

**FORMACIÓN DE PELÍCULAS ANÓDICAS DE ÓXIDO DE TITANIO EN
SOLUCIÓN DE GLICEROL CON ADICIONES DE IONES DE FLÚOR**

LAURA SUSANA GÓMEZ MOTTA

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA**

2013

**FORMACIÓN DE PELÍCULAS ANÓDICAS DE ÓXIDO DE TITANIO EN
SOLUCIÓN DE GLICEROL CON ADICIONES DE IONES DE FLÚOR**

LAURA SUSANA GÓMEZ MOTTA

**Trabajo de grado para optar el título de
Ingeniera Metalúrgica**

Ph. D. SANDRA JUDITH GARCIA VERGARA

Directora de proyecto

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA**

2013

DEDICATORIA

A Dios por ser el principal director de mi vida, a mis padres Abel Gómez y Alba Motta, a mi hermano Felipe Gómez por apoyarme incondicionalmente en cada momento de mi carrera y en mi vida personal, y a todas las personas que pudieron contribuir para cumplir esta meta.

AGRADECIMIENTOS

A la Ph.D Sandra García por dirigirme mi proyecto.

Al grupo de investigación de corrosión por brindarme las herramientas y guía necesaria para poder llevar a cabo satisfactoriamente las pruebas de este trabajo.

Al Ph.D Dario Yesid Peña, coordinador de GIC, al magister Custodio Vásquez Quintero y al físico Anderson Sandoval.

A Dios, a mis familiares y amigos que estuvieron presentes en todo el camino Gloria Sierra, Cindy Lobo, a mis primas Ivonne Palma y Laura Motta.

LAURA SUSANA GÓMEZ MOTTA

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN.....	14
1. OBJETIVOS	16
1.1. OBJETIVO GENERAL	16
1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	16
2. MARCO TEÓRICO	17
2. 1. TITANIO	17
2.2. ANODIZADO EN GLICEROL CON IONES DE FLÚOR	18
2.2.1. Influencia de la concentración de iones de flúor.....	20
2.2.2. Influencia del tiempo de anodizado.....	22
2.2.3. Influencia del contenido de agua en la solución electrolítica.	23
2.3. APLICACIONES BIOMÉDICAS	26
2.4. APLICACIONES FOTOCATALÍTICAS.....	27
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	29
3.1. DIMENSIONES DE LAS PROBETAS.....	30
3.2. LIMPIEZA ULTRASÓNICA	30
3.3. DECAPADO.....	30
3.4. ANODIZADO	31
3.5. MEDICIÓN DE LA CAPA DE ÓXIDO POR POSICTECTOR ELECTRÓNICO 6000.	32
3.6. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	32
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	33
4.1. CURVAS DENSIDAD DE CORRIENTE – TIEMPO	33
4.2. CÁLCULOS DE ESPESOR TEÓRICO	38

4.3. CÁLCULOS DEL ESPESOR EXPERIMENTAL	39
5. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)	41
5.1. MEDICIÓN DE ESPESOR POR MEDIO DE SEM	44
6. CONCLUSIONES	46
7. RECOMENDACIONES.....	47
BIBLIOGRAFIA.....	50

LISTA DE FIGURAS

Pág.

Figura 1. Influencia del tiempo de anodizado frente al espesor de la capa de óxido formada.	23
Figura 2. Microscopia electrónica de barrido de nanotubos de titanio formados a NH_4F 0,2 M en glicerol con contenidos de agua a) <1 vol. %, b) 5 % vol. y c) 25% volumen	25
Figura 3. Metodología usada para el presente trabajo.	29
Figura 4. Esquema de proceso de anodizado de titanio puro en glicerol/agua (1:1 % vol.) de NH_4F 0.25 M de a temperatura ambiente, voltaje constante.	31
Figura 5. a) Curva densidad de corriente vs tiempo para el anodizado de Titanio comercialmente puro en solución de glicerol 1:1% vol. de NH_4 0.25 M a 30 V por 2700 segundos. b) detalle de ampliación de la gráfica a.	33
Figura 6. a) Curva densidad de corriente vs tiempo para el anodizado de titanio comercialmente puro en solución de glicerol 1:1 % vol. de NH_4 0.25 M a 30 voltios por 3600 segundos. b) detalle de ampliación de la gráfica a.	34
Figura 7. a) Curva densidad de corriente vs tiempo para el anodizado de titanio comercialmente puro en solución de glicerol 1:1 % vol. de NH_4 0.25 M a 30 voltios por 7200 segundos. b) detalle de ampliación de la gráfica a.	34
Figura 8. Micrografía SEM de titanio comercialmente puro anodizado en glicerol/agua 1:1 %vol. de NH_4F 0.25 M a 30 V, 3600 segundos, temperatura ambiente. (Superficie de la muestra)	41
Figura 9. Micrografía SEM en posición transversal de titanio comercialmente puro anodizado en glicerol/agua 1:1%vol. con adiciones de iones de NH_4F 0.25 M, 30 V, temperatura ambiente a) 3600, b) 7200 segundos.	42

Figura 10. Micrografía SEM de titanio comercialmente puro anodizado en glicerol/agua 1:1 % vol de NH_4F 0.25 M a 30 V, temperatura ambiente a) 3600 segundos b) 7200 segundos (x500nm)..... 43

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Clasificación comercial del titanio según las normas ASTM B 265 según elementos aleantes en porcentaje en peso	18
Tabla 2. Datos de densidad de corriente y tiempo usados en la fórmula de la ley de Faraday	38
Tabla 3. Medidas de espesor teórico mediante ley de Faraday.	39
Tabla 4. Espesor de las películas anódicas medidas a través del medidor electrónico portátil positector 6000	39
Tabla 5. Espesores teóricos y experimentales promedios de las muestras anodizada.	40

RESUMEN

TITULO: FORMACIÓN DE PELÍCULAS ANÓDICAS DE ÓXIDO DE TITANIO EN SOLUCIÓN DE GLICEROL CON ADICIONES DE IONES DE FLÚOR^{*}

AUTOR: GÓMEZ MOTTA, Laura Susana^{}**

PALABRAS CLAVES: Titanio, anodizado, glicerol, fluoruro de amonio, electrolito

DESCRIPCIÓN:

En el proceso de anodizado de hojas de titanio se obtienen mayores espesores en la película de óxido que los formados naturalmente al contacto con el oxígeno. El objeto de este trabajo es Evaluar el efecto del tiempo de anodizado sobre la producción de películas de óxido de titanio. Hojas de titanio fueron anodizadas en solución de glicerol/agua desionizada (1:1 % vol.) con adiciones de iones de flúor a voltaje constante, temperatura ambiente a tiempos de 2700,3600 y 7200 segundos. Las curvas de densidad de corriente del anodizado en las condiciones mencionadas indicaron inicialmente un inminente aumento producto de la formación de la capa superficial donde posteriormente se presenta un descenso donde se evidencia la ruptura de la misma y posterior formación de la capa porosa, Dicho proceso toma tiempos de 200 a 250 segundos aproximadamente. Finalmente se observa un leve aumento en la densidad de corriente producto del crecimiento de la capa porosa, una vez estable este proceso, la película de óxido se desarrolla de manera gradual constante. Los espesores de las películas se determinaron a través de un posietector electrónico 6000 el cual utiliza como fundamento físico corriente de Eddy. En estas mediciones se obtuvieron valores de 9,72 para un tiempo de 7200 segundos. Seguidamente y con el fin de observar la morfología y espesor de la película se realizó una microscopia electrónica de barrido donde se evidencio el cambio de la microestructura de la película a través del tiempo evidenciando una transición de carácter poroso para tiempos de 3600 segundos a estructuras más ordenadas parecidas a nanotubos con espesores hasta de 5,33 micras en tiempos de 7200 segundos. Las películas a mayor tiempo mostraron un espesor mayor y estructuras menos porosas.

* Trabajo de Grado

** Facultad De Ingenierías Físicoquímicas. Escuela De Ingeniería Metalúrgica Y Ciencia De Materiales. Directora De Proyecto.Ph. D. Sandra Judith Garcia Vergara

ABSTRACT

TITLE: ANODIC FILMS FORMATION OF TITANIUM OXIDE IN TROUBLE WITH ADDITIONS GLYCEROL FLUORIDE ION^{*}

AUTOR: GÓMEZ MOTTA, Laura Susana^{}**

KEYWORDS: Titanio, anodizado, glicerol, fluoruro de amonio, electrolito

DESCRIPTION:

In the process of anodizing titanium sheets greater thicknesses are obtained in the oxide film naturally formed on contact with oxygen. The purpose of this paper is to evaluate the effect of anodizing time on the production of titanium oxide films. Titanium sheets were anodized in glycerol solution / deionized water at (1:1% vol.) With additions of fluoride ions, constant voltage, temperature at times of 2700, 3600 and 7200 seconds. The curves of the anodizing current density under the conditions mentioned initially indicated an impending increase product formation of the superficial layer which subsequently showed a decrease rupture thereof and an ulterior formation of the porous layer; this process takes within 200 and 250 seconds. Finally there was a slight increase in the current density due to the growth of the porous layer, once stable, the oxide film develops gradually constant. The thicknesses of the films were determined through an electronic PosiTector 6000 which uses as Eddy current physical substantiate. In these measurements values of 9.72 were obtained for a time of 7200 seconds. Then, and in order to observe the morphology and thickness of the film, a scanning electron microscopy was performed, which evidenced the change of the microstructure of the film over time showing a porous character transition time 3600 seconds to structures like ordered nanotubes with thicknesses up to 5.33 microns in times of 7200 seconds. The films showed longer, thicker and less porous structures.

* Work Degree

** Physicochemical Faculty of Engineering. School Of Metallurgy and Materials Science. Director Of Proyecto.Ph. D. Judith Garcia Sandra Vergara

INTRODUCCIÓN

En la actualidad, el constante desarrollo tecnológico requiere del adelanto de nuevas técnicas para la innovación de materiales y modificación de los ya existentes según requerimientos específicos. Dichos requerimientos van desde la industria militar, biomédica, energética hasta la civil, con requerimientos muy similares, donde sus propiedades mecánicas, químicas, costo de adquisición, materias primas, complejidad en los procesos de manufactura e impacto biológico hacen de estos adelantos una ardua tarea.

Entre los materiales más estudiados en la última década está el titanio, cuyo óxido de titanio (TiO_2) posee características muy especiales tales como mayor capacidad de intercambio iónico, no toxicidad, seguridad medioambiental, propiedades fotocatalíticas, una óptima relación de superficie/volumen y alta resistencia a la corrosión. Por lo anterior comparado con otros materiales, el titanio es un metal interesante que promete encontrar aplicaciones en diversos campos incluido el de la fotocatalisis, celdas solares, sensores, industria aeroespacial y biomedicina. [1]

La película de óxido de carácter estructural nanoporoso presente en metales como Al, Hf, Ru, Si, Nb, Fe, Ni, W, Ti, se forma espontáneamente al ponerse en contacto el material con el oxígeno del aire y generalmente tiene un espesor de unos pocos nanómetros. Con el fin de aumentar el espesor de esta película, hasta el rango de micrómetros, para mejorar las propiedades mencionadas anteriormente se somete el sustrato a un proceso electroquímico simple y rentable conocido como anodizado [2].

En dicho proceso la selección del medio electrolítico ha sido objeto de arduo estudio en los últimos años donde actualmente se conocen cuatro generaciones de electrolitos; a) acuosos, b) soluciones tamponadas c) orgánicos y d) libres de iones fluoruro. Trabajos recientes afirman que durante el anodizado de hojas y láminas de titanio, en electrolitos de primera y segunda generación, producen oscilaciones regulares en la corriente que se relacionan con distanciamientos entre las paredes de los nanotubos, producida por un aumento de pH que a su vez aumentan la velocidad de difusión, lo cual afecta considerablemente el espesor y la morfología de la capa. El uso de electrolitos de tercera generación como glicerol con iones de NH_4F produce curvas suaves de corriente haciendo crecer nanotubos hasta de 6 a 7 μm con un promedio de diámetro interior de 40-50 nm. [3]

De la misma forma es importante conocer la tasa de crecimiento y el espesor final y morfología de las películas de óxido formadas, ya que de estas dependen las propiedades del material, en el caso en el que se use como celda solar, capas iniciales más espesas y formación de nanotubos de TiO_2 más largos generarán eficiencias mayores en conversión de energía solar a eléctrica [3]. En usos como biomaterial el espesor final y su morfología también será un factor determinante en protección frente a la corrosión, y promueve el grado un grado de bioactividad favorable ya que un espesor mayor de película de TiO_2 , una mayor área de contacto sugiere y la formación de nanotubos alineados sugieren una vía fácil para la proliferación de células de diversos tipos [4].

En el presente trabajo muestras de titanio comercialmente puro son anodizadas en una solución de glicerol/agua desionizada 50/50 en volumen, con 0.25 M de NH_4F a 2700, 3600 y 7200 segundos a 30 voltios. Se estudiará el efecto del tiempo de anodizado sobre el espesor y la morfología de las películas anódicas formadas por medio de microscopia electrónica de barrido (SEM).

1. OBJETIVOS

1.1. OBJETIVO GENERAL

Evaluar el efecto del tiempo de anodizado sobre la producción de películas de óxido de titanio en solución de glicerol con adiciones de iones de flúor

1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Producir películas de óxido de titanio sobre titanio comercialmente puro en una solución de glicerol con adiciones de iones de flúor a voltaje constante.
- Caracterizar por medio de microscopia electrónica de barrido (SEM) las películas de óxido de titanio para determinar su espesor y morfología.

2. MARCO TEÓRICO

2. 1. TITANIO

El titanio es un metal de transición duro, de color gris plata que se encuentra en forma de óxidos, dicho material con usos industriales ha venido en auge en la última década ya que presenta propiedades superiores a las del acero convirtiéndolo en una excelente opción en las industria biomédica, energética, aeroespacial, automovilística entre otras [1]. Este metal al igual que el aluminio presenta alotropía en sus fases pudiendo cristalizar en dos formas. A temperatura ambiente posee una estructura hexagonal compacta (hpc) conocida como fase alfa, y por encima de 882°C presenta una estructura centrada en el cuerpo (bcc) conocida como fase beta [5]. El titanio se clasifica en grados de pureza según la cantidad de oxígeno y nitrógeno que este contenga (Tabla 1), según la norma ASTM B 265. Dichas impurezas intersticiales con pequeño radio atómico como las de hidrógeno, nitrógeno y oxígeno alteran significativamente las propiedades del titanio. [6].

El titanio es no magnético, presenta un coeficiente de expansión térmica menor que el del aluminio, su módulo de Young a temperatura ambiente es de 107 (GPa) siendo menor comparado con el del acero inoxidable (200 GPa) [5].

Tabla 1. Clasificación comercial del titanio según las normas ASTM B 265 según elementos aleantes en porcentaje en peso [6].

DESIGNACION ASTM	RESISTENCIA A LA TRACCION MPa	N (MAX,)	C (MAX,)	H (MAX,)	Fe (MAX.)	O (MAX.)
GRADO 1	290 - 410	0,03	0,10	0,015	0,20	0,18
GRADO 2	390 - 540	0,03	0,10	0,015	0,30	0,25
GRADO 3	460 - 590	0,05	0,10	0,015	0,30	0,35
GRADO 4	540 - 740	0,05	0,10	0,015	0,50	0,40

2.2. ANODIZADO EN GLICEROL CON IONES DE FLÚOR

Los nanotubos de óxido de titanio obtenidos por anodizado vienen captando gran atención en la última década, ya que dicha técnica permite controlar las dimensiones finales de la capa pasiva de óxido formada con espesores que alcanzan hasta 6 μm . Se espera que el uso de estos nanotubos abarque campos tales como: sensores, células solares, fotólisis del agua, pilas de combustible, filtración molecular y la ingeniería de tejidos [1].

En el anodizado se obtienen nanotubos de titanio similares a los logrados en la superficie de aluminio, donde se sabe que mientras más gruesa es dicha capa se obtienen mejores propiedades y a su vez estas dependen directamente del electrolito, voltaje, densidad de corriente y temperatura donde con la correcta aplicación de estos factores se obtienen las propiedades deseadas [3].

Dado que el óxido de titanio se disuelve parcialmente en diversos tipos de electrolitos de tipo acuosos y orgánicos, es necesario utilizar preferiblemente electrolitos para los cuales la reacción sea más rápida y eficiente, ya que la composición de este es un factor determinante en la posibilidad de obtención de una película de óxido porosa o si por el contrario también se genera una capa

barrera. Las capas de óxido de tipo barrera se forman a corriente constante y se caracterizan por un aumento del voltaje aproximadamente lineal con el tiempo, desde el inicio del anodizado hasta llegar a un voltaje de ruptura, estas películas tienen baja conductividad electrónica, pero una alta conductividad iónica, por lo tanto, bajo la influencia de un campo eléctrico, la conducción iónica es el modo predominante de transporte de carga, estas películas son generalmente compactas y con espesores uniformes [7].

Por el contrario las películas de tipo poroso se forman debido a que el electrolito tiene una acción apreciable sobre la película de óxido, provocando cierto grado de solubilización y por tanto, porosidad en la interfase óxido/electrolito. Este tipo de películas se desarrollan en electrolitos ácidos u orgánicos en presencia de iones fluoruro o cloruro mientras que las capas barreras se forman principalmente en soluciones neutras o ligeramente alcalinas [7].

La posibilidad de escoger el tipo de electrolito en el proceso de anodizado, atendiendo los requerimientos de las propiedades finales deseadas, hacen de variables como el voltaje, densidad de corriente, tiempo y temperatura factores para los cuales se debe tener especial cuidado en la selección de cada uno [3]. En el caso especial del titanio puro, condiciones electrolíticas alcalinas o ácidas no son suficientes para promover un crecimiento de tipo nanotubular/poroso en el sustrato del metal ya que se sabe que esta condición se alcanza fácilmente con la presencia de iones fluoruro y algunas veces de cloruro [8].

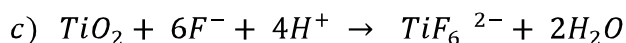
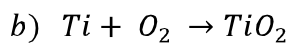
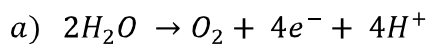
El uso de electrolitos no acuosos ha venido en auge en los últimos años, ya que presentan mejores propiedades en cuanto a cristalinidad de la capa en muestras de titanio puro si se usa acompañado de otro medio acuoso. Las proporciones entre el medio o entre estos dos medios son de total relevancia, ya que este factor es fundamental en el resultado del espesor final de la capa anódica. [3].

El fenómeno que se lleva a cabo para la formación de la capa anódica en electrolitos orgánicos consiste básicamente en el comportamiento contrario a los registrados en los procesos de anodizados con iones fluoruro en otras especies electrolíticas ácidas o alcalinas [8]. Esto es debido a que en condiciones orgánicas los iones fluoruro logran viajar más rápido que los iones de oxígeno a través de la capa barrera para posteriormente formar una capa rica en fluoruro en la interface óxido-metal. Esta capa rica en fluoruro es más soluble que la producida de TiO_2 formando así la mayoría del espesor de la capa barrera. Posteriormente la capa rica en fluoruro es desplazada a los límites de las regiones adyacentes de los nanotubos durante su crecimiento y debido a la fácil disolución de esta, contribuye a la separación de los nanotubos nuevos [8]. Dicho comportamiento se presenta en mejores condiciones con el uso de un electrolito no acuoso en lugar de uno acuoso o en su defecto una combinación de los dos. En casos recientes se ha incentivado el uso de glicerol en los últimos estudios de anodizado de titanio puro con presencia de iones fluoruro obteniendo resultados muy satisfactorios [1].

2.2.1. Influencia de la concentración de iones de flúor. Durante el anodizado de láminas u hojas de titanio en electrolitos acuosos y soluciones tamponadas se presentan oscilaciones de corriente regulares que se correlacionan con el distanciamiento entre las paredes de los nanotubos obtenidos en la película de óxido, afectando así el espesor final de la capa anódica. Se planteó la hipótesis de que dichas oscilaciones de corriente son producidas por las altas velocidades de difusión producidas por la naturaleza de los electrolitos de primera y segunda generación, que a su vez aumentan la acidificación local creando una explosión de pH en las puntas de los poros en la capa anódica [2]. Es sabido que a menor velocidad de difusión, logrado mediante el uso de electrolitos viscosos basados en glicerol, se reduce las fluctuaciones de corriente produciendo nanotubos hasta de 6-7mm de largo con un promedio de diámetro interior de 40-50nm [3].

CRAIG A. et al, Sugieren que el espesor de la capa aumenta sustancialmente con el tiempo de anodizado. Sin embargo, el mecanismo de crecimiento y de espesor de la capa durante los primeros 10 a 60 minutos no es muy claro debido a la concentración de iones de flúor presentes en este tipo de electrolito de carácter orgánico [3].

Para electrolitos acuosos con glicerol (1:1 % vol.) que contienen diferentes concentraciones de NH_4F , la variación del espesor de la capa de óxido frente a dichas concentraciones se caracteriza por dos tendencias principales: La primera es un aumento directamente proporcional, donde para valores relativamente bajos de NH_4F , la presencia de iones de flúor sea la suficiente para “picar” el sustrato haciendo crecer la capa principalmente con un carácter poroso, obteniendo así estructuras de espesores grandes hasta de 1300 nm [1]. La segunda es inversamente proporcional, donde la cantidad de iones flúor ya es suficiente para participar en la disolución química de los óxidos de titanio de acuerdo a las siguientes reacciones, provocando así una disminución sustancial del espesor de dicha capa [1].

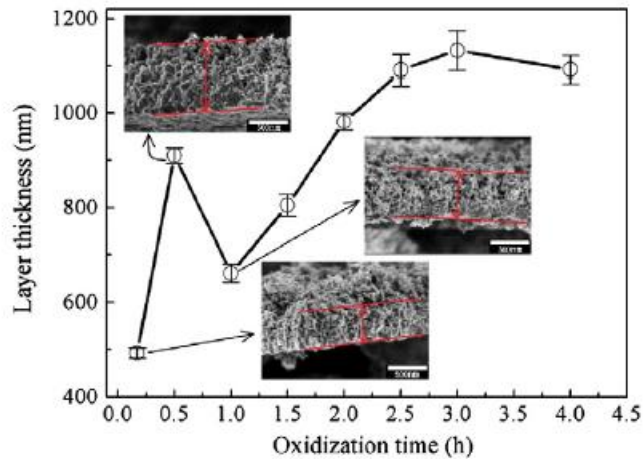


En el anodizado en electrolitos orgánicos tienen lugar tres fenómenos que ocurren simultáneamente, a) formación del óxido de titanio, b) disolución de iones metálicos presentes en el electrolito y c) disolución química del titanio y TiO_2 debido a la interacción química de los de flúor [8]. Con esto se sabe que el proceso no es muy sencillo, y sobretodo no muy predecible ya que cualquier condición podría afectar el espesor y morfología de la capa de óxido. En trabajos recientes se han registrado ensayos que arrojan comportamientos que se podrían dividir en tres etapas principales. La primera con un inminente aumento del

espesor de la película con carácter poroso, la segunda un deceso donde probablemente la concentración de iones de flúor sea la suficiente para influir en la disolución de la capa, una vez empieza la interacción de los iones con el sustrato, el espesor de la película aumenta nuevamente haciendo crecer una capa con características cristalinas, donde finalmente tiene lugar un decrecimiento debido a la formación de hexafluoruro de titanio $[\text{TiF}_6]^{-2}$ [1].

2.2.2. Influencia del tiempo de anodizado. El tiempo de anodizado es un factor muy importante ya que como se evidencia en la figura 1, el comportamiento de este frente al espesor de la capa es directamente proporcional hasta tiempos aproximados de 30 minutos alcanzando espesores de hasta ~ 900 nm donde posteriormente se evidencia un deceso hasta ~ 680 nm en tiempos hasta de 60 minutos. Este cambio en el comportamiento es producido por una transformación en la estructura de la capa en formación donde a partir de los 60 minutos vuelve a ser directamente proporcional el tiempo de anodizado y el espesor final de la capa alcanzando valores hasta de $\sim 1,1 \mu\text{m}$ [1]. Este tipo de comportamiento no lineal acarrea un especial cuidado con el uso de este factor, ya que de este dependerá el espesor final de la capa y un óptimo gasto de energía en el proceso, motivo por el cual se deben ser muy exactos a la hora de aplicar los tiempos en dicho proceso.

Figura 1. Influencia del tiempo de anodizado frente al espesor de la capa de óxido formada. [1].



2.2.3. Influencia del contenido de agua en la solución electrolítica. El agua es el solvente por naturaleza más usado en el mundo debido a su bajo costo, fácil obtención y que es el solvente que más sustancia disuelve. A pesar de su polaridad y enlaces covalentes productos de la formación de puentes de hidrógeno propios de su estructura [6]. Dicho solvente aún se puede mezclar en presencia de agitación con sustancias orgánicas y poco polares como el glicerol para la formación de electrolitos usados en procesos como el anodizado.

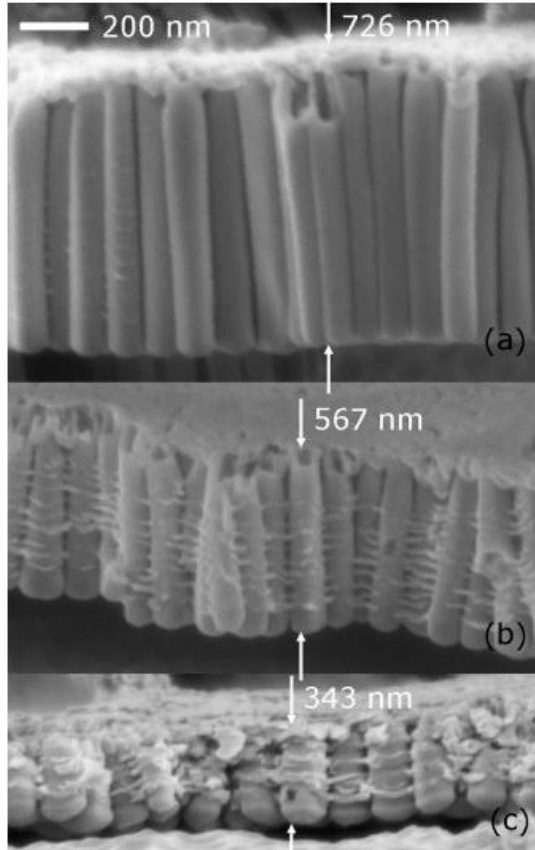
A sabiendas de la posibilidad de formación de un electrolito compuesto por agua y glicerol se tiene que tener en cuenta un factor muy importante, el tipo de agua usado, ya que como es conocido el agua al igual que otras sustancias se puede modificar en veras de obtener mejores resultados en los proceso que así lo requieran. El agua desionizada es aquella que se le han quitado los cationes como el sodio, calcio, hierro, cobre y otros, y aniones como el carbonato, fluoruro, cloruro etc, que no sólo disminuyen su conductividad si no que impiden la formación de posibles compuestos no deseados en la reacción [9].

Una vez seleccionado el electrolito se procede a establecer la relación de agua/glicerol ya este será un factor fundamental en la morfología y espesor de la película anódica.

Como se muestra en la figura 2 el comportamiento de la cantidad de agua en este tipo de electrolito orgánico se ha registrado con adiciones de iones de NH_4F 0,2 M, obteniendo como principales resultados:

- a) A menor contenido de agua en el electrolito se obtienen películas amorfas, con diámetros pequeños en los poros o posibles nanotubos formados alrededor de la película, a su vez el espesor de dicha película es más grande comparada con mayores concentraciones de agua.
- b) Al aumentar la concentración de agua, en la película se lleva a cabo la transición de carácter amorfo a fases cristalinas del TiO_2 caracterizadas por la presencia de rutilo y anatasa.
- c) Al aumentar la concentración de agua se da paso a la formación de anillos alrededor de los nanotubos, esto es debido a la formación de burbujas de oxígeno que a su vez disminuyen la carga disponible para la formación de nanotubos, por consiguiente se obtiene un espesor de película anódica menor.

Figura 2. Microscopia electrónica de barrido de nanotubos de titanio formados a NH_4F 0,2 M en glicerol con contenidos de agua a) <1 vol. %, b) 5 % vol. y c) 25% volumen [9].



Con electrolitos orgánicos la donación de oxígeno es más difícil en comparación con el agua y da lugar a una tendencia reducida a formar óxido, mientras que la reducción del contenido de agua permite capas de barrera más delgadas o de más baja calidad, a través de las cuales se puede mejorar el transporte iónico. Recientes estudios demostraron como el catión del electrolito influye fuertemente tanto en la tasa de crecimiento como en el tamaño final de los nanotubos al aumentar el contenido de cationes [3].

2.3. APLICACIONES BIOMÉDICAS

Debido a la alta resistencia de la capa de óxido producida en el titanio frente a la corrosión hacen de este material una excelente alternativa en el campo de la biomedicina, ya que dicha película protege al metal de ataques químicos en ambientes hostiles y corrosivos como los del cuerpo humano [3]. Cabe resaltar que el titanio posee características reactivas, inertes y bioactivas. De tipo reactivas ya que posee la facilidad de formar espontáneamente óxido en su superficie con la sola exposición del aire, agua o cualquier otro medio electrolítico que promueva la formación de esta película. De tipo inerte frente al tejido humano ya que por la alta resistencia de su capa de óxido imposibilita la liberación de iones que pudieran reaccionar con moléculas orgánicas, y finalmente de tipo bioactivo ya que se ha demostrado la posibilidad de crecimiento de hueso dentro del metal sí existe una condición de rugosidad y porosidad adecuada en la superficie del sustrato [4].

Recientemente, estudios han demostrado que una topografía a nanoescala es un factor importante y necesario para el reconocimiento celular de microambientes biológicos y materiales biomiméticos utilizados en injertos vasculares, stents o en implantes óseos [12]. Entre la superficie común de topografía a nanoescala, la superficie nanotubular de TiO_2 ha atraído considerablemente la atención ya que dichos materiales pueden ser fabricados por un proceso sencillo y económico conocido como anodizado, donde las dimensiones de los nanotubos pueden ser controlada [4]. La topografía, la química y la energía superficial del titanio tienen un fuerte impacto de las respuestas celulares y pueden alterar el éxito in vivo de los implantes, los nanotubos de TiO_2 pueden acelerar significativamente la adhesión de los osteoblastos (células óseas) y la proliferación en la interfaz tejido /biomaterial y posteriormente ayudar a la formación mineral ósea. Se ha informado que los nanotubos de TiO_2 pueden modular las funciones de muchos tipos de células, tales como osteoblastos, células madre mesenquimales y

endoteliales. Por otra parte estos nanotubos pueden servir como portadores de drogas y promover agentes antibacterianos [12].

2.4. APLICACIONES FOTOCATALÍTICAS

La fotoactividad del TiO_2 fue observada por primera vez en 1929, donde se usó como pigmento blanco para construcciones, el primer informe científico en foto actividad se publicó en 1932 donde se informó que el NH_3 y sales de amonio fueron foto-oxidadas a nitritos cuando se exponen a la luz solar en presencia de TiO_2 , y posteriormente dicho fenómeno fue conocido como fotoblanqueo, donde básicamente consistía en la formación de especies activas de TiO_2 por la absorción de rayos ultravioletas (UV). Tiempo más tarde se descubrió la fotólisis del agua en este tipo de óxido, donde bajo irradiación de una lámpara de xenón de 500 W el agua se descompone en oxígeno en el electrodo de TiO_2 y en hidrógeno en otro electrodo de platino [10].

Desde entonces el desarrollo de aplicaciones fotocatalíticas del óxido de titanio ha tenido un crecimiento exponencial debido a la alta relación superficie-volumen, ya que las nanoestructuras de TiO_2 proporcionan una mayor área de superficie de contacto en las reacciones foto-inducidas que puedan ocurrir, también poseen una mayor velocidad de absorción de la luz. Los avances de dicha tecnología recientemente envuelven campos de división fotocatalíticas del agua, purificación de contaminantes, autolimpiezafotocatalítica, antibacterialesfotocataliticos y superhidrofilicidadfotoinducida [11].

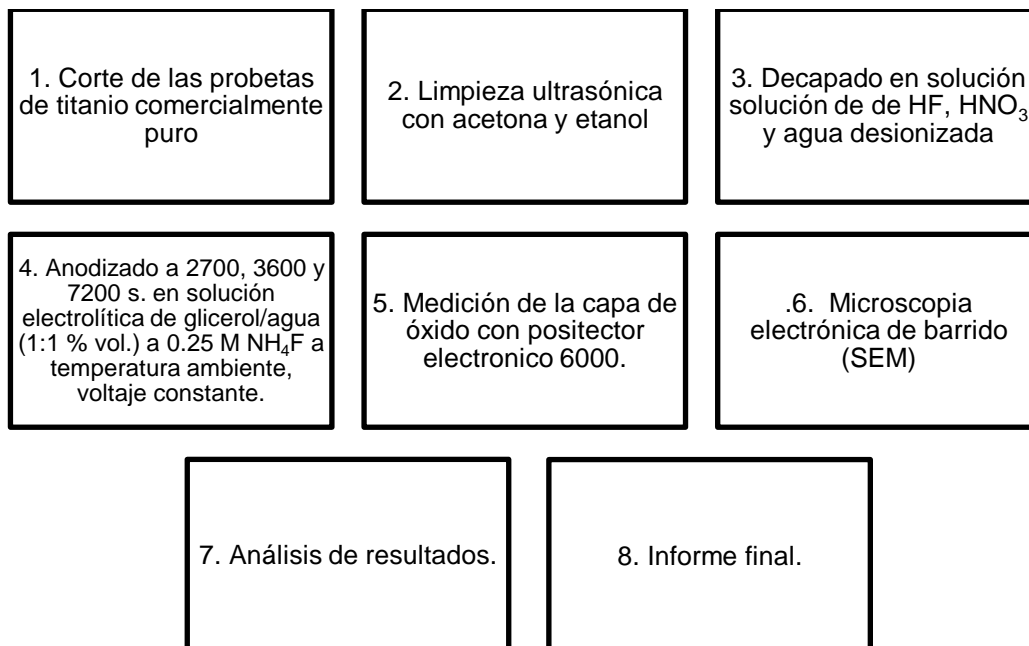
Desde entonces el TiO_2 es un fotocatalizador muy conocido ya que los portadores de carga fotogenerados forman especies reactivas del oxígeno, incluyendo radicales O_2 y OH los radicales. En estudios recientes se mostró la capacidad de la radiación UV del TiO_2 en polvo en lámina de platino para matar las células

bacterianas en un medio acuoso [3]. Desde entonces se ha informado de procesos de fotoinducido usando celdas de TiO_2 . YUCHENGLAN et al. Informaron el uso de conjuntos de nanotubos de TiO_2 para mejorar la muerte de células cancerosas por fotoinducido. Para este fin, conjuntos de nanotubos se sembraron con células HeLa T; conocidas como células del cáncer. Las células incubadas se expusieron a la radiación UV, 5 mW/cm^2 intensidad, obteniendo cambios en la morfología celular y la viabilidad observada en la morfología celular cultivada en superficies de matriz de nanotubos de TiO_2 en comparación con el vidrio que reveló una ligera variación en el tamaño. Después de la exposición UV, las células cancerígenas en las capas de matriz de nanotubos de TiO_2 se redujeron de tamaño significativamente, junto con los cambios en la forma debido a la actividad fotocatalítica de los conjuntos de nanotubos [10].

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

La metodología usada para el desarrollo del presente trabajo se presenta en la Figura 3. El material usado fue una lámina de titanio con porcentaje de pureza del (99.6%). El proceso se realizó bajo condiciones de voltaje constante a 30V, en una solución electrolítica de glicerol/agua 1:1 %vol. con iones de NH_4F 0,25 M, a temperatura ambiente, usando tiempos de anodizados de 2700, 3600 y 7200 segundos. Posteriormente se cortaron las muestras transversalmente con unas tijeras de tipo quirúrgico suministradas por el laboratorio de microscopia ya que la capa de óxido formada crece perpendicular a la lámina y es así la forma más idónea de observar el espesor final de la película de óxido. Finalmente se midió uno de los espesores de las muestras por medio de microscopia electrónica de barrido (SEM).

Figura 3. Metodología usada para el presente trabajo.



3.1. DIMENSIONES DE LAS PROBETAS

A partir de una lámina de titanio se cortaron muestras de 45 mm de largo por 15 mm de ancho y mediante la aplicación de esmalte se redujo el área de trabajo a 450 mm² aproximadamente con unas dimensiones de 30 mm de largo conservando el ancho inicial.

3.2. LIMPIEZA ULTRASÓNICA

Las muestras fueron sometidas a limpieza ultrasónica en una solución de acetona por un tiempo de 15 minutos, posteriormente se sumergieron en etanol con el fin de limpiar cualquier tipo de suciedad producto de la limpieza ultrasónica y finalmente fueron enjuagadas con agua desionizada y secadas con aire frío. Con el ánimo de mantener las muestras aisladas de cualquier ambiente corrosivo se introducen en un desecador. El equipo de limpieza ultrasónica, la acetona, el etanol y el agua desionizada fueron dotados por el laboratorio de GIC.

3.3. DECAPADO

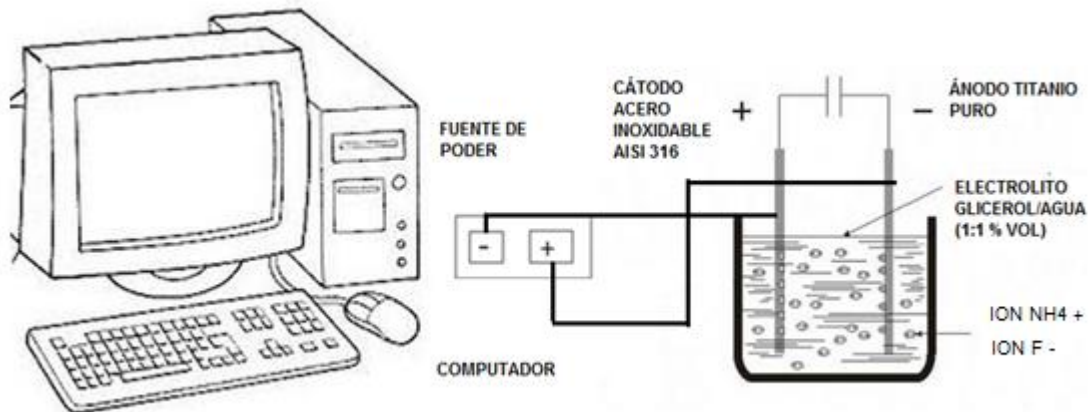
Este proceso hace parte de la preparación superficial y está basado en la norma ASTM E407-07. El decapado consiste en sumergir la probeta en una solución de 10 ml de HF, 45 ml de HNO₃ y 45 ml de agua desionizada durante 10 segundos [13].

3.4. ANODIZADO

Para este tipo de anodizado se usó una celda de dos electrodos utilizando láminas de titanio comercialmente puro como ánodo con las dimensiones establecidas anteriormente y acero inoxidable 316 como cátodo con un área de 450 mm^2 aproximadamente. Los electrodos fueron sumergidos en una solución de glicerol 1:1 % vol. de NH_4F 0.25 M. Las condiciones del anodizado se escogieron según la bibliografía [1,10] por sus óptimos resultados en la producción de películas anódicas de titanio que es el fin de este trabajo. Dichas condiciones fueron: voltaje constante de 30 V, temperatura ambiente, la variable fue el tiempo de exposición a 2700, 3600 y 7200 segundos. Se usó una fuente de potencia marca KEPCO que posee un software incorporado que arroja datos de voltaje, intensidad de corriente y tiempo en unidades de miliamperios, voltios, y segundos respectivamente.

En el siguiente esquema se muestra el montaje de la celda electrolítica conectada a la fuente de potencia.

Figura 4. Esquema de proceso de anodizado de titanio puro en glicerol/agua (1:1 % vol.) de NH_4F 0.25 M de a temperatura ambiente, voltaje constante. Fuente el autor.



3.5. MEDICIÓN DE LA CAPA DE ÓXIDO POR POSICTECTOR ELECTRÓNICO 6000.

Al terminar el proceso de anodizado se procede a la medición del espesor de las capas anódicas por medio de un medidor electrónico portátil positector 6000 para recubrimientos basado en el método de corrientes de Eddy, este método es no destructivo y es apropiado para medir espesores de capa anódica en aluminio, así como para espesores en la mayoría de recubrimientos no conductivos en metales base no magnéticos. La medición de la capa se realizó de acuerdo a la norma ASTM B 244-97 [14].

3.6. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

Las muestras anodizadas de titanio fueron evaluadas por microscopia electrónica de barrido (SEM). Se observó tanto la superficie como el corte transversal de las probetas, con el fin de observar tanto la morfología como superficies porosas y donde finalmente se midieron los espesores de las películas formadas. Para la evaluación por microscopia electrónica de barrido se empleó un microscopio QUANTA FEG 650.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. CURVAS DENSIDAD DE CORRIENTE – TIEMPO

Para los respectivos anodizados se usaron láminas de titanio denotadas con una letra y un número dependiendo su condición de trabajo, donde para las letras S1 Y S2 dicha condición era anodizado de titanio comercialmente puro. En solución de glicerol 1:1 % vol. de NH_4 0.25 M a 30 V por 2700 segundos, en el cual se hicieron dos repeticiones los cuales hacen referencia al número 1 y 2 respectivamente. Para las letras M1, M2 Y M3 se realizó el anodizado de titanio comercialmente puro en solución de glicerol 1:1% vol. de NH_4 0.25 M a 30 voltios por 3600 segundos. Y finalmente H1 Y H2 se realizó el anodizado de titanio comercialmente puro en solución de glicerol 1:1% vol. de NH_4 0.25 M a 30 voltios por 7200 segundos. El comportamiento de densidad de corriente y tiempo de las muestras anodizadas se evidencia en las gráficas de las figuras 5,6 y 7 respectivamente.

Figura 5.a) Curva densidad de corriente vs tiempo para el anodizado de Titanio comercialmente puro en solución de glicerol 1:1% vol. de NH_4 0.25 M a 30 V por 2700 segundos. b) detalle de ampliación de la gráfica a.

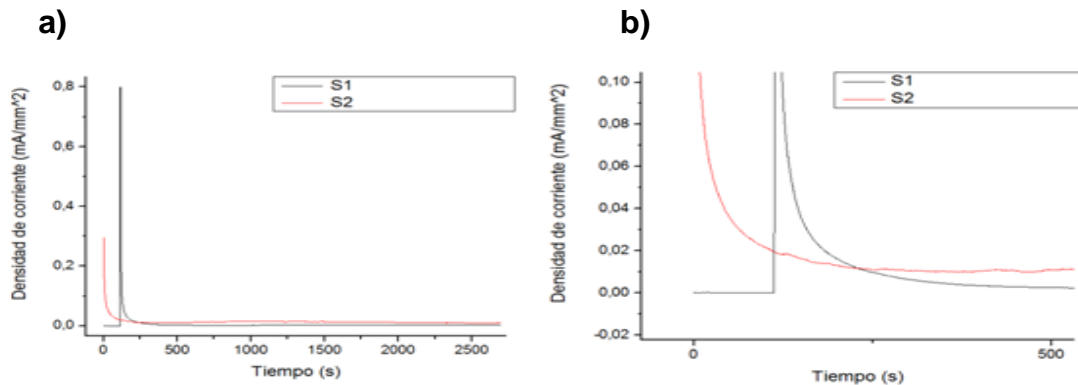


Figura 6.a) Curva densidad de corriente vs tiempo para el anodizado de titanio comercialmente puro en solución de glicerol 1:1 % vol. de NH_4 0.25 M a 30 voltios por 3600 segundos. b) detalle de ampliación de la gráfica a.

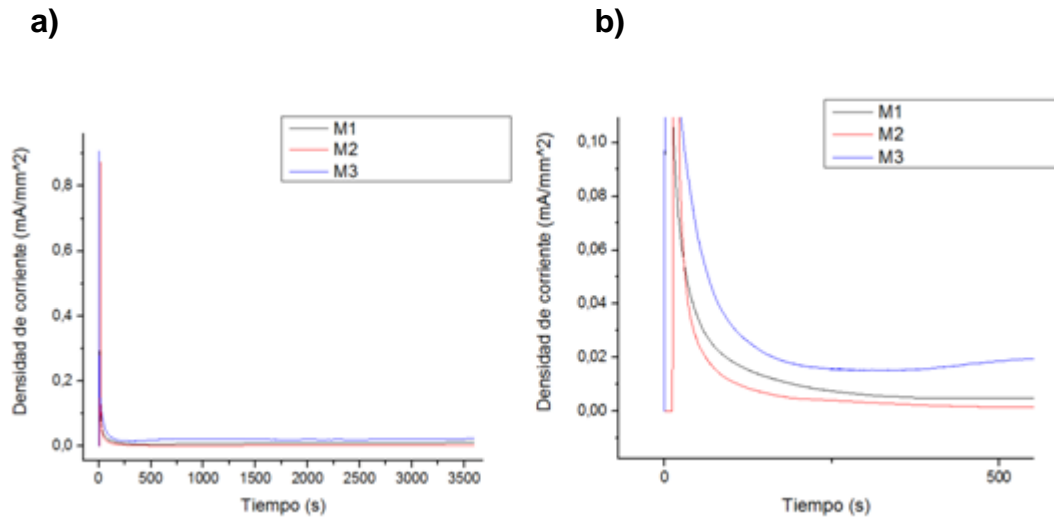
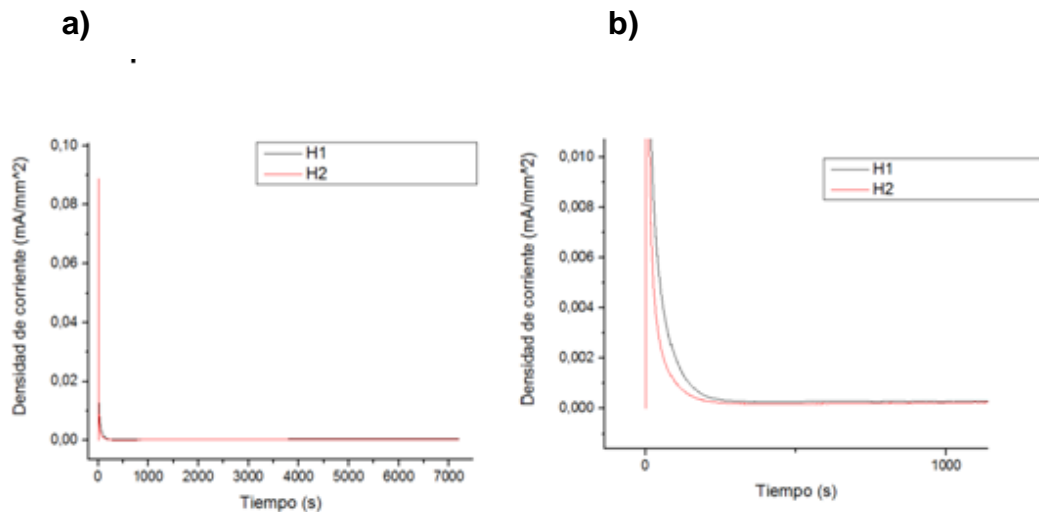


Figura 7.a) Curva densidad de corriente vs tiempo para el anodizado de titanio comercialmente puro en solución de glicerol 1:1 % vol. de NH_4 0.25 M a 30 voltios por 7200 segundos. b) detalle de ampliación de la gráfica a.



Se puede apreciar que las muestras tienen comportamientos reproducibles de densidad de corriente (mA/mm^2) vs tiempo (s) por la evidencia de las figuras 5,6 y 7 respectivamente lo que refiere un buen rango de acertamiento en el proceso.

Según la tendencia de las muestras y sabiendo que el titanio anodizado en electrolitos orgánicos como en este caso; glicerol, produce curvas más suaves en cuanto a densidad de corriente que una vez estabilizadas no tienen fluctuaciones considerables comparado con los electrolitos acuosos, y donde se conoce que este comportamiento se presenta debido a dos factores; la baja difusividad presente en el glicerol debido a su alta viscosidad que limita la velocidad de transferencia de masa y a la presencia de iones en este tipo de electrolitos. En el presente trabajo dicha tendencia se puede corroborar con la posterior estabilidad y tendencia a valores constantes de densidad de corriente a través del tiempo de anodizado.

En la figura 5 a y b se presenta la respuesta de la densidad de corriente vs tiempo para el anodizado de titanio comercialmente puro en una solución de glicerol 1:1% vol. de NH_4F 0.25 M voltaje a 30 V, temperatura ambiente a 2700 segundos. Para el presente análisis se dividirá las gráficas en etapas las cuales las fluctuaciones de tiempo y densidad de corriente se hacen más evidentes. En la “primera etapa de la gráfica” sobresale un inminente aumento en la densidad de corriente desde $0 \text{ mA}/\text{mm}^2$ alcanzando valores de hasta $0.8 \text{ mA}/\text{mm}^2$ esto es debido a la presencia de corriente capacitiva producida por la reacción entre la doble capa generada por el titanio y los iones de flúor presentes en el electrolito, dicha fluctuación en la densidad de corriente tiene una duración de aproximadamente dos o tres segundos. De la misma manera en las figuras 6 a y b que enuncian las curvas de densidad de corriente vs tiempo para el anodizado de Titanio comercialmente puro en solución de glicerol 1:1 % vol de NH_4 a 30 voltios por 3600 segundos. se observa un comportamiento similar a la anterior gráfica también con un aumento inicial en la densidad de corriente alcanzando valores hasta de $0.90 \text{ mA}/\text{mm}^2$ en

un corto tiempo de unos 3 segundos aproximadamente. Finalmente se observa en las gráficas 7 a y b que describen las curvas de densidad de corriente vs tiempo para el anodizado de titanio comercialmente puro en solución de glicerol 1:1 vol % de NH_4 0.25 M a 30 voltios por 7200 segundos. de la misma forma un aumento de densidad de corriente alcanzando valores hasta de 0.89 mA/mm^2 en un corto tiempo de unos 2 segundos aproximadamente. En esta primera etapa se puede observar el mecanismo de formación de la película de óxido producto de la alta reactividad del titanio con el oxígeno originando la rápida formación de una capa superficial. Los óxidos formados muestran una graduación diferente y donde se sabe que para voltajes bajos y para capas delgadas se obtienen superficies multicoloreadas.

La segunda etapa de las gráficas está caracterizada por un deceso en la densidad de corriente alcanzando valores de 0.015 mA/mm^2 en un tiempo de 125 segundos aproximadamente para la figura 5 a y b. en esta etapa dicho deceso es producido por la corriente de Faraday, producto de la inminente formación de la capa de óxido donde a medida que transcurre el tiempo de anodizado esta aumenta de espesor y por consiguiente según la ley de Ohm $V=IR$ la cual enuncia que la corriente y la resistencia son inversamente proporcionales, se puede concluir que medida que la capa porosa va adquiriendo mayor espesor va disminuyendo la densidad de corriente. De la misma manera en las gráficas 6 a y b, se observa un deceso en la densidad de corriente con valores de 0.017 mA/mm^2 en un tiempo de 200 segundos aproximadamente. Finalmente y de manera similar gráficas 7 a y b dicho deceso se produce también alcanzando valores hasta de 0.008 mA/mm^2 obteniendo así el valor de densidad de corriente más bajo comparado con las gráficas anteriores ya que se espera que para este tiempo de anodizado se obtengan los mayores espesores de óxido formado. Cabe resaltar que a mayor grosor de la capa la resistividad también será mayor; por consiguiente en regiones donde la capa es más delgada esta tendrá mayor velocidad o tasa de crecimiento

de óxido que en regiones con menores espesores. En esta etapa los colores de la muestra varían desde tonos verdes, rosas y violetas.

En la tercera etapa de las figuras 5 a y b se evidencia un ligero aumento en la densidad de corriente alcanzando valores de 0.018 mA/mm^2 en un tiempo de 100 segundos tomados a partir de la finalización de la segunda etapa. Este incremento se presenta por el rompimiento de la capa compacta formada inicialmente en esta clase de procesos y que por su naturaleza aislante requería mayor densidad de corriente para transmitir la carga a través de la muestra. Posteriormente los iones fluoruros "Pican" la superficie de la capa de óxido de manera que esta progresivamente se va transformando en porosa confiriéndole las características nanoporosas a la película. Después de este periodo dicha estructura se desarrolla de manera gradual y constante con valores de densidad de corriente de 0.02 mA/mm^2 aproximadamente hasta la finalización del proceso en un tiempo de 2700 segundos de manera similar se presenta dicho comportamiento para las figuras 6 a y b, donde este ligero aumento alcanza valores hasta de 0.017 mA/mm^2 en un tiempo de 250 segundos aproximadamente, donde finalmente con este valor se estabiliza la densidad de corriente a través del tiempo hasta la finalización del proceso. Finalmente figuras 7 a y b para estas condiciones la etapa de estabilización enuncia valores de 0.0089 mA/mm^2 . Como era de esperarse a medida que la capa se va haciendo más gruesa se necesita menos densidad de corriente para que ocurra la reacción como cita la ley de ohm enunciada anteriormente, por eso los valores de estabilización de densidad de corriente son menores a través del tiempo.

En el transcurso del proceso de anodizado se observan cambios de color en el sustrato que van desde tonalidades azules, verdes, rosas y finalmente amarillas presentes en la última etapa del anodizado descrita anteriormente. Este cambio de tonalidades es debido al crecimiento de la capa a través de todo el proceso,

donde se sabe que los resultados finales de color dependen directamente de la profundidad de la capa.

4.2. CÁLCULOS DE ESPESOR TEÓRICO

Con el fin de comprobar los resulta obtenidos en la medición de la película anódica formada en la superficie de la lámina de titanio comercialmente puro las condiciones mencionadas en el desarrollo experimental se procede a determinar el espesor teórico de dicha capa por medio de la ley de Faraday la cual se enuncia de la siguiente manera:

$$h_o = \frac{j \cdot t \cdot m}{n \cdot F \cdot \rho}$$

Donde;

j = densidad de corriente ($\frac{A}{cm^2}$)

t = tiempo (s)

m = masa molecular del óxido de titanio ($\frac{g}{mol}$)

n = número de electrones participantes en la reacción anódica (4 electrones)

F = constante de Faraday ($\frac{c}{mol}$)

ρ = densidad del óxido de titanio $\frac{g}{cm^3}$

Tabla 2. Datos de densidad de corriente y tiempo usados en la fórmula de la ley de Faraday

Tiempo (s)	Densidad de corriente usada ($\frac{A}{cm^2}$)
2700	0,0022
3600	0,0020

7200	0,0018
-------------	--------

Tabla 3. Medidas de espesor teórico mediante ley de Faraday.

Tiempo de anodizado (s)	Espesor teórico (μm)
2700	2,96
3600	3,49
7200	6,22

Con base en los resultados teóricos se espera que a mayor tiempo de anodizado se obtenga una película con mayor espesor. Lo anterior verifica que el tiempo y la profundidad de la capa son directamente proporcionales bajo las condiciones de trabajo escogidas.

4.3. CÁLCULOS DEL ESPESOR EXPERIMENTAL

En la tabla 3 se presentan los especímenes anodizados con sus respectivas medidas en los lados izquierdo y derecho de la lámina. Se procedió a realizar mediciones en diferentes puntos del sustrato ya que la variación de color en el anodizado sugiere que el espesor de la capa no es uniforme.

Tabla 4. Espesor de las películas anódicas medidas a través del medidor electrónico portátil positector 6000

TIEMPO [s]	MEDIDAS DE ESPESOR [μm]			PROMEDIO [μm]
	1	2	3	
2700	2,2	2,3	1,7	2,06
3600	2,4	2,4	2,3	2,36
7200	8,9	10,0	9,6	9,50

Tabla 5. Espesores teóricos y experimentales promedios de las muestras anodizada.

TIEMPO DE ANODIZADO (S)	ESPESOR TEÓRICO (μm)	ESPESOR EXPERIMENTAL PROMEDIO(μm)	PORCENTAJE DE ERROR
2700	2,96	2,06	30,40
3600	3,49	2,36	32,37
7200	6,22	9,50	51,27

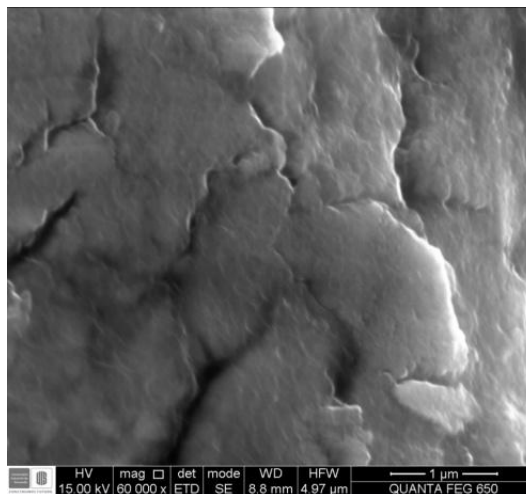
En la tabla 4 se presentan los valores medidos de manera experimental por medio del positector electrónico portátil 6000 vs los valores teóricos obtenidos con la ley de Faraday la cual ha sido ampliamente utilizada en la determinación de profundidades en capas formadas en la superficie de láminas anodizadas. Comparando estos resultados se evidencia un significativo porcentaje de error para los tiempos de 2700, 3600 y 7200 segundos, en este caso, tal diferencia parece ser debida a que los óxidos crecidos a rangos de potenciales alrededor de los 30 voltios en este tipo de electrolitos crecen en forma muy porosa y dispereja, por lo tanto logran un espesor diferente que el previsto teóricamente para una misma carga circulada.

5. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

Tanto la superficie como la sección transversal de las muestras anodizadas de titanio comercialmente puro en glicerol/agua (1:1 % vol.) de NH_4F 0.25 M a temperatura ambiente, voltaje constante fueron observadas por microscopio electrónico de barrido. Las dos muestras fueron seleccionadas a razón que presentaban los cambios más relevantes en cuanto a microestructura y espesor de la capa de óxido obtenida por medio del anodizado.

En las micrografías presentadas en las figuras 8,9,10 y 11 se observan las morfologías de las muestras anodizadas a 3600 y 7200 segundos.

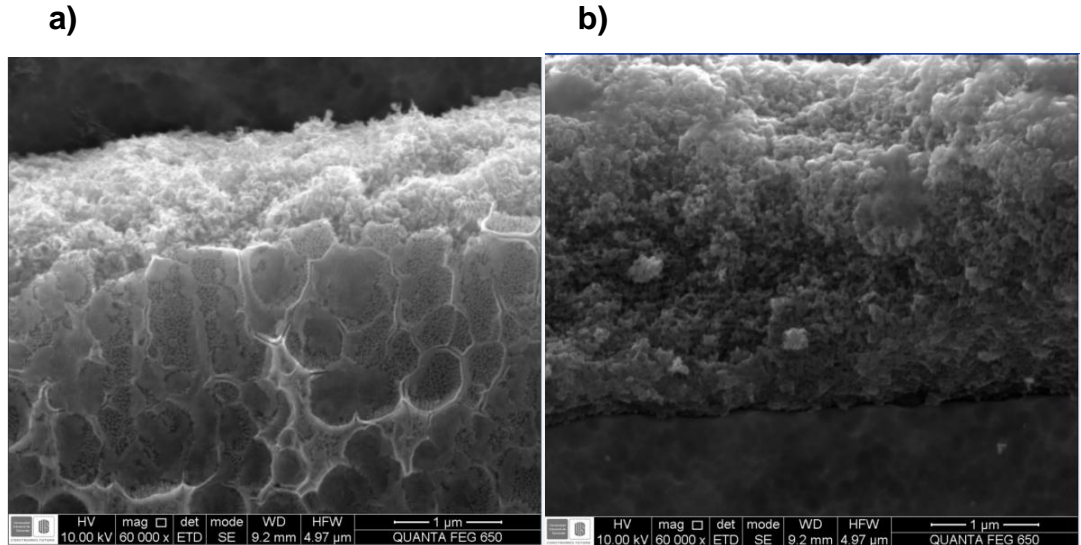
Figura 8. Micrografía SEM de titanio comercialmente puro anodizado en glicerol/agua 1:1 %vol. de NH_4F 0.25 M a 30 V, 3600 segundos, temperatura ambiente.(Superficie de la muestra)



Con el fin de verificar el ordenamiento o morfología en varios puntos de la lámina se toma la muestra en posición superficial y transversal para un tiempo de 3600 segundos. En la figura 8 que pertenece a la lámina en posición superficial se

aprecia un indicio de ordenamiento de los granos que se hacen evidentes en el fraccionamiento de la superficie tomando formas parecidas. Según Y.Q. LIANG, et al. Manifiestan en su trabajo que el umbral para que ocurra la transición entre estructura amorfa a cristalina en este tipo de anodizados es a 3600 segundos. A diferencia de la figura 9 en la que se observa la lámina en posición transversal, en la muestra superficial sólo se puede observar un tipo de fraccionamiento y no cavidades como si se evidencia en esta última figura. Esto se debe a la misma posición de la muestra y a la forma de crecimiento perpendicular al sustrato que es como se desarrolla el óxido de titanio formado en el anodizado. En dado caso de formarse cavidades vistas desde la superficie tendría que ser nanotubos ordenados y no este tipo de películas principalmente amorfas.

Figura 9. Micrografía SEM en posición transversal de titanio comercialmente puro anodizado en glicerol/agua 1:1%vol. con adiciones de iones de NH_4F 0.25 M, 30 V, temperatura ambiente a) 3600, b) 7200 segundos.

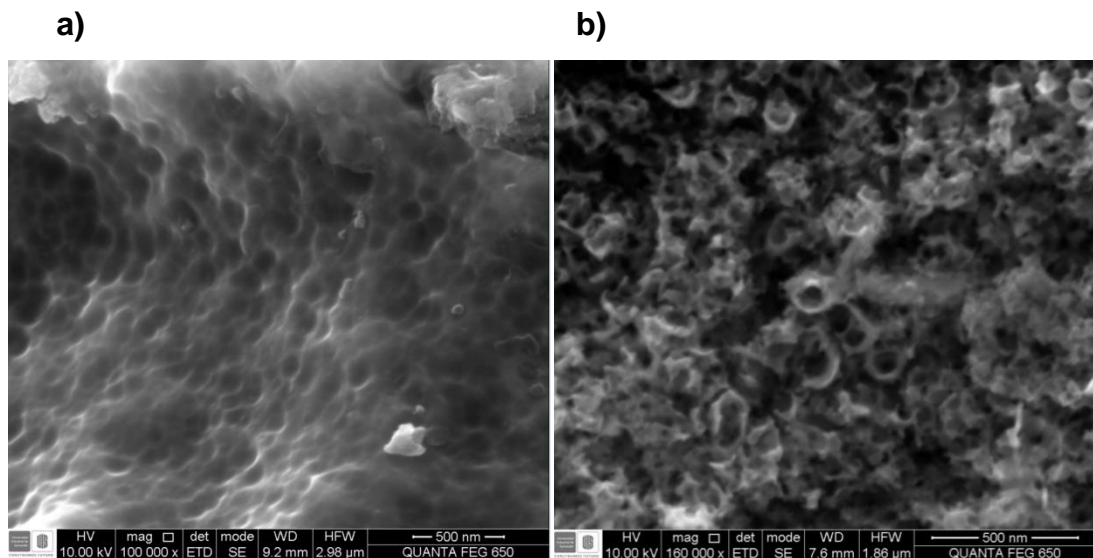


En las figuras 9 a y b se puede apreciar una inminente formación de la capa de óxido prevista para este tipo de anodizados. Esto se debe a que los iones de flúor viajan a mayor velocidad que los de oxígeno formando así una capa rica en fluoruro conocida como capa barrera, que posteriormente se desplaza debido a su

alta disolución formando la capa porosa que abarca la mayoría del espesor de la película finalmente formada.

Comparando las micrografías 9 a y b; donde la variable es el tiempo de anodizado se puede apreciar un aumento directamente proporcional con el ordenamiento interno de la estructura y con el espesor de la película. K. INDIRAA, B, Et al. han registrado en su trabajo que es a un tiempo aproximado de 3600 segundos que en la capa se va llevando a cabo una transición de amorfa a cristalina, ya que si bien en este tipo de electrolitos las curvas de corriente son más suaves que en otras soluciones dicho fenómeno favorece las bajas velocidades de difusión y por consiguiente un mayor ordenamiento de su estructura a través del tiempo que a su vez genera un mayor espesor final de la capa de óxido formada 2 .

Figura 10. Micrografía SEM de titanio comercialmente puro anodizado en glicerol/agua 1:1 % vol de NH_4F 0.25 M a 30 V, temperatura ambiente a) 3600 segundos b) 7200 segundos (x500nm)

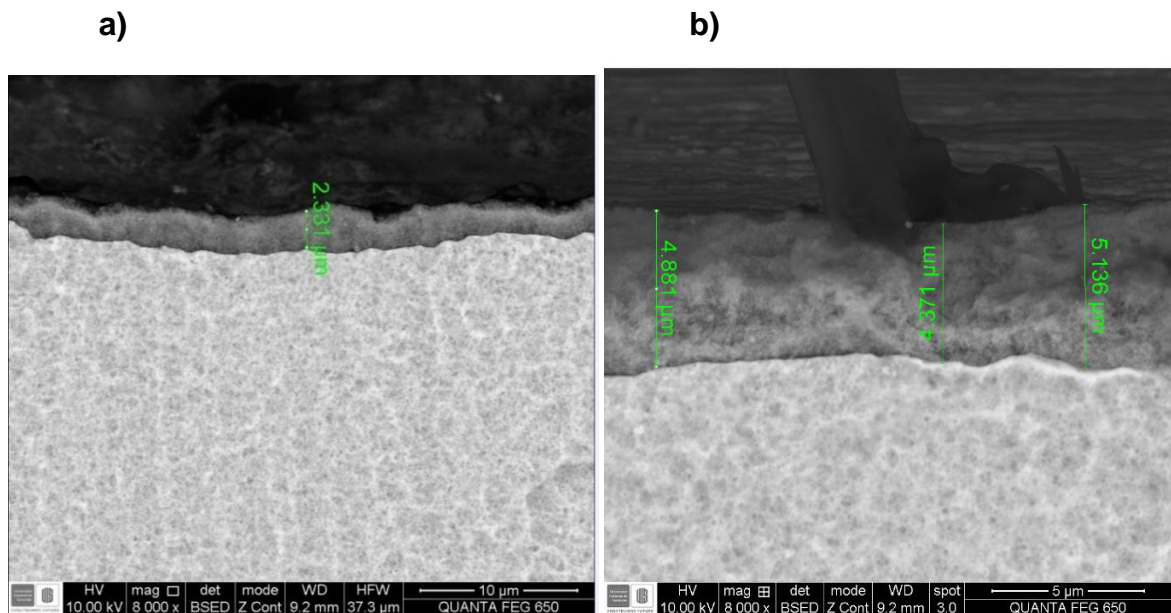


En las micrografías10 a y b. se pueden observar con mayor claridad la diferencia de estructuras variables a través del tiempo, ya que en la primera muestra a 3600

segundos se aprecia un carácter poroso sobre la totalidad de la muestra con evidencia de cavidades y socavaduras, mientras en la segunda a 7200 segundos se puede apreciar indicios de formación de “acanelados” alrededor de lo que se podría llamar indicios de nanotubos o estructuras más ordenadas parecidas a tubos, estos acanelados se crean como producto de la aparición de burbujas de oxígeno que a su vez disminuyen la carga disponible para el anodizado, fenómeno que se evidencia con la respuesta electroquímica de las figura 7 donde la densidad de corriente requerida para el mayor tiempo de anodizado de 7200 segundos era la menor de los tres tiempos empleados.

5.1. MEDICIÓN DE ESPESOR POR MEDIO DE SEM

Figura 11. Micrografía SEM de titanio comercialmente puro anodizado en glicerol/agua 1:1 %vol. a 0.25 M NH₄F a 30v, temperatura ambiente a a) 3600 y b) 7200 s.



Se puede observar en la figura 11 a. la falta de homogeneidad en el área transversal del sustrato pero se logra apreciar la capa del anodizado en el área

señalada obteniendo un estimado de 2,331 μm de espesor que al ser comparado con el espesor teórico de 3,49 μm y con el valor tomado por el medidor electrónico positector 6000 de 2,36 μm evidencia un aceptable rango de acertamiento en el proceso atribuyendo la diferencia de espesores principalmente al carácter poroso de la capa. En la micrografía 11 b se observa también una capa dispareja con valores máximos de 5,13 μm que comparado con los valores teóricos de 6,22 μm afirman la discontinuidad de la capa como se logra apreciar en la figura por los factores mencionados anteriormente.

6. CONCLUSIONES

- Se produjeron películas anódicas sobre titanio comercialmente puro mediante el anodizado de solución de glicerol 1:1 % vol. de NH_4 0,25 M a 30 V en tiempos de 2700, 3600 y 7200 s. obteniendo espesores de hasta 6.28 micras aproximadamente
- El espesor de la capa de óxido formada es directamente proporcional a la carga aplicada a condiciones iguales de trabajo, donde a medida que se va incrementando el tiempo se requiere menor densidad de corriente.
- A través de microscopia electrónica de barrido se pudo observar que a través del tiempo de las capas de óxido formadas en la superficie del titanio puro van adquiriendo mayor ordenamiento en su estructura por consiguiente es a un tiempo de 7200 s donde se aprecia con más claridad este fenómeno.

7. RECOMENDACIONES

- Se sugiere hacer una óptima limpieza ultrasónica a la muestra con el fin de remover impurezas como grasa en el sustrato para obtener los resultados deseados.
- Se aconseja cortar la probeta lo más corta posible a la hora de hacer SEM ya que las vibraciones producidas en este microscopio y debido al poco espesor de la muestra dificultan la visión de la misma.
- Se sugiere usar el electrolito para anodizar máximo la cantidad de diez muestras ya que este se va contaminando y puede alterar los resultados deseados.
- Se sugiere hacer mediciones a lo largo de toda el área de la muestra ya que por la discontinuidad de la capa de óxido formada dicho valores pueden presentar fluctuaciones considerables.
- Para mejores resultados se sugiere hacer una fragilización por nitrógeno líquido en el corte de la muestra para ser posteriormente observada al SEM ya que es la técnica ideal para este tipo de material.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] Y.Q. LIANG, Z.D CUI. S.L. ZHU. XJ.YANG. Study on the formation micromechanism of TiO₂ nanotubes on pure titanium and the role of fluoride ions in electrolyte solutions. Solid thin. 2012. Pages 5151-5155.
- [2] K. INDIRAA, B, S. NINGSHENB, U. KAMACHIMUDALIB, N. RAJENDRANA, Effect of anodization parameters on the structural morphology of titanium in fluoride containing electrolytes. 2011. pages 19 – 22.
- [3] CRAIG A. GRIMES L GOPAL K. MOR, TiO₂ Nanotube Arrays Synthesis, Properties, and Applications. Springer. 2009 pages 456-467.
- [4] MADHAV PRASAD NEUPANEA,B, IL SONG PARKA,*, TAE SUNG BAEA, HO KEUNYIB, FUMIO WATARIC, MIN HO LEEA. Biocompatibility of TiO₂ nanotubes fabricated on Ti using different surfactant additives in electrolyt. Materials Chemistry and Physics. Volume 134. Issue 1. 2012. Pages 536-537.
- [5] Norma ASTM. STP796, Titanium Alloys for Biomaterial Application: An Overview. 1983.
- [6] Norma ASTM 265. Standard Specification for Titanium and Titanium Alloy Strip, Sheet, and Plate. 2013.
- [7] H. MASUDA AND K. FUKUDA, Science 268 (1995). 1466.
- [8] A. MAZZAROLO, M. CURIONI, P. SKELDON, A. VICENZO. Anodic Growth of titanium oxide: Electrochemical behaviour and morphological evolution. Electrochemical Acta 75 (2012) 288-295.

[9] A. VALOTA, D.J. LE CLERE, P. SKELDON, M. CURIONI. Influence of water content on nanotubular anodic titania formed in fluoride/glycerol electrolyses. *Electrochimica Acta*. Volume 54. Issue 18. 2009. Pages 4321-4327.

[10] YUCHENGLAN, YALIN LU, ZHIFENGREN. Mini review on photocatalysis of titanium dioxide nanoparticles and their solar applications. *Nano energy*. Volume 2, Issue 5. 2013. Pages 1031-1045.

[11] G.K. MOR, O.K. VARGHESE, M. PAULOSE, K. SHANKAR, C.A. GRIMES. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90. 2006. p. 2011

[12] L. PENG, M.L. ELTGROTH, T.J. LATEMPA, C.A. GRIMES, T.A. DESAI, *Biomaterials* 30. 2009. 1268–1272.

[13] ASTM E407-07 Standard Practice for Microetching Metals and Alloys. 2011.

[14] ASTM B 244-97. Standard Test Method for Measurement of Thickness of Anodic Coatings on Aluminum and of Other Nonconductive Coatings on Nonmagnetic Basis Metals with Eddy-Current Instruments. 2002.

BIBLIOGRAFIA

- ASTM B 244-97. Standard Test Method for Measurement of Thickness of Anodic Coatings on Aluminum and of Other Nonconductive Coatings on Nonmagnetic Basis Metals with Eddy-Current Instruments. 2002.
- CRAIG A. GRIMES L GOPAL K. MOR, TiO₂ Nanotube Arrays Synthesis, Properties, and Applications. Springer. 2009 pages 456-467.
- Electrochemical Acta 75 (2012) 288-295.
- G.K. MOR, O.K. VARGHESE, M. PAULOSE, K. SHANKAR, C.A. GRIMES. Solar Energy Materials and Solar Cells, 90. 2006. p. 2011
- H. MASUDA AND K. FUKUDA, Science 268 (1995). 1466.
- K. INDIRAA, B, S. NINGSHENB, U. KAMACHIMUDALIB, N. RAJENDRANA, Effect of anodization parameters on the structural morphology of titanium in fluoride containing electrolytes. 2011. pages 19 – 22.
- L. PENG, M.L. ELTGROTH, T.J. LATEMPA, C.A. GRIMES, T.A. DESAI, Biomaterials 30. 2009. 1268–1272.
- MADHAV PRASAD NEUPANEA,B, IL SONG PARKA,*, TAE SUNG BAEA, HO KEUNYIB, FUMIO WATARIC, MIN HO LEEA. Biocompatibility of TiO₂ nanotubes fabricated on Ti using different surfactant additives in electrolyt. Materials Chemistry and Physics. Volume 134. Issue 1. 2012. Pages 536-537.

- MAZZAROLO, M. CURIONI, P. SKELDON, A. VICENZO. Anodic Growth of titanium oxide: Electrochemical behaviour and morphological evolution.
- Standard ASTM 265. Standard Specification for Titanium and Titanium Alloy Strip, Sheet, and Plate. 2013.
- Standard. ASTM E407-07 Standard Practice for Microetching Metals and Alloys. 2011.
- Standard. ASTM STP796, Titanium Alloys for Biomaterial Application: An Overview. 1983.
- VALOTA, D.J. LE CLERE, P. SKELDON, M. CURIONI. Influence of water content on nanotubular anodic titania formed in fluoride/glycerol electrolytes. *Electrochimica Acta*. Volume 54. Issue 18. 2009. Pages 4321-4327.
- Y.Q. LIANG, Z.D CUI. S.L. ZHU. XJ.YANG. Study on the formation micromechanism of TiO₂ nanotubes on pure titanium and the role of fluoride ions in electrolyte solutions. *Solid thin*. 2012. Pages 5151-5155.
- YUCHENGLAN, YALIN LU, ZHIFENGREN. Mini review on photocatalysis of titanium dioxide nanoparticles and their solar applications. *Nano energy*. Volume 2, Issue 5. 2013. Pages 1031-1045.