

**Modelamiento de la transformación Anatasa-Rutilo en un arreglo de nanotubos
autosoportados**

Daniel Antonio Cañas Martínez

Silvia Jurley Matajira Tarazona

Trabajo de Grado para Optar el Título de Ingeniero Metalúrgico

Director

Sergio Ismael Blanco Vásquez

Doctor en Ingeniería

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Físicoquímicas

Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales

Bucaramanga

2021

Dedicatoria

Primeramente, agradecer siempre a Dios, por darme la vida y permitirme llegar a este punto y mejorar día tras día superando obstáculos y asumiendo errores.

A mi padre ANTONIO CAÑAS SERRANO, mi madre NANCY JUDITH MARTINEZ HERNANDEZ y mi hermana DIANA MARCELA CAÑAS MARTINEZ. Que fueron, son y serán por siempre mi apoyo incondicional y los pilares que mantuvieron intacta la motivación para lograr este gran objetivo.

A mis amigos de siempre EDUARDO, MIGUEL, KEVIN, ESTEBAN, DIEGO y DANIEL por estar siempre que los he necesitado y mostrar su apoyo incondicional en los momentos que los he necesitado.

A mis compañeros universitarios, que prestaron su apoyo y compañerismo para hacer de mi vida universitaria una aventura inolvidable.

Finalmente, al profesor Sergio Blanco, por la dedicación, paciencia y apoyo para la realización de este proyecto.

Daniel Antonio Cañas Martínez

Dedicatoria

Dedico este proyecto a mi hermana GINA PAOLA MATAJIRA TARAZONA por su apoyo, comprensión y cariño, por ser mi polo a tierra y mi mayor motivación.

Silvia Jurley Matajira Tarazona

Agradecimientos

A la Universidad Industrial de Santander por la formación profesional dada, a los profesores de Ingeniería Metalúrgica por el aprendizaje aportado.

Al Semillero de Investigación de Recubrimientos Multifuncionales de la Universidad Industrial de Santander por apoyar el desarrollo de este proyecto.

A Héctor Andrés Rueda Bueno y Jhoan Sebastián Becerra Bayona por preceder y apoyar este trabajo de investigación.

Al profesor Sergio Ismael Blanco por su tiempo, dedicación y conocimiento aportado en el desarrollo de este proyecto.

Contenido

Introducción	14
1. Objetivos.....	16
1.1 Objetivo General	16
1.2 Objetivos Específicos.....	16
2. Marco referencial	17
2.1 Antecedentes	17
3. Método	21
3.1 Planteamiento del modelo matemático	21
3.1.1 Transformación anatasa-rutilo en las paredes de los nanotubos	21
3.1.2 Oxidación del titanio en el metal base	25
3.1.3 Resistencia eléctrica.....	27
4. Resultados y análisis.....	27
4.1 Transformación amorfo-anatasa	27
4.2 Transformación anatasa rutilo en nanotubos	28
4.3 Oxidación del Titanio en el metal base.....	31
4.3.1 Transformación en el grano	33
4.3.2 Transformación en el borde de grano	34
5. Conclusiones.....	37
6. Recomendaciones	38
Referencias Bibliograficas.....	38

Apéndices.....44

Listado de figuras

<i>Figura 1.</i> Mecanismos de transformación anatasa-rutilo (a) a bajas temperaturas, (b) a temperaturas intermedias (600 a 1150° C), (d) a altas temperaturas (superiores a 1150° C), (d) a 650° combinando nucleación interfacial y superficial. <i>Nota.</i> Figura adaptada de (Zhang & Banfield, 1999) y (Shakibania, 2017)	22
<i>Figura 2.</i> Difractograma a 650° a) Rutilo 2h b) Anatasa 2h c) Rutilo 6h d) Anatasa 6h e) Rutilo 8h f) Anatasa 8h. <i>Nota.</i> Figura adaptada de (Rueda et al., 2018).....	24
<i>Figura 3.</i> Regímenes de difusión propuestos por (Harrison, 1969). <i>Nota:</i> Figura adaptada de (Maimone et al., 2015).	25
<i>Figura 4.</i> Representación gráfica del aumento volumétrico debido a la transformación de fases amorfo(Am)-anatasa(A) en las paredes de los nanotubos durante el tratamiento térmico a 450°C.	28
<i>Figura 5.</i> Ajuste lineal de la ecuación de Arrhenius para las constantes cinéticas a) K_2N_0 b) K_2	29
<i>Figura 6.</i> Coeficiente de transformación anatasa- rutilo en función del tiempo del tratamiento térmico a 650°C en las paredes de los nanotubos.	30
<i>Figura 7.</i> Imágenes de la sección transversal y superficial mediante SEM, de matrices de nanotubos de TiO ₂ con TT a (a) 400°C, (b) 700°C durante 3 h. <i>Nota.</i> Tomado de (Yang et al., 2008).....	30
<i>Figura 8.</i> Concentración de oxígeno en el metal base a través del a) grano, b) borde de grano.....	32
<i>Figura 9.</i> Concentración de oxígeno en el grano en función de la profundidad de penetración para diferentes tiempos.....	33
<i>Figura 10.</i> Concentración de oxígeno en el borde del grano en función de la profundidad de penetración para diferentes tiempos.....	34

<i>Figura 11.</i> a) aumento volumétrico en el grano y borde del grano producto de la transformación en el metal base, b) volumen de Rutilo teniendo en cuenta el aporte del metal base a los nanotubos.....	35
<i>Figura 12.</i> Cambio en la resistencia eléctrica del metal base.....	36

Lista de tablas

Tabla 1. Aplicaciones de los Nanotubos de Titanio	18
Tabla 2. Propiedades de los polimorfos Anatasa y Rutilo del Óxido de Titanio.	19
Tabla 3. Tamaños de partícula de anatasa y rutilo	29
Tabla 4. Dimensiones de nanotubos sin TT y con TT a 450° por 12 h.....	45
Tabla 5. Contracción volumétrica en transformación anatasa-rutilo.....	45
Tabla 6. Concentración de oxígeno en el grano.....	46
Tabla 7. Concentración de oxígeno en el borde de grano	46
Tabla 8. Resistencia eléctrica en el grano y borde de grano	47

Listado de Apéndices

Apéndice A. Dimensiones de nanotubos amorfos y transformados a anatasa	44
Apéndice B. Transformación anatasa-rutilo	44
Apéndice C. Concentración de oxígeno en el metal base	45
Apéndice D. Resistencia eléctrica.....	46

Glosario

GB: Borde de grano

NI: Nucleación interfacial

NS: Nucleación superficial

NB: Nucleación en el bulk

SEM: Microscopia electrónica de barrido

TT: Tratamiento Térmico

Resumen

TÍTULO: MODELAMIENTO DE LA TRANSFORMACION ANATASA-RUTILO EN UN ARREGLO DE NANOTUBOS AUTO SOPORTADOS. *

AUTORES: CAÑAS MARTINEZ, Daniel Antonio; MATAJIRA TARAZONA, Silvia Jurley**

PALABRAS CLAVE: Modelamiento, transformación, anatasa, rutilo, difusión, nanotubos.

DESCRIPCIÓN:

El calentamiento global y el cambio climático es una realidad con la que el ser humano se ve enfrentado a diario, el derretimiento de los polos, el aumento del nivel del mar y de temperaturas que resultan en incendios forestales, generando muertes de fauna a grandes tasas. Por esto es de gran importancia que todos los avances tecnológicos e industriales no sean contaminantes, o, en el mejor de los casos, contribuya con la restauración del medio ambiente; En la búsqueda de nuevos materiales para el desarrollo de tecnologías limpias se encuentra el dióxido de titanio (TiO_2) el cual es un material con propiedades potencialmente aprovechables y amigables con el medio ambiente. Las propiedades del TiO_2 dependen de las fases presentes. Por tal motivo, entender la transformación Anatasa-Rutilo es fundamental en el estudio y aplicación de este material; Para esto, la obtención de un modelo matemático que represente el avance de la transformación en el tiempo facilitará de forma excepcional los futuros estudios que puedan realizarse. En el presente trabajo se modeló la transformación anatasa-rutilo en un arreglo de nanotubos auto soportados. Considerando la transformación en las paredes de los nanotubos y en los granos y bordes de grano del metal base.

*Trabajo de Grado en modalidad de investigación

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.
Director: Sergio Ismael Blanco Vásquez

Abstract

TITLE: MODELING OF ANATASE-RUTILE TRANSFORMATION INTO AN ARRANGEMENT OF SELF-SUPPORTING NANOTUBES. *

AUTHORS: CAÑAS MARTINEZ, Daniel Antonio; MATAJIRA TARAZONA, Silvia Jurley**

KEYWORDS: Modeling, transformation, anatase, rutile, diffusion, nanotubes.

DESCRIPTION:

Global warming and climate change is a reality with which human beings are confronted daily, the melting of the poles, rising sea levels and temperatures that result in forest fires, generating wildlife deaths at high rates. So, it is of great importance that all technological and industrial advances are not polluting, or, in the best case, contribute to the restoration of the environment; In the search for new materials for the development of clean technologies, titanium dioxide (TiO_2) is a material with potentially useful and environmentally friendly properties. The properties of TiO_2 depend on the phases present. For this reason, understanding the Anatase-Rutile transformation is fundamental in the study and application of this material; for this, obtaining a mathematical model that represents the progress of the transformation in time will facilitate in an exceptional way the future studies that can be carried out. In the present work, the anatase-rutile transformation in an array of self-supported nanotubes was modeled. Considering the transformation in the nanotube walls and in the grains and grain boundaries of the base metal.

*Degree research Project

** Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.
Director: Sergio Ismael Blanco Vásquez

Introducción

El calentamiento global y el cambio climático es una realidad con la que el ser humano se ve enfrentado a diario, el derretimiento de los polos, el aumento del nivel del mar, altas temperaturas que resultan en incendios forestales, generando muertes de la fauna y deterioro del ecosistema en grandes tasas. Por esto, es de gran importancia que todos los avances tecnológicos e industriales no impacten significativamente en el medio ambiente, o, en el mejor de los casos, contribuya con la restauración de este.

En la búsqueda de nuevos materiales para el desarrollo de tecnologías limpias se encuentra el dióxido de titanio (TiO_2) el cual ha sido objeto de múltiples estudios e investigaciones debido a la gran versatilidad en cuanto a propiedades y aplicaciones que posee. Algunas investigaciones van desde el tratamiento de las aguas residuales (Liu et al., 2009), hasta el aprovechamiento de la energía solar como fuente de energía renovable mediante celdas solares sensibilizadas (O'Regan & Gratzel, 1991). Por tal razón, el entendimiento de la morfología que presente el dióxido de titanio ya sea, amorfa, anatasa o rutilo es un factor importante debido a que la proporción de las fases presentes generan cambios en las propiedades fotoquímicas y fotoelectroquímicas.

En investigaciones previas realizadas en el Semillero de Recubrimientos Multifuncionales -UIS (Rueda et al., 2018) se estudiaron las transformaciones amorfo-anatasa y anatasa-rutilo en un arreglo de nanotubos de TiO_2 autosoportados. Al sintetizar los nanotubos por anodización electroquímica la estructura resultante es amorfa, por lo tanto, es necesario un tratamiento térmico que permita su transformación a anatasa. En dicho estudio se tuvo en cuenta la influencia de los bordes de grano, llegando al planteamiento de una ecuación para la difusión de oxígeno. Sin embargo, no existe un modelo que tenga en cuenta la variación del tamaño de partícula, el

cambio en el coeficiente de difusión y el aporte del metal base a los nanotubos, los cuales fueron considerados en el modelo desarrollado en el presente trabajo.

El cual permite conocer la fracción de anatasa que se ha transformado a rutilo en cualquier punto del proceso facilitando en gran parte el estudio de nuevas aplicaciones y la optimización de las ya existentes, lo cual conlleva a un avance científico y por sobre todo, aportará cambios significativos en la conservación del medio ambiente apoyando la utilización de energías renovables y la descontaminación de los recursos hídricos mejorando la calidad de vida de las futuras generaciones.

1. Objetivos

1.1 Objetivo General

Realizar un modelado matemático que describa el comportamiento de cada una de las etapas de la transformación anatasa-rutilo en un arreglo de nanotubos de TiO_2 auto soportados en el metal base.

1.2 Objetivos Específicos

- Modelar la etapa de transformación anatasa-rutilo en los nanotubos.
- Modelar la oxidación del titanio cuando el oxígeno encuentra el metal base.
- Modelar la etapa de transformación anatasa-rutilo tanto en el grano como en el borde de grano.

2. Marco referencial

2.1 Antecedentes

El estudio de las múltiples aplicaciones del dióxido de titanio (TiO_2) es un tema de gran avance en la actualidad, debido a las diversas propiedades que posee. Entre las posibles estructuras o morfologías consideradas para el uso de dióxido de titanio se destaca el arreglo de nanotubos autoportados. Algunas de los campos donde resalta el uso de los nanotubos de titanio se mencionan en gran variedad de trabajos, (Zu et al., 2018) muestra el uso de un arreglo de nanotubos de TiO_2 en baterías de ion de litio; (Gao et al., 2018) demuestra el avance de los nanotubos de dióxido de titanio en una aplicación típica como lo son las celdas solares para la generación de energía aprovechable.

Otros ámbitos donde los nanotubos de TiO_2 han sido objeto de investigación, es en el campo de la fotocatalisis y la fotoelectroquímica (Zhou et al., 2019), siendo esta una de las principales aplicaciones del dióxido de titanio. En el ámbito de la biomedicina los nanotubos de TiO_2 mejoran las propiedades de los materiales biocompatibles, como lo son la adhesión y el anclaje mecánico de los implantes (Hu et al., 2020). La participación de estos nanotubos en materiales cerámicos se observa en la investigación de Pires y colaboradores, (Pires et al., 2020) donde su adición mostró mejores resultados para la resistencia a la flexión, mejor combinación de microestructura y mayor dureza en los biocerámicos formados a partir de hidroxiapatita proveniente de huesos bovinos. Por su parte, Alcaide y colaboradores estudiaron el efecto de nanotubos de TiO_2 dopados con Nb para la generación de hidrógeno en electrolizadores de agua (Alcaide et al., 2020).

Diao y colaboradores muestran en su investigación como los nanotubos de dióxido de titanio contribuyen a la conservación del medio ambiente, reportando su aporte en mallas de

titanio con el fin de generar una degradación eficiente de contaminantes orgánicos bajo la irradiación de luz visible (Diao et al., 2020). En la Tabla 1 se resumen algunas de las aplicaciones más importantes publicadas en los últimos años, lo cual confirma la importancia y el impacto actual que tiene el estudio del TiO_2 y sus posibles microestructuras.

Tabla 1.

Aplicaciones de los Nanotubos de Titanio

Disciplina	Aplicación	Referencia
Medicina	Biocompatibilidad de implantes	(Shen et al., 2020)
Materiales piezoeléctricos	Sensores	(Samadi et al., 2019)
Industria farmacéutica	Transporte de fármacos	(Li et al., 2020)
Celdas solares	Conversión de energía	(Madurai Ramakrishnan et al., 2020)
Revestimientos cerámicos	Adhesión de revestimientos	(Mohammed Thalib Basha et al., 2020)

El dióxido de titanio presenta los polimorfos metaestable de rutilo, anatasa y brookita. En la Tabla 2 se presentan las principales características de la anatasa y rutilo, la brookita por ser difícil de sintetizar, no es objeto de estudio (Hanaor & Sorrell, 2011). Los tres polimorfos tienen un alto índice de refracción, son densos e incoloros (TiO_2 puro), aunque pueden existir en una amplia gama de colores debido a la presencia de impurezas. El óxido de titanio (IV) o dióxido de titanio es estudiado por sus múltiples aplicaciones, siendo usado por su estabilidad química, baja toxicidad, entre otras (Oi et al., 2016).

Tabla 2.

Propiedades de los polimorfos Anatasa y Rutilo del Óxido de Titanio.

Propiedad	Anatasa	Rutilo
Estructura Cristalina	Tetragonal	Tetragonal
Átomos por celda unidad	4	2
Parámetro de red	$a=0.3785$ [nm] $c=0.9514$ [nm]	$a=0.4594$ [nm] $c=0.29589$ [nm]
Volumen por celda unidad	0.1363 [nm ³]	0.0624 [nm ³]
Densidad	3894 [Kg*nm ⁻³]	4250 [Kg*nm ⁻³]

Para la síntesis del dióxido de titanio existen diferentes técnicas, una de ellas es el anodizado el cual es un proceso electroquímico que consiste en crear o aumentar el espesor de una película de óxido sobre la superficie metálica, que actúa como protector del material aumentando la resistencia a la corrosión y al desgaste (Macak et al., 2007). Para realizar un anodizado es necesario tener un cátodo y la placa metálica o metal base (la cual es conectada al terminal positivo de una fuente de alimentación en corriente continua), sumergidos en un baño electrolítico. Al aplicar un potencial suministrado por la fuente de poder, los electrones fluyen desde el electrolito hasta el ánodo, dejando átomos en la superficie metálica expuestos a iones de oxígeno presentes en el electrolito, los átomos reaccionan creando la capa de óxido (Grimes & Mor, 2009). La capa de óxido formada puede ser compacta o porosa; donde sus propiedades y características dependen del voltaje, temperatura, tiempo y la naturaleza del ánodo y del baño electrolítico (Grimes & Mor, 2009; Macak et al., 2007).

Dentro de la capa anódica porosa se encuentra la formación de estructuras tubulares autoorganizadas, en las cuales el electrolito influye en su morfología y tamaño, por tanto, desde

la formación de la primera capa de TiO_2 poroso autoorganizado mediante anodización a una aleación de Ti con un electrolito ácido a base de fluoruro (Zwilling, Aucouturier, et al., 1999; Zwilling, Darque-Ceretti, et al., 1999), se han sintetizado nanotubos, organizándolos en cuatro generaciones; la primera usando electrolitos acuosos, la segunda electrolitos buffer, la tercera electrolitos polares orgánicos y la cuarta electrolitos sin fluoruros (Grimes & Mor, 2009). Dado que el óxido metálico se disuelve parcialmente en el electrolito, es necesario el uso de electrolitos en los cuales la velocidad de formación del óxido sea mayor a la de disolución, siendo los más comúnmente usados los de la tercera generación, basados en glicerol o etilenglicol (Macak et al., 2007).

Después de realizar la anodización, los nanotubos de titanio tienen una estructura amorfa, por tal razón se realiza el estudio de la transformación anatasa-rutilo, ya que altera propiedades y el rendimiento de los procesos y aplicaciones del óxido de titanio, de ahí la relevancia del estudio de la cinética de la transformación y los procesos que involucra. La transformación de anatasa a rutilo es un proceso de nucleación y crecimiento, que depende de variables como impurezas, morfología, condiciones de flujo de calor, entre otras. La transformación es reconstructiva, es decir, implica la ruptura y reforma de los enlaces durante el tratamiento térmico, lo que repercute en el aumento de la densidad y estabilidad (Hanaor & Sorrell, 2011). Estudios anteriores han reportado una temperatura de transformación de 650°C , pero se han reportado transiciones en el rango de $400\text{-}1200^\circ\text{C}$, debido a que la generación de las fases depende de los parámetros de síntesis de la capa de óxido (Maimone et al., 2015) (Hanaor & Sorrell, 2011).

3. Método

3.1 Planteamiento del modelo matemático

El modelo matemático de la transformación anatasa rutilo en nanotubos de titanio autosoportados se dividió en tres etapas, para lo cual se plantearon las siguientes asunciones:

- La transformación anatasa - rutilo ocurre de manera significativa a temperaturas superiores a 450°C. (Hanaor & Sorrell, 2011).
- Las paredes de los nanotubos de TiO_2 están compuestos de cristales o partículas esféricas.
- Los nanotubos de TiO_2 están libres de defectos, son densos y no poseen porosidades.
- Se descarta hiperdifusión, desplazamiento de celdas, impurezas, o cualquier otro factor que modifique el número de cristales de anatasa.
- Se asumen los valores de densidades tanto de anatasa como de rutilo constantes.
- El proceso involucra la oxidación y/o transformación de fases en las paredes de los nanotubos y en los granos y bordes de granos del metal base.

3.1.1 Transformación anatasa-rutilo en las paredes de los nanotubos

El mecanismo de transformación en fase sólida es un proceso de nucleación y crecimiento el cual para el dióxido de Titanio, específicamente en la transformación anatasa-rutilo depende de la temperatura, por lo cual se proponen tres casos mostrados en la Figura 1 (Zhang & Banfield, 2000). El primero es la transformación a temperaturas que oscilan entre 450 y 600°C, en el cual el rutilo nuclea principalmente en las interfaces de las partículas de anatasa que se encuentran en contacto (ver Figura 1 (a)). El segundo caso se da para temperaturas en el rango de 600 a 1150°C, donde la nucleación del rutilo se da entre partículas (interfacial) y en la superficie de las partículas (ver Figura 1 (b)). El tercer caso se da a temperaturas mayores a 1150°C donde

predomina la nucleación en el volumen de los nanocristales (bulk) como se muestra en la Figura 1 (c). Para el desarrollo del modelo se ha considerado que la transformación anatasa a rutilo se da a 650°C, para lo cual se usó el segundo mecanismo de transformación anteriormente mencionado, el cual se muestra en la Figura 1 (d).

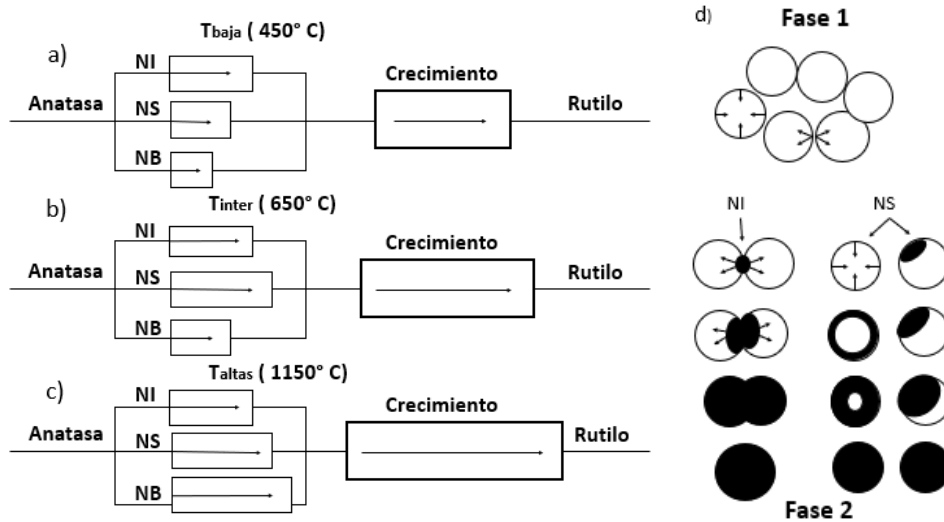


Figura 1. Mecanismos de transformación anatasa-rutilo (a) a bajas temperaturas, (b) a temperaturas intermedias (600 a 1150° C), (d) a altas temperaturas (superiores a 1150° C), (d) a 650° combinando nucleación interfacial y superficial. *Nota.* Figura adaptada de (Zhang & Banfield, 1999) y (Shakibania, 2017)

(Zhang & Banfield, 2000) combinan la nucleación interfacial y superficial en la ecuación 1, donde K_1 y K_2N_0 son las constantes cinéticas para nucleación en la superficie y en la interfaz dadas en h^{-1} , t es el tiempo en horas, α es el coeficiente de transformación de anatasa a rutilo, D_0 y D_a son el tamaño de partícula inicial de anatasa y el tamaño promedio de partícula de anatasa dependiente del tiempo en nanómetros.

$$\frac{(D_a/D_0)^3}{(1-\alpha)} - 1 = (1 + \frac{K_2N_0}{K_1})(e^{K_1t} - 1)e \quad 1.$$

Las constantes cinéticas de nucleación superficial e interfacial son datos experimentales dados por (Shakibania, 2017) a diferentes temperaturas, que presentan un comportamiento descrito por la ecuación de Arrhenius (ecuación 2), por tanto, dichas constantes dependen de la energía de activación y el factor pre-exponencial, valores hallados mediante un ajuste lineal de los datos e interpolación a la temperatura de estudio (650°C), cuyos resultados son presentados en la Figura 5.

$$\ln K = \left(\frac{-E_a}{R} \right) \left(\frac{1}{T} \right) + \ln A \quad 2.$$

Para la obtención del tamaño del cristal que conforman los nanotubos fue necesario el uso de difractogramas de muestras anodizadas con tratamiento térmico a 450°C por 12 h y a 650°C por 2, 6 y 8 h, obtenidos por Rueda y colaboradores en estudios previos. Posteriormente se recurrió a la ecuación de Scherrer (ecuación 3), para aproximar el tamaño de los cristales submicrométricos relacionándolos con el tamaño del ensanchamiento del pico máximo de cada patrón de difracción mostrado en la Figura 2.

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad 3.$$

Donde d es el tamaño del cristal en nanómetros, K es un factor de forma adimensional con valor normalmente de 0.93, λ es la longitud de onda de los rayos X correspondiente al equipo utilizado, β es la medida del ancho a la mitad de la intensidad máxima y θ es el ángulo de Bragg. Para incrementar la precisión en la medición en el tamaño de cristal, se realizó un acercamiento a los valores próximos al pico máximo.

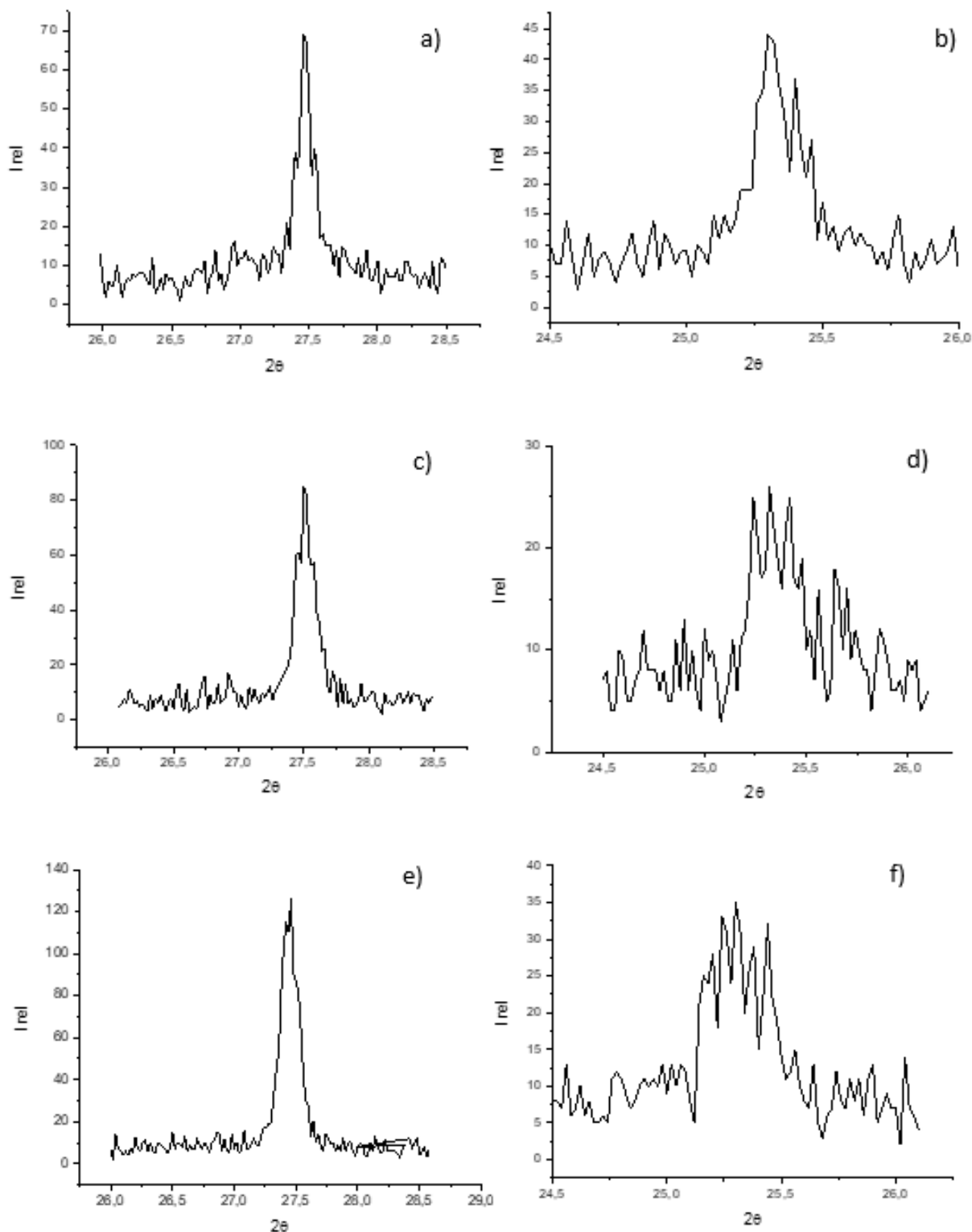


Figura 2. Difractograma a 650° a) Rutilo 2h b) Anatasa 2h c) Rutilo 6h d) Anatasa 6h e) Rutilo 8h f) Anatasa 8h. *Nota.* Figura adaptada de (Rueda et al., 2018).

De acuerdo con las propiedades descritas en la Tabla 2 y el tamaño de cristal obtenido de la ecuación 3, se analizó el cambio volumétrico presentado en los nanotubos de titanio durante la transformación de anatasa a rutilo.

3.1.2 Oxidación del titanio en el metal base

El modelo realizado para describir la oxidación del metal base se fundamenta en la ley de Fick, en donde el oxígeno atmosférico difunde perpendicularmente hacia el metal base, en el cual se asume la ausencia de oxígeno dentro del metal antes de iniciarse el proceso de oxidación, siendo así el medio de menor concentración.

Teóricamente se ha demostrado que los bordes de grano son rutas preferenciales para la difusión, por lo cual Harrison describe 3 posibles regímenes de difusión, dos de ellos observados en la Figura 3 (Harrison, 1969). Este modelo se basa en el régimen Tipo B, en el cual se tiene en cuenta la difusión en el grano y borde de grano, asumiendo el metal base como un sólido semi infinito con una superficie plana y un límite de grano plano.

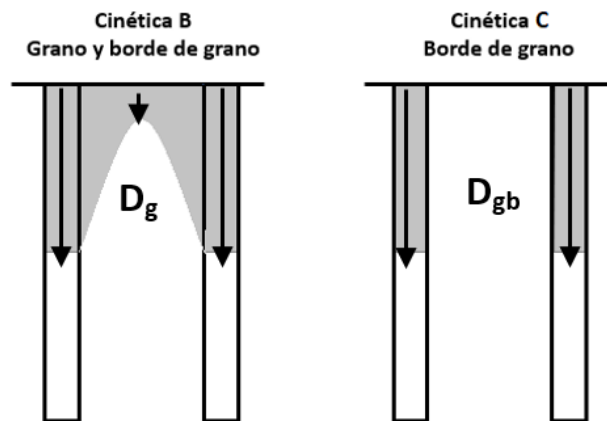


Figura 3. Regímenes de difusión propuestos por (Harrison, 1969). Nota: Figura adaptada de (Maimone et al., 2015).

Basado en la cinética mencionada anteriormente y haciendo uso de la ecuación 4 propuesta por (Shewmon, 2016) fundamentada en la segunda Ley de Fick, se relaciona la profundidad de penetración y el tiempo con la concentración de oxígeno en el metal base.

$$c(x, t) = [1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)] \quad 4.$$

El perfil de concentración se realizó para la primera hora de tratamiento térmico tomando un intervalo de tiempo de 10 minutos, implementando en el primer intervalo la ecuación 4 asumiendo concentración inicial cero para $t = 0$, donde x es la profundidad de penetración del oxígeno en titanio, D es el coeficiente de difusión y t el tiempo. Esta ecuación fue utilizada para el primer diferencial de tiempo evaluado.

Para el resto de los diferenciales de tiempo, se modificó la ecuación utilizada, teniendo en cuenta factores como el aumento volumétrico ocasionado por la formación del óxido, la concentración en el interior del metal y la variación en el coeficiente de difusión dependiendo de la proporción de dióxido de titanio y titanio metálico. En este sentido se definió un coeficiente de difusión de oxígeno mixto, D_{mix} como se muestra en la ecuación 5.

$$D_{mix} = D_{TiO_2} (\%TiO_2) + D_{Ti}(\%Ti) \quad 5.$$

Otro factor que se toma en cuenta es la variación de la concentración, la cual es calculada en base a las concentraciones inicial (c') y final (c_0) del delta de tiempo previo (ver ecuación 6).

$$c(x, t) - c_0 = \frac{c' - c_0}{2} [1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{mix}t}}\right)] \quad 6.$$

El procedimiento descrito anteriormente se realizó para el grano y para el borde de grano teniendo en cuenta los cambios en el coeficiente de difusión y aumentando gradualmente la

penetración de oxígeno (x), tomando para los cálculos diferenciales de volumen con 0.3 micrómetros de espesor.

3.1.3 Resistencia eléctrica

La transformación en el metal base modifica significativamente algunas propiedades del arreglo de nanotubos autosoportados, como es el caso de la resistencia eléctrica, la cual se calcula en el presente trabajo mediante la ecuación 7. En donde ρ representa la resistividad eléctrica, L la longitud y A el área de la sección transversal; la resistencia se calcula teniendo en cuenta el porcentaje de TiO_2 y de Titanio en cada sección analizada, dando como resultado una Resistencia mixta, R_{mix} .

$$R_{\text{mix}} = \rho_{\text{TiO}_2} \frac{L}{A} + \rho_{\text{Ti}} \frac{L}{A} \quad 7.$$

4. Resultados y análisis

4.1 Transformación amorfo-anatasa

Al sintetizar nanotubos de dióxido de titanio mediante anodización electroquímica, el arreglo de nanotubos obtenido no presenta una estructura cristalina definida, por lo cual se hace necesario un tratamiento térmico preliminar para que ocurra la transformación amorfo-anatasa. En investigaciones previas realizadas por el Semillero de Recubrimientos Multifuncionales-UIS (Rueda et al., 2018) reporta las dimensiones de los nanotubos después del anodizado y al realizar tratamiento térmico a 450°C por 12 horas (Apéndice A), es decir, cuando los nanotubos se encuentran en fase amorfa y cuando se ha transformado a anatasa, para lo cual se calculó el cambio volumétrico, obteniendo como resultado una expansión volumétrica de más del 50%, como se representa en la Figura 4.

Teóricamente el cambio volumétrico puede ser calculado utilizando las densidades de anatasa y rutilo, para lo cual se realizó un esquema aumentando gradualmente el porcentaje de Rutilo (Apéndice B) donde se observa una contracción volumétrica de aproximadamente 8%.

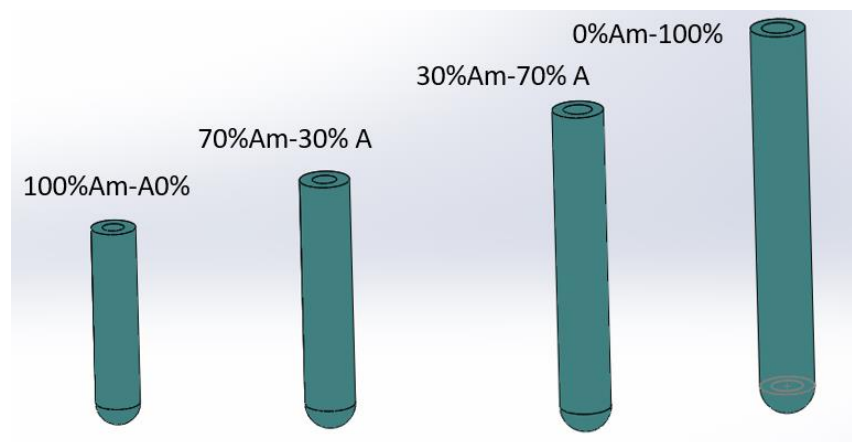


Figura 4. Representación gráfica del aumento volumétrico debido a la transformación de fases amorfo(Am)-anatasa(A) en las paredes de los nanotubos durante el tratamiento térmico a 450°C.

4.2 Transformación anatasa rutilo en nanotubos

Las Figura 5 a) y b) presentan el ajuste lineal para la obtención de las constantes cinéticas K_2N_0 y K_1 a 650° C, la cual es la temperatura de transformación de anatasa-rutilo seleccionada en el presente estudio. Mediante la ecuación 3 y con ayuda de los datos reportados por DRX de muestras oxidadas durante diferentes tiempos se realizó la medición del tamaño inicial del cristal con un tratamiento térmico a 450°C durante 12h, y tamaños para cristales de anatasa y de rutilo anodizado a 650°C durante 2, 6 y 8h obteniendo los resultados de la Tabla 3. Una vez obtenidas las constantes cinéticas K_2N_0 , K_1 mediante el ajuste lineal realizado en la figura 4 y los valores de tamaño de cristal registrados en la tabla 3, se obtienen los valores del coeficiente de transformación anatasa-rutilo (α) a 650°C en función del tiempo.

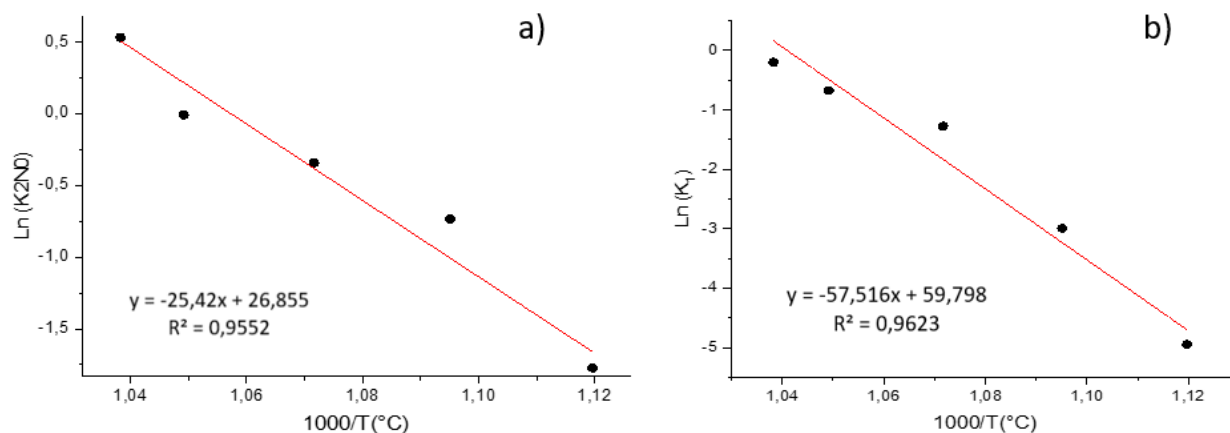


Figura 5. Ajuste lineal de la ecuación de Arrhenius para las constantes cinéticas a) K_2N_0 b) K_2 .

Tabla 3. *Tamaños de partícula de anatasa y rutilo*

Temperatura ($^{\circ}C$)	Tiempo(h)	Muestra	Tamaño (nm)
450	12	Anatasa	29,97
650	2	Anatasa	37,19
650	2	Rutilo	126,1
650	6	Anatasa	28,59
650	6	Rutilo	125,96
650	8	Anatasa	23,52
650	8	Rutilo	119,18

En la Figura 6 se observa que la transformación anatasa-rutilo en las paredes de los nanotubos incrementa de manera acelerada en las primeras 6 horas, posteriormente su avance se hace más lento, logrando cerca de un 100% de transformación en 8 horas de tratamiento térmico.

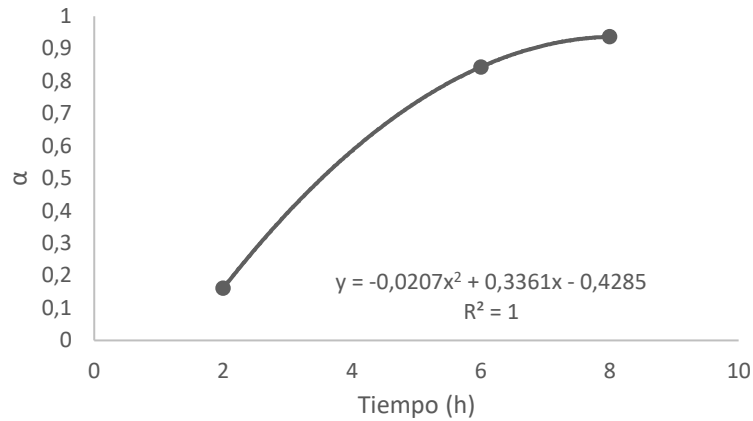


Figura 6. Coeficiente de transformación anatasa- rutilo en función del tiempo del tratamiento térmico a 650°C en las paredes de los nanotubos.

El aumento de tamaño de los cristales de rutilo conlleva a la destrucción de la estructura tubular del TiO_2 como se observa en diferentes investigaciones (Yang et al., 2008), (Rueda et al., 2018), (Naranjo et al., 2017). Las cuales muestran la transformación anatasa a rutilo en nanotubos de titanio mediante SEM, lo que conlleva a asumir un aporte de masa por parte del metal base (ver Figura 7).

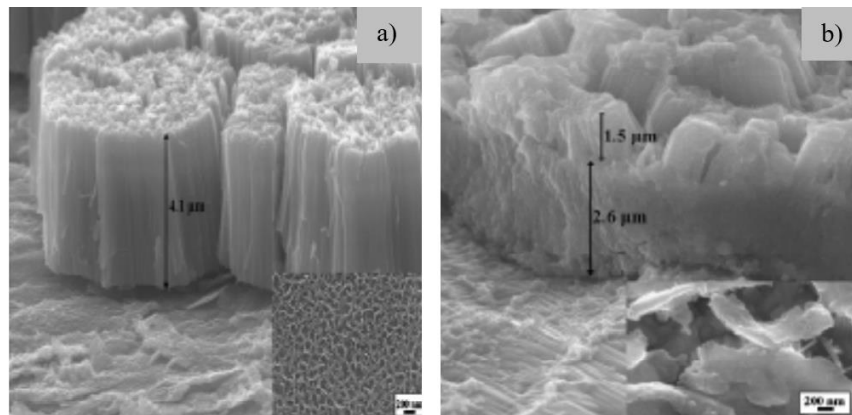


Figura 7. Imágenes de la sección transversal y superficial mediante SEM, de matrices de nanotubos de TiO_2 con TT a (a) 400°C, (b) 700°C durante 3 h. *Nota.* Tomado de (Yang et al., 2008).

4.3 Oxidación del Titanio en el metal base

El análisis de la transformación del metal base se realizó estudiando el comportamiento del Ti al entrar en contacto con el oxígeno mediante los principios de la ley de Fick, asumiendo que la difusión de oxígeno forma únicamente TiO_2 en forma de Rutilo, es decir, se desprecian las demás combinaciones de óxidos. El oxígeno inicialmente difunde por los nanotubos hasta llegar al metal base, donde encuentra dos vías de difusión, a través del grano y por el borde de grano, descritos a continuación.

En el estudio de la difusión del oxígeno a través del grano (Figura 8 a)) se tuvo en cuenta las variables de tiempo, penetración y concentración, donde se observó que a penetraciones mayores o iguales a 3 micras el cambio de concentración no es relevante, por lo cual se establece este valor como el límite de análisis. Para la difusión a través del borde de grano (Figura 8 b)) se observó una difusión significativa hasta la profundidad de 6 micrómetros, lo cual concuerda con el mecanismo de difusión Tipo B (Figura 3), en el cual la difusión es mayor en los bordes de grano.

Para conocer el porcentaje de transformación en TiO_2 , se asume que la transformación es de 100% cuando la concentración de oxígeno alcanza el valor de 0,66, debido a la estequiometría del TiO_2 y su relación 2 a 1 entre el oxígeno y el titanio.

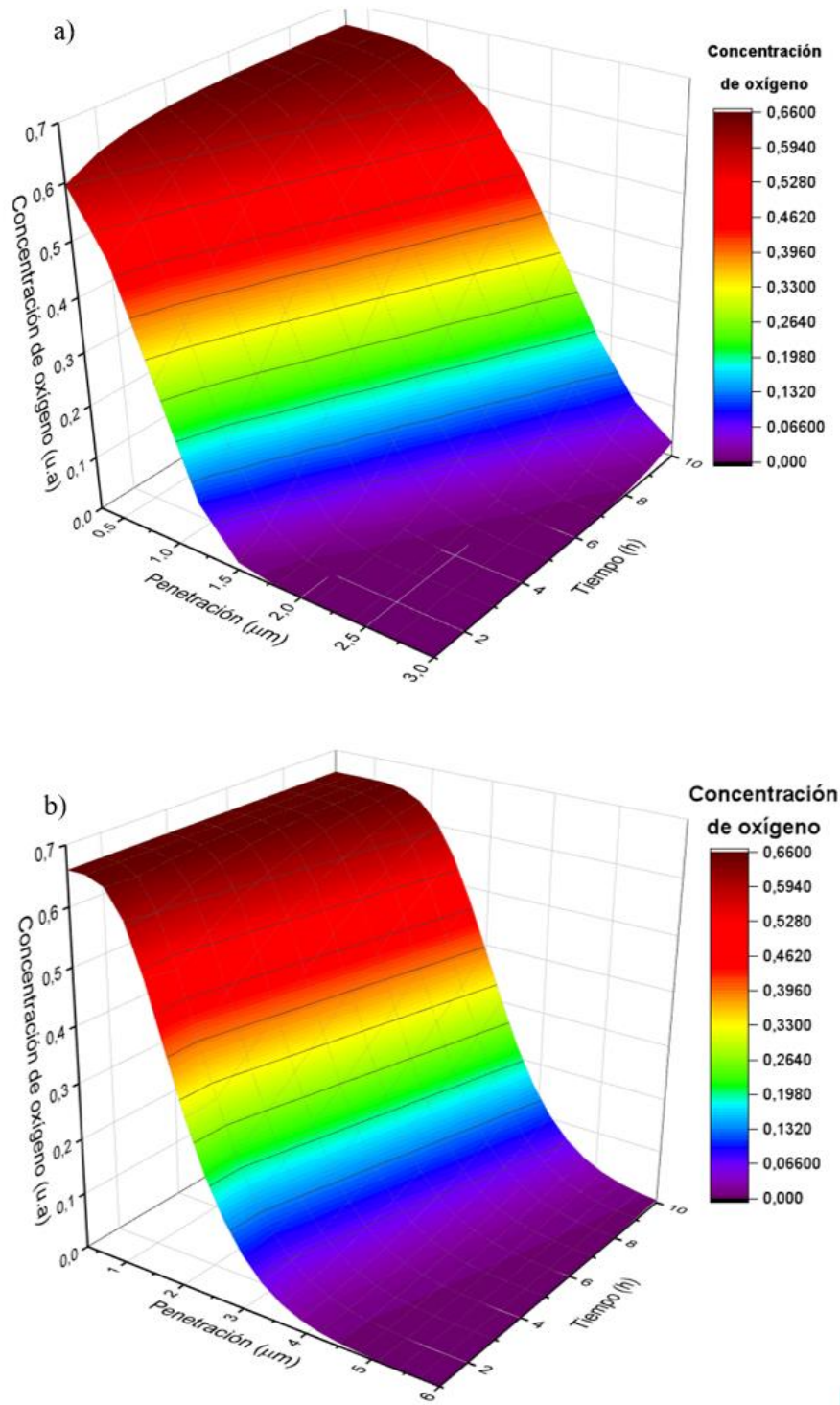


Figura 8. Concentración de oxígeno en el metal base a través del a) grano, b) borde de grano.

4.3.1 Transformación en el grano

En el apéndice C se encuentran los resultados de concentración a diferentes temperaturas, presentados en la Figura 9, en donde se observa su aumento con el transcurso del tiempo; así mismo, se evidencia una transformación de Titanio a TiO_2 (Rutilo) del 100% hasta una profundidad de penetración de 0.9 micrómetros después de 10 horas de tratamiento térmico. Para obtener los resultados anteriormente mencionados se usó un coeficiente de difusión mixto calculado mediante la ecuación 5, partiendo de los coeficientes de difusión de oxígeno en Titanio ($5.4 \times 10^{-17} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$) y en dióxido de Titanio ($2.2 \times 10^{-15} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$) obtenidos por (Bregolin et al., 2007)(Gilliard-AbdulAziz & Seebauer, 2019) respectivamente, con el propósito de obtener un modelo más acorde a la realidad.

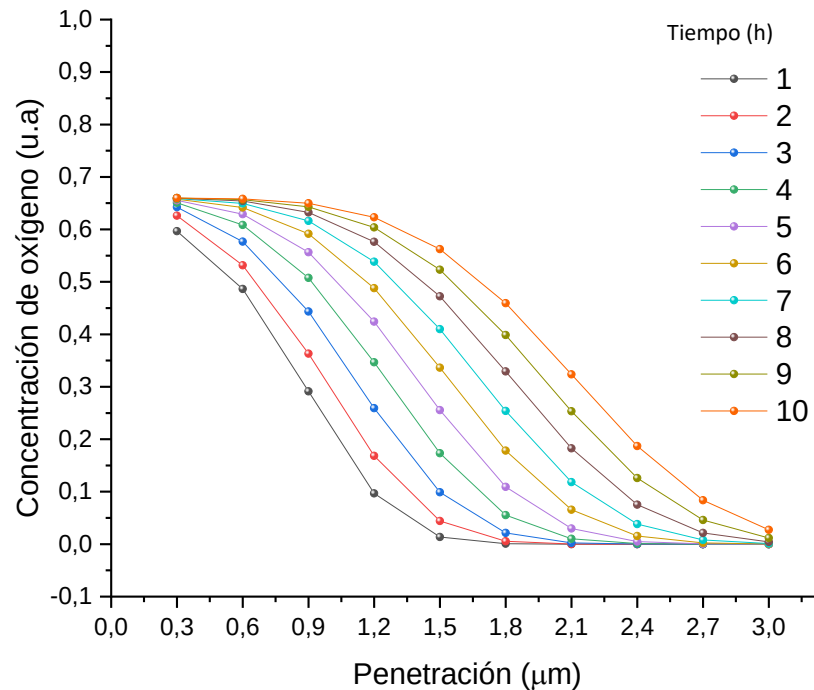


Figura 9. Concentración de oxígeno en el grano en función de la profundidad de penetración para diferentes tiempos.

4.3.2 Transformación en el borde de grano

En la Figura 10 se observa el crecimiento de la concentración en el borde de grano (Apéndice C) teniendo en cuenta la variación en los coeficientes de difusión de oxígeno en Titanio ($1.5 \times 10^{-15} \frac{m^2}{s}$) y en dióxido de Titanio ($2.4 \times 10^{-16} \frac{m^2}{s}$) (Herzig et al., 2001) (Prokoshkina et al., 2013), esta variación de concentración se da de una manera más significativa que en el grano teniendo a una profundidad de penetración de 1,2 micrómetros 100% de rutilo, resultado acorde con el régimen de difusión tipo B.

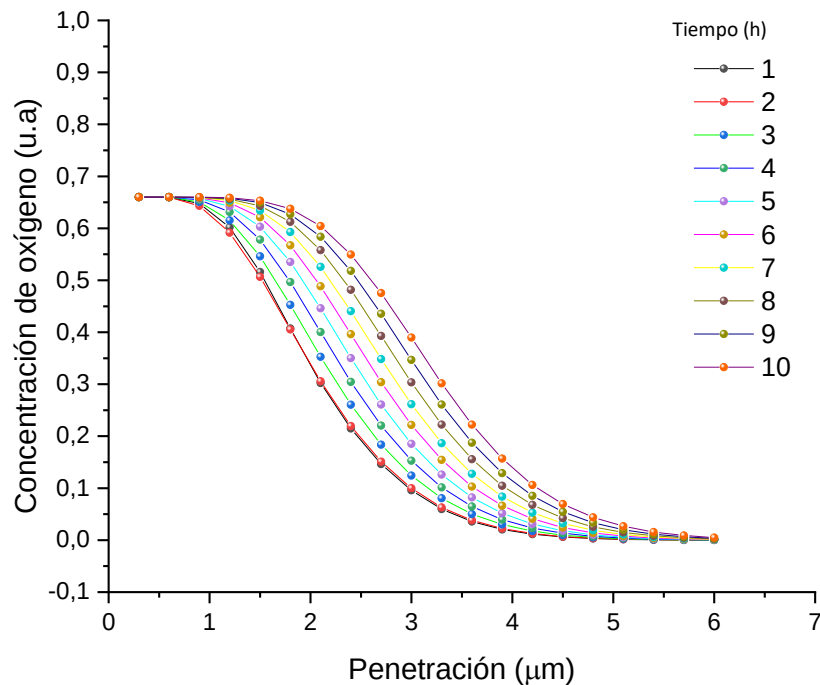


Figura 10. Concentración de oxígeno en el borde del grano en función de la profundidad de penetración para diferentes tiempos.

Teniendo en cuenta la concentración de oxígeno en el metal base y asumiendo que cuando la concentración alcanza el valor de 0,66 se ha transformado totalmente a Rutilo, se calculó el aumento volumétrico (ver Figura 11 a)) producto de la transformación asumiendo que se produce

en la dirección normal al metal base, teniendo para la décima hora un aumento volumétrico de 0,14 y 0,23 μm^3 en el grano y borde de grano respectivamente, con una relación de 1,6 veces debido al coeficiente de difusión variable, generando un aporte de rutilo a los nanotubos de titanio, obteniendo los volúmenes mostrados en la Figura 11 b).

Asumiendo resistencias en serie con respecto a la profundidad de penetración de oxígeno, se realizó el cálculo de la resistencia eléctrica para el grano y el borde del grano (Apéndice D), teniendo en cuenta la cantidad de Ti y TiO_2 presentes y sus respectivos valores de resistividades (Tsau et al., 2015), en el cual se observa un mínimo aporte del titanio debido a la diferencia en sus magnitudes, obteniendo los resultados mostrados en la Figura 12. Esta es una propiedad de gran interés, que puede ser aprovechada en futuras investigaciones, en las cuales con el uso del modelo se puede predecir su comportamiento al variar la temperatura y tiempo de tratamiento térmico.

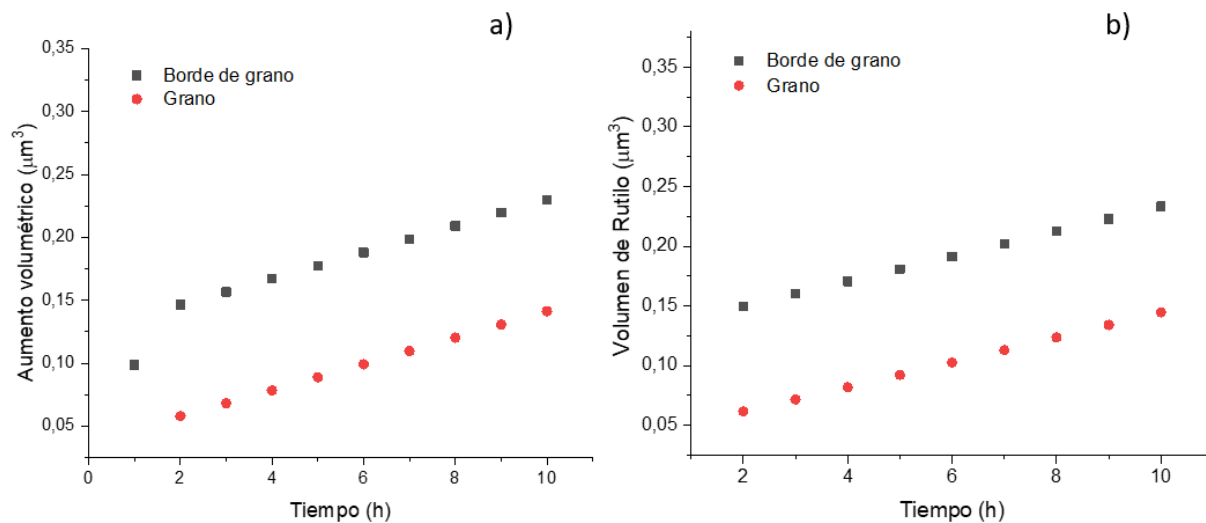


Figura 11. a) aumento volumétrico en el grano y borde del grano producto de la transformación en el metal base, b) volumen de Rutilo teniendo en cuenta el aporte del metal base a los nanotubos.

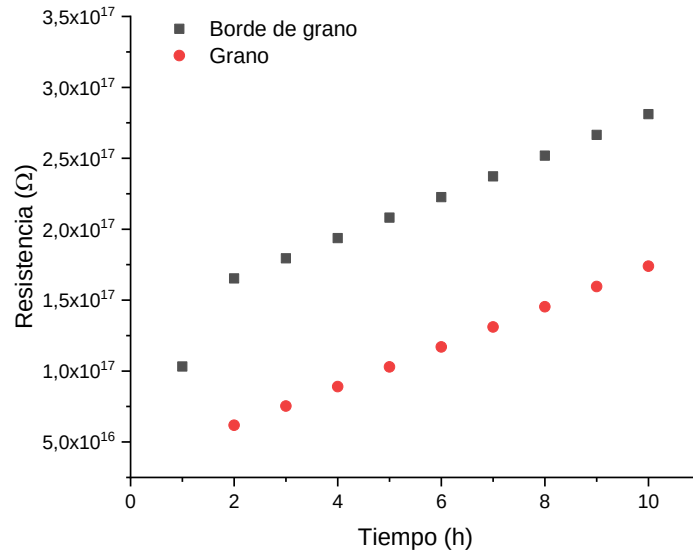


Figura 12. Cambio en la resistencia eléctrica del metal base.

El modelo presentado puede ser usado en diferentes aplicaciones de los nanotubos de TiO_2 , aportando las condiciones de temperatura y tiempo de tratamiento térmico necesarias, para obtener el arreglo con la morfología y distribución deseada.

5. Conclusiones

El modelo matemático describe la transformación anatasa-rutilo en un arreglo de nanotubos autosoportados, iniciando en la superficie de los nanotubos y continuando en el metal base, donde se tiene en cuenta la difusión a través del grano y borde de grano.

El modelo permite conocer el porcentaje de anatasa transformada en los nanotubos de titanio, a medida que se aumenta el tiempo de tratamiento térmico, teniendo en cuenta el tamaño aproximado del cristal, el factor pre-exponencial y la energía de activación.

Para la oxidación del metal base se logra establecer un modelo matemático basado en los principios de la ley de Fick, con el cual es posible describir el cambio de concentraciones a través del tiempo, estimando el aumento volumétrico producto de la transformación teniendo en cuenta la variación del coeficiente de difusión de oxígeno, y los cambios en las condiciones de borde para cada intervalo de tiempo.

El aumento volumétrico producto de difusión de oxígeno en el metal base aporta dióxido de titanio en forma de Rutilo a los nanotubos, generando cristales, los cuales por sus dimensiones conllevan a la destrucción de la estructura tubular.

6. Recomendaciones

Se recomienda el uso de un software de simulación que permita implementar en el modelo obtenido un mayor número de iteraciones para obtener mayor precisión en los resultados.

Se sugiere implementar el modelo presentado a temperaturas diferentes a 650° y corroborar los resultados obtenidos con datos experimentales.

Referencias Bibliográficas

- Alcaide, F., Genova, R. V., Álvarez, G., Grande, H. J., Miguel, Ó., & Cabot, P. L. (2020). Platinum-catalyzed Nb-doped TiO₂ and Nb-doped TiO₂ nanotubes for hydrogen generation in proton exchange membrane water electrolyzers. *International Journal of Hydrogen Energy*, 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.01.057>
- Bregolin, F. L., Behar, M., & Dymont, F. (2007). Diffusion study of ¹⁸O implanted into α -Ti using the nuclear resonance technique. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 86(4), 481–484. <https://doi.org/10.1007/s00339-006-3782-y>
- Diao, Y., Yan, M., Li, X., Zhou, C., Peng, B., Chen, H., & Zhang, H. (2020). In-situ grown of g-C₃N₄/Ti₃C₂/TiO₂ nanotube arrays on Ti meshes for efficient degradation of organic pollutants under visible light irradiation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 594(December 2019), 124511–124555. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.124511>
- Gao, X., Kong, C. peng, Jia, R., Jian, W., Wang, J., Bai, F. quan, & Zhang, H. xing. (2018). Influence of one-dimensional TiO₂ nanotube on interfacial electron transfer in dye-sensitized solar cells: Insights from theoretical investigation. *Solar Energy*, 176(October), 545–555. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.10.061>
- Gilliard-AbdulAziz, K. L., & Seebauer, E. G. (2019). Elucidating the reaction and diffusion network of oxygen interstitial atoms near a TiO₂ (1 1 0) surface. *Applied Surface Science*, 470(July 2018), 854–860. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.11.123>
- Grimes, C. A., & Mor, G. K. (2009). TiO₂ nanotube arrays: Synthesis, properties, and applications. In *TiO₂ Nanotube Arrays: Synthesis, Properties, and Applications*.

<https://doi.org/10.1007/978-1-4419-0068-5>

Hanaor, D. A. H., & Sorrell, C. C. (2011). Review of the anatase to rutile phase transformation.

Journal of Materials Science, 46(4), 855–874. <https://doi.org/10.1007/s10853-010-5113-0>

Harrison, L. G. (1969). The Theory of Solid Phase Kinetics. In *Comprehensive Chemical*

Kinetics (Vol. 2, Issue C). Elsevier Scientific Publishing Company.

<https://doi.org/10.1016/B978-0-444-40674-3.50011-0>

Herzig, C., Wilger, T., Przeorski, T., Hisker, F., & Divinski, S. (2001). Titanium tracer diffusion in grain boundaries of α -Ti, α_2 -Ti₃Al, and γ -TiAl and in α_2/γ interphase boundaries.

Intermetallics, 9(5), 431–442. [https://doi.org/10.1016/S0966-9795\(01\)00022-X](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(01)00022-X)

Hu, N., Wu, Y., Xie, L., Yusuf, S. M., Gao, N., Starink, M. J., Tong, L., Chu, P. K., & Wang, H.

(2020). Enhanced interfacial adhesion and osseointegration of anodic TiO₂ nanotube arrays on ultra-fine-grained titanium and underlying mechanisms. *Acta Biomaterialia*, 106, 360–375. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2020.02.009>

Li, L., Xie, C., & Xiao, X. (2020). Polydopamine modified TiO₂ nanotube arrays as a local drug delivery system for ibuprofen. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*,

56(August 2019), 101537–101545. <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2020.101537>

Liu, Y., Zhou, B., Bai, J., Li, J., Zhang, J., Zheng, Q., Zhu, X., & Cai, W. (2009). Efficient

photochemical water splitting and organic pollutant degradation by highly ordered TiO₂ nanopore arrays. *Applied Catalysis B: Environmental*, 89(1–2), 142–148.

<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.11.034>

Macak, J. M., Tsuchiya, H., Ghicov, A., Yasuda, K., Hahn, R., Bauer, S., & Schmuki, P. (2007).

TiO₂ nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications.

Current Opinion in Solid State and Materials Science, 11(1–2), 3–18.

<https://doi.org/10.1016/j.cossms.2007.08.004>

Madurai Ramakrishnan, V., N., M., P., B., Pitchaiya, S., Velauthapillai, D., & Pugazhendhi, A. (2020). Transformation of TiO₂ nanoparticles to nanotubes by simple solvothermal route and its performance as dye-sensitized solar cell (DSSC) photoanode. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(31), 15441–15452. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.04.021>

Maimone, A., Camero, S., & Blanco, S. (2015). Characterization of titanium oxide obtained by heat treatment and electrochemical anodized. *Revista de La Facultad de Ingenieria*, 30(1), 189–200.

Mohammed Thalib Basha, G., Srikanth, A., & Venkateshwarlu, B. (2020). Effect of reinforcement of carbon nanotubes on air plasma sprayed conventional Al₂O₃-3%TiO₂ ceramic coatings. *Materials Today: Proceedings*, 20, 191–194. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.11.025>

Naranjo, D. I., Garcia-Vergara, S. J., & Blanco, S. (2017). Scanning electron microscopy of heat treated TiO₂ nanotubes arrays obtained by anodic oxidation. *Journal of Physics: Conference Series*, 935(1). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/935/1/012025>

O'Regan, B., & Gratzel, M. (1991). A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature*, 354, 56–58.

Oi, L. E., Choo, M. Y., Lee, H. V., Ong, H. C., Hamid, S. B. A., & Juan, J. C. (2016). Recent advances of titanium dioxide (TiO₂) for green organic synthesis. *RSC Advances*, 6(110), 108741–108754. <https://doi.org/10.1039/c6ra22894a>

- Pires, L. A., de Azevedo Silva, L. J., Ferrairo, B. M., Erbereli, R., Lovo, J. F. P., Ponce Gomes, O., Rubo, J. H., Lisboa-Filho, P. N., Griggs, J. A., Fortulan, C. A., & Borges, A. F. S. (2020). Effects of ZnO/TiO₂ nanoparticle and TiO₂ nanotube additions to dense polycrystalline hydroxyapatite bioceramic from bovine bones. *Dental Materials*, 36(2), e38–e46. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2019.11.006>
- Prokoshkina, D., Esin, V. A., Wilde, G., & Divinski, S. V. (2013). Grain boundary width, energy and self-diffusion in nickel: Effect of material purity. *Acta Materialia*, 61(14), 5188–5197. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.05.010>
- Rueda, H., Becerra, J., & Blanco, S. (2018). Effect of the oxygen diffusion in the anatase-rutile transformation in a TiO₂ nanotubes array obtained by electrochemical anodization. *Journal of Physics: Conference Series*, 1119(1), 012026–012031. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1119/1/012026>
- Samadi, A., Ahmadi, R., & Hosseini, S. M. (2019). Influence of TiO₂-Fe₃O₄-MWCNT hybrid nanotubes on piezoelectric and electromagnetic wave absorption properties of electrospun PVDF nanocomposites. *Organic Electronics*, 75(August), 105405–105412. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2019.105405>
- Shakibania, R. (2017). Kinetic model for nanocrystalline anatase to rutile polymorphic transformation. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, 31(3), 353–359. <https://doi.org/10.15255/CABEQ.2017.1094>
- Shen, K., Tang, Q., Fang, X., Zhang, C., Zhu, Z., Hou, Y., & Lai, M. (2020). The sustained release of dexamethasone from TiO₂ nanotubes reinforced by chitosan to enhance osteoblast function and anti-inflammation activity. *Materials Science and Engineering: C*.

<https://doi.org/10.1016/j.msec.2020.111241>

Shewmon, P. (2016). Diffusion in Solids. In Department of Metallurgical Engineering Ohio State University (Ed.), *Information Storage and Retrieval* (second edi). Springer.

Tsau, C. H., Hwang, Z. Y., & Chen, S. K. (2015). The Microstructures and Electrical Resistivity of (Al, Cr, Ti)FeCoNiOx High-Entropy Alloy Oxide Thin Films. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2015, 1–7. <https://doi.org/10.1155/2015/353140>

Yang, Y., Wang, X., & Li, L. (2008). Crystallization and phase transition of titanium oxide nanotube arrays. *Journal of the American Ceramic Society*, 91(2), 632–635.
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.02133.x>

Zhang, H., & Banfield, J. F. (1999). New kinetic model for the nanocrystalline anatase-to-rutile transformation revealing rate dependence on number of particles. *American Mineralogist*, 84(4), 528–535. <https://doi.org/10.2138/am-1999-0406>

Zhang, H., & Banfield, J. F. (2000). Phase transformation of nanocrystalline anatase-to-rutile via combined interface and surface nucleation. *Journal of Materials Research*, 15(2), 437–448.
<https://doi.org/10.1557/JMR.2000.0067>

Zhou, Q., Wang, M., Tong, Y., Wang, H., Zhou, X., Sheng, X., Sun, Y., & Chen, C. (2019). Improved photoelectrocatalytic degradation of tetrabromobisphenol A with silver and reduced graphene oxide-modified TiO2 nanotube arrays under simulated sunlight. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 182(April), 109472–109478.
<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.109472>

Zu, G., Li, H., Liu, S., Li, D., Wang, J., & Zhao, J. (2018). Highly efficient mass determination

of TiO₂ nanotube arrays and its application in lithium-ion batteries. *Sustainable Materials and Technologies*, 18. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2018.e00079>

Zwilling, V., Aucouturier, M., & Darque-Ceretti, E. (1999). Anodic oxidation of titanium and TA6V alloy in chromic media. An electrochemical approach. *Electrochimica Acta*, 45(6), 921–929. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(99\)00283-2](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(99)00283-2)

Zwilling, V., Darque-Ceretti, E., Boutry-Forveille, A., David, D., Perrin, M. Y., & Aucouturier, M. (1999). Structure and Physicochemistry of Anodic Oxide Films on Titanium and TA6V Alloy. *Surface and Interface Analysis*, 27(7), 629–637. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-9918\(199907\)27:7<629::AID-SIA551>3.0.CO;2-0](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-9918(199907)27:7<629::AID-SIA551>3.0.CO;2-0)

Apéndices

Apéndice A. Dimensiones de nanotubos amorfos y transformados a anatasa

Tabla 4. Dimensiones de nanotubos sin TT y con TT a 450° por 12 h

Morfología	Amorfo	Anatasa
Espesor (nm)	13,64	13,64
Diámetro (nm)	53,26	65,64
Altura (nm)	1420	1650
Área (nm ²)	1697,77	2228,27
Volumen (nm ³)	2410838,26	3676652,18

Apéndice B. Transformación anatasa-rutilo

Tabla 5. Contracción volumétrica en transformación anatasa-rutilo

Morfología	70%A - 30%R*	30%A - 70%R	0%A - 100%R
V ₀ (nm ³)	3676652,18	3676652,18	3676652,18
Disminución de V (nm ³)	92392,11	215581,58	307973,69
ΔV%	-2,51	-5,86	-8,38

*A: anatasa R: rutilo

Apéndice C. Concentración de oxígeno en el metal base

Tabla 6. Concentración de oxígeno en el grano

Penetración (μm)	Tiempo (h)			
	1	2	6	8
0,3	0,597	0,626	0,658	0,659
0,6	0,486	0,531	0,642	0,654
0,9	0,291	0,363	0,592	0,632
1,2	0,097	0,168	0,488	0,576
1,5	0,014	0,044	0,336	0,472
1,8	0,001	0,006	0,178	0,329
2,1	0,000	0,000	0,066	0,183
2,4	0,000	0,000	0,016	0,075
2,7	0,000	0,000	0,002	0,021
3	0,000	0,000	0,000	0,004

Tabla 7. Concentración de oxígeno en el borde de grano

Penetración (μm)	Tiempo (h)			
	1	2	6	8
0,3	0,66	0,66	0,660	0,660
0,6	0,660	0,660	0,660	0,660
0,9	0,648	0,643	0,658	0,660
1,2	0,602	0,592	0,649	0,656
1,5	0,516	0,507	0,621	0,643
1,8	0,407	0,405	0,567	0,612
2,1	0,302	0,306	0,488	0,558
2,4	0,215	0,219	0,396	0,481
2,7	0,146	0,151	0,304	0,393
3	0,096	0,100	0,222	0,304

3,3	0,060	0,063	0,154	0,222
3,6	0,036	0,038	0,103	0,156
3,9	0,021	0,022	0,066	0,105
4,2	0,011	0,013	0,041	0,068
4,5	0,006	0,007	0,024	0,042
4,8	0,003	0,004	0,014	0,025
5,1	0,002	0,002	0,008	0,015
5,4	0,001	0,001	0,004	0,008
5,7	0,000	0,000	0,002	0,004
6	0,000	0,000	0,001	0,002

Apéndice D. Resistencia eléctrica

Tabla 8. Resistencia eléctrica en el grano y borde de grano

Tiempo (h)	Resistencia eléctrica Ω	
	Grano	Borde de grano
1	1,14E+16	1,03E+17
2	6,18E+16	1,65E+17
3	7,53E+16	1,79E+17
4	8,91E+16	1,94E+17
5	1,03E+17	2,08E+17
6	1,17E+17	2,23E+17
7	1,31E+17	2,37E+17
8	1,45E+17	2,52E+17
9	1,60E+17	2,66E+17
10	1,74E+17	2,81E+17