la naturaleza en: el aceite, agua sobre la pista, o en algunos insectos.

Sharma [20] afirma que, la capa óxido tiene la habilidad para reflejar, refractar y absorber la luz. Cuando la luz cae sobre la capa de óxido de titanio, ésta es reflejada y en parte transmitida al metal. La parte que es transmitida al metal, en el momento que alcanza la superficie del sustrato; una pequeña parte es absorbida y la parte restante (la mayor) es nuevamente reflejada hacia la capa de óxido. Un desplazamiento de fase ocurre entre los rayos de luz debido a la múltiple reflexión. El grado de absorción de la luz y la proporción de reflexión de la misma, depende del espesor de la capa. El color de la capa, resulta de las interferencias ópticas de todas las ondas de luz reflejadas.

El espectro de colores formados en el titanio, dependen principalmente del voltaje de trabajo y del electrolito usado. La capa de óxido de los metales reactivos (titanio, niobio, tántalo); presenta en general, un índice de refracción mayor que el diamante. Razón para que los colores en el recubrimiento tengan un aspecto brillante. Pérez del Pino [16, p. 33] coincide con Sharma [20], en que la principal causa de la coloración del recubrimiento de la capa anódica de titanio, sea el fenómeno de interferencia. Pérez del Pino [16, pp. 31–33] agrega otros factores que influyen en la coloración del material, pero le sigue dando prioridad al fenómeno de interferencia. Pérez del Pino [16] divide a los factores que influyen en la coloración de la capa en dos grupos: de acuerdo a la composición del material y de acuerdo a la morfología del material. La composición del material abarca a los factores: absorción selectiva, dispersión. La morfología del material abarca: rugosidad superficial, difracción, dispersión Rayleigh e interferencia, el factor más importante y con el que coincide la mayoría de la información bibliográfica revisada que abarca el tema de la coloración de la capa.

El esquema presentado por Gerd Lutjering & Williams [13, p. 356], se considera un aporte muy importante, debido a que: reúne en un solo esquema la relación que existe entre el voltaje aplicado en el proceso de anodizado, el espesor de la capa de óxido generada a consecuencia de este tratamiento y el color resultante en la capa anódica, posterior al tratamiento. En la Figura 29 se presenta el cuadro descrito anteriormente:

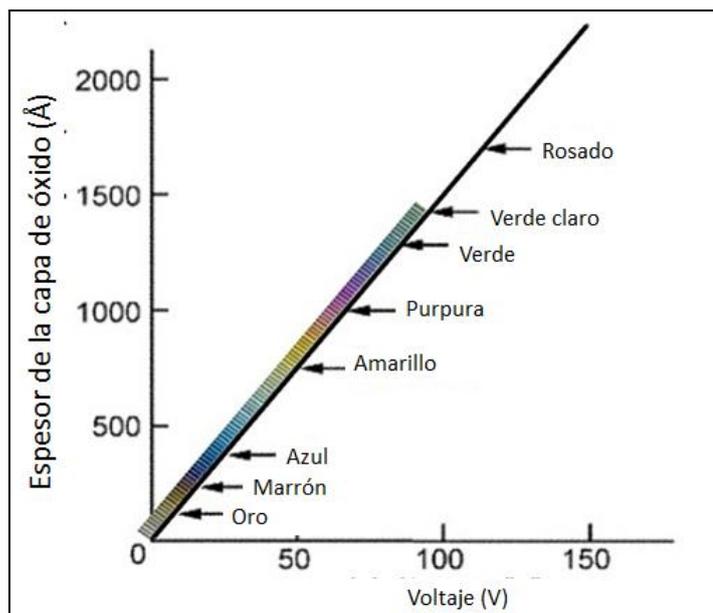


Figura 29: Relación entre el voltaje, espesor y color del recubrimiento en el titanio anodizado³⁵.
Fuente: [Traducido de 13, p. 356]

2.2.3 Procedimiento

El proceso de oxidación anódica del titanio es mucho más sencillo que el proceso de oxidación del aluminio o el magnesio. Se recomienda que la pieza siga unos tratamientos previos y posteriores a la fase de anodizado en sí, con la finalidad de alcanzar una formación correcta de la capa de óxido de titanio sobre el material. Las fases del proceso global de anodizado son las siguientes:

2.2.3.1 Tratamientos previos

Se recomienda realizar algunos tratamientos previos a las piezas, para así; incrementar la posibilidad de la correcta formación de la capa de óxido sobre ellas. Los típicos tratamientos previos para el proceso de anodizado, son los siguientes tres:

A. Lijado

A través de este tratamiento, se busca eliminar cualquier signo de ralladura o cualquier resto de cizalla, producto del mecanizado del material. Se utilizan de manera general las lijas #320, #400 y #600 para realizar este procedimiento sobre la pieza. Se recomienda utilizar algún rodillo o torno que permita que el lijado sea uniforme en toda la pieza, según Ramírez Rodríguez & Ramírez Yanes [17].

B. Desengrase

El desengrase permite eliminar restos de aceite, combustibles, grasas y otro tipo de líquidos viscosos que puedan haber estado en contacto con la pieza durante su transporte. Este tipo de sustancias generan que la adhesión entre la pieza y la capa anódica disminuya y además; proporciona un aspecto oscuro a la coloración que se origina en el titanio anodizado.

³⁵ La figura es un esquema representativo, los datos varían en función a los parámetros del proceso como: tipo de electrolito, concentración del electrolito, temperatura del baño, tiempo del proceso, etc.

Fabregat Arnal [22, p. 39] menciona que para eliminar cualquier rastro de grasa o suciedad de la superficie de la pieza, se pueden utilizar varios métodos; entre los que se encuentran: el uso de solventes y soluciones alcalinas. Para desarrollar su investigación, Fabregat Arnal [22] utilizó: Tricloroetileno. La razón por que se escogió este solvente se debe a que no es tóxico y se evapora fácilmente, dejando a la superficie libre de cualquier agente contaminante externo.

Espinoza Rativa & Jaimes García [23, p. 53] utiliza como método de desengrase, después de realizar un pulido mecánico a la piezas, una limpieza con ultrasonido en una solución acuosa de Bórax con Trifosfato de sodio ($\text{pH}\approx 9$). El disolvente siempre es agua desionizada y el tiempo del tratamiento fue de 90 segundos. A través de la limpieza con ultrasonido se buscó eliminar cualquier rastro de grasa y del abrasivo utilizado para el pulido mecánico previo. Amaya & Forero [27] coincide con este método, la única diferencia; es el tiempo de aplicación del tratamiento que es: 180 segundos.

Sharma [20], al enfocarse en piezas de titanio para la industria aeronáutica, hace uso de una limpieza alcalina electrolítica (electrolytic alkaline cleaning). Sharma [20] utiliza varios compuestos y equipos, entre los que se destacan: NaOH, una pieza de acero inoxidable y una fuente de voltaje. El procedimiento debe realizarse a una temperatura entre los $70\text{-}80^\circ\text{C}$, la pieza de acero inoxidable debe conectarse al polo positivo de la fuente (ánodo) y la pieza de titanio al polo negativo, el voltaje de trabajo se encuentra entre los 6-7 voltios y el tiempo del tratamiento comprende de 5-7 minutos. A través de esta limpieza, se asegura que la pieza no presente agentes contaminantes en su superficie.

C. Decapado

El proceso de decapado común para los metales utiliza la solución: Ácido fluorhídrico, ácido nítrico y agua ($\text{HF} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$). Debido a la capacidad disolvente del HF, se puede eliminar completamente la capa de óxido que el titanio forma, de manera natural, al estar en contacto con el oxígeno en diferentes ambientes. La capa de óxido natural, presenta pequeños espesores ($\approx 1 \text{ \AA}$), pero; impide que se deposite sobre el material óxidos, pinturas o algún tipo de recubrimiento de manera eficiente. La norma ASTM International (2002), Donachie y Pochily & Benét Laboratories [11, p. 89], [18, p. 8], [28] coinciden con la proporción de los reactivos para formar la solución acuosa del decapado es: 10-20%, por volumen, de ácido nítrico (150 -300 g/l) y 1-2%, por volumen, de ácido fluorhídrico (12 - 24 g/l). El tiempo que debe sumergir la pieza en el baño es de 1 a 5 minutos y la temperatura de trabajo puede estar en el rango de 24 a 60°C .

Después del decapado se debe someter la pieza a un baño de agua, *rinse water*. Se recomienda también, introducir la pieza en una solución neutralizante como: bicarbonato de sodio con agua, hidróxido de magnesio, o carbonato de calcio con agua. La solución neutralizante cumple la función de proteger a la pieza (y las personas) de cualquier

residuo de ácido fluorhídrico. Finalmente se enjuaga la pieza y se seca con aire caliente.

2.2.3.2 Anodizado

Como ya se ha explicado anteriormente, el tratamiento de oxidación anódica consiste (de forma general); en conectar la pieza a tratar, al polo positivo de una fuente de corriente continua y el polo negativo; a un material inerte. El material conectado al cátodo (polo negativo) se espera que sea conductor de la electricidad. Después se debe introducir los dos terminales, con sus piezas conectadas, en un baño, para así; poder alimentar el circuito con una determinada diferencia de potencial (ΔV) y que el tratamiento electroquímico ocurra.

La bibliografía revisada presenta diferente composición del baño a utilizar, temperatura, voltaje y tiempo de trabajo. La mayoría de la información coincide en que el ácido sulfúrico (H_2SO_4) es el reactivo más común para preparar el baño. La proporción del H_2SO_4 también se puede establecer, por convenio, entre un rango de 10-20% por peso. Generalmente los tiempos de trabajos son cercanos a los cinco minutos y la temperatura del tratamiento es la temperatura ambiente.

J. C. Amaya & L. E. Forero G [27] utiliza una mezcla de ácido sulfúrico y ácido oxálico a temperatura ambiente con un tiempo de tratamiento de 3 minutos. El voltaje aplicado fue en el rango de 15 a 90 voltios. El problema que presentó el tratamiento fue la presencia de vapores de los ácidos a voltajes de trabajo entre 80 y 90 voltios. Entre los resultados de la investigación se verificó que la capa que presentó mejor resistencia a la corrosión fue la que se alcanzó a 15 voltios.

D. M. Espinoza Rativa & M. L. Jaimes García [23] utilizan una solución de ácido sulfúrico de 1M donde aplican un tiempo de tratamiento de 5 minutos. El rango de voltajes aplicados estuvo entre los 10 a 100 voltios y como consecuencia se obtuvo una variedad de recubrimientos de colores. En el desarrollo de la investigación para voltajes elevados también se generaron vapores del electrolito y efervescencia del ánodo. Las autoras mencionan que al alcanzarse todos los colores de la gama inicial, esta vuelve a comenzar. Para ellas a partir de voltajes mayores de 110 voltios, la gama de colores se repite. Los colores más estables en su investigación se obtuvieron entre voltajes de trabajo de 28 a 58 voltios. Ellas también utilizaron como electrolito de trabajo una solución de hidróxido de sodio NaOH con una concentración baja ($\approx 0.1M$). Concentraciones elevadas de NaOH generaban que se precipitaran manchas blancas en el recubrimiento obtenido en la pieza. Al comparar el comportamiento de la densidad de corriente entre el anodizado con H_2SO_4 y NaOH, las autoras identificaron que el descenso en la densidad de corriente para el NaOH es mucho más lento con respecto a la del ácido sulfúrico, por lo que ellas suponen que las capas obtenidas con NaOH son más densas. Los colores más estables se obtuvieron entre voltajes de 15 a 48 voltios. El tiempo del tratamiento utilizando como electrolito el NaOH fue de 7 minutos.

Adicional, al ácido sulfúrico, el ácido fosfórico (H_3PO_4) es otro reactivo utilizado para anodizar el titanio. Z. Liu, X. Liu, U. Donatus, G. E. Thompson & P. Skeldon [29] comparan el comportamiento de una pieza de titanio anodizado con ácido sulfúrico y con ácido fosfórico al ser expuestas a un

ambiente que contiene cloruro de sodio (NaCl), es decir a un ambiente corrosivo. El tratamiento se llevó a cabo utilizando una corriente fija de 20 mA/cm^{-2} con una composición de los electrolitos de 1M para el ácido sulfúrico como para el ácido fosfórico. El voltaje de trabajo fue 20, 40 y 60 voltios y el tiempo del tratamiento fue de 3 minutos. Entre los resultados de la investigación se demuestra que existe una mejora en la resistencia a la corrosión al aumentar el voltaje aplicado en el tratamiento y que para este tipo de ambiente corrosivo (presencia de NaCl), las probetas de titanio que fueron anodizadas con ácido fosfórico presentaron una resistencia a la corrosión superior a las probetas de titanio anodizados con ácido sulfúrico. El estudio concluye que las piezas anodizadas con ácido fosfórico presentan un mejor comportamiento frente a la corrosión en ambientes con NaCl que las piezas anodizadas con ácido sulfúrico.

Z. Liu & G. E. Thompson [30] desarrollan un tratamiento de oxidación anódica en titanio para voltajes de trabajo de 100, 150 y 200V. Ellos desarrollaron capas porosas, encontrando una relación entre el voltaje aplicado y un mayor grado de cristalinidad en el la capa porosa formada. También encontraron una tendencia a que se dé un incremento de la conductividad eléctrica de la capa porosa en función al incremento del voltaje aplicado en el tratamiento de oxidación anódica.

La bibliografía revisada³⁶ coincide que el ácido fluorhídrico es el típico reactivo utilizado para formar capas porosas en el titanio después de ser sometido a un tratamiento de oxidación anódica. J. Macák [25] es una de las fuentes bibliográficas que más desarrolla la formación de capas anódicas en titanio utilizando reactivos con concentración de ácido fluorhídrico. El autor explica que entre las razones por las que el ácido fluorhídrico genera capas nanoporosas es debido al alto poder de disolución que tiene este reactivo. Se menciona que la formación de las capas nanoporosas ocurre como un reordenamiento de la capa anódica debido a las fuerzas de disolución que se generan en tratamiento debido a la presencia de HF. De acuerdo a esta fuente, la concentración ideal para formar capas de nanotubos ordenados comprendería el rango entre 0.01 a 0.04 % de HF en peso. El autor también, muestra las dimensiones de la capa anódica formada a 20 voltios. Las dimensiones son: 400 nm de espesor de capa, 100 nm de diámetro de nanotubo y entre 10 a 20 nm de espesor de pared. Además se presenta una relación entre la caída de la densidad de corriente en el tratamiento y la concentración de HF. Cuando mayor es la concentración de HF en el electrolito, más lenta es la caída exponencial de la densidad corriente en el anodizado. También una mayor cantidad de HF genera mayores oscilaciones en el comportamiento de la densidad de corriente, por lo que se relaciona que las oscilaciones de la corriente influyen en la formación de las capas de nanotubos. Resultado de la toda la información bibliográfica, el autor afirma que es posible formar capas nanoporosas en titanio, y que las dimensiones y morfología de estas dependen de varios factores siendo de los principales el voltaje aplicado y la concentración de HF.

Pochily & Benét Laboratories y Sharma [18], [20] proporcionan información muy detallada al momento de explicar el tratamiento de anodizado. Pochily &

³⁶ Confróntese: [25], [26], [48]–[50]

Benét Laboratories [18] experimentó con más de sesenta combinaciones de reactivos para producir el baño del anodizado, entre ellos se encontraron el ácido sulfúrico, el ácido fosfórico y el ácido fluorhídrico. Los reactivos que presentaron mejores resultados fueron: el ácido cítrico, el ácido bórico y una solución alcalina conformada con varios compuestos entre los que destacan del dióxido de titanio (TiO_2) y el hidróxido de sodio, gran responsable de que la solución tenga un pH cercano a 12. También recomienda, que el área de los cátodos a utilizar deba ser por lo menos el doble del área de la pieza a anodizar y que la densidad de corriente de tratamiento deba ser cercana al rango de 35-45 miliamperios por centímetro cuadrado (mA/cm^2), el máximo voltaje para esta densidad de corriente debe ser 40 voltios. El tiempo de trabajo para Pochily & Benét Laboratories [18] es de 15 minutos y la temperatura del baño, debe ser cercana a la temperatura ambiente. Los resultados de esta fuente bibliográfica además de otros motivos que se explican en el Capítulo 3 (3.2.2.1 *Materiales y equipos utilizados*), fundamenta la selección de los reactivos de trabajo para, desarrollar el proceso de oxidación anódica en el material seleccionado en este trabajo, el cual es el Titanio B338 Gr 2.

2.2.3.3 Tratamientos posteriores

El principal tratamiento posterior que se realiza a la pieza anodizada es el sellado. El sellado, realizando una analogía con el anodizado de aluminio, cierra los poros formados en la capa anódica después del anodizado. Los poros, sin sellar, son un medio más propenso para que se inicie la corrosión en la pieza, propiedad que se atenúa si la pieza es sometida a un tratamiento de sellado. Espinoza Rativa & Jaimes García, Fabregat Arnal y Sharma [20], [22], [23] realizan el proceso de sellado en las piezas de titanio, posterior al anodizado. Además, Fabregat Arnal [22] demostró en su investigación; que el proceso de sellado beneficia a la menor liberación de iones metálicos en las piezas anodizadas de titanio, cuando; se utilizan como prótesis humanas.

Según Espinoza Rativa & Jaimes García, Fabregat Arnal y Sharma [20], [22], [23] el sellado consiste en sumergir la pieza, después del anodizado, en una fuente de agua por un determinado tiempo. El tipo de agua a utilizar es desionizada o destilada y debe tener una temperatura cercana a los 90°C . El tiempo que las piezas son sumergidas en el agua va desde algunos segundos hasta 30 minutos, según estos autores. Lo que sí se asume, es que cuando mayor sea el tiempo de sellado, más beneficioso es para la pieza.

2.2.4 Equipamiento y materiales para el anodizado

Henley, Pochily & Benét Laboratories y Sharma [18, pp. 9–10], [20], [31, pp. 29–41] son las fuentes de información que brindan mayores aportes acerca de los equipos y materiales a utilizar para el proceso de anodizado de titanio. Los materiales y equipos mencionados por estas fuentes bibliográficas, no necesariamente son los que se han utilizado para desarrollar el presente trabajo, sino; son los que idealmente se necesitarían para desarrollar un tratamiento de oxidación anódica adecuado. Entre los principales materiales y equipos a utilizar tenemos:

2.2.4.1 Rectificador de corriente

Se recomienda utilizar un rectificar trifásico con: 5% de voltaje de rizado, frecuencia de 60 Hz y voltaje de entrada de 440 V. La salida debe aportar una

corriente de 500 amperios y por lo menos 100 voltios. La siguiente figura, presenta un rectificador típico para tratamientos de anodizado:



Figura 30: Típico rectificador para tratamientos de anodizado.

Fuente: <http://www.indiamart.com/rajdeep-industries/controlled-rectifier.html#anodizing-rectifier>

2.2.4.2 Agua y drenaje

El agua no sólo es necesaria para la formación de disoluciones químicas, sino también; es necesaria para realizar enjuagues recomendados entre cada etapa del tratamiento de oxidación anódica. Se recomienda tener una cisterna que permita trabajar por lo menos 6 horas seguidas. El agua debe ser desionizada o destilada para así evitar impurezas que afecten la eficiencia del baño. Se recomienda instalar una bomba que permita tener en las tuberías una presión de 60 psi.

En cuanto el drenaje, es necesario que se incluya un tanque o área donde puedan ser vertidos todos los efluentes resultantes del tratamiento. Después que se tengan almacenados todos los efluentes, es necesario que sean tratados según la normativa vigente en cada país.

2.2.4.3 Tanques de tratamiento

Se pueden diferenciar dos tipos de tanques de tratamientos: para tratamientos previos y para el proceso de anodizado. Los tratamientos previos pueden ser: limpieza alcalina, decapado, entre otros. El material de este tipo de tanque, es recomendable que sea de plástico, ya que; se utiliza para estos tratamientos ácidos muy agresivos, en especial el HF, pudiendo atacar al metal o al vidrio y producir derrames de los mismos.

Para los tanques de anodizado, se prefiere trabajar con tanques metálicos, siendo el acero inoxidable y el aluminio los metales más adecuados para construirlos. En general el tanque para anodizado debe brindar una protección frente a los electrolitos utilizados en el tratamiento de anodizado, y también; un adecuado aislamiento térmico para evitar que la temperatura del baño sea influenciada por agentes del exterior. Debe considerarse el sistema de protección frente a la corrosión exterior del tanque, si se planea realizar el

tratamiento por un largo periodo. Si se trabajan con ácidos que presenten una capacidad de disolución muy elevada, como HF, se recomienda utilizar tanques de plásticos o que el tanque metálico sea reforzado con caucho.

2.2.4.4 Tanques de enjuague

Este tipo de tanque presentan una dimensión gobernada por los requerimientos propios de la etapa de enjuague que debe realizarse entre cada etapa del proceso de anodizado. Deberían estar equipados con una unidad de presión para que el enjuague realice un baño uniforme en todas las partes de la pieza. Si la pieza se sumerge dentro del tanque, se puede aceptar un sistema de recirculación del agua.

2.2.4.5 Agitadores de la solución

Para que el baño sea uniforme es recomendable utilizar uno (o ambos) de los tipos de agitadores de solución comunes para procesos electroquímicos: agitación por aire o agitación mecánica. La agitación por aire hace uso de un compresor y es el método más efectivo y utilizado para procesos electroquímicos. Se utiliza un compresor de baja presión ($\approx 20\text{KPa}$), que se conecta a tuberías instaladas en el fondo del tanque de anodizado. Las tuberías presentan agujeros de aproximadamente 3mm de diámetro, y a través de ellas; se inyecta aire comprimido en el baño, buscando que no se depositen partículas del electrolito en el fondo del tanque, y así asegurar; un efecto uniforme sobre la pieza.

Cuando el electrolito presenta una naturaleza viscosa, o también; cuando las partículas del electrolito presentan una fuerte tendencia a depositarse en el fondo del tanque, se recomienda utilizar la agitación mecánica. Para este tipo de agitación, se puede utilizar un mezclador o agitador eléctrico de 400 rpm en el eje, y una potencia de $\frac{3}{4}$ de HP.

2.2.4.6 Unidades de refrigeración

Se debe hacer uso de una unidad de refrigeración que permita tener una temperatura de trabajo (en el baño anódico) aproximada a: $10^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$. La capacidad de cada unidad de refrigeración se calcula después de dimensionar el tanque de anodizado, pero; no es recomendable que una unidad tenga una capacidad mayor a 50 KW.

2.2.4.7 Racks

Son equipos utilizados para sostener las piezas que van a ser sometidas al tratamiento de oxidación anódica. Deben permitir el paso de la corriente (ser conductores) y a la vez ser resistentes a los procesos de disolución que ocurren en el baño durante el tratamiento electrolítico. Generalmente son fabricados con aluminio, pero también pueden tener partes de titanio o acero. La Figura 31, puede dar una idea acerca de estos equipos:



Figura 31: Racks para el proceso de anodizado.
Fuente: [32]

Capítulo 3

Parte experimental

3.1 ASTM³⁷ B338 Gr 2

La designación ASTM B338 corresponde a los 22 grados de los tubos de titanio sugeridos por la ASTM a utilizar en evaporadores, condensadores e intercambiadores de calor. Para realizar el presente trabajo, se seleccionó el material ASTM B338 grado (Gr) 2, debido a que esta *aleación* de titanio es la más usada como sustrato en los ánodos MMO que se comercializan³⁸ para los sistemas de protección catódica. Además es un material de fácil adquisición en la región.

Las aleaciones de titanio que cumplen esta designación son aleaciones prácticamente “no aleadas”. Éste tipo aleaciones no pueden ser sometidas a grandes esfuerzos pero presentan un elevada resistencia a la corrosión. También estas aleaciones, son las más utilizadas como sustrato en los ánodos recubiertos con MMO (*metal mixed oxide*). Los ánodos que son sometidos a este tratamiento son los más eficientes, en la actualidad, para ser utilizados en los sistemas de protección catódica por corriente impresa en cualquier tipo de electrolito. En la figura siguiente se muestra de forma esquemática un ánodo MMO de titanio:



Figura 32: Ánodo tubular de titanio MMO

Fuente: http://www.weiku.com/products/14422190/MMO_Coated_Titanium_Tubular_Anode.html

³⁷ ASTM se refiere: American Society for Testing and Materials

³⁸ Alguno de los vendedores que utilizan como sustrato al material ASTM B338 Gr 2, en sus ánodos de titanio MMO son: <http://www.pipelinemaintenance.co.uk/data/MMO%20anodes.pdf>, <http://www.telprocompanies.com/products.html>

Las principales características del material ASTM B338 Gr 2, según ASTM International (2003) [33] son las siguientes:

Tabla 8: Características del material ASTB B338 Gr 2

Composición Química (%)		Esfuerzo máximo a la tracción ^A (Mín.)		Límite elástico ^A con offset de 0.2 %		Elongación ^A en 2" o 50 mm, mín. %
		ksi	MPa	Mín.		
				ksi	MPa	
Nitrógeno	0.03					
Carbón	0.08					
Hidrógeno	0.02					
Ferro	0.30	50	345	40	275	20
Oxígeno	0.25					
Residuales totales ^B	0.40					
Titanio	Resto					

^A Propiedades para un material recocido.

^B Los residuales son elementos que están presente en la aleación pero que no han sido introducidos de manera intencional, pueden ser: aluminio, cobre, vanadio, tungsteno, cobalto, níquel, entre otros.

Fuente: [33]

3.1.1 Probetas utilizadas

Se adquirió un tubo de 1 pulgada de diámetro exterior, 0.8 mm de espesor y 3 metros de longitud. De acuerdo a los equipos que se utilizaron y las pruebas realizadas se asumió una longitud de 11.5 centímetros de largo para las probetas. El número de probetas fueron 8, y se utilizó el Torno CNC del Laboratorio de Mecánica para mecanizar las probetas con dimensiones parecidas.

La razón porque se decidió que las probetas fueran tubulares es que esta forma es una presentación común de los ánodos auxiliares de los sistemas protección catódica por corriente impresa. Además, como explica Parker [34, pp. 59–78], los ánodos más comunes son los verticales y las fórmulas típicas para diseñar la cama anódica de los sistemas de protección catódica por corriente impresa, consideran esta geometría. La longitud de 11.5 centímetros, estuvo condicionada por las dimensiones de las celdas que se utilizaron para realizar los tratamientos y pruebas de la investigación. En las siguientes figuras se presentan las probetas después de ser maquinadas:

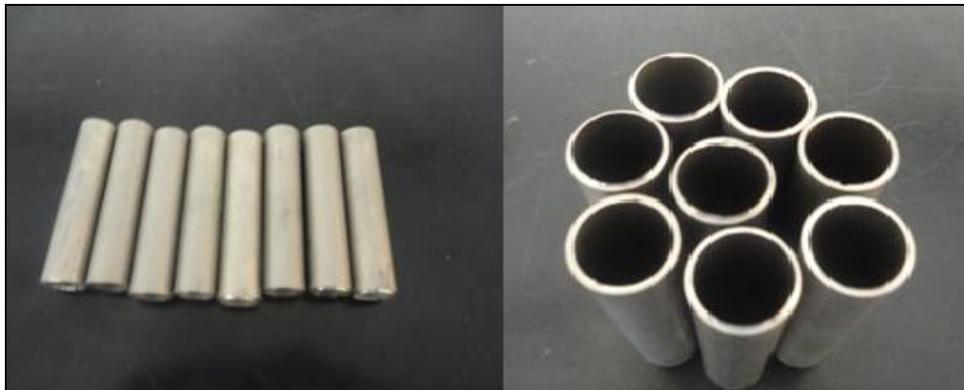


Figura 33: Probetas de trabajo, Titanio ASTM B338 Gr. 2

Fuente: Elaboración propia

De las 8 probetas, se escogió una de ellas para generar placas del material de trabajo. La finalidad de preparar estas placas fue tener muestras del material para medir la densidad de corriente del proceso de anodizado. También se prepararon pequeños cilindros del material (aproximadamente 3 cm de longitud) para posiblemente evaluar el espesor de la capa de óxido a través del microscopio del Laboratorio de Metalotecnia³⁹. A continuación se presentan los tres tipos de probetas utilizadas:

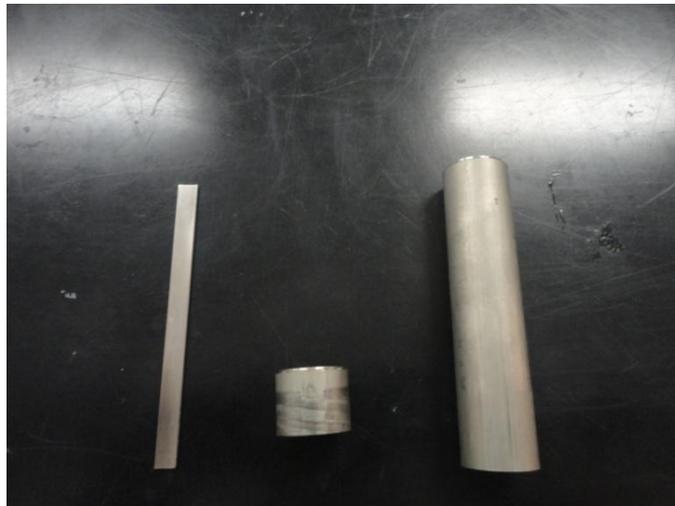


Figura 34: Tres tipos de probetas utilizadas
Fuente: Elaboración propia

3.2 Proceso de oxidación anódica del titanio

El proceso que se siguió para desarrollar el tratamiento de oxidación anódica del titanio, se dividió en tres grandes etapas: tratamientos previos, anodizado y sellado. A continuación, se explica las actividades realizadas en las tres etapas:

3.2.1 Tratamientos previos

Los tratamientos previos que se realizaron antes del anodizado fueron: lijado y desengrase, decapado y neutralizado. Como se explicó en el Capítulo 2 de la investigación, al realizar estos procedimientos se busca eliminar cualquier rastro de grasa, ralladura y de la capa óxido natural que se forma en el titanio, para así; generar una superficie limpia que permita que la capa de óxido formada artificialmente por el anodizado, pueda impregnarse correctamente en el material. Se expone los tratamientos previos realizados en los siguientes numerales:

3.2.1.1 Lijado y desengrase

El lijado tiene como objetivo eliminar cualquier ralladura que la superficie del material producto de su proceso de manufactura, transporte, mecanizado, etc. El lijado también ayuda a eliminar la capa de óxido que se forma naturalmente en el titanio. Para la presente investigación, se utilizaron lijas #320, #400 y #600 para las probetas de trabajo. El proceso se realizó manualmente utilizando las lijas de menor numeración primero y finalizando en la lija #600.

El desengrase se utiliza para eliminar cualquier rastro de aceite y/o grasa que se encuentra en la superficie del material. La presencia de aceite y/o grasa impide

³⁹ Se realizó el análisis de espesores utilizando el microscopio del Laboratorio de Metalotecnia. Lastimosamente, el aumento del microscopio (x1000) no permitía observar la capa formada por el anodizado con ácido cítrico y ácido bórico.

una correcta adherencia de la capa de óxido formada artificialmente y también, genera manchas opacas en el color de la capa de óxido. El desengrase se realizó utilizando una mezcla de detergente común con agua desionizada. Se consideró adecuado el desengrase solo con detergente, ya que; la pieza fue sometida posteriormente a un proceso de decapado con una solución que contiene ácido fluorhídrico.

3.2.1.2 Decapado

Se realizó un proceso de decapado que ha sido descrito previamente en el Capítulo 2 (2.2.3.1 *Tratamientos previos*). La solución que se utilizó estuvo compuesta por: ácido fluorhídrico, ácido nítrico y agua ($\text{HF} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$). La concentración utilizada fue 20g/l de ácido fluorhídrico, 160g/l de ácido nítrico y 1 litro de agua desionizada. El tiempo de inmersión de la pieza en el baño decapante fue de 4 minutos a temperatura ambiente. Inmediatamente después de los cuatro minutos del decapado, la pieza es enjuagada con agua. El tiempo de enjuague en agua fue de 1 minuto, Sharma [20], considera que es el tiempo adecuado para limpiar la pieza de la solución utilizada para el decapado. El depósito que se utilizó para contener el baño decapante fue de plástico, debido a que el ácido fluorhídrico no puede acumularse en depósitos de vidrio o de metal.

Considerando la agresividad del ácido fluorhídrico (MSDS HFI⁴⁰), se utilizaron algunos equipos de protección recomendados para realizar el decapado. Los equipos de protección utilizados son los siguientes:

D. Guantes:

Se utilizaron guantes para proteger las manos de los ácidos utilizados en el decapado. Los guantes verdes (izquierda) son de nitrilo y se utilizaron para la fase de lijado y desengrase. Los guantes negros son de neopreno y se utilizaron únicamente para la fase de decapado de las probetas. La siguiente figura presenta los dos tipos de guantes utilizados:



Figura 35: Guantes utilizados para proteger las manos.
Fuente: Elaboración propia.

⁴⁰ Confróntese con: <http://wcam.engr.wisc.edu/Public/Safety/MSDS/Hydrofluoric%20acid,%2049%25.pdf>, <http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/FISQ/Ficheros/201a300/nspn0283.pdf>

E. Máscara respiratoria:

Para proteger las vías respiratorias frente a los posibles gases generados por los ácidos utilizados en el proceso de decapado, se adquirió una máscara respiratoria con filtros de protección para gases ácidos (entre ellos los gases derivados del ácido fluorhídrico). Las siguientes imágenes, presenta la máscara respiratoria que se empleó:



Figura 36: Máscara de protección respiratoria.
Fuente: Elaboración propia

F. Lentes y careta:

Para proteger la cara y los ojos frente a cualquier salpicadura de los reactivos usados en los tratamientos previos, se consideró necesario utilizar lentes y una careta. Esta decisión se tomó después de analizar las recomendaciones dadas por las hojas de seguridad de los reactivos utilizados (MSDS HFl⁴¹). A continuación se presenta una figura de estos dos componentes:



Figura 37: Lentes y careta utilizados para proteger cara y ojos.
Fuente: Elaboración propia

G. Bata y utensilios de cocina:

Se consideró necesario para minimizar la aparición de algún accidente, que pudiera afectar la integridad física de la persona que desarrolla la

⁴¹ Confróntese con: <http://wcam.engr.wisc.edu/Public/Safety/MSDS/Hydrofluoric%20acid,%2049%25.pdf> y <http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/FISQ/Ficheros/201a300/nspn0283.pdf>

investigación; el uso de una bata que protegiera los brazos y torso frente a cualquier salpicadura de los ácidos utilizados en el proceso de decapado.

Para poder manipular las piezas a decapar y que esta actividad presente un alto grado de seguridad para el tesista, se utilizó utensilios de cocina para realizar una correcta y segura operación antes, durante y después del baño. El material de los utensilios de cocina, fue teflón. En la siguiente figura se presentan la bata y los utensilios de cocina utilizados:



Figura 38: Bata y utensilios de cocina utilizados, utilizados para el decapado.
Fuente: Elaboración propia

H. Campana extractora:

Se consideró necesario el uso de una campana extractora, para minimizar la presencia de gases ácidos de los reactivos de trabajo en el decapado; que son perjudiciales para las personas y el medio ambiente. Se utilizó una de las campanas extractoras que la Universidad de Piura tiene instaladas en los Laboratorios de Química, solo en la inmersión por cuatro minutos de las piezas de titanio en el baño decapante; después no fue necesario utilizar la campana extractora. En la siguiente imagen se presenta el trabajo con la campana extractora:



Figura 39: Decapado por 4 minutos en campana extractora de la Udep (Lab. Química).
Fuente: Elaboración propia

3.2.1.3 Neutralizado

Posterior al decapado de la pieza de titanio, se le debe enjuagar con agua y es recomendable también que se sumerja en una solución neutralizante. Al sumergir la pieza de titanio después del enjuague (≈ 1 minuto), se busca eliminar cualquier residuo, principalmente, de ácido fluorhídrico que podría generar daños a la pieza y a la vez; a las personas si entrara en contacto con la pieza. En el presente trabajo de investigación se utilizó como neutralizante una solución de bicarbonato de sodio con agua desionizada. La pieza fue sumergida por un periodo de 3 minutos. Posterior a los tres minutos la pieza se enjuagó con agua, luego se lavó con alcohol y finalmente; se secó al aire.

3.2.2 Anodizado

Como también ha sido descrito en el Capítulo 2 (2.2.3.2 *Anodizado*), el tratamiento de anodizado consiste (de forma general) en conectar la pieza que será sometida a este tratamiento, al polo positivo de una fuente de corriente continua. Al polo negativo se le conecta un material inerte que debe presentar buenas características conductoras de la electricidad. Luego ambas partes son introducidas en un electrolito donde la fuente inyectará una diferencia de potencial en el circuito eléctrico para que el tratamiento electroquímico ocurra.

3.2.2.1 Materiales y equipos utilizados

A continuación, se presentan los materiales y equipos utilizados para desarrollar el tratamiento de oxidación anódica en las probetas del material seleccionado:

A. *Equipo electrolítico:*

Como fuente de corriente continua se hizo uso del Equipo electrolítico que se encuentra en el Laboratorio de Metalotecnia de la Udep. Este equipo tiene una salida máxima de voltaje en continuo de 12 voltios y una salida máxima de corriente de 10 amperios⁴².

Se utilizó éste equipo en vez de fuentes comunes, debido a que se necesita para anodizar las probetas de titanio aproximadamente 6.5 amperios. Las fuentes que se tienen en los laboratorios de la Udep brindan como máximo una corriente de salida de 3 amperios. En la Figura 40 se muestra el equipo descrito anteriormente:

⁴² Lamentablemente, el equipo presenta oscilaciones para un determinado voltaje, es decir; se hace necesario regular cada cierto tiempo el voltaje deseado ya que éste generalmente aumenta.



Figura 40: Equipo electrolítico para realizar el anodizado en probetas de titanio
Fuente: Elaboración propia

B. Agua desionizada

Su uso estuvo presente desde los tratamientos previos hasta el Sellado. Seleccionar este tipo de agua se justifica en la recomendación que realizan Pochily & Benét Laboratories y Sharma [18], [20] en sus investigaciones. Fue necesario adquirir 10 galones de agua desionizada para desarrollar la parte experimental de la investigación. Ésta se utilizó en la composición de la solución del baño decapante, la solución del baño neutralizante después del decapado, la solución de los electrolitos para el anodizado y una parte; se utilizó para ser calentada hasta 90°C en el tratamiento de sellado. A continuación, se muestra la presentación en que se adquirió el agua desionizada:



Figura 41: Agua desionizada utilizada para la parte experimental
Fuente: Elaboración propia

C. Compresor de pecera

Pochily & Benét Laboratories y Sharma [18], [20] presentan como medio de agitación del electrolito para el tratamiento de anodizado la agitación por medio aire. Al agitar el electrolito, estos autores afirman, que se disminuye la tendencia a que los reactivos del electrolito se depositen en el fondo de la celda para el anodizado, logrando que la tendencia a formar capas homogéneas de óxido en la pieza incrementa.

Para la investigación realizada, se hizo uso de los típicos compresores que se utilizan en las peceras. Se consideró que éste tipo de equipos son útiles para este trabajo, ya que; el volumen del electrolito de trabajo es relativamente bajo (≈ 3 litros). En la figura siguiente se presenta el compresor utilizado:



Figura 42: Compresor de aire para agitación de los electrolitos del anodizado
Fuente: Elaboración propia

D. Cocina eléctrica:

Se utilizó una cocina eléctrica para realizar varias actividades en la parte experimental de la investigación, ésta fue prestada al Laboratorio de Química de la Udep. Las tareas que se realizaron con la cocina eléctrica fueron: el Tratamiento de Sellado y calentar la solución Ácido Bórico/agua para ser utilizada como otro tipo de electrolito de trabajo para realizar el tratamiento de anodizado. La cocina eléctrica utilizada se muestra en la siguiente figura:



Figura 43: Cocina eléctrica utilizada en la parte experimental
Fuente: Elaboración propia

E. Cables y dispositivos eléctricos:

Los conductores eléctricos y dispositivos de conexión como bananos (hembra y macho), cocodrilos y resistencias (para medir de manera explícita la corriente del circuito); fueron siempre necesarios a utilizar de manera

independiente al tipo de electrolito a utilizar para el anodizado. A continuación se listan los principales materiales eléctricos que se utilizaron en el desarrollo de la investigación:

- ✓ 2 metros de cable flexible #10.
- ✓ Pinzas cocodrilos
- ✓ Bananos eléctricos
- ✓ Resistencias de potencias de 1Ω

F. Electrolitos utilizados:

En la presente investigación, se realizó el tratamiento de oxidación anódica utilizando dos tipos de electrolitos: **ácido cítrico y ácido bórico**. Las razones por las se escogió estos tipos de reactivos son las siguientes:

- ✓ Las investigaciones de Pochily & Benét Laboratories [18], en donde se menciona (entre todos los electrolitos utilizados para realizar el tratamiento de oxidación anódica) que utilizar como electrolitos al ácido cítrico y al ácido bórico se obtienen recubrimientos con mejores características. Entre las mejores características que se obtienen con estos ácidos tenemos: una buena adherencia de la capa debido al menor efecto disolvente del electrolito y la formación de una capa compacta y dura que permitiría una mejor resistencia al desgaste.
- ✓ Facilidad para adquirir estos reactivos y para trabajar sus residuos, comparando esta característica con los electrolitos comunes como son el ácido sulfúrico, ácido fosfórico y ácido fluorhídrico.
- ✓ Posibilidad de generar conocimiento acerca del tratamiento de oxidación anódica utilizando estos electrolitos poco comunes en la práctica.

3.2.2.2 Anodizado con ácido cítrico

En la Tabla 9, se presentan las condiciones de trabajo utilizadas para realizar el tratamiento de oxidación anódica con ácido cítrico como electrolito:

Tabla 9: Condiciones de trabajo del anodizado con ácido cítrico

Tipo de electrolito	Concentración de electrolito en solución acuosa	Temperatura inicial	Voltaje	Tiempo
Ácido cítrico	200 gr/l	°T del ambiente	10 voltios	10, 30 y 60 minutos

Fuente: Elaborado en base a la información brindada en [18]

La concentración del electrolito en agua se fundamentó en la información que se ofrece por Pochily & Benét Laboratories [18], el voltaje de aplicado estuvo limitado por la capacidad del equipo electrolítico (0 – 12Voltios). Sharma [20], menciona como voltaje mínimo para realizar un tratamiento de anodizado que ofrezca una mínima protección el potencial de 10 voltios. El tiempo se escogió al comparar los tiempos de anodizado que mencionan Pochily & Benét Laboratories [18], Sharma [20], Bertorelle [35] entre otros autores; en sus investigaciones. En la Figura 44 se presenta la celda electrolítica utilizada para realizar el tratamiento de oxidación anódica en titanio ASTM B338 Gr 2, usando ácido cítrico como electrolito:

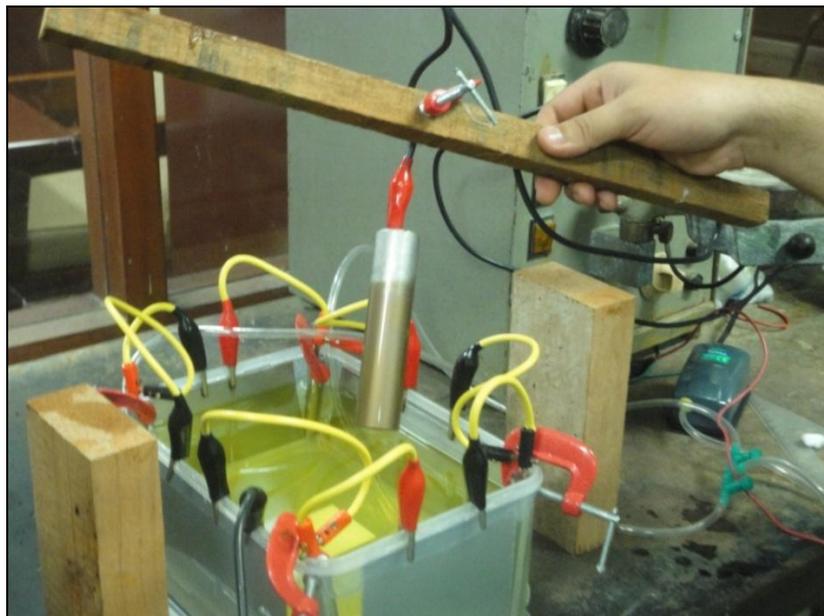


Figura 44: Celda electrolítica para anodizado con ácido cítrico
Fuente: Elaboración propia

3.2.2.3 Anodizado con ácido bórico

En la Tabla 10 se presentan las condiciones de trabajo para el anodizado del titanio utilizando ácido bórico como electrolito:

Tabla 10: Condiciones de trabajo del anodizado con ácido bórico

Tipo de electrolito	Concentración de electrolito en solución acuosa	Temperatura inicial	Voltaje	Tiempo
Ácido bórico	120 gr/l	≈ 90°C	10 voltios	10, 30 y 60 minutos

Fuente: Elaborado en base a [18]

La temperatura del electrolito es la principal condición de trabajo que fue modificada. Esta variación se basa en la solubilidad que presenta el ácido bórico en agua. El ácido bórico no es muy soluble en agua a temperatura ambiente, sin embargo; cuando la temperatura de trabajo es cerca a los 90°C, el ácido bórico es muy soluble en agua.

Al igual que en el caso del anodizado con ácido cítrico, a concentración del electrolito en agua, se fundamentó en la información que se ofrece por Pochily & Benét Laboratories [18], el voltaje de aplicado se seleccionó según Sharma [20] y el tiempo se escogió también al comparar los tiempos de anodizado que mencionan Pochily & Benét Laboratories [18], Sharma [20], Bertorelle [35] entre otros autores; en sus investigaciones.

Debido a que fue necesario calentar la solución acuosa de ácido bórico, se cambió el depósito utilizado como celda en el proceso de anodizado con ácido cítrico. En la Figura 45 se presenta la celda electrolítica utilizada para realizar el tratamiento de oxidación anódica en titanio ASTM B338 Gr 2, usando ácido bórico como electrolito:



Figura 45: Celda electrolítica para anodizado con ácido bórico
Fuente: Elaboración propia

3.2.3 Sellado

Como se ha descrito en el Capítulo 2 (2.2.3.3 *Tratamientos posteriores*) es necesario realizar un tratamiento de sellado a la pieza después del anodizado. Según la bibliografía revisada, el tratamiento de sellado (en analogía con el anodizado de aluminio) mejora la resistencia a la corrosión que ofrece la pieza anodizada y además ayuda a que la liberación de iones metálicos disminuya. Espinoza Rativa & Jaimes García (2006); Arnal (2005) y Sharma (1992) [20], [22], [23] realizan el proceso de sellado en las piezas de titanio, posterior al anodizado.

En la presente investigación, el tratamiento de sellado consistió en sumergir las piezas después el anodizado en una fuente con agua desionizada a una temperatura aproximada de 90°C. El tiempo de sellado fue de 30 minutos, después se enjuagaron las probetas con agua y alcohol y se secaron al aire. Se utilizó una fuente metálica tipo bol para depositar el agua desionizada. Para calentar el agua desde la temperatura ambiente hasta los 90 °C, se prestó al Laboratorio de química de la Udep una cocina eléctrica (Figura 45) y un termómetro de mercurio. En la siguiente figura se muestra una probeta sumergida en la fuente de sellado:



Figura 46: Tratamiento de sellado a temperatura de 90°C por treinta minutos.
Fuente: Elaboración propia

3.3 Pruebas realizadas a las probetas anodizadas

A continuación, se expone la metodología que se ha seguido para evaluar el proceso de anodizado en el titanio. Las principales pruebas realizadas son:

3.3.1 Inspección visual

Es la más simple de todas las pruebas y se aplica al final de la etapa de tratamientos previos y al final de la etapa de sellado. Al terminar todos los tratamientos previos (lijados, desengrase, decapada y neutralizado) es necesario realizar una inspección visual para identificar manchas remanentes en la superficie de las probetas de titanio. Si el resultado es positivo, es decir; no se encuentran rastros de manchas en la superficie, las probetas pueden ser sometidas al tratamiento de anodizado. Caso contrario, deben repetirse nuevamente todos los tratamientos previos hasta lograr una superficie limpia en las probetas de titanio.

La inspección visual después del proceso de sellado, se realiza para identificar las tonalidades que presenta la capa de titanio en función del tiempo (se trabajó a voltaje constante). La inspección visual al final de esta etapa, también es útil para identificar problemas en la capa de óxido como manchas (por efecto de las soluciones neutralizantes utilizadas, variación del voltaje en el equipo) y picaduras por la acción diluyente de los ácidos utilizados en el tratamiento del anodizado. Realizar la inspección visual al final de ésta etapa, ha generado algunas conclusiones importantes que serán discutidas en el siguiente capítulo.

3.3.2 Medida de densidad de corriente en el anodizado de titanio

Tomando como referencia a lo descrito por Espinoza Rativa & Jaimes García y Valentí [23], [24] en sus investigaciones, donde menciona como necesario medir la densidad de corriente que circula por los componentes del circuito electroquímico durante el tratamiento de anodizado, se considera adecuado medir el comportamiento de la corriente durante el tratamiento de anodizado, con la finalidad de identificar el tiempo adecuado de exposición de la pieza al tratamiento. Someter a la pieza a tiempos prolongados de tratamientos conlleva

principalmente a gastos innecesario de energía, debido que después de un determinado tiempo, el crecimiento de la capa anódica es insignificante. En la Figura 47, se muestra el esquema seguido para medir la densidad de corriente del tratamiento de anodizado para los tipos de electrolitos. La prueba de medida de densidad de corriente del anodizado, se realizó utilizando las probetas tipos placas como piezas para anodizar. La figura del esquema es la siguiente:

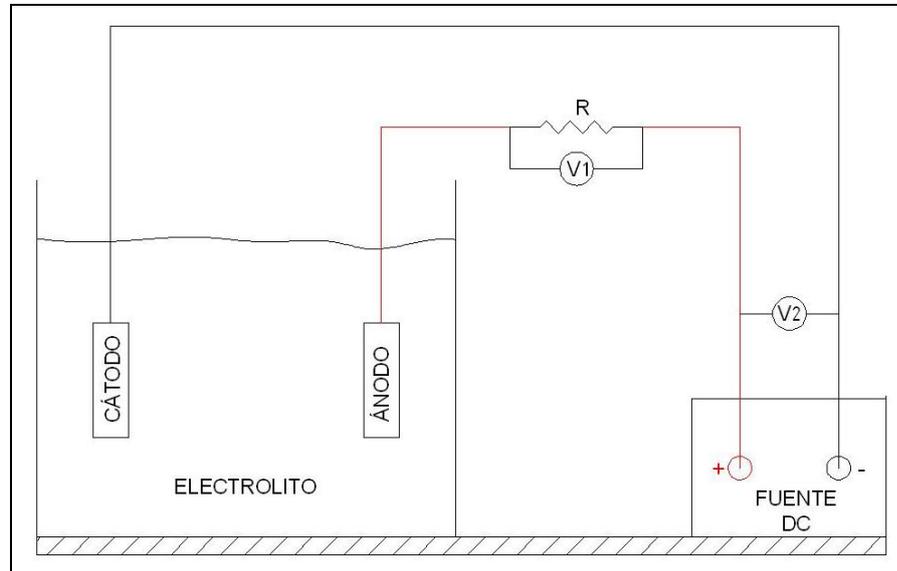


Figura 47: Diagrama de componentes para medir la densidad de corriente en el anodizado
Fuente: Elaborado según el esquema de [23, pp. 59–60]

3.3.3 Resistencia a la corrosión en sistemas ICCP

Considerando que entre los objetivos de la investigación, se encuentra evaluar si el tratamiento de anodizado utilizando ácido cítrico y/o ácido bórico, genera que la resistencia a la corrosión de probetas de titanio ASTM B338 Gr 2 mejore cuando éstas son utilizadas como ánodos auxiliares en un sistema de protección catódica por corriente impresa, se desarrolló una prueba que permitiera evaluar a las probetas en la condición de trabajo deseada. Para realizar esta prueba, se utilizó como electrolito una solución acuosa de NaCl (3.5 % en peso). Se escogió este electrolito, debido a que trataba de simular el agua de mar. El agua de mar es uno de los medios más agresivos que existen para cualquier tipo de estructura metálica, las probetas fueron probadas a la condición más extrema posible.

En la Figura 48, se presenta un esquema de la prueba realizada. Las probetas anodizadas fueron conectadas al ánodo y la estructura metálica a proteger (cátodo) fue una varilla de acero corrugada. Adicional a las probetas anodizadas, se evaluaron probetas de titanio ASTM B338 Gr 2 sin anodizar, y de otros materiales como: acero y grafito. El depósito utilizado para realizar la prueba fue una fuente de vidrio con tapa de plástico. Se realizaron agujeros en la tapa de la fuente de vidrio para colocar las probetas que simulaban el ánodo y cátodo de un sistema ICCP y también se realizó un agujero para conectar el electrodo de referencia.

Como se presenta en la Tabla 2, el grafito y acero son materiales típicos para fabricar ánodos auxiliares de sistemas de protección catódica por corriente impresa. También son materiales más sencillos de adquirir, que otros materiales

que se presentan en la Tabla 2, como el tántalo platinado o el titanio platinado. El esquema de la prueba para evaluar la resistencia a la corrosión en sistemas ICCP, es el siguiente:

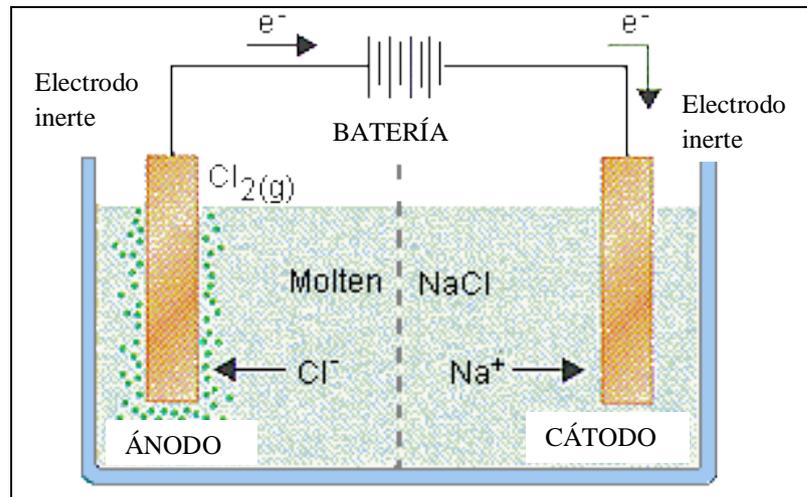


Figura 48: Esquema de prueba de resistencia a la corrosión en sistemas ICCP
Fuente: [Traducido de 36]

Debido a que al realizar la prueba, se generaban vapores de ácido clorhídrico, se consideró adecuado desarrollar la prueba para las probetas analizadas, en una de las campanas que se ubican en el Laboratorio de química de la Udep. La Figura 49 muestra la prueba realizada en el Laboratorio de química:

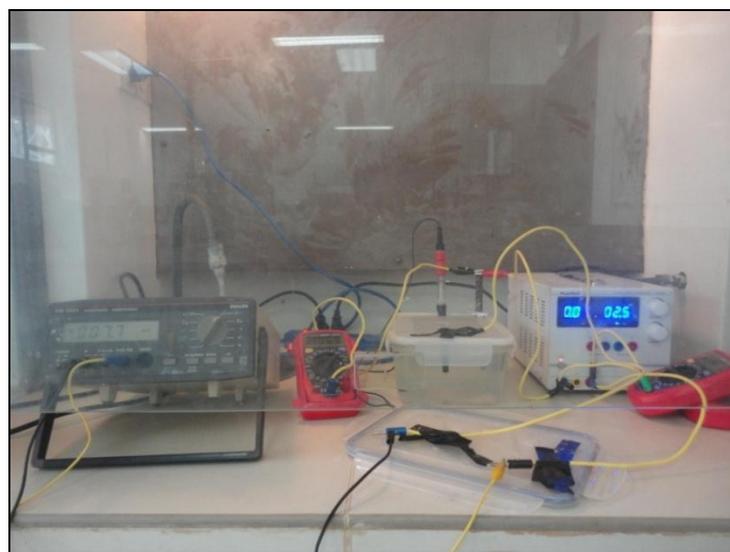


Figura 49: Prueba de resistencia a la corrosión en sistemas ICCP
Fuente: Elaboración propia

Capítulo 4

Resultados y discusiones

4.1 Inspección visual

En los siguientes numerales se presentan los resultados obtenidos después de aplicar la prueba de inspección visual sobre las probetas.

4.1.1 Tratamientos previos

En la Figura 50 se comparan las probetas antes y después de recibir los tratamientos previos al anodizado:



Figura 50: Probetas de titanio antes y después de recibir los tratamientos previos al anodizado.
Fuente: Elaboración propia

La probeta de la izquierda (en la Figura 50), fue sometida a los tratamientos previos al anodizado, descritos en el Capítulo 3 (lijado y desengrase, decapado y neutralizado). Esta probeta representa al estado inicial de cómo se adquirió éste material, posterior al maquinado para generar las probetas. Se puede observar en la misma probeta después de ser sometida a los tratamientos previos (derecha), el color real del titanio ASTM B338 Gr 2 es un gris claro. También se visualiza en la imagen que, después de todos los tratamientos previos desaparecen todas las manchas de la superficie del material base.

Por lo tanto, de la Figura 50 se puede deducir que es necesario realizar los tratamientos previos a las piezas de titanio antes de que éstas sean sometidas al anodizado. Podemos afirmar en base a esta figura que, aplicar los tratamientos previos antes de realizar el anodizado es beneficioso para generar una superficie limpia, libre de cualquier rastro de grasa, ralladura y óxido natural que impediría

una correcta deposición de la capa de óxido generada artificialmente mediante el tratamiento de anodizado.

4.1.2 Anodizado de titanio

En esta sección se presentan los resultados obtenidos en los tubos de titanio posterior a realizar en ellos el tratamiento de oxidación anódica. Los resultados se presentarán en dos grupos, de acuerdo al tipo de electrolito utilizado para realizar el tratamiento:

4.1.2.1 Anodizado de titanio con ácido cítrico

En la Figura 51 se presenta el recubrimiento obtenido como resultado de realizar un tratamiento de oxidación anódica en tubos del material seleccionado, utilizando como electrolito para el tratamiento al ácido cítrico.

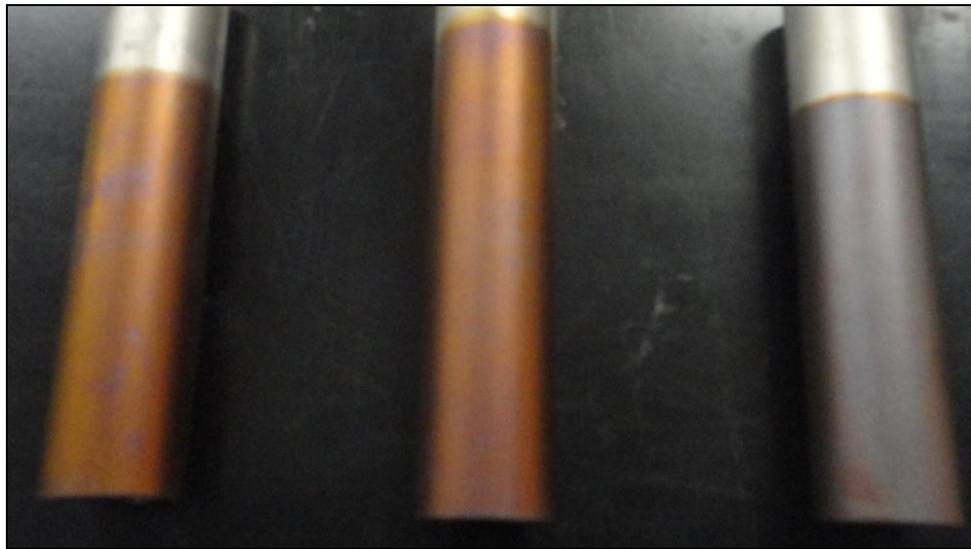


Figura 51: Tubos de titanio ASTM B338 Gr 2, anodizados con ácido cítrico⁴³.
Fuente: Elaboración propia

Se presentan los tres tubos anodizados (de izquierda a derecha) para tiempos de 10, 30 y 60 minutos respectivamente. De la Figura 51, en las probetas anodizadas con un tiempo de 10 y 30 minutos, se puede observar que existe una ligera tendencia a que el recubrimiento se oscurezca a medida que pasa el tiempo.

Espinoza Rativa & Jaimes García [23], realizaron una observación similar en la investigación que desarrollaron; atribuyendo éste comportamiento del recubrimiento, al incremento del espesor de la capa anódica conforme aumenta el tiempo de tratamiento. Sin embargo, encontraron que este comportamiento no es indefinido y por lo tanto, la tendencia al oscurecimiento, también tiene un límite.

Para explicar la tonalidad del recubrimiento de la probeta expuesta a 60 minutos de tratamiento (que no coincide con la teoría que se ofrece en el numeral 2.2.2 *Coloración del titanio por el anodizado*), se analiza la característica del equipo electrolítico utilizado. El equipo electrolítico sufre de

⁴³ El tratamiento de anodizado con ácido cítrico fue realizado a un potencial de 10 voltios y tiempos de trabajo de 10, 30 y 60 minutos.

oscilaciones en el tiempo de operación. Las oscilaciones del equipo, ocasiona que el potencial de trabajo aumente en pequeños saltos de voltaje (≈ 1 a 2 voltios) generando que el color del recubrimiento de la capa varíe, debido a un crecimiento en el espesor de la misma. Así mismo, se debe precisar, que el máximo valor medido fue de 12 voltios, (es el valor máximo que puede entregar la fuente utilizada). Según Hernández López [26] y Aladjem [19] la tasa de crecimiento de la capa de óxido de titanio en función del voltaje comprende un rango de 13 a 30 Å/V. La coloración (marrón) obtenida en esta probeta coincide con lo que se presenta en la Figura 29 donde G. Lütjering & J. Williams [13, p. 356] relacionan el voltaje, espesor y color de la capa de óxido de titanio.

Se consideró adecuado conservar la probeta para evaluar la relación entre un mayor espesor en la capa de óxido y una mejor capacidad para comportarse como ánodo auxiliar en sistemas de protección catódica por corriente impresa.

4.1.2.2 Anodizado de titanio con ácido bórico

El tratamiento se realizó con una temperatura inicial de 90 °C, con diferencia de potencial de 10 voltios y tiempos de aplicación del tratamiento de 10, 30 y 60 minutos⁴⁴. Se debió tener como temperatura inicial de trabajo 90 °C debido a que el ácido bórico es muy soluble en agua a temperatura entre los 90 a 100°C, en cambio; a temperatura ambiente presenta baja solubilidad en agua.

No se pudo trabajar a temperatura constante, debido a que no se contaba con un equipo que permitiera controlar la temperatura cercana a los 90°C, solo se utilizó la cocina que se presenta en la Figura 45. A partir de una temperatura de 80°C en el electrolito se observó la presencia de cristales, la concentración incrementaba cuando disminuía la temperatura. Se utilizó un termómetro de mercurio (Figura 46), prestado del Laboratorio de Química, para registrar la temperatura inicial y final del electrolito de trabajo.

Como resultado del tratamiento de oxidación, se observó que el color de la capa obtenida en la probetas coincide con lo que se expone en la Figura 29 donde G. Lütjering & J. Williams [13, p. 356] relacionan el voltaje, espesor y color de la capa de óxido de titanio. El color obtenido es dorado y guarda relación con el color obtenido por las probetas anodizadas con ácido cítrico a un tiempo de trabajo de 10 y 30 minutos. Según D. M. Espinoza Rativa & M. L. Jaimes García [23] la tonalidad del color difiere para una mismo voltaje debido a las diferencia de compuestos utilizados como electrolito. Para desarrollar la Figura 29 G. Lütjering & J. Williams [13] utilizan como electrolito ácido sulfúrico.

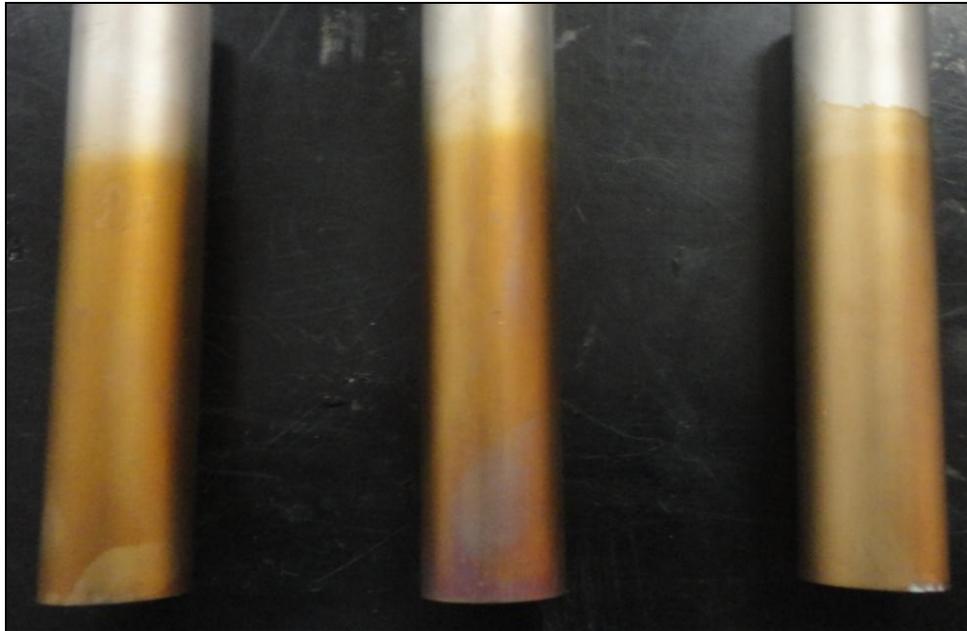
También se observó que a medida que se aumentaba el tiempo de trabajo la coloración de la capa de óxido disminuía y para la probeta de 60 minutos se observó que en su base se había desarrollado un proceso de corrosión. Para explicar este hallazgo se recurre a Hernández López [26] donde menciona que la magnitud de la corriente iónica es la principal responsable del crecimiento de la capa anódica durante el tratamiento de anodizado. Por lo tanto, cuando disminuye la temperatura se incrementa la presencia de cristales (fase sólida) en el electrolito, generando que el electrolito de trabajo disminuya su

⁴⁴ Constantemente se monitoreaba el voltaje de trabajo para evitar las oscilaciones.

conductividad iónica. Se asume que un electrolito en fase líquida presenta una mayor conductividad iónica que un electrolito en fase sólida.

El autor referido en el párrafo anterior, indica que una de las causas para que ocurra disolución en la capa anódica, se debe a cambios locales del pH en la probeta de trabajo, esta disolución es de tipo química. Así mismo, durante el tratamiento, se observó que los cristales, formados en electrolito por disminución de la temperatura de trabajo, se ubicaban en el fondo del depósito metálico utilizado para la celda de tratamiento y en los alrededores de la probeta de trabajo.

La teoría de Hernández López [26] explica la decoloración e incluso la corrosión que se observa entre las probetas en función del aumento del tiempo (para estas condiciones de trabajo). En la Figura 52 se muestra los cambios de coloración de los tres tubos anodizados (de izquierda a derecha) para tiempos de 10, 30 y 60 minutos respectivamente. En la referida figura, se observa que presenta una tendencia a que la capa de recubrimiento de óxido, se decolore.



**Figura 52: Tubos de titanio ASTM B338 Gr 2, anodizados con ácido cítrico⁴⁵.
Fuente: Elaboración propia**

En la Figura 53, se presenta el detalle de la disolución de la capa anódica que ocurrió en la probeta anodizada por 60 minutos:

⁴⁵ El tratamiento de anodizado con ácido bórico fue realizado a un potencial de 10 voltios y tiempos de trabajo de 10, 30 y 60 minutos. La temperatura inicial de tratamiento fue 90°C.

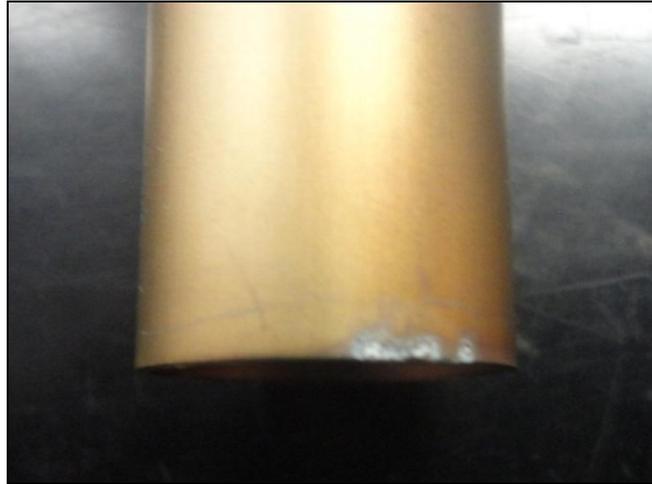


Figura 53: Picaduras en probetas anodizadas con ácido bórico por 60 minutos.
Fuente: Elaboración propia.

Este problema es relativamente peligroso, debido a que la picadura origina que el material no esté protegido en la zona de la falla, el material incrementa su tendencia a que en el régimen de trabajo, la zona de picadura se expanda rápidamente y limite al material para que cumpla las condiciones operativas adecuadas como ánodo auxiliar para sistemas de protección catódica por corriente impresa.

4.2 Medida de densidad de corriente en el tratamiento de anodizado

4.2.1 Probetas utilizadas

La densidad de corriente en el tratamiento de anodizado se ha calculado según el esquema presentado en la Figura 47 del Capítulo 3. Fue necesario cambiar el equipo para tratamientos electrolíticos del laboratorio de Metalotecnia (Figura 40), por una fuente DC de menor potencia para desarrollar ésta prueba. Se tomó esta decisión debido a que las fuentes DC de la Udep ofrecen una salida de voltaje más estable, y así se limita la posibilidad que alguna oscilación del equipo que inyecta potencial al sistema, genere un valor de corriente no adecuado para una determinada condición de trabajo. Se trabajaron con las probetas tipo placa para realizar esta prueba, porque consumen menos corriente para realizar el tratamiento de oxidación anódica en ellas. La Figura 54 muestra las probetas utilizadas para medir la densidad de corriente:

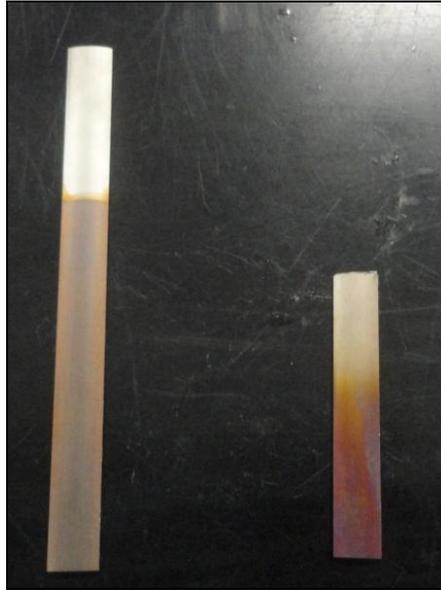


Figura 54: Probetas utilizadas para medir densidad de corriente del anodizado.
Fuente: Elaboración propia

En la tabla se muestra los datos de las probetas para medir la corriente de anodizado del tratamiento de oxidación anódica del titanio con ácido cítrico y ácido bórico:

Tabla 11: Probetas para determinar la corriente de anodizado según el electrolito

Probeta según el tipo de electrolito	Área expuesta al tratamiento
Probeta anodizada con ácido cítrico	15.48 cm ²
Probeta anodizada con ácido bórico	6.32 cm ²

Fuente: Elaboración propia

El área expuesta para las probetas es distinta, considerando a que el tratamiento de anodizado se realizó en distintas fuentes (celdas), debido a las características propias de cada proceso. Como se explicó en el Capítulo 3 (3.3.2 *Medida de densidad de corriente en el anodizado de titanio*), se midió el voltaje (de forma manual) de una resistencia en serie al circuito electroquímico. El tiempo de muestreo del voltaje de la resistencia fue en promedio 30 segundos. Para expresar el valor de voltaje en densidad de corriente, primero se dividió los datos de voltaje entre el valor de la resistencia ($\approx 1.1\Omega$) para convertir el voltaje en intensidad de corriente (Amperios). Finalmente para obtener densidad de corriente (Amper/Área) del anodizado, se dividió los datos transformados en intensidad de corriente entre el área de cada probeta. Este procedimiento se aplicó para las dos probetas que fueron sometidas al tratamiento de anodizado con ácido cítrico y ácido bórico. El tiempo de la prueba fue de 60 minutos.

4.2.2 Gráficos obtenidos

En el siguiente gráfico, se presentan la distribución de la densidad de corriente aplicada a la pieza durante el tratamiento de oxidación anódica a través del tiempo.

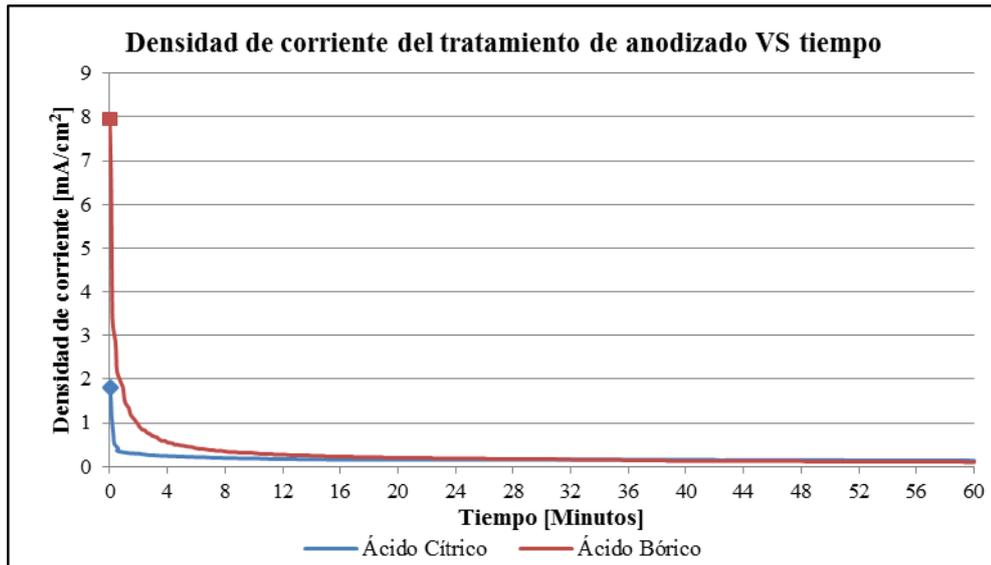


Figura 55: Densidad de corriente del tratamiento de anodizado según el electrolito aplicado.
Fuente: Elaboración propia

La primera observación que podemos obtener del gráfico y basándonos en la información bibliográfica acerca del mecanismo de crecimiento de capa, presentada en el Capítulo 2 de la presente investigación, es que las curvas de densidad de corriente de los experimentos realizados, presentan una forma similar a las curvas de densidad de corriente para formar capas compactas que se muestra en la Figura 26. Como menciona Hernández López [26], las capas compactas presentan una forma de densidad de corriente del tratamiento similar a la descarga de un condensador, como se observa en la Figura 55. Hernández López [26] también menciona, que los electrolitos que se utilizan para formar capas porosas, generalmente son los que tienen como compuestos al HF y HCl. Por lo tanto, podemos deducir que las capas obtenidas en nuestro caso son de naturaleza compacta.

La segunda idea que nos presenta el gráfico, es que la densidad de corriente del proceso de oxidación anódica del titanio con ácido bórico (como electrolito), presenta un pico inicial de corriente mayor ($\approx 8 \text{ mA/cm}^2$), al pico de corriente inicial del proceso de anodizado con ácido cítrico. Basándose a las investigaciones de Sharma [20], donde expone que uno de los factores para que el pico inicial de densidad de corriente se incremente es la temperatura, se puede utilizar esta idea, para explicar la formación de un pico inicial elevado en el proceso de anodizado con ácido bórico. Precisamente entre las condiciones de trabajo del anodizado con ácido bórico, se encuentra que la temperatura inicial del baño; debe ser alrededor de los 90°C . El hecho de que el anodizado con ácido bórico presente un pico inicial de densidad de corriente mayor al obtenido con el ácido cítrico, nos haría suponer que la capa de óxido formada por el tratamiento de oxidación anódica con este electrolito, sea ligeramente superior a la capa formada con el ácido cítrico.

Finalmente, la tercera idea que se puede obtener del gráfico, es que el tiempo ideal del tratamiento de anodizado con ácido cítrico es 8 a 12 minutos. Para el tratamiento de anodizado con ácido bórico el tiempo ideal está entre 9 y 16 minutos. Para ambos casos, un tiempo mayor del tratamiento ingresa en un

régimen prácticamente estacionario. Trabajar en tiempos mayores a estos intervalos no sería muy económico y puede ser perjudicial para las piezas debido a que éstas se encuentran en contacto con el electrolito. Los electrolitos son conformando con ácidos, siendo las fuerzas de disolución de éstos las que generan picaduras en las piezas durante el tratamiento a tiempos prolongados o a voltajes elevados.

4.3 Resistencia a la corrosión en sistemas ICCP⁴⁶

De acuerdo a lo expuesto en el Capítulo 3, mediante esta prueba se busca evaluar si el recubrimiento generado por el tratamiento de oxidación anódica en el Titanio ASTM B338 Gr 2, proporciona características adecuadas para que el material pueda trabajar como ánodo auxiliar en los sistemas de protección catódica por corriente impresa. En esta prueba, se comparó el comportamiento del titanio anodizado, con los dos tipos de electrolitos, para 10, 30 y 60 minutos de trabajo, titanio sin anodizar y otros materiales típicos que se usan para fabricar los ánodos auxiliares utilizados en los sistemas de protección catódica por corriente impresa.

Todas las probetas evaluadas fueron sometidas a la misma densidad de corriente y el electrolito de trabajo tuvo las mismas condiciones iniciales. La densidad de corriente fue de 9.16 A/m^2 y la composición del electrolito de trabajo fue una solución acuosa de NaCl en 3,5% en peso. Se utilizó esta solución para simular agua de mar, debido a que es uno de los electrolitos que más agresividad presenta para los sistemas de protección catódica en general. El valor de densidad de corriente se estableció después de someter las piezas de ácido cítrico a las pruebas. Se observó que para una densidad de corriente de 9.16 A/m^2 las piezas anodizadas con ácido cítrico presentaban, después de realizar la prueba, picaduras. Se escogió las probetas de titanio anodizado con ácido cítrico para determinar el valor de la densidad de corriente aplicada al sistema. Esta decisión se debe a que Benét Laboratories & Pochily [18], presenta en sus investigaciones; que el ácido cítrico genera una capa de óxido más compacta y dura que la del ácido bórico, luego de realizar el tratamiento de anodizo en titanio, con éstos electrolitos.

4.3.1 Probetas de trabajo

A continuación se presentarán las probetas de trabajo y las condiciones específicas con las que se desarrolló la prueba en ellas. La densidad de corriente aplicada y el electrolito de trabajo fueron los mismos, la diferencia se presenta en que las probetas de acero y grafito presentaban geometría distinta, por lo que el área expuesta para evaluar la prueba en ellas fue distinta, lo mismo que intensidad de corriente aplicada al circuito. Las probetas y los datos medidos son las siguientes:

4.3.1.1 Titanio no anodizado

Las probetas de titanio no anodizado, así como las probetas de titanio anodizado, fueron los tubos que se presentan en la Figura 33 del Capítulo 3. Se sumergió en la solución acuosa de NaCl, una longitud del tubo de 6.4 cm. Se utilizó un tapón para asegurarse que el área expuesta al fluido sea solo la superficie exterior y la sección generatriz del tubo. Los datos medidos en la prueba son los siguientes:

⁴⁶ ICCP significa: impressed current cathodic protection.

Tabla 12: Datos de prueba de resistencia a la corrosión en sistemas ICCP de titanio no anodizado

Material	Área expuesta [cm ²]	Corriente inyectada al sistema [A]	Tiempo de trabajo [horas]	Peso inicial (antes de la prueba) [g]	Peso final (después de la prueba) [g]
Titanio desnudo	34.9307	0.032	1.00000	38.42451	38.42256

Fuente: Elaboración propia

4.3.1.2 Titanio anodizado con ácido cítrico

Las probetas a utilizar para realizar la prueba de resistencia a la corrosión en sistemas ICCP, son las que se muestran en la Figura 51. La longitud del tubo que se sumergió en electrolito de prueba fue de 6.4 cm. También se utilizó un tapón para aislar el área interior del tubo y solo evaluar el área que ha recibido el tratamiento de oxidación anódica. Los datos medidos en la prueba son los siguientes:

Tabla 13: Datos de prueba de resistencia a la corrosión en sistemas ICCP de titanio anodizado con ácido cítrico

Material	Área expuesta [cm ²]	Corriente inyectada al sistema [A]	Tiempo de trabajo [horas]	Peso inicial (antes de la prueba) [g]	Peso final (después de la prueba) [g]
Titanio ácido cítrico 10'	34.9307	0.032	1.00000	37.90131	37.88634
Titanio ácido cítrico 30'	34.9307	0.032	1.00000	35.66103	35.64372
Titanio ácido cítrico 60'	34.9307	0.032	1.00000	38.18868	38.18455

Fuente: Elaboración propia

4.3.1.3 Titanio anodizado con ácido bórico

Las probetas a utilizar para realizar la prueba de resistencia a la corrosión en sistemas ICCP, son las que se muestran en la Figura 52. La longitud del tubo que se sumergió en electrolito de prueba fue también 6.4 cm. Se repitió el uso de un tapón para aislar el área interior del tubo y solo evaluar el área que ha recibido el tratamiento de oxidación anódica. Los datos medidos en la prueba son los siguientes:

Tabla 14: Datos de prueba de resistencia a la corrosión en sistemas ICCP de titanio anodizado con ácido bórico

Material	Área expuesta [cm ²]	Corriente inyectada al sistema [A]	Tiempo de trabajo [horas]	Peso inicial (antes de la prueba) [g]	Peso final (después de la prueba) [g]
Titanio ácido bórico 10'	34.9307	0.032	1.00000	37.28409	37.28389
Titanio ácido bórico 30'	34.9307	0.032	1.00000	35.61246	35.61046
Titanio ácido bórico 60'	34.9307	0.032	1.00000	37.89737	37.89473

Fuente: Elaboración propia

4.3.1.4 Grafito

Tal como se muestra en la Tabla 2 del Capítulo 1, el grafito es uno de los materiales utilizados para fabricar los ánodos auxiliares de sistemas de protección catódica por corriente impresa. Se consideró necesario comparar éste material con las probetas de Titanio sin anodizar y Titanio Anodizado ya que es un material común y simple de adquirir. La probeta de grafito para realizar la prueba se adquirió de las pilas comunes. Las pilas comunes poseen

una barra cilíndrica de grafito en su interior, que es utilizada como conductor entre el ánodo y cátodo de la celda. La barra de la pila posee un diámetro ≈ 8.1 mm y la longitud que se sumergió en el baño fue de 3 cm. En la Tabla 15 se presentan los datos de la prueba realizada con el grafito:

Tabla 15: Datos de prueba de resistencia a la corrosión en sistemas ICCP del grafito

Material	Área expuesta [cm ²]	Corriente inyectada al sistema [A]	Tiempo de trabajo [horas]	Peso inicial (antes de la prueba) [g]	Peso final (después de la prueba) [g]
Grafito	8.1494	0.007	1.00000	4.91890	4.91146

Fuente: Elaboración propia

En la Figura 56 se muestra la barra de grafito utilizada para realizar la prueba de resistencia a la corrosión en sistemas ICCP en éste material:



Figura 56: Probeta de grafito utilizada para evaluar su resistencia a la corrosión en sistemas ICCP

Fuente: Elaboración propia

4.3.1.5 Acero

Al igual que el grafito, en la Tabla 2 del Capítulo 1; se muestra al acero como otros de los materiales comunes para ser utilizado para fabricar los ánodos auxiliares de sistemas de protección catódica por corriente impresa. Igual que el grafito, es un material común de adquirir por lo que se comparó con las probetas de Titanio sin anodizar y Titanio Anodizado. La probeta de acero utilizada se fabricó a partir de una típica varilla de construcción de un diámetro de $\frac{3}{8}$ de pulgada. A la varilla, se le maquinó para generar en ella un diámetro uniforme y también; para eliminar cualquier recubrimiento inicial que disminuya la conductividad de la misma. El diámetro final de la varilla fue de ≈ 9.7 mm y la longitud que fue sumergida la solución para realizar la prueba fue de 6.4 cm. En la Tabla 16 se presentan los datos obtenidos al realizar la prueba de resistencia a la corrosión en sistemas ICCP en el acero:

Tabla 16: Datos de prueba de resistencia a la corrosión en sistemas ICCP del acero

Material	Área expuesta [cm ²]	Corriente inyectada al sistema [A]	Tiempo de trabajo [horas]	Peso inicial (antes de la prueba) [g]	Peso final (después de la prueba) [g]
Acero (varilla) ASTM A706 Gr 60 ⁴⁷	20.2420	0.019	1.00000	88.65890	88.62000

Fuente: Elaboración propia

En la Figura 57 se muestra la barra de acero utilizada para realizar la prueba de resistencia a la corrosión en sistemas ICCP en éste material:



Figura 57: Probeta de acero utilizada para evaluar su resistencia a la corrosión en sistemas ICCP

Fuente: Elaboración propia

4.3.2 Métodos utilizados para evaluar la resistencia a la corrosión en sistemas ICCP

Para evaluar el comportamiento frente a la corrosión en sistemas ICCP de los distintos materiales que se utilizaron como ánodos auxiliares, se contabilizó la variación en masa que ocurrió entre el estado inicial de las probetas (antes de la prueba) y estado final de las mismas (después de la prueba). Al cuantificar la variación de masa de las probetas como resultados de ser sometidas a ésta prueba, se pueden utilizar algunas fórmulas matemáticas que proporcionan una idea de la resistencia a la corrosión de un material ofrece bajo ciertas condiciones de trabajo. Las fórmulas que se utilizaron son las siguientes:

A. *Corrosion rate [mm/y]*

Baboian [37, p. 604] presenta el uso de ésta fórmula, en donde se evalúa a partir de la variación de masa que ocurre después de introducir el titanio en un determinado ambiente, la resistencia frente a la corrosión que ofrece el titanio para desarrollar trabajos en el ambiente de la prueba. Cuando mayor sea la *Corrosion rate*, menor será la resistencia a la corrosión que el material ofrece. La fórmula que el autor utiliza para calcular la *Corrosion rate* (en milímetros por año - mm/y) es la siguiente:

⁴⁷ Confróntese con: <http://www.acerosarequipa.com/fileadmin/templates/AcerosCorporacion/docs/HOJA-TECNICA-FIERRO-CORRUGADO-A706.pdf>

$$\text{Corrosion rate}_{\left[\frac{\text{mm}}{\text{y}}\right]} = \frac{(8.76 \times 10^4)(W)}{d \times A \times t}$$

Donde:

d = densidad del material en g/cm^3 .

A = área expuesta a la prueba en cm^2 .

t = tiempo de la prueba en horas.

W = cambio de masa en gramos.

A través de esta fórmula, y considerando que todas las probetas fueron sometidas a las mismas condiciones de trabajo⁴⁸ durante esta prueba, se puede cuantificar cual (o cuales) son los materiales que ofrecen una mejor resistencia a la corrosión para ser utilizados como ánodos auxiliares en sistemas de protección catódica por corriente impresa.

B. Consumo específico del ánodo [kg/Amper-año]

Cuantificar la pérdida de masa de una material al ser utilizado como ánodo auxiliar en sistema de protección catódica por corriente impresa, es importante principalmente para evaluar el tiempo de vida del ánodo auxiliar utilizado. Cuando menor sea el consumo del ánodo, mayor será su tiempo de vida y el sistema de protección catódica por corriente impresa será útil para proteger la estructura metálica por mayor tiempo. La fórmula utilizada es la siguiente:

$$\text{Consumo específico}_{\left[\frac{\text{kg}}{\text{Amper-año}}\right]} = \frac{\left(\frac{W}{1000}\right) \times 8760}{I \times t}$$

Donde:

I = Intensidad de corriente en Amperios.

t = tiempo de la prueba en horas.

W = cambio de masa en gramos.

Al igual que la fórmula anterior, la fórmula del consumo específico del ánodo; puede ser aplicada para todos los materiales de la prueba debido a que todos trabajaron bajo las mismas condiciones de trabajo. Los materiales que presenten un menor consumo específico son más recomendables para ser utilizados como ánodos auxiliares para sistemas de protección catódica por corriente impresa.

⁴⁸ Condiciones de trabajo para la prueba de Resistencia a la corrosión en sistemas ICCP: densidad de corriente es igual a 9.16 A/m^2 , electrolito fue una solución acuosa de NaCl al 35% en peso y el tiempo de la prueba fue de 1 hora.

4.3.3 Tabla resumen y gráficos de resultados

A continuación se muestra la tabla resumen de los resultados donde se presentan todos los datos de las pruebas y los resultados de evaluar la corrosión aplicando las fórmulas descritas en el numeral anterior. La tabla es la siguiente:

Tabla 17: Tabla resumen de resultados al evaluar la resistencia a la corrosión en sistemas ICCP, con todas las probetas.

Material	Densidad de corriente [A/m ²]	Área expuesta [cm ²]	Corriente inyectada al sistema [A]	TIEMPO [horas]	Densidad del material [g/cm ³]	PESO INICIAL (antes de la prueba) [g]	PESO FINAL (después de la prueba) [g]	Diferencia del peso W [g]	Corrosion Rate [mm/y]	Consumo específico [Kg/Amper-año]
Titanio desnudo	9.16	34.9307	0.032	1.00000	4.510	38.42451	38.42256	0.00195	1.08431	0.53381
Titanio ácido cítrico 10'	9.16	34.9307	0.032	1.00000	4.510	35.66103	35.64372	0.01731	9.62536	4.73861
Titanio ácido cítrico 30'	9.16	34.9307	0.032	1.00000	4.510	37.90131	37.88634	0.01497	8.32418	4.09804
Titanio ácido cítrico 60'	9.16	34.9307	0.032	1.00000	4.510	38.18868	38.18455	0.00413	2.29652	1.13059
Titanio ácido bórico 10'	9.16	34.9307	0.032	1.00000	4.510	37.28409	37.28389	0.00020	0.11121	0.05475
Titanio ácido bórico 30'	9.16	34.9307	0.032	1.00000	4.510	35.61246	35.61046	0.00200	1.11212	0.54750
Titanio ácido bórico 60'	9.16	34.9307	0.032	1.00000	4.510	37.89737	37.89473	0.00264	1.46799	0.72270
Grafito	9.16	8.1494	0.007	1.00000	2.090	4.91890	4.91146	0.00744	38.26544	8.72993
Acero (varilla) / ASTM A706 Gr 60	9.16	20.2420	0.019	1.00000	7.850	88.65890	88.62000	0.03890	21.44524	18.37631

Fuente: Elaboración propia

Comparando la velocidad de corrosión (corrosion rate) y el consumo de todos los materiales sometidos a ésta prueba, se observa en la Tabla 17, que el titanio sin anodizar y anodizado, presentan una mejor resistencia a la corrosión cuando son utilizados como ánodos auxiliares en sistemas de protección catódica por corriente impresa, que el grafito y acero. Se puede presumir entonces, que este es uno de los motivos porque el titanio se utiliza como sustrato en los ánodos dimensionalmente estables (DSA/MMO).

Por otro lado comparando la velocidad de corrosión y el consumo específico de las probetas de titanio sin anodizar y las de titanio anodizado, se podría concluir que no todos los electrolitos que se utilizan para formar capas de óxido en titanio a través del tratamiento de oxidación anódica, permiten generar capas de óxido que puedan proteger frente a la corrosión, al desgaste y al mismo tiempo posean una buena conductividad eléctrica para drenar corriente. Es posible que el mejor comportamiento de las capas formadas con ácido bórico frente a las capas formadas con ácido cítrico se fundamente en motivos tales como el pico de corriente inicial en el proceso de anodizado. El pico inicial de corriente del ácido bórico es mayor al pico de corriente inicial a la del ácido cítrico (según la Figura 55). Esta diferencia según Sharma[20] y Hernández López [26], traería como consecuencia que la capa de óxido formada usando el ácido bórico como electrolito, tenga un mayor espesor que la capa de óxido formada utilizando ácido cítrico como electrolito.

Otro motivo que puede servir de sustento para explicar un mejor comportamiento para drenar corriente de la capa formada con ácido bórico como electrolito, se fundamenta en las investigaciones de Ming-Kwe y Lee [38], [39]. En estas investigaciones se expone que la presencia de ácido bórico en la formación de capas de TiO_2 , genera que éstas mejoren su comportamiento eléctrico. Por lo tanto se puede presumir, que en la capa formada; exista la presencia de compuestos de ácido bórico o que solo su presencia en la formación de la capa, genere que el dióxido de titanio TiO_2 , que es un semiconductor, presente una mejora de su conductividad eléctrica por efecto del mismo.

Finalmente, la tabla resumen nos muestra que sólo la probeta que ha sido anodizada con ácido bórico como electrolito durante un tiempo de 10 minutos, presenta un mejor comportamiento como ánodo auxiliar en sistemas ICCP que el titanio sin anodizar. La principal razón que se atribuye, fundamentado en los resultados obtenidos del mismo tratamiento de anodizado, es que cuando más prolongado sea el tratamiento de oxidación anódica con ácido bórico, la capa tiene una mayor tendencia a debilitarse. Esta idea se fundamenta en el efecto de la temperatura sobre la solubilidad del ácido bórico en agua. Cuando la probeta que fue sometida al tratamiento de oxidación anódica durante 60 minutos presentó picaduras al final del mismo.

La hipótesis que se tiene para explicar las picaduras durante un prolongado tiempo (≈ 60 minutos) de tratamiento de anodizado con ácido bórico es: que la temperatura inicial del electrolito de trabajo fue alrededor de los 90°C , pero el tratamiento no fue a temperatura constante. Al realizar una tratamiento de anodizado durante 10 minutos la variación de temperatura del electrolito fue pequeña, en el electrolito la presencia de ácido bórico en estado sólido era mínima. En cambio, al realizar el tratamiento de anodizado durante 60 minutos

la temperatura final del electrolito fue alrededor de 60°C por lo que la presencia de ácido bórico en estado sólido era considerable. Cuando se tiene una considerable proporción de estado sólido de ácido bórico en el electrolito de trabajo, la conductividad del mismo disminuye. Esta disminución de conductividad iónica del medio perjudica a la transferencia de corriente, por lo que la velocidad de formación de la capa caería. Además por la formación de sólidos cercanos a la probeta por disminución de la temperatura de trabajo, la capa se disuelve por variación local del pH en la probeta.

A continuación se presentan las Figuras 58 y 59, donde se presentan en forma de gráfico de barras, una comparación de las probetas al momento de analizar la velocidad de corrosión (*corrosión rate*) y el consumo específico, luego de ser evaluadas con la prueba de resistencia a la corrosión en sistemas ICCP:

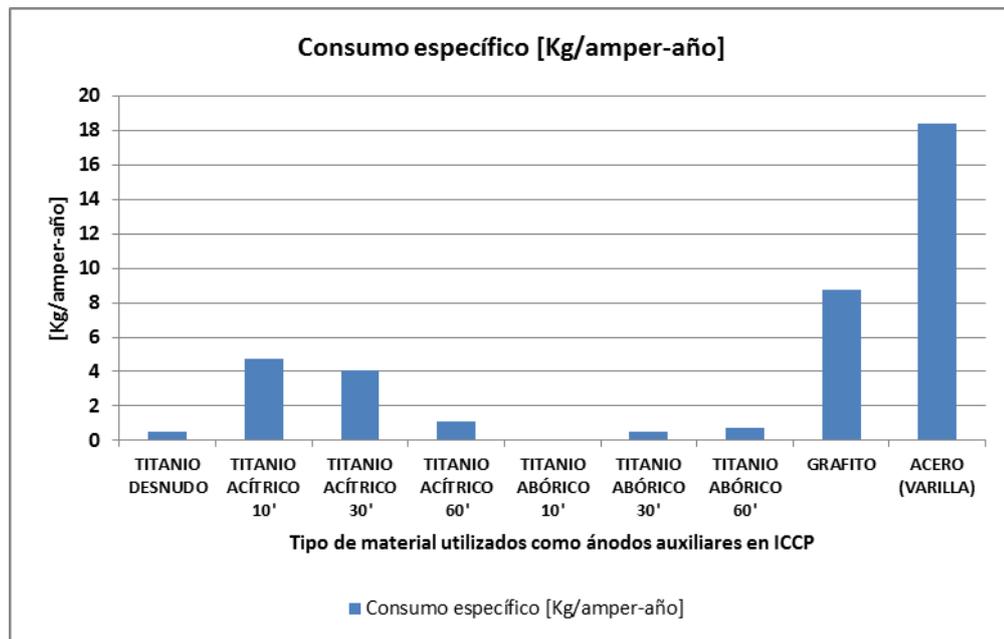


Figura 58: Resultados de evaluar la velocidad de corrosión de las probetas en sistemas ICCP
Fuente: Elaboración propia

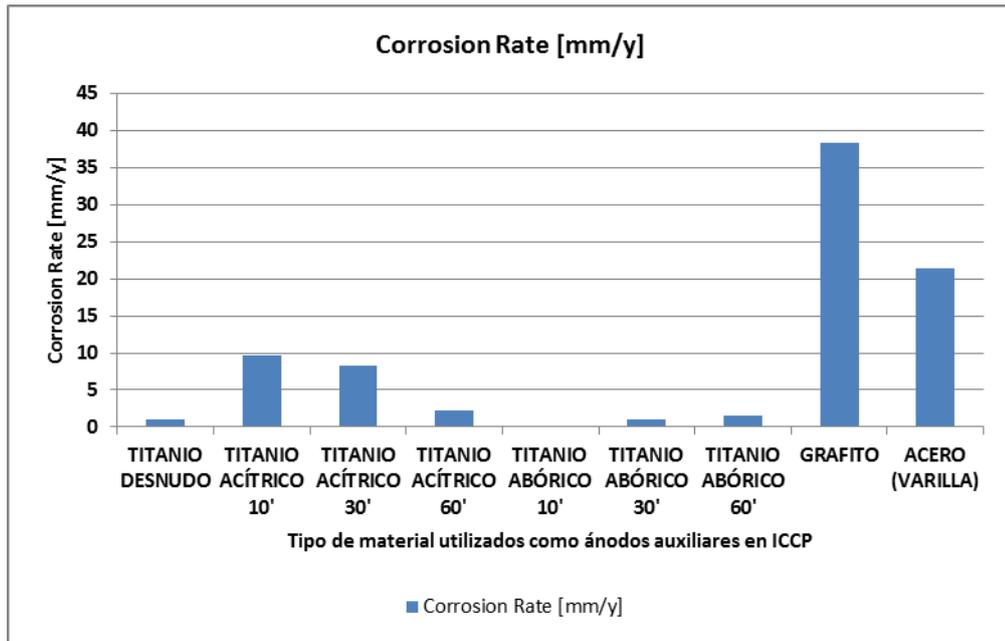


Figura 59: Resultados de evaluar el consumo específico de las probetas en sistemas ICCP
Fuente: Elaboración propia

Conclusiones

1. Es posible formar una capa de óxido en el titanio, utilizando como electrolitos para realizar un tratamiento de anodizado al ácido bórico y al ácido cítrico. La capa obtenida a un potencial de trabajo de 10 voltios fue de un color dorado/marrón, y concuerda al cuadro que se presenta en la Figura 29.
2. El titanio es un material que presenta una elevada resistencia a la corrosión cuando se utiliza como material para ánodos auxiliares en sistemas de protección catódica por corriente impresa. El titanio tiene un mejor comportamiento que otros materiales típicos utilizados para realizar este trabajo como lo son el grafito y el acero ASTM A706-Grado 60.
3. No todos los recubrimientos de óxidos, generados por el proceso de anodizado (con distinto electrolito), presentan una buena capacidad para drenar corriente. Esta afirmación se basa, en los valores obtenidos de la velocidad de corrosión y consumo específico; para las probetas de ácido cítrico, en comparación con los valores de éstas mismas variables para las probetas de ácido bórico. Los valores de las probetas de ácido cítrico son muy superiores, incluso mayor a los valores de las variables de análisis para la probeta de titanio sin anodizar. Se estima que la naturaleza de la capa de óxido formada con ácido cítrico, tenga una naturaleza muy poco conductora; por lo que no permite el paso de corriente, generando que la capa se pique.
4. Sólo la probeta anodizada con ácido bórico durante 10 minutos, presenta un comportamiento superior a la probeta de titanio sin anodizar. Se puede afirmar que la capa formada bajo estas condiciones de trabajo, presenta buena adherencia en el sustrato, además de tener una naturaleza con características conductoras relativamente superior a las capas de óxido formadas por ácido cítrico o las capas formadas naturalmente en la probeta de titanio sin anodizar.
5. Realizar un tratamiento de oxidación anódica utilizando una solución acuosa de ácido bórico (120g/l) donde la diferencia de potencial aplicada es de 10 voltios y el tiempo del tratamiento de 10 minutos genera un recubrimiento que presenta una elevada resistencia a la corrosión que podría ser utilizado como material para realizar los ánodos auxiliares de los sistemas de protección catódica por corriente impresa. El recubrimiento generado presenta un mejor comportamiento para realizar este trabajo, basándose en la evaluación de las variables: velocidad de corrosión y consumo específico. Al comparar los resultados de estas variables mediante una prueba que simule un sistema de protección catódica por corriente

impresa en agua de mar; los resultados obtenidos por este tratamiento fueron muy bajos comparados con las probetas de acero, grafito, titanio sin anodizar, titanio anodizado con ácido cítrico y titanio anodizado con ácido bórico a 30 y 60 minutos. Por lo tanto también se puede afirmar, en base a los resultados, que el proceso de anodizado con ácido bórico presenta mejores características que el proceso con ácido cítrico. No se realizó pruebas para evaluar la mejora al desgaste del titanio posterior al anodizado, debido a que en la aplicación del trabajo de investigación no se somete a la pieza a estas condiciones de trabajo.

Recomendaciones

1. Se recomienda ampliar el espectro de electrolitos utilizados, su composición, su temperatura de trabajo, el potencial aplicado. Al incrementar la cantidad de variables, se puede generar una base de datos para poder facilitar el trabajo a futuras investigaciones en el área de recubrimientos electroquímicos para el titanio, utilizando el tratamiento de anodizado.
2. Se considera adecuado realizar otras pruebas para evaluar la naturaleza de la capa formada y su resistencia a la corrosión. Entre las posibles pruebas a implementarse a futuras investigaciones serían: medida de espesores con microscopio electrónico, evaluación de la composición de la capa de óxido formada, generación de curvas potencioestáticas, evaluación de la impedancia espectroscópica, liberación de iones, entre otras.
3. Evaluar la posibilidad de comparar el tratamiento de anodizado con otros tratamientos utilizados para generar capas de óxido sobre titanio. Entre los métodos más comunes para generar capas de óxido se encuentran la oxidación por láser. Esta técnica es utilizada por Pérez del Pino [16] para desarrollar su investigación, cuyos objetivos tienen otro campo de aplicación.

Referencias bibliográficas

- [1] “Electrólisis. Galvanoplastia. Galvanización.” [Online]. Available: http://www.tecnoficio.com/electricidad/eletrolisis_1.php. [Accessed: 19-Apr-2016].
- [2] “Electroquímica: Celdas Galvánicas, Electrólisis y Electroquímica aplicada.” [Online]. Available: http://www.ciens.ucv.ve/eqsol/Electroquimica/Libros/celdas_galvanicas.pdf. [Accessed: 19-Apr-2016].
- [3] B. A. Averill and P. Eldredge, “General Chemistry: Principles, Patterns, and Applications,” 2016. [Online]. Available: http://catalog.flatworldknowledge.com/bookhub/reader/1790?e=averill_1.0-ch04_s01. [Accessed: 19-Apr-2016].
- [4] Zaki Ahmad, *Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control*. Elsevier Science & Technology Books, 2006.
- [5] R. W. Revie and H. H. Uhlig, *Corrosion and Corrosion Control: An introduction to corrosion science and engineering*, 4th ed. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2008.
- [6] J. R. Davis, *Corrosion: understanding the basics*, 1st ed. Materials Park, Ohio: ASM International, 2000.
- [7] P. Roberge, *Corrosion Engineering: Principles and Practice*, 1st ed. McGraw-Hill Int., 2008.
- [8] Creative Commons, “Principles of General Chemistry,” 2012. [Online]. Available: <http://2012books.lardbucket.org/books/principles-of-general-chemistry-v1.0/s23-electrochemistry.html>. [Accessed: 19-Apr-2016].
- [9] J. Ávila and G. Joan, “IV. PROTECCIÓN CATÓDICA CON ÁNODOS GALVÁNICOS.” [Online]. Available: http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/079/htm/sec_7.htm. [Accessed: 30-Nov-2015].
- [10] J. Ávila and G. Joan, “V. PROTECCIÓN CATÓDICA POR CORRIENTE IMPRESA.” [Online]. Available: http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/079/htm/sec_8.htm. [Accessed: 30-Nov-2015].
- [11] M. J. Donachie, *Titanium: A Technical Guide*, Segunda Ed. Ohio, USA: ASM International, 2000.
- [12] C. Leyens and M. Peters, *Titanium and Titanium Alloys, Fundamentals and Applications*, 1st ed. Weinheim: Wiley-VCH GmbH & Co. KGaA, 2003.
- [13] G. Lütjering and J. Williams, *Titanium: Engineering Materials and Processes*, 2nd ed. Berlin: Springer, 2007.
- [14] F. H. Froes, *Titanium: Physical Metallurgy Processing and Applications*, 1st ed., vol. 1. Ohio, USA: ASM International, 2015.
- [15] J. L. Paredes, “El uso de la anodización en materiales,” *Rev. Casa del Tiempo*, vol. III, no. 28, pp. 59–65, Feb. 2010.
- [16] A. Pérez del Pino, “Coloración del titanio mediante el tratamiento superficial de oxidación con laser,” Tesis (Doctor en Técnicas instrumentales de la física y la ciencia de los materiales). Barcelona: Universidad de Barcelona, 2003.
- [17] J. M. Ramírez Rodríguez and L. W. Ramírez Yanes, “Efecto del Anodizado sobre la razón de desgaste de una aleación de Aluminio 6061,” Tesis (Ingeniero Mecánico, Facultad de Ingeniería y Arquitectura) Universidad de El Salvador, 2009.

- [18] T. M. Pochily and Benét Laboratories, "Process for Anodizing Titanium," vol. DA Project, no. AMCMS Code N° 4930.15.6267.20.01, 1966.
- [19] A. Aladjem, "Anodic Oxidation of titanium and its alloy," *Isr. At. Energy Comm.*, p. 51, 1972.
- [20] A. K. Sharma, "Anodizing titanium for space applications," *Thin Solid Films*, vol. 208, no. 1, pp. 48–54, 1992.
- [21] J. Apesteguy and G. S. Duffo, "Películas anódicas sobre titanio. Caracterización para su aplicación en implantes oseointegrables," *Jornadas SAM 2000 - IV Coloq. Latinoam. Fract. y Fatiga*, pp. 759–765, 2000.
- [22] G. Fabregat Arnal, "Mejora de la resistencia a la corrosión del titanio mediante el proceso de sellado," . Tesis (Grado Ingeniería Metallúrgica). Barcelona: Universitat Politècnica de Catalunya, 2005.
- [23] D. M. Espinoza Rativa and M. L. Jaimes García, "Anodizado de Aleaciones de Titanio (Ti6Al4V), ELI, Utilizados en la Fabricación de Implantes," Universidad Industrial de Santander, 2006.
- [24] J. Valentí, J. Guasch, P. Sevilla, and F. J. Gil, "Anodización del titanio para la mejora ante la degradación química de material quirúrgico," *Biomecánica*, vol. 12, no. 1, pp. 24–30, 2004.
- [25] J. Macák, "Growth of anodic self-organized titanium dioxide nanotube layers," Universität Erlangen-Nürnberg, 2008.
- [26] J. M. Hernández López, "Funcionalización superficial de aleaciones de titanio mediante anodizado para aplicaciones biomédicas," Tesis (Doctor en Electroquímica. Departamento de Ingeniería de Superficies, Corrosión y Durabilidad). Madrid: Universidad Autónoma de Madrid, 2015.
- [27] J. C. Amaya and L. E. Forero G, "Oxidación Anódica de la Aleación Ti10Nb35Zr para su utilización en implantes," *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, vol. 1, no. 1, Cartagena de Indias, Colombia, pp. 71–74, 2009.
- [28] ASTM International, "B 600-91:Standard Guide for Descaling and Cleaning Titanium and Titanium Alloy," West Conshohocken, USA, 2002.
- [29] Z. Liu, X. Liu, U. Donatus, G. E. Thompson, and P. Skeldon, "Corrosion Behaviour of the Anodic Oxide Film on Commercially Pure Titanium in NaCl Environment," *Int. J. Electrochem. ...*, vol. 9, pp. 3558–3573, 2014.
- [30] Z. Liu and G. E. Thompson, "Formation of Porous Anodic Oxide Film on Titanium in Phosphoric Acid Electrolyte," *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 24, no. 1, pp. 59–66, 2014.
- [31] V. F. Henley, "Anodizing Equipment," in *Anodic Oxidation of Aluminium and its Alloys*, 2013, pp. 29–41.
- [32] L. M. Lerner, "Racking Concepts for Aluminum Anodizing," pp. 1–5, 2011.
- [33] ASTM International, "B 338-03: Standard Specification for Seamless and Welded Titanium and Titanium Alloy Tubes for Condenser and Heat Exchangers," West Conshohocken, USA, 2003.
- [34] M. E. Parker and E. G. Peattie, *Pipeline Corrosion and Cathodic Protection*, 3rd ed. Houston, TX.: Gulf Professional Publishing, 1999.
- [35] E. Bertorelle, "Ossidazione Anodica Dell'Aluminio," in *Trattato di Galvanotecnica*, 4th ed., Milano: Ulrico Hoepli, 1974, pp. 171–373.
- [36] Purdue University College, "Electrolytic Cells." [Online]. Available: <http://chemed.chem.purdue.edu/genchem/topicreview/bp/ch20/faraday.php>. [Accessed: 19-Feb-2016].

- [37] R. Baboian, "Titanium," in *Corrosion test and standards: Application and interpretation*, 2nd ed., ASM International, 2005, pp. 598–612.
- [38] L. Ming-Kwei and H. Wen-Han, "Liquid Phase Deposition Method for Growing a Titanium Dioxide on Gallium Arsenide Substrate," US 6153539 A, 2000.
- [39] M.-K. Lee, C.-F. Yen, and J.-J. Huang, "Electrical Characteristics of Liquid-Phase-Deposited TiO₂ Films on GaAs Substrate with (NH₄)₂S_x Treatment," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 153, no. 5, p. F77, 2006.
- [40] K. W. Whitten, R. E. Davis, M. L. Peck, and G. G. Stanley, "Electrochemistry," in *Chemistry*, 10th ed., Belmont, USA: Brooks/Cole Cengage Learning, 2013, pp. 803–851.
- [41] S. Papavinasam, *Corrosion Control in the Oil and Gas Industry*, 1st ed. San Diego, USA: Elsevier, 2014.
- [42] B. N. Popov, *Corrosion Engineering: Principles and Solved Problems*, 1st ed. Waltham, USA: Elsevier, 2015.
- [43] J. S. Hernández Márquez, "Monitoreo de la protección catódica a línea submarina No. 161 de 36"Ø Rebombado/Dos Bocas de la Región Marina Suroeste en la sonda de Campeche," Tesis (Maestría en Gerencia de Proyectos de Ductos. Departamento de Ingeniería Química y Alimentos). Puebla: Universidad de las Américas Puebla, 2002.
- [44] J. Ávila and G. Joan, "III. CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA." [Online]. Available: http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/079/htm/sec_6.htm. [Accessed: 20-Aug-2015].
- [45] G. Lutjering, J. C. Williams, and A. Gysler, "Chapter 1: Microstructure and Mechanical Properties of Titanium Alloys," in *Microstructure and Properties of Materials, Volumen 2*, 1st ed., J. C.-M. Li, Ed. Singapore, 2000, pp. 1–77.
- [46] V. A. Joshi, *Titanium alloys: An atlas of structures and fracture features*, 1st ed., vol. 0, no. 0. Abingdon: CRC Taylor & Francis Group, 2006.
- [47] M. J. Donachie, "Chapter 5: A guide to engineering selection of titanium alloy for design," in *Mechanical Engineer's Handbook: Materials and Mechanical Design.*, 4th ed., M. Kutz, Ed. Hartford, Connecticut: John Wiley & Sons, Inc., 2015, pp. 229–265.
- [48] D. Regonini, C. R. Bowen, A. Jaroenworarluck, and R. Stevens, "A review of growth mechanism, structure and crystallinity of anodized TiO₂ nanotubes," *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 74, no. 12, pp. 377–406, 2013.
- [49] M. A. V. Zwilling E. Darque-Ceretti, "Anodic oxidation of titanium and TA6V alloy in chromic media. An electrochemical approach," *Electrochim. Acta*, vol. 45, pp. 921–929, 1999.
- [50] J. Zhao, X. Wang, R. Chen, and L. Li, "Fabrication of titanium oxide nanotube arrays by anodic oxidation," *Solid State Commun.*, vol. 134, no. 10, pp. 705–710, 2005.

Anexo A Presupuesto

Tabla A 1: Presupuesto para el desarrollo de la tesis

Ítem	Unidad	Material	Unidad	Precio aproximado
1	1	Tubo Titanio ASTM B338 Gr. 2	SOL	450.00
2	2	Depósito para el tratamiento de anodizado (metal)	SOL	80.00
3	5	Depósito para la celdas de tratamientos antes y después del anodizado	SOL	120.00
4	10 Gal.	Agua desionizada	SOL	69.00
5	2 Kg.	Ácido cítrico	SOL	20.00
6	1	Plancha de acero, barrillas de acero	SOL	60.00
7	2 Kg.	Ácido bórico	SOL	20.00
8	0.5 Kg.	Detergente	SOL	2.00
9	2 Kg.	Carbonata calcio, Bicarbonato de sodio	SOL	24.00
10	1	Bata de laboratorio	SOL	50.00
11	10 m.	Cable # 8	SOL	40.00
12	12	Pinzas, resistencias,	SOL	20.00
13	5	Prensas C	SOL	35.00
14	-	Guantes, Lentes, mascarilla para polvo, lijas	SOL	50.00
15	1	Compresora de aire (para pecera)	SOL	40.00
16	1	Máscara para gases (protección a gases tóxicos)	SOL	120.00
17	1	Gasto varios: Bananos hembra y machos, jarras de medición, pasajes.	SOL	50.00
TOTAL				1250.00

Fuente: Elaboración propia

Anexo B

Hoja de seguridad HFI⁴⁹

IDENTIFICACION DE LOS PELIGROS

Efectos potenciales para la Salud:

Efectos principales

- ✓ La exposición crónica puede provocar la fluorosis ósea o dental.

Inhalación

- ✓ La inhalación de vapores es irritante para el sistema respiratorio, puede producir dolor de garganta y tos.
- ✓ Aspiración puede causar edema pulmonar y neumonía.
- ✓ Riesgo de hipocalcemia con trastornos nerviosos (tetania) y trastornos del ritmo cardíaco.
- ✓ Síntomas: Dificultades respiratorias, dolor de garganta, Nariz sangrante.
- ✓ Exposición repetida: bronquitis crónica.

Contacto con los ojos

- ✓ Puede provocar lesiones oculares permanentes.
- ✓ Puede provocar ceguera.
- ✓ Síntomas: Rasgadura, Rojez, Hinchamiento del tejido, Quemado.

Contacto con la piel

- ✓ Provoca quemaduras graves.
- ✓ Riesgo de estado de shock.
- ✓ Riesgo de hipocalcemia, según la extensión de las lesiones.
- ✓ Síntomas: Irritación, Rojez, Hinchamiento del tejido, Quemado.

Ingestión

- ✓ Si es ingerido, provoca quemaduras severas de la boca y la garganta, así como peligro de perforación del esófago y del estómago.
- ✓ Riesgo de edema de garganta con ahogo.

⁴⁹

Confróntese con: http://www.solvay.us/en/binaries/P27080-USA_SP-237968.pdf

<http://www.gtm.net/images/industrial/a/ACIDO%20FLUORHIDRICO%2070%25.pdf>

- ✓ Riesgo de bronco-neumonía química por aspiración del producto en las vías respiratorias.
- ✓ Riesgo de hipocalcemia con trastornos nerviosos (tetania) y trastornos del ritmo cardíaco
- ✓ Riesgo de convulsiones, de pérdida de conocimiento, de coma profundo, paro cardio-respiratorio.
- ✓ Síntomas: Náusea, Vómito sanguinolento, Dolor abdominal, Diarrea, Tos, Disnea.

PRIMEROS AUXILIOS

Inhalación

- ✓ En caso de accidente por inhalación, alejar a la víctima de la zona contaminada y mantenerla en reposo.
- ✓ Oxígeno o respiración artificial si es preciso.
- ✓ Colocar al paciente tendido en posición horizontal, taparlo y mantenerle el calor.
- ✓ Llame inmediatamente al médico.
- ✓ Llevar al afectado en seguida a un hospital.

Contacto con los ojos

- ✓ Requiere atención médica inmediata.
- ✓ Llevar al afectado en seguida a un hospital.
- ✓ Enjuagar inmediatamente con abundante agua, también debajo de los párpados, al menos durante 15 minutos.
- ✓ Administrar un colirio analgésico (oxibuprocaina) en caso de dificultad para abrir los párpados.
- ✓ Solución de gluconato de calcio.

Contacto con la piel

- ✓ Llame inmediatamente al médico.
- ✓ Llevar al afectado en seguida a un hospital.
- ✓ Quítese inmediatamente la ropa y zapatos contaminados.
- ✓ Eliminar lavando con mucha agua.
- ✓ Primer tratamiento con pasta de gluconato cálcico.
- ✓ Aclarar con agua corriente, templada.

MANIPULACIÓN Y ALMACENAMIENTO

Manipulación

- ✓ Úsese únicamente en lugares bien ventilados.
- ✓ Se usa en sistema cerrado
- ✓ Utilizar solo utensilios limpios y secos.
- ✓ Consérvese lejos del agua.
- ✓ Trasvasar preferentemente por bomba o por gravedad.
- ✓ Consérvese lejos de Productos incompatibles.

Almacenamiento

- ✓ Manténgase el recipiente bien cerrado.
- ✓ Manténgase en un lugar fresco y bien ventilado.

- ✓ Conservar alejado del calor.
- ✓ Consérvese lejos de Productos incompatibles.
- ✓ Guardar en zonas protegidas para retener los derrames.

Material de embalaje

- ✓ Bidón de acero
- ✓ Acero revestido.
- ✓ Bidones de plástico.

PROTECCIÓN INDIVIDUAL

Protección respiratoria

- ✓ En caso de formación de polvo o aerosol, utilizar un respirador con un filtro apropiado.
- ✓ Respirador con máscara facial completa
- ✓ Utilizar únicamente un aparato respiratorio conforme a las normas internacionales/nacionales.
- ✓ Utilizar una protección respiratoria aprobada por NIOSH.
- ✓ Tipo de Filtro recomendado: E-P3

Protección de las manos

- ✓ Guantes resistentes al calor
- ✓ Guantes impermeables
- ✓ Tomar nota de la información dada por el fabricante acerca de la permeabilidad y de los tiempos de perforación, y de las condiciones especiales en el lugar de trabajo (deformación mecánica, tiempo de contacto).
- ✓ Material apropiado: Fluoroelastomero, neopreno.

Protección de los ojos

- ✓ Las gafas de protección contra los productos químicos deben ser puestas.
- ✓ Si pueden producirse salpicaduras, vestir: Pantalla facial

Protección de la piel y del cuerpo

- ✓ Traje de protección completo contra productos químicos
- ✓ Botas, No usar zapatos de cuero.

PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS

- ✓ Aspecto: Incoloro, humeante líquido.
- ✓ Olor: Olor acre. No respirar los humos.
- ✓ Solubilidad: Infinitamente soluble.
- ✓ Peso específico: 1,15 -1,18
- ✓ pH: 1,0 (0,1 M de solución)
- ✓ % De Volátiles por Volumen @ 21C (70F): 100 (como el agua y el ácido)
- ✓ Punto de ebullición: 108°C (226°F)
- ✓ Punto de fusión: <-36°C (<-33°F)
- ✓ Densidad de vapor (Aire = 1): 1,97
- ✓ Presión de Vapor (mm Hg): 25 @ 20°C (68°F)