

ANÁLISIS DEL EFECTO DE LOS PARÁMETROS DE ANODIZADO EN LA
MORFOLOGÍA Y HUMECTABILIDAD DE NANOESTRUCTURAS DE TiO₂
CRECIDAS SOBRE Ti6Al4V

JEFREY FERNANDO LÓPEZ RINCÓN
JASBLEIDY JOHANNA NIÑO URIBE



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

2017

ANÁLISIS DEL EFECTO DE LOS PARÁMETROS DE ANODIZADO EN LA
MORFOLOGÍA Y HUMECTABILIDAD DE NANOESTRUCTURAS DE TiO₂
CRECIDAS SOBRE Ti6Al4V

JEFREY FERNANDO LÓPEZ RINCÓN
JASBLEIDY JOHANNA NIÑO URIBE

Trabajo de grado (modalidad: investigación) para optar al título de
Ingeniero Metalúrgico

Director

Ph.D. DARIO YESID PEÑA BALLESTEROS

Codirector

M. Ing. ANDERSON SANDOVAL AMADOR

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

2017

DEDICATORIA

Dedico este proyecto primero que todo a DIOS, a mi madre Fanny Rincón Gamboa, a mi padre Víctor Martín López Díaz y a mi novia Liseth Carolina Galvis Cortes por su apoyo incondicional en la realización de este proyecto.

Jeffrey Fernando López Rincón

DEDICATORIA

Hoy después de haber finalizado esta etapa de mi vida y haber culminado este trabajo quiero dedicárselo primeramente a Dios por haberme permitido llegar hasta aquí, por ser la razón de mi existencia y quien nunca me dejó sola y me ayudó de principio a fin en esta etapa.

A mi madre, Floralba Uribe por ser la razón más importante para realizar este trabajo y quién con su infinito amor, consejos y ejemplo incomparable me ha enseñado que en la vida todo es posible.

A mi padre, José Niño por su esfuerzo y dedicación en esta etapa de mi formación.

A mi hermanita, Geraldine Niño quien ha sido de mis más grandes compañías y fuente de inspiración para este trabajo.

A mi hermano, Marlón Niño por su compañía.

A Rusber Rodríguez, mi amigo y novio, quien ha estado conmigo en toda esta etapa, que con su amor, cariño y sus palabras de ánimo me han fortalecido y han sido de gran valor en todo este trabajo.

Jasbleidy Johanna Niño Uribe

AGRADECIMIENTOS

A Dios porque por él son todas las cosas y para él.

Al Ph.D. Diario Yesid Peña Ballesteros, por darnos la oportunidad de trabajar en el grupo de investigaciones en corrosión y por su apoyo para la realización de este proyecto.

Al M. Ing. Anderson Sandoval por su asesoría y acompañamiento en el desarrollo de este trabajo.

Al Ing. Rusber Rodríguez por su incondicional apoyo y valiosa ayuda en el desarrollo de este proyecto.

A mis amigos Lina Sierra y Jefferson Ruíz que hicieron de mi paso por la universidad un momento más ameno.

A todos aquellos profesores que durante toda la carrera estuvieron en mi desarrollo como persona y como profesional.

A mí amada UIS y al GIC mi grupo de investigación por haberme abierto sus puertas.

Y a todas las personas que de una forma u otra hicieron este proyecto posible.

CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN	17
1. ANTECEDENTES	19
2. OBJETIVOS	21
2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	21
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	21
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	22
3.1. CARACTERIZACIÓN DE LA ALEACIÓN Ti6Al4V	22
3.2. ANODIZADO ELECTRIQUÍMICO	22
3.3. CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS ANODIZADAS	24
3.3.1 Microscopia electrónica de barrido de emisión de campo-Espectroscopia de energía dispersa	24
3.3.2 Ángulo de contacto	24
3.3.3 Microscopia de fuerza atómica	24
3.3.4 Espectroscopia de Raman	25
3.3.5 Ensayos electroquímicos	25
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	27
4.1. ANÁLISIS METALOGRAFICO	27
4.2. CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL DE NANOESTRUCTURAS DE TiO ₂	28
4.2.1 Caracterización morfológica de las nanoestructuras de TiO ₂	28
4.2.2 Análisis del EDS	30
4.2.3 Análisis de la mojabilidad de las nanoestructuras de TiO ₂	32
4.2.4 Análisis de la rugosidad en la superficie	33
4.2.5 Análisis de las estructuras cristalinas de TiO ₂ sobre las superficies anodizadas de Ti6Al4V	36

4.3. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA	37
4.3.1 Análisis de las curvas potenciodinámicas	37
4.3.2 Análisis de los diagramas obtenidos por espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)	40
5. CONCLUSIONES	44
6. RECOMENDACIONES	46
REFERENCIAS	47
BIBLIOGRAFÍA	52
ANEXOS	57

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Montaje experimental del anodizado electroquímico	23
Figura 2. Montaje experimental para pruebas electroquímicas	26
Figura 3. Micrografía de la aleación Ti6Al4V a 1500x atacada con solución Kroll	27
Figura 4. Micrografías FESEM de las nanoestructuras obtenidas mediante anodizado electroquímico, variando los parámetros de voltaje, tiempo y concentración del electrolito en %v/v (HF)	28
Figura 5. EDS de la aleación Ti6Al4V (Espectro de la zona alfa)	31
Figura 6. EDS de la aleación Ti6Al4V (Espectro de la zona beta)	32
Figura 7. Caracterización por ángulo de contacto con sus respectivas mediciones para el blanco y las nanoestructuras obtenidas mediante anodizado electroquímico	33
Figura 8. Espectros de rugosidad en 3D en la superficie del blanco y las muestras anodizadas variando los parámetros de voltaje, tiempo y concentración del electrolito en %v/v (HF)	34
Figura 9. Valores de rugosidad para el blanco y las muestras anodizadas	36

Figura 10. Análisis de las estructuras cristalinas de TiO_2 por medio de espectroscopia de Raman	37
Figura 11. Curvas potenciodinámicas del blanco y las muestras anodizadas	38
Figura 12. Diagrama de Nyquist para el blanco y las muestras de la aleación Ti6Al4V anodizadas en HF a diferentes concentraciones, tiempos y voltajes en solución Hank's	41
Figura 13. Circuitos equivalentes a) blanco, b) muestras anodizadas	42
Figura 14. Valores de potencial de corrosión para el blanco y las muestras anodizadas	57
Figura 15. Valores de densidad de corriente para el blanco y las muestras anodizadas	58
Figura 16. Valores de velocidad de corrosión para el blanco y las muestras anodizadas	58

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Parámetros de anodizado	24
Tabla 2. Valores de potencial de corrosión (E_{corr}), densidad de corriente (I_{corr}) y velocidad de corrosión (V_{corr}) para el blanco y las muestras anodizadas	39
Tabla 3. Valores de las resistencias y capacitancias de los circuitos equivalentes	41

LISTA DE ANEXOS

	pág.
ANEXO A. POTENCIAL DE CORROSIÓN (E_{corr}), DENSIDAD DE CORRIENTE (I_{corr}) Y VELOCIDAD DE CORROSIÓN (V_{corr})	57

RESUMEN

TÍTULO: ANÁLISIS DEL EFECTO DE LOS PARÁMETROS DE ANODIZADO EN LA MORFOLOGÍA Y HUMECTABILIDAD DE NANOESTRUCTURAS DE TiO₂ CRECIDAS SOBRE Ti6Al4V*

AUTORES: López Rincón, Jeffrey Fernando y Niño Uribe, Jasbleidy Johanna**

PALABRAS CLAVES: Ti6Al4V, TiO₂, ANODIZADO, NANOESTRUCTURAS.

DESCRIPCIÓN:

En los últimos años se ha producido gran interés en el estudio de los biomateriales y en la generación de nanoestructuras crecidas en la superficie de estos debido a su gran mejora en propiedades de biocompatibilidad entre implante-hueso y buena resistencia a la corrosión en fluidos corporales. La fabricación de nanoestructuras de dióxido de titanio (TiO₂) por anodización electroquímica ha tenido una particular atención por el novedoso desempeño como biomaterial. En este trabajo de investigación se muestra la fabricación de capas de nanoestructuras porosas de TiO₂ por anodización electroquímica crecidas sobre la aleación Ti6Al4V. Se trabajaron diferentes rangos de potencial (10V, 20V y 30V), diferentes tiempos de anodizado (1h, 2h y 3h) y bajo diferentes concentraciones (0.3%, 0.5% y 0.8%) %vol/vol de ácido fluorhídrico (HF). La caracterización de la morfología de las películas resultantes de TiO₂ se analizó por microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) en la cual se observó la presencia de nanoestructuras deformes, nanoporos y nanotubos de TiO₂; la mojabilidad y rugosidad de las superficies de las muestras anodizadas se estudió con la técnica de ángulo de contacto y microscopía de fuerza atómica (AFM) respectivamente, los resultados mostraron superficies hidrofóbicas y mayor rugosidad respecto al blanco, además se realizó un análisis de la composición elemental y estructural de la película de TiO₂ mediante las técnicas de espectroscopia de energía dispersiva (EDS) y espectroscopia de Raman donde se observó en la composición elemental presencia de oxígeno, titanio, aluminio y vanadio y en la estructura cristalina presencia de anatasa y rutilo. Finalmente, en las pruebas electroquímicas (espectroscopia de impedancia electroquímica y curvas de polarización potenciodinámicas) se corroboró que las nanoestructuras que mejor se comportan ante ambientes corrosivos como el fluido corporal simulado respecto al blanco, son las nanoestructuras que tienen morfología de nanotubos.

* Proyecto de Grado. Modalidad: Proyecto de Investigación.

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Director: Ph.D. Darío Yesid Peña Ballesteros. Codirector: M. Ing. Anderson Sandoval Amador.

ABSTRACT

TITLE: ANALYSIS OF THE EFFECT OF ANODIZED PARAMETERS IN MORPHOLOGY AND WETTABILITY OF TiO₂ NANOESTRUCTURES GROWN ON Ti6Al4V *

AUTHORS: López Rincón, Jeffrey Fernando y Niño Uribe, Jasbleidy Johanna**

KEYWORDS: Ti6Al4V, TiO₂, ANODIZED, NANOSTRUCTURES.

DESCRIPTION:

In recent years there has been a great interest in the study of biomaterials and in the generation of nanostructures grown on surface of these due to its great improvement in biocompatibility properties between implant-bone and good corrosion behavior in body fluids. The fabrication of titanium dioxide (TiO₂) nanostructures by electrochemical anodization has had an attention particular by the novel performance as biomaterial. This research shows the fabrication of layers of porous nanostructures of TiO₂ by electrochemical anodization grown on the alloy Ti6Al4V. Different potential ranges (10V, 20V y 30V), different anodized times (1h, 2h y 3h) and different concentrations (0.3%, 0.5% y 0.8%) %v/v of hydrofluoric acid (HF) were worked. The morphology characterization of the films resulting from TiO₂ was analyzed by field emission scanning electron microscopy (FESEM) in which the presence of deformed nanostructures, nanopores and TiO₂ nanotubes was observed. The wettability and roughness of the surfaces of the anodized samples were studied using the contact angle technique and the atomic force microscopy (AFM) respectively. The results showed hydrophobic surfaces and the greatest rugosity respect to the target. In addition, elemental and structural composition of the TiO₂ film analysis was done; energy dispersive spectrometer (EDS) and Raman spectroscopy energy techniques was used. In these were observed presence of oxygen, titanium, aluminum and vanadium in the elemental composition; and presence of anatase and rutile in the crystalline structure. Finally, the electrochemical tests (electrochemical impedance spectroscopy and potentiodynamic polarization curves) corroborated that nanostructures with nanotubes morphology have a better behave against corrosive environments as the simulated body fluid respect to the target.

* Degree project. Modality: Research Project.

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Adviser: Ph.D. Dario Yesid Peña Ballesteros. Coadviser: M.Eng. Anderson Sandoval Amador.

INTRODUCCIÓN

El aumento exponencial de la población humana junto con el incremento en la esperanza de vida además de innumerables conflictos bélicos, accidentes, enfermedades degenerativas y defectos de nacimiento, han impulsado el uso de los biomateriales como una herramienta en el reemplazo de tejidos u órganos [1]. Por la actual importancia es necesario conocer el comportamiento y propiedades de estos a fin de mejorar su calidad y desempeño.

Las propiedades biológicas del titanio dependen de la película de óxido de la superficie y los tratamientos químicos usados para modificar la morfología de la superficie. Un posible método es aumentar la rugosidad de la superficie y las propiedades electroquímicas en presencia de fluidos corporales [2].

Los biomateriales metálicos especialmente la aleación Ti6Al4V tienen un alto grado de aceptación por el cuerpo, buena respuesta celular y alta resistencia a la corrosión. La película estable de TiO₂ que se forma en la superficie puede regenerarse en presencia de fluidos fisiológicos aumentando la resistencia a la corrosión [3]–[5].

Uno de los retos en la actualidad y un foco principal de investigación de los biomateriales es mejorar la integración y el crecimiento del tejido en la interface metal-hueso. De esta manera, se ha trabajado en la modificación superficial de la aleación Ti6Al4V, con el propósito de hacer crecer nanoestructuras de TiO₂ por medio del anodizado electroquímico [6]. El proceso de anodizado modifica la superficie del biomaterial, mejorando aplicaciones de adhesión y fijación al hueso [5].

Debido a la importancia de mejorar la modificación superficial de la aleación Ti6Al4V, en este trabajo se buscó analizar el efecto de los parámetros de anodizado sobre la morfología de las nanoestructuras de TiO₂ crecidas sobre la aleación Ti6Al4V y sus propiedades fisicoquímicas y electroquímicas.

1. ANTECEDENTES

El titanio es un material usado en el campo de los biomateriales con una alta resistencia a la corrosión [7]. La aleación más usada es Ti6Al4V por presentar una estructura bifásica ($\alpha+\beta$) lo cual la hace un material con buenas propiedades mecánicas, esta aleación es frecuentemente usada para la fabricación de prótesis debido a la poca diferencia de rigidez con el hueso lo cual evitará pérdida de masa ósea que suele acabar en fractura ósea.

La geometría del nanotubo es afectada por parámetros de anodizado y la intensidad del campo eléctrico es un factor esencial en las características morfológicas del nanotubo (longitud, diámetro y espesor de pared) [8].

La anodización es un proceso simple, rentable, ecológico y una técnica prometedora para modificación de la superficie del biomaterial. Proporciona una manera controlada para crear nano-rugosidad e incluso características nano [6]. Las nanoestructuras de TiO₂ obtenidas por anodización que han tenido mayor impacto en el campo de los biomateriales son las nanoestructuras auto-organizadas (nanoporos y nanotubos de TiO₂) porque son las que han presentado una mejor respuesta como biomaterial [9].

El primer estudio reportado acerca de la obtención de nanoestructuras auto-organizadas de TiO₂ fue reportado en [10] en donde se anodizó la aleación Ti6Al4V con un electrolito de ácido crómico con contenidos de ácido fluorhídrico obtenido nanoestructuras de TiO₂ a las cuales se les llamo nanoporos no homogéneos de TiO₂ con 500 nm de espesor; en dicho trabajo se concluye que la clave para la formación de nanoestructuras ordenadas es la presencia de los iones de flúor en el electrolito de anodizado.

Vázquez *et al.* [3] en su trabajo obtuvo nanoestructuras porosas sobre láminas de titanio mediante la técnica de anodizado electroquímico en soluciones acuosas de HF a bajos voltajes (3V). Se obtuvieron películas nano y micro estructuradas de TiO₂ determinando que los tiempos de anodización necesarios fueron disminuyendo con las concentraciones de HF. La porosidad resultó heterogénea, creándose poros de tamaño entre 300 nm - 2 μm. La película obtenida a la menor concentración de HF, presentó poros más pequeños, pero más dispersos, generándose paredes de poro muy gruesas. En los casos restantes, la morfología fue muy parecida, y el tamaño de poro fue entre 500 nm - 2 μm.

En 2015 López [5] logra crecer capas de nanotubos anódicas dopadas con flúor que presentaron un mejor compartimento ante la corrosión en un fluido corporal simulado (PBS) que el blanco sin anodizar y una mejor respuesta en adhesión celular.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Analizar el efecto de los parámetros de anodizado en la morfología y propiedades fisicoquímicas de nanoestructuras de TiO_2 crecidas sobre la aleación Ti6Al4V.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Obtener nanoestructuras de TiO_2 sobre superficies de la aleación Ti6Al4V con la técnica de anodización electroquímica variando los parámetros de tiempo de anodizado, voltaje y concentración del electrolito acuoso de HF.

Caracterizar la morfología, humectabilidad, rugosidad, estructura cristalina y composición química de las superficies nanoestructuradas de TiO_2 mediante microscopía electrónica de barrido SEM, energía de dispersión de rayos X (EDS), ángulo de contacto, espectrometría Raman y microscopía de fuerza atómica AFM.

Evaluar el comportamiento electroquímico de las superficies en ambiente fisiológico simulado mediante medidas de espectroscopia de impedancia electroquímica y curvas potenciodinámicas.

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

La metodología experimental desarrollada en este trabajo de investigación se describe a continuación.

3.1. CARACTERIZACIÓN DE LA ALEACIÓN Ti6Al4V

La muestra de la aleación Ti6Al4V (con diámetro de 12 mm y espesor de 2 mm) se preparó superficialmente según la norma ASTM E3-11 [11], luego fue atacada con solución Kroll (100 ML H₂O, 6 ML HNO₃ Y 3 ML HF) según la norma ASTM E-407 [12] y finalmente mediante microscopia óptica se caracterizó y se analizó su microestructura con el microscopio Olympus BX41 a un aumento de 1500x.

3.2. ANODIZADO ELECTROQUÍMICO

Para la modificación superficial de las muestras de la aleación Ti6Al4V se realizó el anodizado electroquímico.

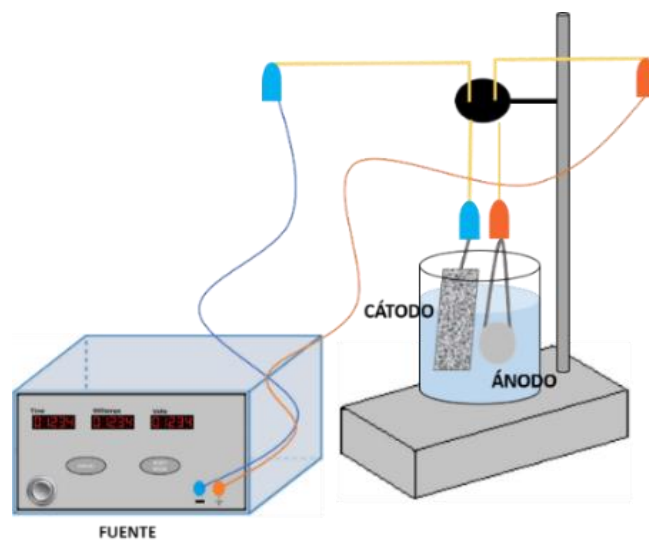
Se empezó con la preparación superficial devastando con papel lija (número 80, 120, 220, 360, 400, 600, 1000 y 1200) y posteriormente se decaparon las muestras con una solución de 10 mL de HF al 40%v/v, 45 mL de HNO₃ al 70%v/v y 45 mL de agua según la norma ASTM E-407 [11] durante 30 segundos para eliminar impurezas.

En el anodizado electroquímico se usó como ánodo la probeta de la aleación Ti6Al4V, como cátodo una malla de platino, con aproximadamente 1 cm de separación entre electrodos, a una temperatura de 25°C, con un electrolito de ácido

fluorhídrico a diferentes concentraciones y se usó la fuente Thermo electron EC570-90.

Después del anodizado las muestras se pasaron por agua destilada, luego se rociaron con etanol, y finalmente se dejaron secar al aire libre. El montaje experimental del anodizado se observa en la Fig. 1.

Figura 1. Montaje experimental del anodizado electroquímico.



Se realizó el anodizado siguiendo las condiciones experimentales de la Tabla 1. Se abarcaron los parámetros más significativos que afectan el desarrollo de nanoestructuras de TiO_2 , los cuales son el tiempo, el voltaje aplicado y la concentración del electrolito.

Tabla 1. Parámetros de anodizado.

Muestra	Voltaje (V)	Tiempo (horas)	Concentración de ácido fluorhídrico (%v/v)
M1	10	1	0.3
M2	10	1	0.5
M3	10	1	0.8
M4	20	1	0.5
M5	20	2	0.5
M6	20	3	0.5
M7	30	1	0.5
M8	30	3	0.8

3.3. CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS ANODIZADAS

3.3.1 Microscopia electrónica de barrido de emisión de campo-Espectroscopia de energía dispersa. Mediante el uso del microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM) se caracterizó morfológicamente las nanoestructuras de TiO₂ crecidas sobre la superficie del sustrato de la aleación Ti6Al4V; la composición de las nanoestructuras se analizó con espectroscopia de energía dispersa (EDS). Estas pruebas se realizaron con el equipo FESEM QUANTA FEG 650.

3.3.2 Ángulo de contacto. Se midió la mojabilidad de la superficie de las muestras después del anodizado electroquímico usando la solución Hank's. Las mediciones se realizaron con el equipo DATAPHYSICS modelo OCA 15EC y software SCA 20.

3.3.3 Microscopia de fuerza atómica. Las mediciones de rugosidad de las superficies anodizadas y el mapeo tridimensional se realizaron con el Microscopio de fuerza atómica marca AFM NX10 de *Park Systems*, se trabajó en modo *tapping* usando una punta NCHR.

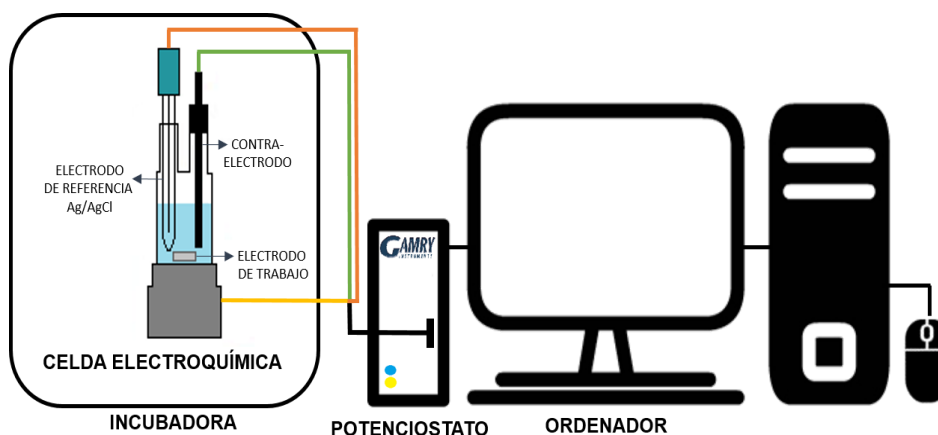
3.3.4 Espectroscopia de Raman. Se analizaron las fases presentes en la película de TiO_2 crecidas sobre las muestras de la aleación Ti6Al4V mediante el anodizado por medio del Espectrofotómetro Raman LabRam HR *Evolution* de *Horiba Scientific*.

3.3.5 Ensayos electroquímicos. Las pruebas electroquímicas se realizaron con un potencióstato/galvanostato Gamry Instruments 600.

El montaje experimental incluyó una celda plana de tres electrodos, donde el electrodo de trabajo fueron las muestras de la aleación Ti6Al4V con un área de exposición de 0.701 cm^2 por el diseño de la celda electroquímica. El electrodo de referencia fue plata recubierta de cloruro de plata (Ag/AgCl) y como contraelectrodo se usó una barra de grafito.

El electrolito usado fue la solución Hank's (composición para 1L: NaCl (8 G), KCl (0.4 G), CaCl_2 (0.14 G), NaHCO_3 (0.35 G), $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.06 G), $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.1 G), KH_2PO_4 (0.06 G L^{-1}), $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0.06 G L^{-1}) Y GLUCOSA (1.0 G)); se trabajó a una temperatura de 37°C con la ayuda de una incubadora para simular las condiciones corporales a las que se somete la aleación Ti6Al4V cuando es implantada, el montaje experimental se muestra en la Fig.2.

Figura 2. Montaje experimental para pruebas electroquímicas.



La caracterización electroquímica se realizó usando las pruebas espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), y curvas de polarización potenciodinámicas. Inicialmente se midió el potencial a circuito abierto (OCP) durante 60 minutos. El valor de OCP se determinó como la media aritmética de los potenciales medidos durante los últimos 5 minutos, tiempo en el que ha estabilizado el sistema. Las medidas del EIS fueron obtenidas en el potencial de corrosión, E_{corr} , con amplitud de 10 mV en un rango de frecuencia de 10^{-2} - 10^5 Hz con 10 puntos por década.

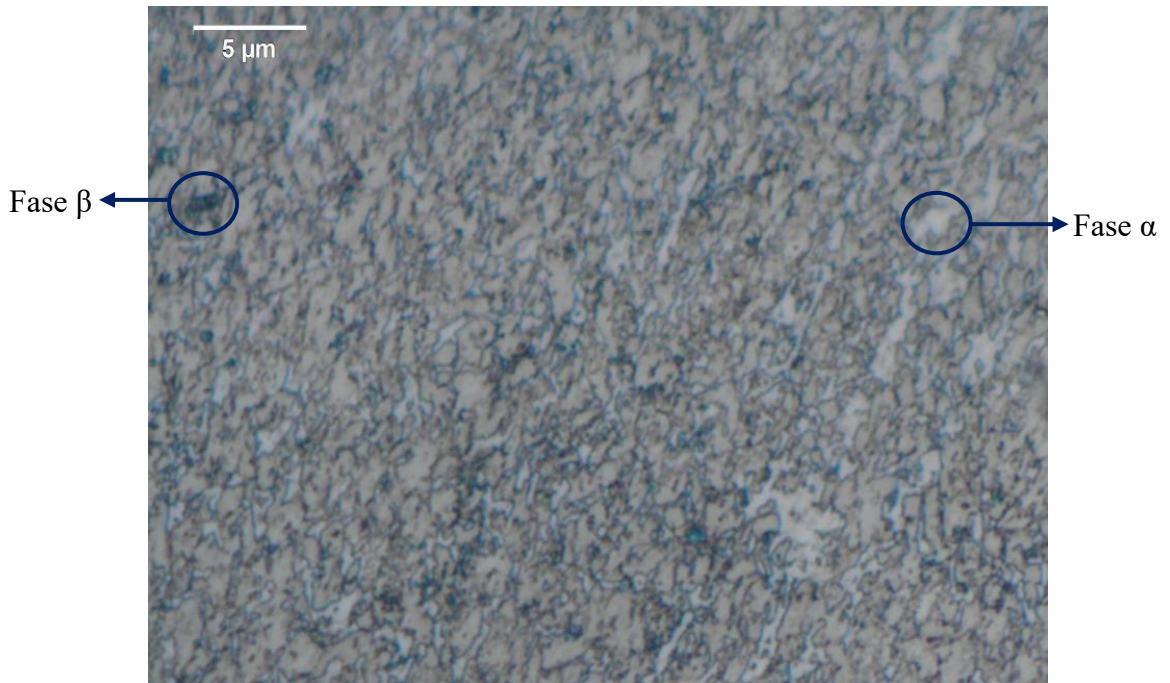
Los ensayos de polarización potenciodinámica se realizaron después de la prueba EIS para cada una de las muestras. Se usó una velocidad de barrido de 1 mV/s y los potenciales inicial y final fueron -0.5 y 4 V respectivamente con un periodo de muestro de 0.5 segundos.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. ANÁLISIS METALOGRÁFICO

En la Fig. 3 se presenta el análisis metalográfico realizado a la aleación Ti6Al4V.

Figura 3. Micrografía de la aleación Ti6Al4V a 1500x atacada con solución Kroll.



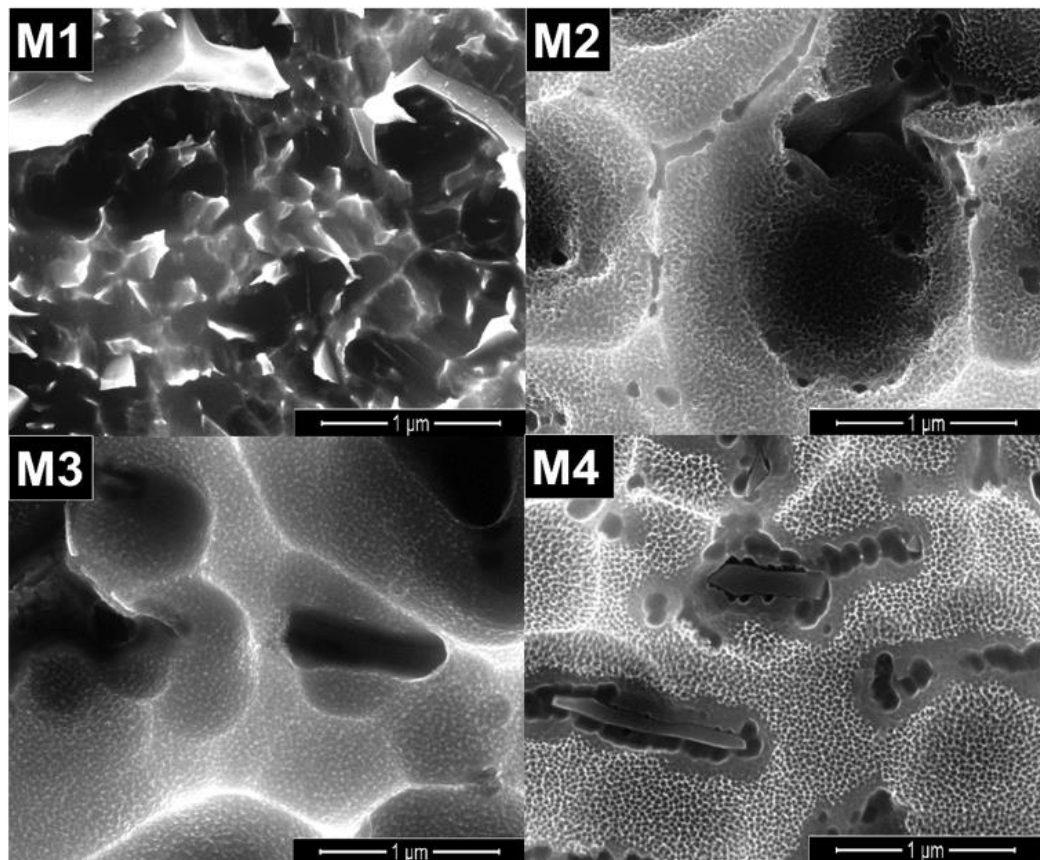
En la micrografía mostrada en la Fig. 3 se logra observar una fase α (clara) y fase β (oscura), el aluminio estabiliza la fase α y el vanadio estabiliza la fase β , la microestructura equiaxial de la fase α y β es conocida con el nombre de mill-annealed. Esta microestructura es el resultado de un proceso de conformado del material y un posterior tratamiento térmico de recocido, la cual es muy común en la aleación Ti6Al4V y le confiere a la aleación una buena combinación de propiedades

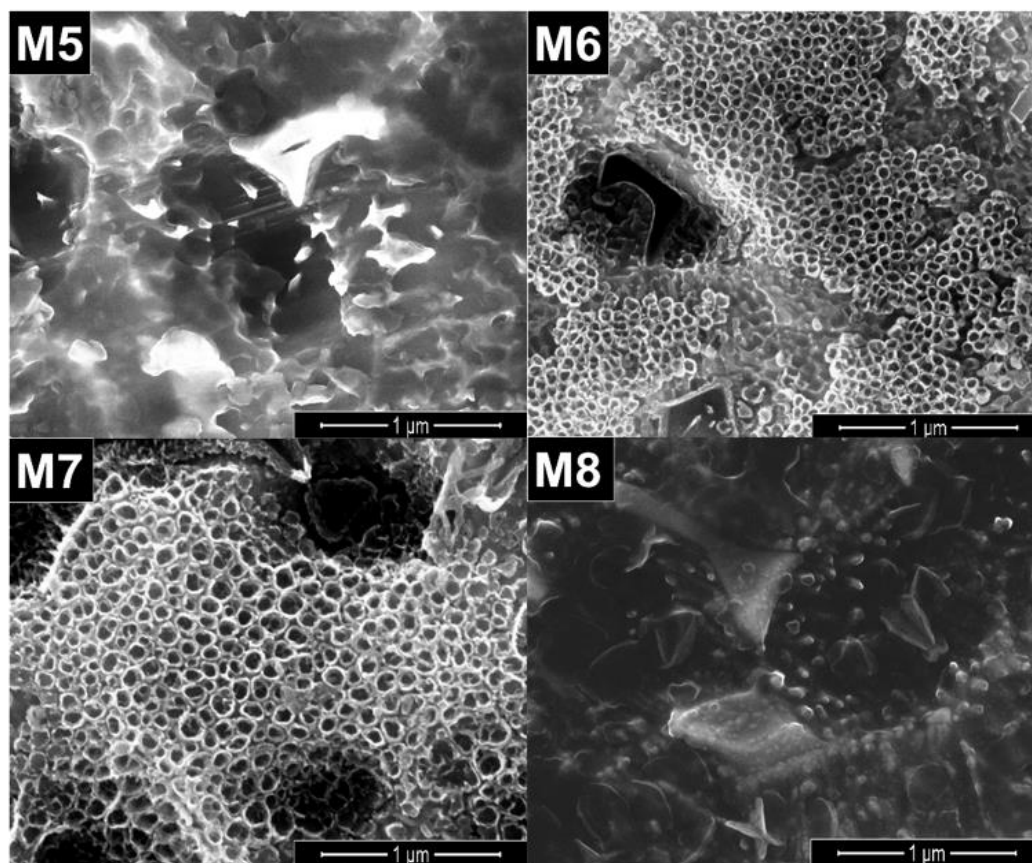
mecánicas como lo son la resistencia mecánica, tenacidad, ductilidad y resistencia a la fatiga [13].

4.2. CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL DE NANOESTRUCTURAS DE TiO_2

4.2.1 Caracterización morfológica de las nanoestructuras de TiO_2 . A continuación se muestra las micrografías FESEM de las muestras anodizadas en la Fig. 4.

Figura 4. Micrografías FESEM de las nanoestructuras obtenidas mediante anodizado electroquímico, variando los parámetros de voltaje, tiempo y concentración del electrolito en %v/v (HF).





La morfología presentada en las muestras M4, M6 y M7 (ver Fig. 4d,f,g) muestra los mejores resultados en cuanto a la formación de nanoestructuras ya que se observan estructuras en forma de nanotubos, las cuales tienen en común la concentración del electrolito acuoso de ácido fluorhídrico utilizado durante el anodizado de 0,5%v/v y voltajes entre 20-30 V. Los resultados obtenidos concuerdan con lo expuesto en [14]–[16], debido a que estos autores también lograron obtener nanoestructuras en forma de nanotubos bajo las mismas condiciones que se obtuvieron en este trabajo.

Por otra parte los nanotubos obtenidos en la muestra M4 presentan un diámetro entre 27-40 nm, los de la muestra M6 un diámetro entre 60-85 nm y los de la muestra M7 un diámetro entre 55-130 nm; esto se debe principalmente a las condiciones de

anodizado ya que el diámetro de los nanotubos depende directamente del tiempo de anodizado y del voltaje aplicado siendo este último el más importante [5].

El mayor diámetro de nanotubos se presentó bajo los siguientes parámetros 30 V y 1 h (ver Fig. 4g); ahora con respecto a los diámetros obtenidos en las muestras M4 y M6, la diferencia entre estos se debe al tiempo de anodizado ya que en ambos casos se trabajó a un voltaje de 20 V y sus tiempos variaron de 1-3 h respectivamente, presentando mayor diámetro la muestra M6 que tuvo más tiempo de anodizado.

La morfología presente en las muestras M1-M3 (ver Fig. 4a-c) es de nanoporos, los cuales se forman al aplicar bajos potenciales (menores a 20 V) y para el caso de soluciones acuosas de HF se dan a concentraciones entre 0,3-1,5%v/v de HF. Debido a los bajos voltajes aplicados la cinética de la formación y disolución de la capa anódica es casi simultánea. Por esto los poros formados tienen poca profundidad y no permiten la generación de nanotubos ya que se tendrá una profundidad de poro constante [3], [14].

Las muestras M5 y M8 (ver Fig. 4e,h) presentan nanoestructuras amorfas de TiO₂. La razón de una formación no ordenada de nanoestructuras en la muestra M8 es la disolución de la fase β (rica en vanadio) a altas concentraciones de HF. Este problema se reporta por Macak *et al.* [15] donde asocia la formación de nanoestructuras deformadas de TiO₂ a concentraciones mayores de 0.5%v/v de HF. Por el contrario bajo los parámetros en los cuales se anodizó la muestra M5 la literatura reporta formación de nanotubos, pero en la zona mostrada por la micrografía no se observa la presencia de estos [4].

4.2.2 Análisis del EDS. En las Fig. 5 y 6 se observan los espectros de EDS con su respectiva tabla de composición elemental y porcentaje en peso obtenidos de la

muestra M5, la cual recoge las características intermedias de todas las muestras anodizadas con el fin de obtener un análisis a groso modo de la superficie del sustrato metálico de la aleación Ti6Al4V anodizado. El análisis del EDS se hizo en dos zonas de la aleación, un análisis se hizo en la fase alfa (α) y el otro en la fase beta (β).

En el espectro de la fase α y β se observa que el titanio y oxígeno conforman el 92,56% y 92,31% en peso respectivamente de la superficie anodizada, lo cual indica la formación de la capa de óxido de titanio; en la fase α se observa un mayor porcentaje en peso de aluminio y la fase β un mayor porcentaje en peso de vanadio, esto se debe a que la fase α es rica en aluminio y la fase β es rica en vanadio.

Figura 5. EDS de la aleación Ti6Al4V (Espectro de la zona alfa).

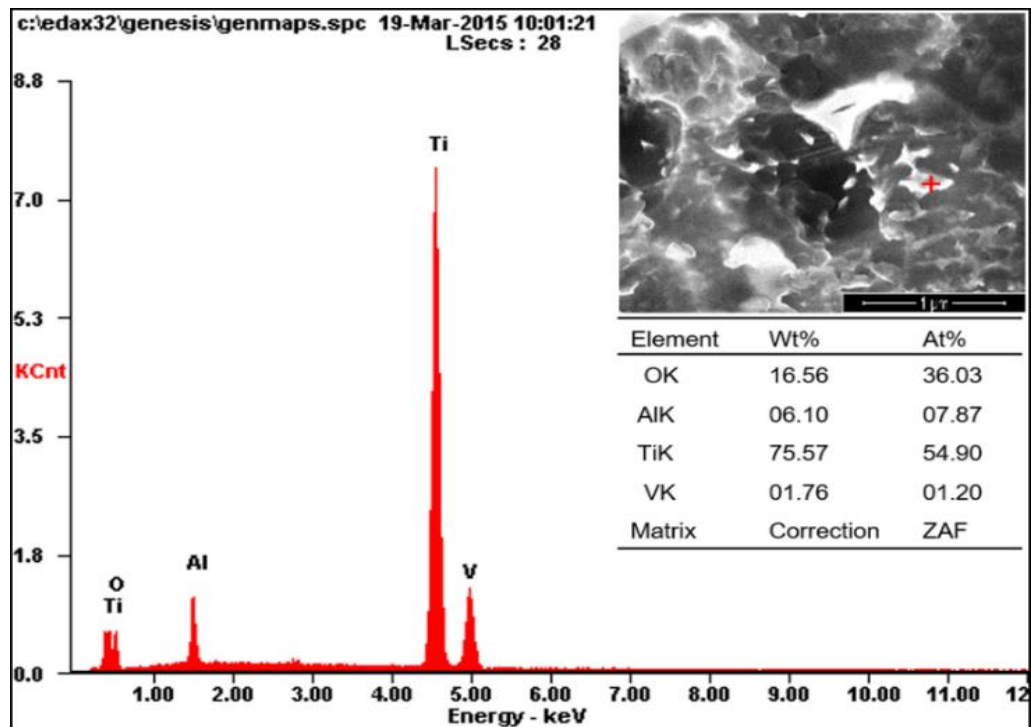
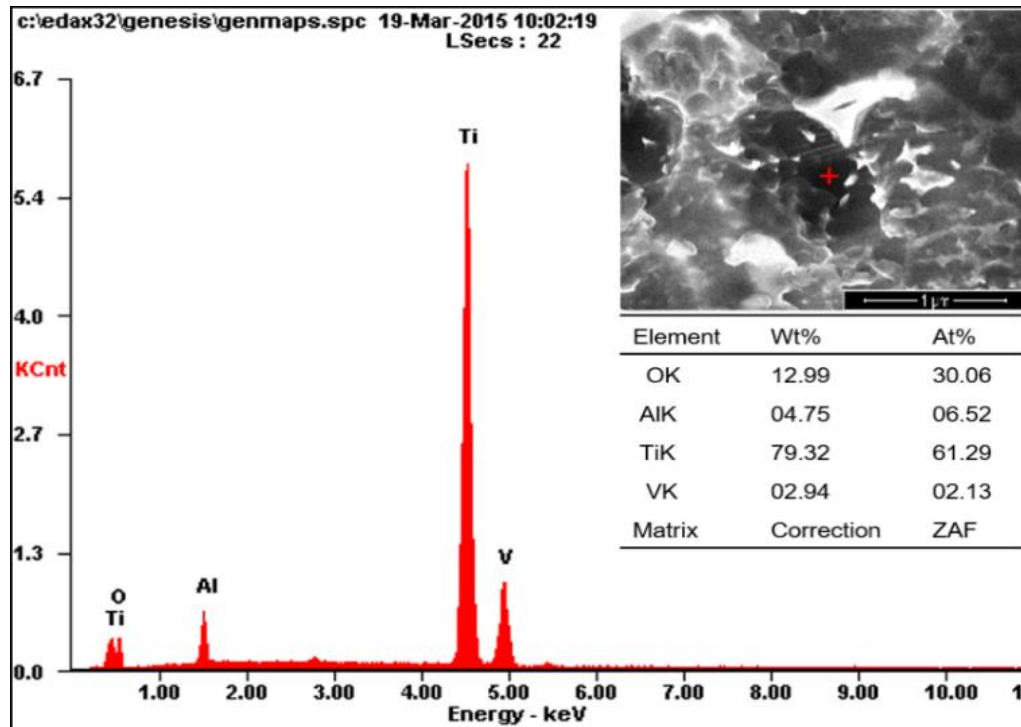
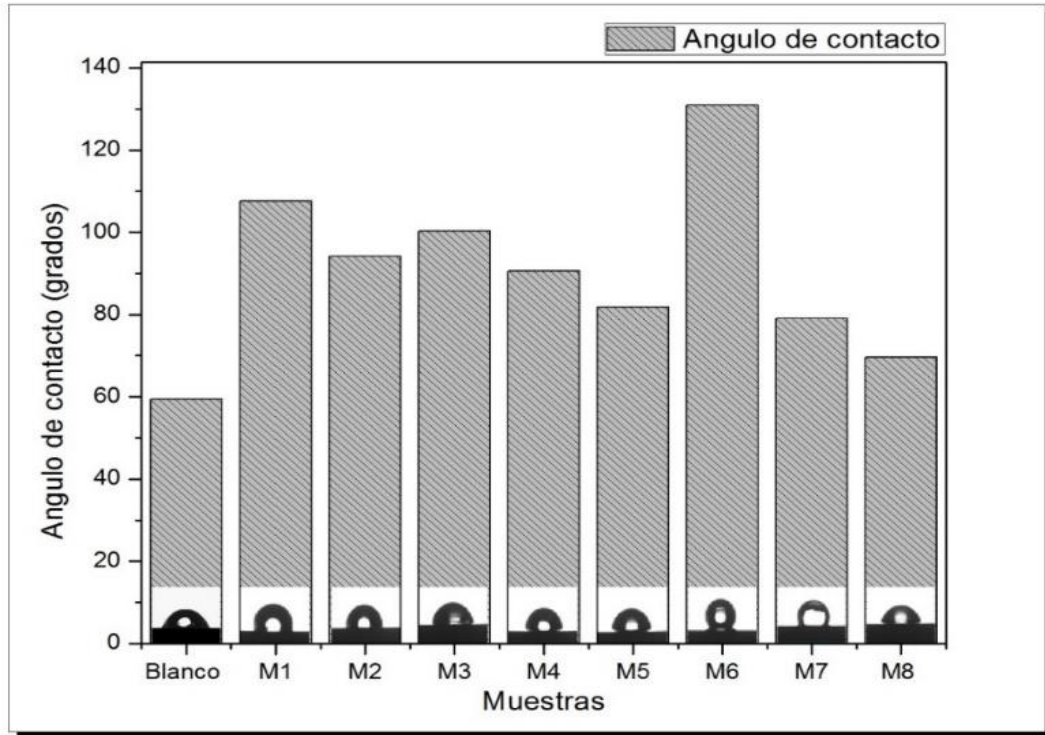


Figura 6. EDS de la aleación Ti6Al4V (Espectro de la zona beta).



4.2.3 Análisis de la mojabilidad de las nanoestructuras de TiO_2 . Los resultados obtenidos mediante la técnica de ángulo de contacto para caracterizar la mojabilidad en la superficie de las nanoestructuras de TiO_2 crecidas sobre el sustrato de la aleación Ti6Al4V se muestran en la Fig. 7.

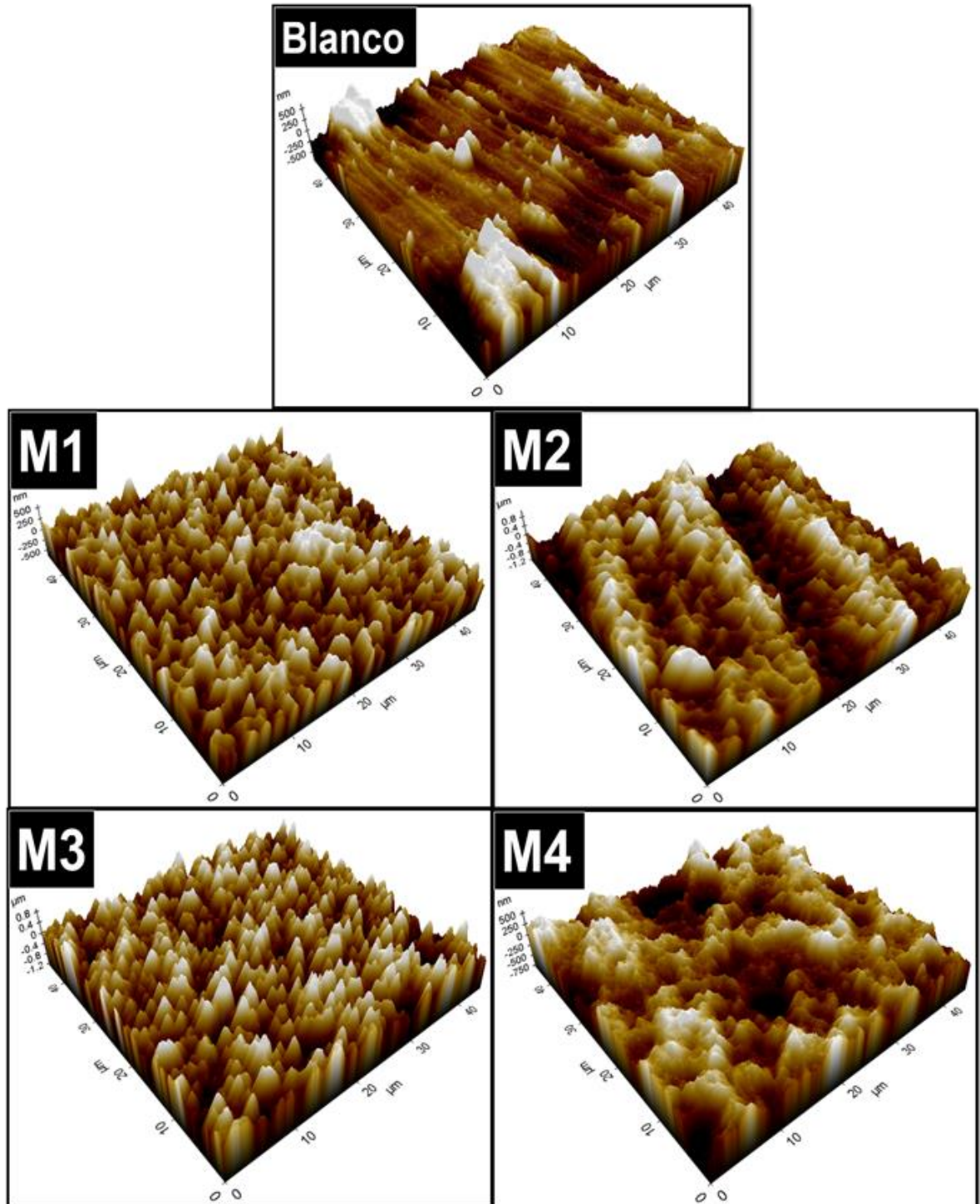
Figura 7. Caracterización por ángulo de contacto con sus respectivas mediciones para el blanco y las nanoestructuras obtenidas mediante anodizado electroquímico.



Las superficies se clasifican en hidrofílicas cuando el ángulo $\theta < 90^\circ$ e hidrofóbicas para ángulo $\theta > 90^\circ$ según lo indica la teoría. Las muestras anodizadas presentaron una mayor hidrofobicidad respecto al blanco, esto es debido a que queda aire atrapado en las superficies de las películas de TiO_2 a causa de la rugosidad que se presenta por el anodizado y de este modo no permite que la solución (hank's) penetre en la superficie. estos resultados son acordes con el modelo representado por cassie baxter [17]–[20].

4.2.4 Análisis de la rugosidad en la superficie. A continuación en la Fig. 8 se observan los espectros de rugosidad en 3D, y en la Fig. 9 los respectivos valores de rugosidad.

Figura 8. Espectros de rugosidad en 3D en la superficie del blanco y las muestras anodizadas variando los parámetros de voltaje, tiempo y concentración del electrolito en %v/v (HF).



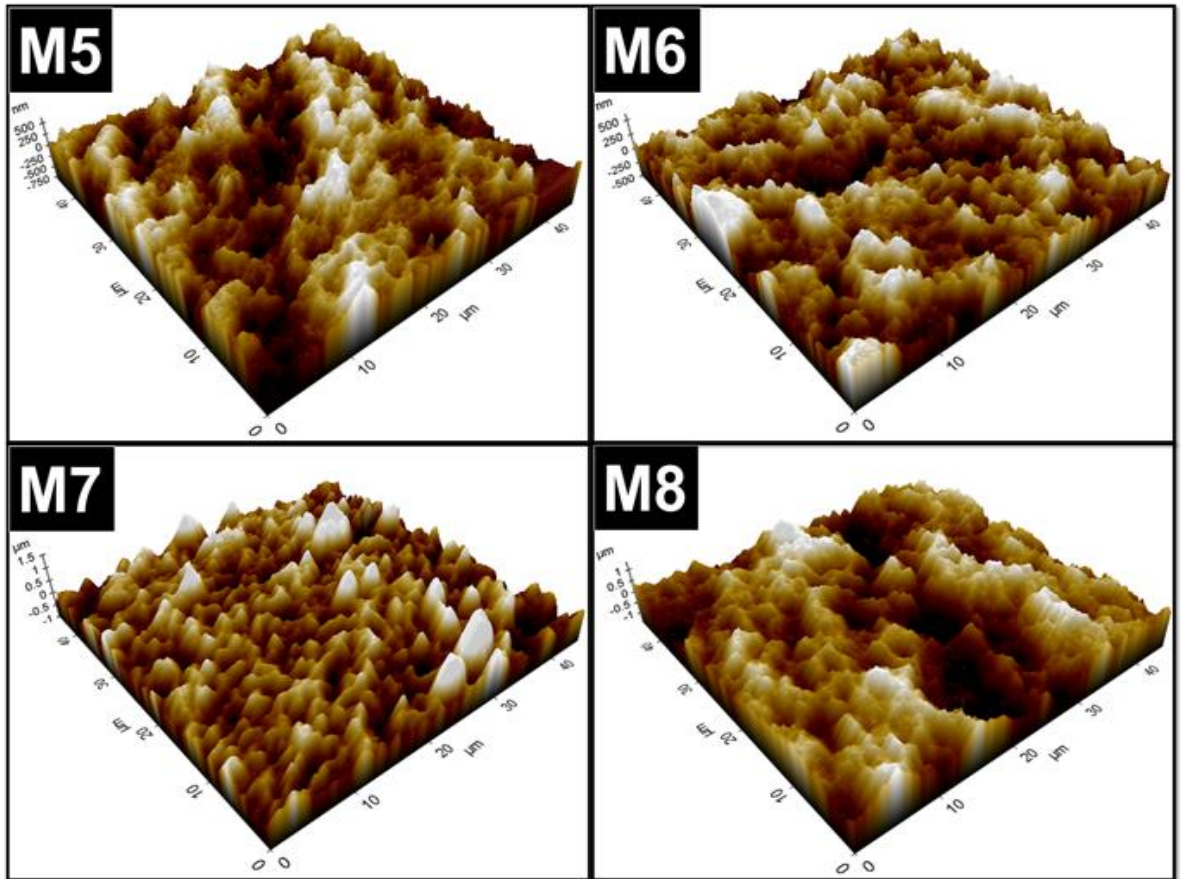
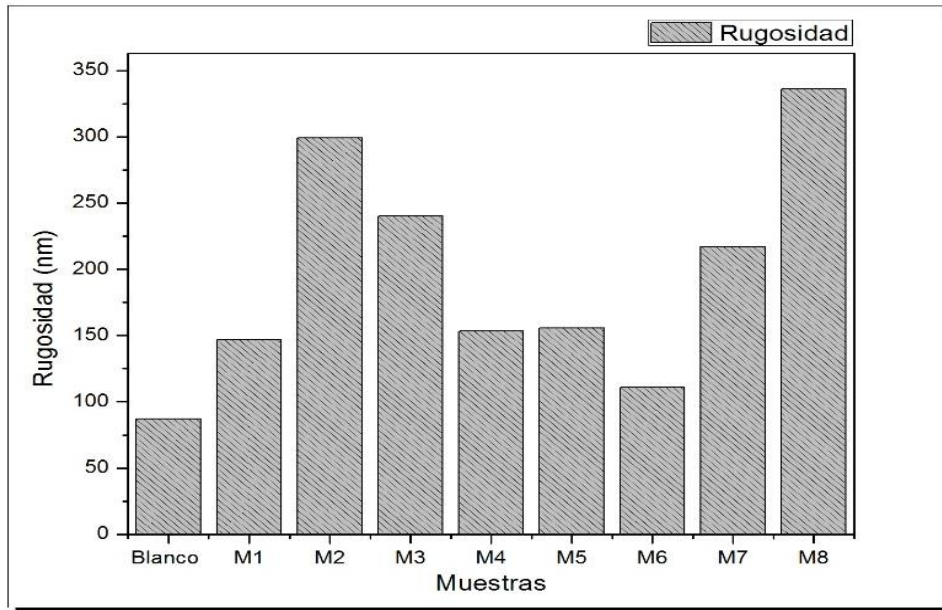


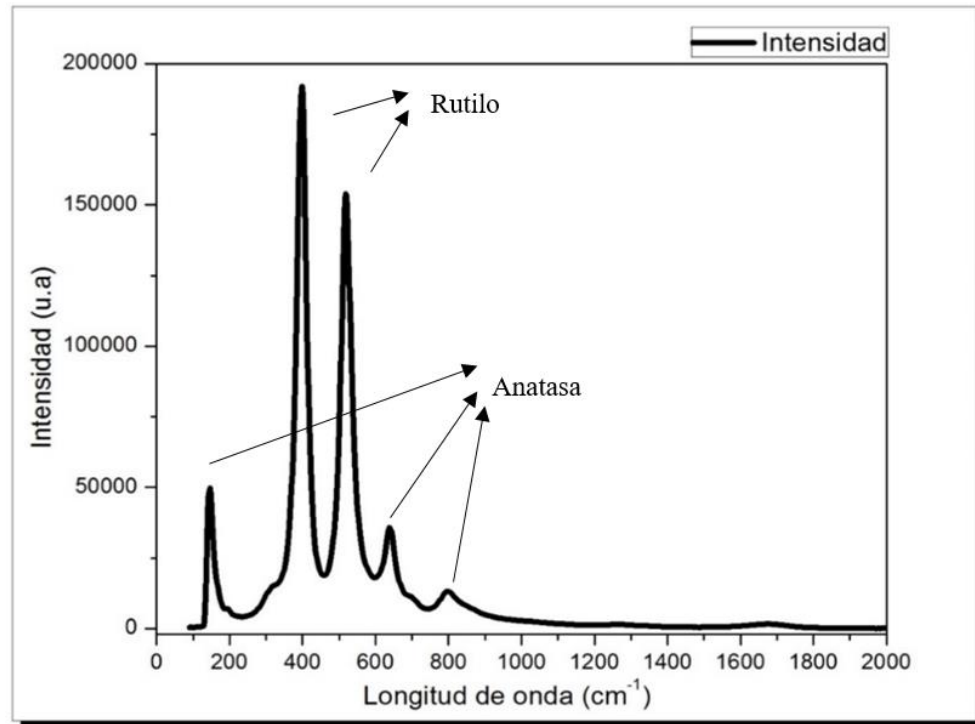
Figura 9. Valores de rugosidad para el blanco y las muestras anodizadas.



Se pudo observar que en todas las muestras con nanoestructuras mejoró la rugosidad; se encontró mayor rugosidad en las muestras que tenían anodizado comparándolas con el blanco. Este aumento en la rugosidad de la superficie permite aumentar la biocompatibilidad del biomaterial [21].

4.2.5 Análisis de las estructuras cristalinas de TiO_2 sobre las superficies anodizadas de Ti6Al4V . En la Fig. 10 se presenta el diagrama obtenido mediante la técnica de espectroscopia de Raman en la cual se observa la presencia de estructuras de TiO_2 de anatasa y rutilo las cuales son las formas más estables del óxido de titanio. Estos resultados son acordes con los trabajos realizados en [22]–[24], ya que en sus respectivos estudios se hallaron estas mismas estructuras cristalinas para muestras anodizadas de TiO_2 .

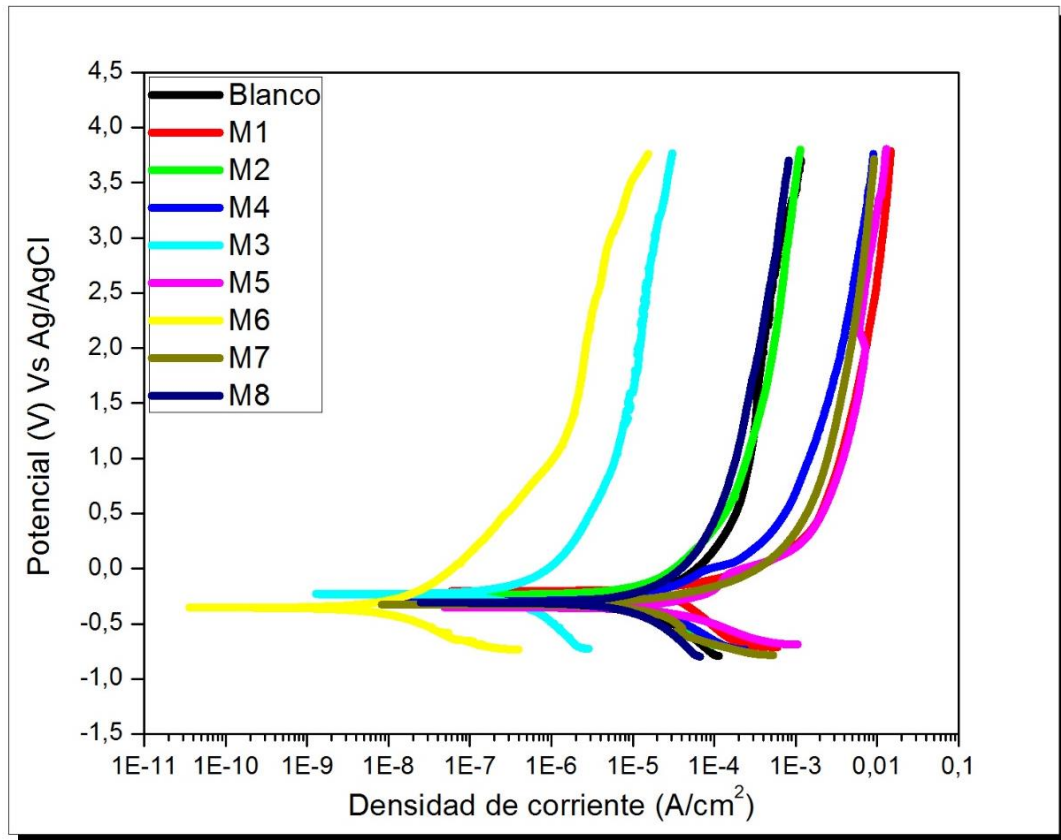
Figura 10. Análisis de las estructuras cristalinas de TiO₂ por medio de espectroscopia de Raman.



4.3. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

4.3.1 Análisis de las curvas potenciodinámicas. En la Fig. 11 se observan las curvas potenciodinámicas del blanco (muestra sin anodizar) y de las muestras anodizadas. Se puede observar que las curvas obtenidas presentan un comportamiento típico de un metal con buena pasivación, es decir, un metal con buena resistencia a la corrosión por la formación de la película de óxido [25].

Figura 11. Curvas potenciodinámicas del blanco y las muestras anodizadas.



De las curvas potenciodinámicas se obtienen los valores de potencial de corrosión (E_{corr}), densidad de corriente (i_{corr}) y con la densidad de corriente se calcula la velocidad de corrosión en mpy (mili-pulgadas por año) mediante la ecuación (1), estos datos se presentan en la Tabla 2.

$$V_{corr} = 0.129 * \frac{ai}{nD} (mpy) \quad (1)$$

Donde a es el peso atómico, n el número de electrones intercambiados, D la densidad del material en $\left(\frac{gr}{cm^3}\right)$ e i la densidad de corriente en $\left(\frac{\mu A}{cm^2}\right)$.

Cuando se trabaja con aleaciones se utiliza la convención de a/n: peso equivalente de la aleación [26].

Tabla 2. Valores de potencial de corrosión (E_{corr}), densidad de corriente (I_{corr}) y velocidad de corrosión (V_{corr}) para el blanco y las muestras anodizadas.

Muestra	E_{corr} (V)	I_{corr} ($\frac{\mu A}{cm^2}$)	V_{corr} (mpy)
Blanco	-0,299	2,835	1,51
M1	-0,165	26,039	13,869
M2	-0,244	12,108	6,449
M3	-0,142	5,711	3,042
M4	-0,263	0,442	0,235
M5	-0,339	16,267	8,664
M6	-0,388	0,007	0,004
M7	-0,318	7,561	4,027
M8	-0,278	7,343	3,911

Según lo mostrado en las figuras anteriores se puede observar que las muestras M4 y M6 presentan una resistencia a la corrosión significativamente más alta que el blanco y las demás muestras anodizadas ya que presenta la menor densidad de corriente de corrosión y velocidad de corrosión, la morfología de estas muestras es de nanotubos de TiO_2 crecidos a 20 V, 1 h y concentración de 0,5 % v/v de HF y 20 V, 3 h y concentración de 0,5% v/v de HF en el electrolito acuoso respectivamente. Además se observa que el potencial de corrosión (E_{corr}) de las muestras M1, M2, M3, M4 y M8 presenta valores más positivos respecto al blanco lo que significa que las muestras tienen un mejor comportamiento ante la corrosión con respecto al blanco.

Se esperaba que el anodizado mejorara el comportamiento corrosivo en el biomaterial, pero solo se observó una mejora en la muestra M4 y M6, la razón de que las demás muestras no presentaran una mejora ante la corrosión se debe a la

disolución de la fase β (la cual tiene vanadio como elemento estabilizador) debido al electrolito con el que se estaba trabajando.

Aunque el anodizado permita la formación de nanoestructuras de TiO_2 estas crecen sobre la fase de aluminio de la aleación Ti6Al4V [4] y debido a disolución del óxido de vanadio deja expuesta la superficie de la muestra para ser atacada por el electrolito de HF y que a concentraciones no adecuadas de HF termina generando nanoestructuras de TiO_2 inestables y frágiles [27] ya que como lo describe Vázquez *et al.* [3] en su publicación, la exposición del titanio y sus aleaciones en medios acuosos de HF dificulta la estabilidad de las reacciones de oxidación/disolución en la formación de películas de óxido de titanio disminuyendo la protección de las películas.

4.3.2 Análisis de los diagramas obtenidos por espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). En la Fig. 12, se observa los diagramas de Nyquist para el blanco y las muestras anodizadas, en la Fig. 13 se muestran los respectivos circuitos equivalentes obtenidos mediante el software Zview y en la Tabla 3 se observan los valores de las resistencias y capacitancias de los circuitos equivalentes.

Figura 12. Diagrama de Nyquist para el blanco y las muestras de la aleación Ti6Al4V anodizadas en HF a diferentes concentraciones, tiempos y voltajes en solución Hank's.

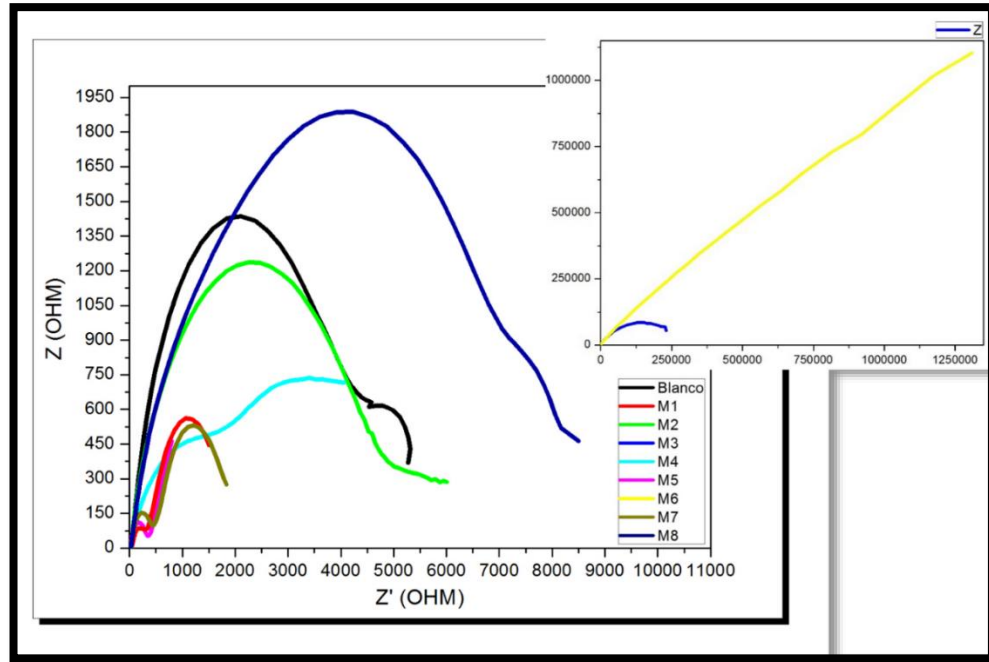
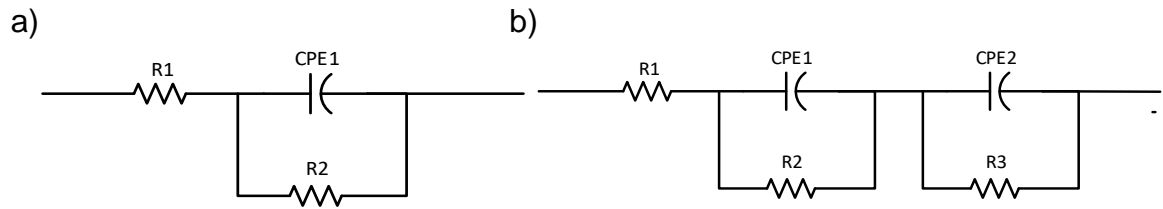


Tabla 3. Valores de las resistencias y capacitancias de los circuitos equivalentes.

Muestras	CPE-1 (F)	CPE-2 (F)	Rp (Ω)	χ^2
Blanco	1,566E-05	-----	4008,751	0,000413
M1	0,000108	0,000904	1482,875	0,000110
M2	7,8691E-05	3,4834E-05	3896,785	0,000148
M3	4,2956E-05	0,000142	5040,397	0,000758
M4	4,2956E-05	7,4733E-05	242356,593	0,000102
M5	1,5789E-05	3,111E-05	892,754	0,00165
M6	1,9127E-06	2,0332E-06	1200562,128	0,000164
M7	0,0008033	1,1527E-05	8059,658	0,000458
M8	2,379E-05	1,0457E-05	1950,82	0,000266

Figura 13. Circuitos equivalentes a) blanco, b) muestras anodizadas.



El circuito equivalente de la Fig. 13a es el que mejor se ajusta para el blanco el cual describe el comportamiento de una superficie metálica en contacto con un electrolito, está conformado por una resistencia a la solución (R_1) atribuida por el electrolito, por lo general esta resistencia se toma a frecuencias bajas y se mide en la distancia entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia, un elemento de fase constante debido al comportamiento capacitivo de la doble capa en la cual siempre se genera un sistema de electrodo-electrolito ($CPE-1$) y una resistencia a la polarización debido a la resistencia por transferencia de carga también asociada a la doble capa, el desarrollo de este circuito equivalente se basó en los estudios realizados en [25], [28] y este circuito es conocido en la literatura como circuito Randles.

Las muestras anodizadas son descritas por el circuito equivalente de la Fig. 13b el cual está formado por una resistencia a la solución (R_1) debido al electrolito, un elemento de fase constante y una resistencia atribuidos a la capa porosa (CPE_1-R_2) y otro elemento de fase constante con una resistencia atribuidos a la capa compacta de óxido (CPE_2-R_3); este circuito es denominado por la literatura como circuito de Hayurama el cual se adapta a los elementos capacitivos y resistivos de materiales con recubrimientos levemente deteriorados o con estructuras porosas [25], [29].

Para las muestras anodizadas la resistencia a la polarización (R_p) viene dada por la suma de la resistencia de la capa porosa (R_{porosa}) y la resistencia de la capa compacta de óxido ($R_{capa\ \acute{o}xido}$) como se observa en la ecuación (2) [30].

$$R_p = R_{porosa} + R_{capa\ \acute{o}xido} \quad (2)$$

En los resultados obtenidos de los circuitos equivalentes se observa un aumento significativo de la resistencia a la polarización de las muestras M3, M4, M6 y M7 respecto al blanco lo que significa que presentan una mejor resistencia a la corrosión, los parámetros de anodizado de la muestra M3 permitieron obtener nanoporos y de las muestras M4, M6 y M7 nanotubos de TiO_2 sobre la aleación $Ti6Al4V$, se observa que el comportamiento ante la corrosión de las nanoestructuras con formas de nanotubos es mejor que las nanoestructuras deformadas.

Los aumentos de la resistencia a la polarización debido al anodizado, con el cual se obtuvieron nanoestructuras porosas y tubulares es acorde con lo mostrado en diferentes investigaciones [2], [31], [32]. En las cuales estos autores también obtuvieron un aumento significativo en la resistencia a la polarización en nanoestructuras porosas y tubulares.

5. CONCLUSIONES

En la técnica de anodizado electroquímico se obtuvieron nanoestructuras de TiO_2 sobre la aleación Ti6Al4V bajo los parámetros de anodizado descritos en la metodología. Las nanoestructuras obtenidas presentaron morfologías diferentes encontrando nanotubos de diferentes diámetros en las muestras M4, M6 y M7, nanoporos en las muestras M1, M2 y M3 y nanoestructuras deformadas en las muestras M5 y M8, lo cual se verificó mediante la técnica de SEM.

Los parámetros utilizados en el anodizado de las muestras que afectaron las propiedades fisicoquímicas fueron el voltaje y la concentración del electrolito ya que estos dos factores determinaron la forma de las nanoestructuras de TiO_2 , los cuales influyeron directamente en las propiedades de mojabilidad, rugosidad y composición química de la superficie de las muestras.

Se determinó que no todas las variaciones de los parámetros de anodizado mejoraron las propiedades electroquímicas, solo aquellas muestras donde hubo presencia de nanotubos, los cuales se obtuvieron con voltajes entre 20-30V y concentración de HF %v/v de 0.5, además el voltaje fue una variable importante al momento de obtener nanotubos de TiO_2 , ya que este me afecta el diámetro y la longitud de los nanotubos.

Se determinó un aumento en la hidrofobicidad de las muestras anodizadas respecto al blanco, lo cual es acorde con lo reportado en la literatura en la cual describe un proceso de difusión y acumulación de oxígeno entre las nanoestructuras de TiO_2 , el cual es el responsable de una mayor hidrofobicidad, estas pruebas se realizaron por medio de la técnica de ángulo de contacto.

En el análisis de la rugosidad realizado por medio de la técnica de AFM se recreó la topología de las muestras anodizadas y se encontró que estas presentaron mayor rugosidad con respecto al blanco, lo cual favorece la adhesión de células y por ende las propiedades de biocompatibilidad de la aleación.

En las pruebas electroquímicas (espectroscopia de impedancia electroquímica y curvas potenciodinámicas) se determinó que los parámetros que presentaron mejores propiedades ante la corrosión fueron los parámetros bajo los cuales se anodizo la muestra M6 (20V, 3H y 0.5%v/v de HF), en la cual se encontró una menor velocidad de corrosión y mayor resistencia a la polarización, por lo cual se puede decir que estos parámetros con los cuales también se obtienen nanotubos de TiO_2 serían los más óptimos al momento de realizar aplicaciones industriales en el campo de los biomateriales.

6. RECOMENDACIONES

Se recomienda caracterizar las capas de TiO_2 obtenidas después del anodizado y determinar el espesor de las películas de TiO_2 para corroborar la presencia de morfologías de nanotubos.

Se recomienda realizar pruebas in vitro de adhesión de células para tener un estudio generalizado del comportamiento de los parámetros de anodizado y su influencia en las propiedades de biocompatibilidad de la aleación.

REFERENCIAS

- [1] DALMAU BORRÁS, A. “Caracterización y estudio del comportamiento electroquímico de aleaciones de titanio para uso biomédico,” Universidad Politénica de Válcncia, Valencia, 2012.
- [2] WEI-QIANG, Y. Q, et al. “Corrosion behaviors of TiO₂ nanotube layers on titanium in Hank’s solution.,” *Biomed. Mater.*, vol. 4, no. 6, 2009. pp. 1–6.
- [3] GREGORIO-VÁZQUEZ, L, et al. “Formación de nanoestructuras porosas de TiO₂ mediante la exposición en soluciones de HF-H₂O aplicando la técnica electroquímica de anodización,” *Av. en Ciencias e Ing.*, vol. 4, no. 1, 2013. pp. 85–95.
- [4] REGONINI, D, et al. “A review of growth mechanism, structure and crystallinity of anodized TiO₂ nanotubes,” *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 74, no. 12, 2013. pp. 377–406.
- [5] HERNÁNDEZ LÓPEZ, J. M. “Funcionalización superficial de aleaciones de titanio mediante anodizado para aplicaciones biomédicas,” Universidad Autonoma de Madrid, 2015.
- [6] P. ROY, S. BERGER, y P. SCHMUKI, “TiO₂ nanotubes: Synthesis and applications,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 50, no. 13, 2011. pp. 2904–2939.
- [7] TOJAL, C; AMIGÓ, V y CALERO, J. A. “Fabricación y caracterización de aleaciones porosas de Ti y Ti₆Al₄ V producidas mediante sinterización con espaciador,” *Rev. Metal.*, vol. 49, no. 1, 2013 pp. 20–30.

- [8] BHARGAVA, Y. V; NGUYEN, Q. A. S. y DEVINE, T. M. "Initiation of organized nanopore/nanotube arrays in titanium oxide," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 156, 2009. pp. E62–E68.
- [9] LARIO-FEMENÍA, J, et al. "Desarrollo de las aleaciones de titanio y tratamientos superficiales para incrementar la vida útil de los implantes," *Rev. Metal.*, vol. 52, no. 4, 2016. pp. 1–13.
- [10] ZWILLING, V, et al. "Structure and Physicochemistry of Anodic Oxide Films on Titanium and TA6V Alloy," *Surf. interface Anal.*, vol. 45, no. 6, 1999. pp. 629–637.
- [11] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, "E3-11 Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens." 2011. pp. 1–12.
- [12] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, "E407-07 Standard Practice for Microetching Metals and Alloys." 2015. pp. 1–22.
- [13] MANTILLA BARBA, J. E. "Evaluación de los parámetros cinéticos de permeación de hidrógeno sobre la aleación de Ti6Al4V, utilizando métodos electroquímicos," Universidad Industrial de Santander, 2006.
- [14] GONG, D; GRIMES, C. A y VARGHESE, O. K. "Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation," *J. Mater. Res.*, vol. 16, no. 12, 2001. pp. 3331–3334.
- [15] MACAK, J. M, et al. "TiO₂ nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications," *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, vol. 11, no. 1–2, 2007. pp. 3–18.

- [16] PAULOSE, M, et al. "Anodic Growth of Highly Ordered TiO₂ Nanotube Arrays to 134 μm in Length," *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 33, 2006. pp. 16179–16184.
- [17] BICO, J; MARZOLIN, C y QUÉRÉ, D. "Pearl drops," *Europhys. Lett.*, vol. 47, no. 2, 1999. pp. 220–226.
- [18] BAUER, S, et al. "Improved attachment of mesenchymal stem cells on superhydrophobic TiO₂ nanotubes," *Acta Biomater.*, vol. 4, no. 5, 2008. pp. 1576–1582.
- [19] PEREYRA, M; MÉNDEZ, E y DALCHIELE, A. "Nanotubos de orientación vertical autoensamblados por método electroquímico: síntesis y caracterización," *Puente Rev. Científica*, 2011. pp. 45–49.
- [20] WANXIA, T, et al. "Effect of Electrolytic Solution Concentrations on Surface Hydrophilicity of Micro-Arc Oxidation Ceramic Film Based on Ti6Al4V Titanium Alloy," *Rare Met. Mater. Eng.*, vol. 43, no. 12, 2014. pp. 2883–2888.
- [21] ELIAS, C. N, et al. "Relationship between surface properties (roughness, wettability and morphology) of titanium and dental implant removal torque," *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, vol. 1, no. 3, 2008. pp. 234–242.
- [22] YIN, H, et al. "Hydrothermal synthesis of nanosized anatase and rutile TiO₂ using amorphous phase TiO₂," *J. Mater. Chem.*, vol. 11, no. 6, 2001. pp. 1694–1703.
- [23] TANG, H, et al. "Electrical and optical properties of TiO₂ anatase thin films," *J. Appl. Phys.*, vol. 75, no. 4, 1994. pp. 2042–2047.

- [24] RUIZ, A. M, et I. "HRTEM/EELS Analysis, Structural Characterization and Sensor Performances of Hydrothermal Nano-TiO₂," *Mater. Res. Soc.*, vol. 828, 2005. pp. A4.10.1–A4.10.6.
- [25] KELLY. R. G, et al. *Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering*. New York: MARCEL DEKKER, INC, 2003.
- [26] DENNY J. A, *Principles and prevention of corrosion*, 2nd ed. University of Nevada, Reno: Pearson, 1996.
- [27] ASUMPINWONG, W; SAENGIETIYUT, K y SRIMANEEPONG, V. "Different constant voltages of anodization on the corrosion behavior of Ti-6Al-4V alloy," *Chiang Mai J. Sci.*, vol. 42, no. 1, 2015. pp. 239–248.
- [28] ALVES, V, A, et al "In situ impedance spectroscopy study of the electrochemical corrosion of Ti and Ti-6Al-4V in simulated body fluid at 25 °C and 37 °C," *Corros. Sci.*, vol. 51, no. 10, 2009. pp. 2473–2482.
- [29] BEDOYA LORA, F. E y CALDERÓN GUTIERREZ, J. A. "Análisis de Los parámetros determinados por espectroscopia De impedancia electroquímica para la evaluación del desempeño de pinturas," *Rev. Colomb. Mater.*, 2012. pp. 1–16.
- [30] BARSOUKOV, E y MACDONALD, J. R. *Impedance spectroscopy theory, experiment, and applications*, 2nd ed. New Jersey, John Wiley & Sons, 2005.
- [31] INDIRA, K; KAMACHI MUDALI, U y RAJENDRAN, N. "Corrosion behavior of electrochemically assembled nanoporous titania for biomedical applications," *Ceram. Int.*, vol. 39, no. 2, 2013. pp. 959–967.

- [32] OLIVEIRA, N. T. C y GUASTALDI, A. C. "Electrochemical stability and corrosion resistance of Ti–Mo alloys for biomedical applications," *Acta Biomater.*, vol. 5, no. 1, 2009. pp. 399–405.

BIBLIOGRAFÍA

ALVES, V. A., et al. In situ impedance spectroscopy study of the electrochemical corrosion of Ti and Ti-6Al-4V in simulated body fluid at 25 °C and 37 °C. *Corrosion Science*. 2009, nro. 51(10). p. 2473–2482. ISSN 0010938X

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. E3-11 Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens. 2011. 12 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. E407-07 Standard Practice for Microetching Metals and Alloys. 2015. 22 p.

ASUMPINWONG, Warittha; SAENGIETTIYUT, Kanokwan y SRIMANEEPPONG, Viritpon. Different constant voltages of anodization on the corrosion behavior of Ti-6Al-4V alloy. *Chiang Mai Journal of Science*. 2015, nro. 42(1). p. 239–248. ISSN 01252526

BARSOUKOV, Evgenij y MACDONALD, J. Ross. Impedance spectroscopy theory, experiment, and applications. 2 ed. New Jersey y Canada: John Wiley & Sons, 2005. 595 p. ISBN 9780471716242

BAUER, Sebastian, et al. Improved attachment of mesenchymal stem cells on super-hydrophobic TiO₂ nanotubes. *Acta Biomaterialia*. 2008, nro. 4(5). p. 1576–1582. ISSN 17427061

BEDOYA LORA, Franky Esteban y CALDERÓN GUTIERREZ, Jorge Andrés. Análisis de los parámetros determinados por espectroscopia de impedancia

electroquímica para la evaluación del desempeño de pinturas. *Revista Colombiana de Materiales*. 2012. p. 1–16. ISSN 2256-1013

BHARGAVA, Yash V., NGUYEN, Que Anh S. y DEVINE, Thomas M. Initiation of organized nanopore/nanotube arrays in titanium oxide. *Journal of the Electrochemical Society*. 2009, nro. 156. p. E62–E68. ISSN 00134651

BICO, J., MARZOLIN, C., y QUÉRÉ, D. Pearl drops. *Europhysics Letters (EPL)*. 1999, nro. 47(2). p. 220–226. ISSN 0295-5075

DALMAU BORRÁS, Alba. Caracterización y estudio del comportamiento electroquímico de aleaciones de titanio para uso biomédico. Trabajo de investigación de maestría. València, España: Universidad Politécnica de València, 2012.

DENNY A, Jones. Principles and prevention of corrosion. 2 ed. Reno: Prentice-Hall, 1996. 583 p. ISBN 0-13-359993-0

ELIAS, Carlos Nelson, et al. Relationship between surface properties (roughness, wettability and morphology) of titanium and dental implant removal torque. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. 2008, nro. 1(3). p. 234–242. ISSN 17516161

GONG, Dawei, GRIMES, Craig A. y VARGHESE, Oomman K. Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation. *Journal of Materials Research*. 2001, nro. 16(12). p. 3331–3334. ISSN 0884-2914

GREGORIO VÁZQUEZ, Lucia, et al. Formación de nanoestructuras porosas de TiO₂ mediante la exposición en soluciones de HF-H₂O aplicando la técnica

electroquímica de anodización. *Avances en Ciencias e Ingeniería*. 2013, nro. 4(1). p. 85–95. ISSN 0718-8706

HERNÁNDEZ LÓPEZ, Juan. Manuel. Funcionalización superficial de aleaciones de titanio mediante anodizado para aplicaciones biomédicas. Tesis doctoral. Madrid, España: Universidad Autónoma de Madrid, 2015

INDIRA, K., KAMACHI MUDALI, U. y RAJENDRAN, N. Corrosion behavior of electrochemically assembled nanoporous titania for biomedical applications. *Ceramics International*. 2013, nro. 39(2). p. 959–967. ISSN 02728842

KELLY, Robert G., et al. Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering. New York: Marcel Dekker, INC, 2003. 398 p. ISBN 0-8247-9917-8

LARIO-FEMENÍA, Joan, et al. Desarrollo de las aleaciones de titanio y tratamientos superficiales para incrementar la vida útil de los implantes. *Revista de metalurgia*. 2016, nro. 52(4). p. 1–13. ISSN-L: 0034-8570

MACAK, J. M., et al. TiO₂ nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 2007, nro. 11(1-2). p. 3–18. ISSN 13590286

MANTILLA BARBA, Jorge Enrique. Evaluación de los parámetros cinéticos de permeación de hidrógeno sobre la aleación de Ti6Al4V, utilizando métodos electroquímicos. Trabajo de pregrado. Bucaramanga, Colombia: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales, 2006. 99 p.

OLIVEIRA, N. T. C. y GUASTALDI, A. C. Electrochemical stability and corrosion resistance of Ti–Mo alloys for biomedical applications. *Acta Biomaterialia*. 2009, nro. 5(1). p. 399–405. ISSN 17427061

PAULOSE, Maggie, et al. Anodic Growth of Highly Ordered TiO₂ Nanotube Arrays to 134 μm in Length. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2006, nro. 110(33). p. 16179–16184. ISSN 1520-6106

PEREYRA, M., MÉNDEZ, E., y DALCHIELE, A. Nanotubos de orientación vertical autoensamblados por método electroquímico: síntesis y caracterización. *Puente Revista Científica*. 2011. p. 45–49.

REGONINI, D, et al. A review of growth mechanism structure and crystallinity of anodized TiO₂ nanotubes. *Materials Science and Engineering R: Reports*. 2013, nro. 74(12). p. 377–406. ISSN 0927796X

ROY, Poulomi, BERGER, Steffen y SCHMUKI, Patrik. TiO₂ nanotubes: Synthesis and applications. *Angewandte Chemie - International Edition*. 2011, nro. 50(13). p. 2904–2939. ISSN 14337851

RUIZ, Ana M., et al. HRTEM/EELS Analysis, Structural Characterization and Sensor Performances of Hydrothermal Nano-TiO₂. *Materials Research Society*. 2013, nro. 828. p. A4.10.1–A4.10.6. ISSN 1946-4274

TANG, H., et al. Electrical and optical properties of TiO₂ anatase thin films. *Journal of Applied Physics*. 1994, nro. 75(4). p. 2042–2047. ISSN 00218979

TOJAL, C., AMIGÓ, V. y CALERO, J. A. Fabricación y caracterización de aleaciones porosas de Ti y Ti6Al4V producidas mediante sinterización con espaciador. *Revista de Metalurgia*. 2013, nro. 49(1). p. 20–30. ISSN 1988-4222

WANXIA, Tang, et al. Effect of Electrolytic Solution Concentrations on Surface Hydrophilicity of Micro-Arc Oxidation Ceramic Film Based on Ti6Al4V Titanium Alloy. *Rare Metal Materials and Engineering*. 2014, nro. 43(12). p. 2883–2888. ISSN 18755372

WEI-QIANG, Yu, et al. Corrosion behaviors of TiO₂ nanotube layers on titanium in Hank's solution. *Biomedical Materials*. 2009, nro. 4(6). p. 1–6. ISSN 1748-6041

YIN, Hengbo, et al. Hydrothermal synthesis of nanosized anatase and rutile TiO₂ using amorphous phase TiO₂. *Journal of Materials Chemistry*. 2001, nro. 11(6). p. 1694–1703. ISSN 09599428

ZWILLING, V., et al. Structure and Physicochemistry of Anodic Oxide Films on Titanium and TA6V Alloy. *Surface and Interface Analysis*. 1999, nro. 45(6). p. 629–637. ISSN 00134686

ANEXO A. POTENCIAL DE CORROSIÓN (ECORR), DENSIDAD DE CORRIENTE (ICORR) Y VELOCIDAD DE CORROSIÓN (VCORR)

En esta sección se representan los valores de potencial de corrosión, densidad de corriente y velocidad de corrosión mediante diagrama de barras.

Figura 14. Valores de potencial de corrosión para el blanco y las muestras anodizadas.

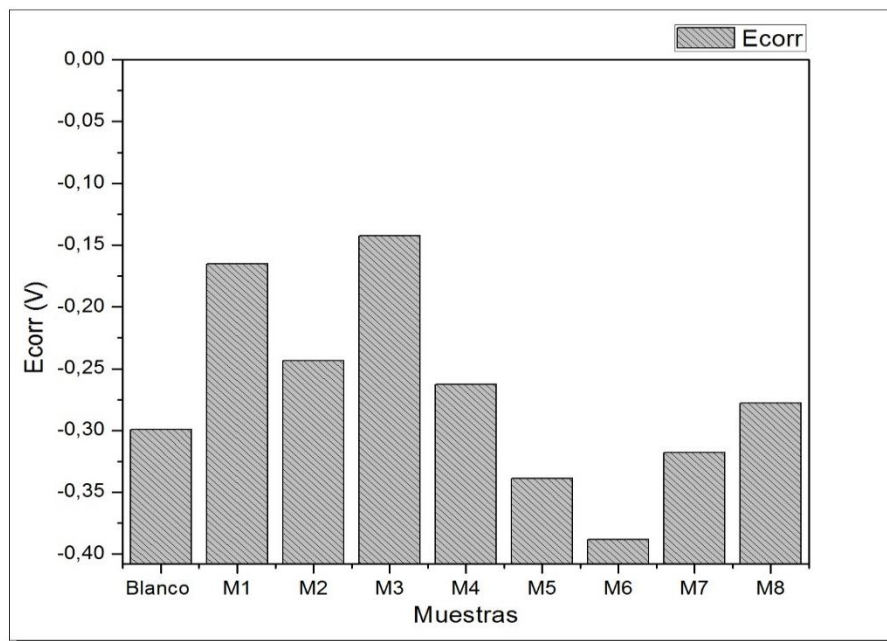


Figura 15. Valores de densidad de corriente para el blanco y las muestras anodizadas.

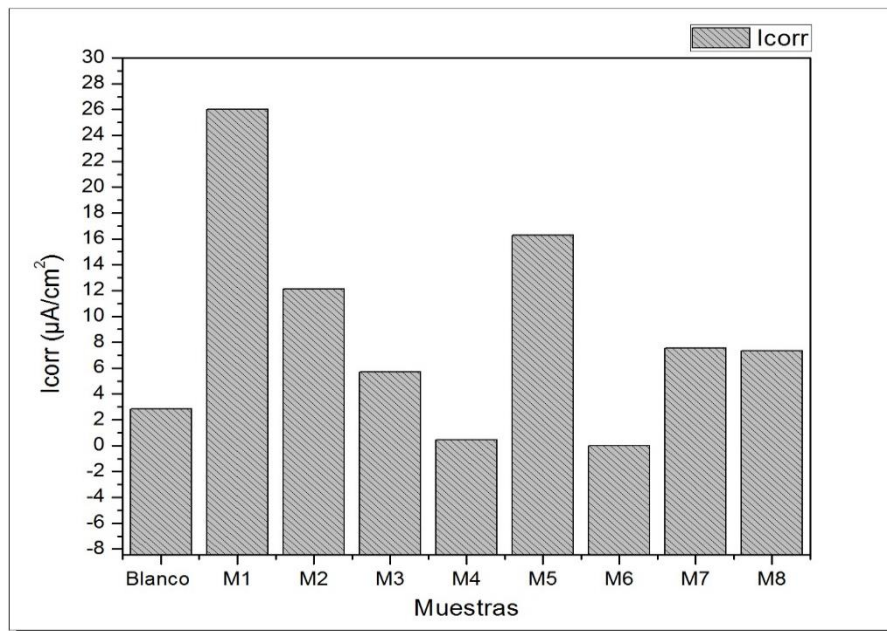


Figura 16. Valores de velocidad de corrosión para el blanco y las muestras anodizadas.

