

Análisis del efecto del electrolito en la resistencia a la corrosión de nanotubos de TiO₂

Katherine Alejandra López Jaime

Trabajo de grado para optar al título de ingeniero Químico

Director

Darío Yesid Peña Ballesteros

Doctor en Corrosión

Codirector

Anderson Sandoval Amador

Magíster en Ingeniería de Materiales

Universidad Industrial De Santander

Facultad De Ingenierías Físicoquímicas

Escuela De Ingeniería Química

Bucaramanga

2019

Dedicatoria

A Dios porque es el creador y artífice de todo en mi vida, a Él toda la gloria.

A mi madre Teresa López Jaime, por todo su sacrificio, amor y entrega en este proceso, por ser mi motor en los buenos y malos momentos, por educarme con su ejemplo de responsabilidad y dedicación, por enseñarme que las mejores cosas de la vida deben vivirse con calma y disfrutarse al máximo, he amado esto, tanto como me has enseñado a amar todo.

Agradecimientos

Al profesor Darío Yesid Peña Ballesteros por darme la oportunidad de desarrollar este proyecto y por su apoyo en la realización de este.

A Anderson Sandoval por su acompañamiento, asesoría, paciencia y confianza en el desarrollo de este trabajo.

A los laboratorios de Rayos X y Microscopía de la universidad por haber contribuido en el éxito de este proyecto.

Al grupo de investigación en corrosión por haberme abierto sus puertas y brindarme los recursos necesarios.

A mi novio Daniel Camilo por su motivación y ayuda brindada.

A Irene, Juan Jaime, Mónica y Gladys, ustedes siempre están, son mis ángeles.

A Daniel, Monroy, Borda, Carlos e Ingri, mis amigos de estudio, dichas y fracasos, gracias por todo el apoyo y aprendizaje que me han dado.

A Jessica Ferreira por dar conmigo los primeros pasos de este camino.

A mi familia y amigos por hacer que mi paso por la universidad fuera extraordinario.

Contenido

	Pág.
Introducción	15
1. Objetivos	18
1.1 General	18
1.2 Específicos	18
2. Marco teórico	19
3. Metodología	21
3.1 Preparación de muestras	21
3.2 Anodización	21
3.3 Tratamiento término.....	23
3.4 Caracterización	23
3.5 Evaluación de la resistencia a la corrosión	24
4. Resultados	25
4.1 Mecanismo de Crecimiento	25
4.2 Caracterización	27
4.2.1 Caracterización morfológica.....	27
4.2.2 Difracción de rayos x.....	31
4.3 Resistencia a la corrosión.....	34
4.3.1 Potencial de circuito abierto.....	34

4.3.2 Resistencia a la polarización.....	35
4.3.3 Curvas potenciodinámicas.....	36
5. Conclusiones.....	39
6. Recomendaciones.....	40
Bibliografía.....	41
Apéndices.....	45

Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1 Montaje de anodizado electroquímico.....	22
<i>Figura 2.</i> Corriente Vs Tiempo De Anodizado	26
<i>Figura 3.</i> Imágenes SEM sin tratamiento térmico; izquierda: superficial, derecha: transversal (a) G1: 1M H ₃ PO ₄ +0,2v/v HF+ agua, (b) G2: 0,3%M NH ₄ F+ 1M NH ₄ H ₂ PO ₄ + agua, (c) G3E: 0,3w NH ₄ F+ 2%v H ₂ O+ Etilenglicol, (d) G3G: 0,3% w NH ₄ F+2%v H ₂ O+ glicerol, (e) G3G6: 0,27M NH ₄ F + glicerol / agua (60:40%).....	29
<i>Figura 4.</i> Imágenes SEM con tratamiento térmico izquierda: superficial, derecha: transversal (a) G1: 1M H ₃ PO ₄ +0,2v/v HF+ agua, (b) G2: 0,3%M NH ₄ F+ 1M NH ₄ H ₂ PO ₄ + agua, (c) G3E: 0,3w NH ₄ F+ 2%v H ₂ O+Etilenglicol, (d) G3G: 0,3% w NH ₄ F+2%v H ₂ O+ Glicerol, (e) G3G6: 0,27M NH ₄ F + glicerol / agua (60:40%).....	30
<i>Figura 5.</i> Difractogramas de análisis DRX de las muestras empleadas izq) muestras sin tratamiento térmico, der) muestras con tratamiento térmico a 600°C	33
<i>Figura 6</i> Resistencia a la polarización lineal de las muestras en blanco, anodizadas y tratadas térmicamente.....	36
<i>Figura 7</i> Curvas potenciodinámicas de Ti6Al4V sin anodizar y anodizados a) Sin tratamiento térmico b) con tratamiento térmico.....	37
<i>Figura 8</i> Corriente vs Tiempo	45
<i>Figura 9</i> Potencial vs tiempo.....	46

<i>Figura 10</i> Curva potenciodinámica con pendientes Tafel.....	47
<i>Figura 11</i> Diagrama de pourbaix para el titanio.....	48
<i>Figura 12</i> Diagrama de polarización de un metal pasivo.....	49

Lista de Tablas

	Pág.
Tabla 1. <i>Condiciones de anodizado.</i>	22
Tabla 2. <i>Composición de la solución de Hanks</i>	24
Tabla 3. <i>Longitud y diámetro de los nanotubos crecidos en los diferentes electrolitos.</i>	31
Tabla 4. <i>Valores del potencial de circuito abierto.</i>	34
Tabla 5. <i>Potencial, corriente y velocidad de corrosión de las muestras en blanco, anodizadas y con tratamiento térmico.</i>	38

Lista de Apéndices

	Pág.
Apéndice A Gráfica de mecanismo de crecimiento.....	45
Apéndice B Gráficas de potencial de circuito abierto.	46
Apéndice C: Cálculo de E_{corr} , I_{corr} y V_{corr} por el método de las pendientes de Tafel	47
Apéndice D Diagrama de Pourbaix	48
Apéndice E Diagrama de polarización de un metal pasivo	49

Glosario

G1: Muestras anodizadas con electrolito de 1M H_3PO_4 +0,2v/v HF+ agua

G2: Muestras anodizadas con electrolito de 0,3M NH_4F + 1M $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ + agua

G3E: Muestras anodizadas con electrolito de 0,3w NH_4F + 2% v H_2O + Etilenglicol

G3G: Muestras anodizadas con electrolito de 0,3% w NH_4F +2% v H_2O + glicerol

G3G6: Muestras anodizadas con electrolito de 0,27M NH_4F + glicerol / agua (60:40%)

Resumen

Título: Análisis Del Efecto Del Electrolito En La Resistencia A La Corrosión De Nanotubos De TiO₂*

Autores: Katherine Alejandra López Jaime**

Palabras Clave: Resistencia a la corrosión, electrolito, glicerol, etilenglicol, nanotubos, óxido de titanio.

Descripción:

Los nanotubos de óxido de titanio han generado gran interés en los últimos años debido a la gran variedad de aplicaciones en las que estos son utilizados. La causa de esto son las excelentes propiedades superficiales que este material obtiene tras crecer mediante el proceso de anodizado. Dichas propiedades pueden ser modificadas fácilmente alterando condiciones como el voltaje, electrolito, pH y tiempo en el proceso de anodizado electroquímico. Por tal motivo, en este trabajo se analiza el efecto que tienen cinco electrolitos (orgánicos e inorgánicos) en la estructura y la resistencia a la corrosión de nanotubos de óxido de titanio. La morfología de las superficies se observó mediante microscopía electrónica de barrido y la identificación de fases cristalinas mediante difracción de rayos X. La resistencia a la corrosión de las muestras se evaluó mediante curvas de polarización potenciodinámicas, resistencia a la polarización y potencial de circuito abierto en solución de Hanks a 37 °C para simular el suero fisiológico y la temperatura corporal. Los resultados mostraron que la aleación de Ti6Al4V tiene mayor resistencia a la corrosión que las muestras anodizadas; los nanotubos crecidos en etilenglicol no presentan espacios vacantes entre poros y por tanto obtienen la menor velocidad de corrosión respecto a las demás condiciones de anodizado; además el tratamiento térmico a 600°C y rampa de temperatura de 10°C/min no mejoró la resistencia a la corrosión ya que generó una degradación térmica.

* Proyecto de grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas Escuela de Ingeniería Química. Director Darío Yesid Peña Ballesteros, Doctor en Corrosión. Codirector: Anderson Sandoval Amador, Magíster en Ingeniería de Materiales.

Abstract

Title: Analysis of the Effect of Electrolyte on the Resistance to Nanotube Corrosion of TiO₂*

Author: Katherine Alejandra López Jaime**

Key Words: Resistance to corrosion, electrolyte, glycerol, ethylene glycol, nanotubes, titanium oxide.

Description:

Titanium oxide nanotubes have generated great interest in recent years due to the wide variety of applications in which they are used. The reason for this are the excellent surface properties that this material obtains after growing through the anodizing process. These properties can be easily modified by altering conditions such as voltage, electrolyte, pH and time in the electrochemical anodizing process. For this reason, this paper analyzes the effect that five electrolytes (organic and inorganic) have on the structure and resistance to corrosion of titanium oxide nanotubes. The morphology of the surfaces was observed by scanning electron microscopy and the identification of crystalline phases by X-ray diffraction. The corrosion resistance of the samples was evaluated by potentiodynamic polarization curves, polarization resistance and open circuit potential in Hanks solution at 37 ° C to simulate physiological saline and body temperature. The results showed that the alloy of Ti6Al4V has greater resistance to corrosion than the anodized samples; the nanotubes grown in ethylene glycol do not have empty spaces between pores and therefore obtain the lowest corrosion speed with respect to the other anodizing conditions; In addition, the heat treatment at 600 ° C and the temperature ramp of 10 ° C / min did not improve the corrosion resistance as it generated a thermal degradation.

* Proyecto de grado

** Faculty of Physicochemical Engineering School of Chemical Engineering. Director Darío Yesid Peña Ballesteros, Doctor in Corrosion. Co-director: Anderson Sandoval Amador, Master in Materials Engineering

Introducción

Los nanomateriales tienen un papel importante en las tecnologías recientes ya que son adecuados en varias aplicaciones comerciales como: tratamiento de aguas, materiales de implante dental y ortopédico, catalizadores, entre otros (Bavykin, Friedrich, & Walsh, 2006); cuando estos cumplen con requerimientos químicos y mecánicos asociados a la morfología de las nanoestructuras desarrolladas, ayudan a que los dispositivos mencionados alcancen un alto rendimiento. En cuanto a la condición química, se desea que el material sea capaz de resistir corrosión, la cual puede verse perjudicada por la temperatura y las sustancias a las que sean expuestos estos aparatos (Feliu & Andrade, 1991).

El titanio y sus aleaciones como Ti6Al4V, son los materiales que mejor satisfacen las condiciones químicas debido a que el Titanio genera espontáneamente una capa de óxido en forma de nanotubos bastante estable que le permite ser resistente a la corrosión; además tienen buena resistencia a la tracción y un bajo módulo elástico (Yafei, y otros, 2018).

Los nanotubos de TiO₂ son descubiertos en 1998 por Kyoseke et al (1998) y desde entonces se han estudiado las propiedades, características y técnicas de obtención de las nanoestructuras (Kyosuke, Hiramatsy, Hoson, & Sekino, 1998); las técnicas más comunes son el método asistido por plantilla, sol gel, los tratamientos hidrotérmicos y la anodización electroquímica.

La anodización electroquímica es el método más utilizado debido a que es una técnica económica, el método con mejor alineación orientada y se pueden controlar factores como: longitud y diámetro, ya que, según diferentes estudios al modificar variables como el voltaje, el

pH, la temperatura y el tiempo de anodización, se crean diferentes efectos sobre la estructura, morfología y resistencia a la corrosión de nanotubos de óxido de titanio. Yean Lif Pang realizó una recopilación de investigaciones que estudian las características de esta técnica, encontrando que al desarrollar el método se pueden obtener cuatro enfoques o generaciones diferentes según el tipo de electrolito (Lim, Linf Pang, Chyuan Ong, & Wen, 2014)

El primer enfoque se caracteriza por tener un electrolito acuoso con contenido entre 0,5 y 4% en peso de HF. Gong en 2001 fabricó nanotubos alineados y organizados con una solución de 1% w de HF (Gong, Grimes, & Chen, 2001) el diámetro promedio estuvo entre 25 y 65nm, esto debido a la variación directa de voltaje.

El segundo enfoque es sintetizado con soluciones con contenido 0,5- 5% de NH_4F y 1M Na_2SO_4 en agua. Con una concentración de 3% NH_4F y variación de pH y tiempo de anodización, Hazan et al (2009) obtuvieron nanotubos que oscilan entre los 0,7 y 2,5 μm de longitud, además realizaron un recocido a 500°C encontrando que esto promovió la formación de fases anatasa y rutilo (Hazan, Lockman, & Sreekantan, 2009)

El tercer enfoque se caracteriza por desarrollarse en electrolitos con solvente orgánico (glicerol, etilenglicol, dimetilsulfóxido no acuoso) y 0,5-2% NH_4F . Román et al (2014) analizaron la influencia del potencial aplicado y el tiempo de anodización en la longitud y diámetro de nanotubos sintetizados por anodización en sustratos (Titanio y aleaciones $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$, $\text{Ti}_6\text{Al}_7\text{Nb}$) reportando que el diámetro de los nanotubos realizados en glicerol era de 50 nm (Roman, Trusca, Soare, Fratila, & Krasicka-Cydzik, 2014)

El último enfoque puede ser obtenido con electrolitos de 0,1M de ácido perclórico o 0,05M de perclorato de sodio en solución mixta de agua y etanol. Jha et al en (2011) investigaron los cambios en la morfología de la superficie del sustrato de titanio durante la anodización en

nanotubos usados para construir celdas solares, reportaron diámetros de 20-30nm y longitudes mayores a los 220 μm (Jha, Roy, Hahn, Paramasivam, & Schmuki, 2011)

Algunos estudios de nanotubos de óxido de titanio, además de brindar información sobre la estructura esperada, recomiendan realizar pruebas potenciodinámicas, espectroscopia de impedancia, resistencia a la polarización y potencial de circuito abierto a temperatura corporal y con soluciones salinas que simulen el suero fisiológico ya que estas pruebas muestran que la resistencia a la corrosión de los nanotubos crecidos en cada uno de estas generaciones mejora en comparación con la aleación limpia (Yu, Qiu, Xu, & Zhang, 2009); otros recomiendan mejorar aún más esta resistencia con un tratamiento térmico entre 400 y 800°C (Dong, Zhiping, Kelong, & Dimitris, 2011), sin embargo no hay suficientes estudios que realicen un análisis comparativo del efecto que tienen los enfoques en la propiedad mencionada.

Por lo expuesto anteriormente, este trabajo estudia el efecto de cinco diferentes electrolitos de las tres primeras generaciones, en la resistencia a la corrosión de los nanotubos de óxido de titanio crecidos mediante anodización electroquímica.

1. Objetivos

1.1 General

Evaluar el efecto del electrolito en la estructura y el comportamiento electroquímico de nanotubos de Óxido de Titanio crecidos mediante anodización electroquímica.

1.2 Específicos

- Obtener las superficies de nanotubos de dióxido de titanio mediante anodización electroquímica con cinco diferentes electrolitos.
- Caracterizar la morfología y estructura de los nanotubos de TiO_2 obtenidos mediante las técnicas SEM y DRX para detallar el crecimiento de los nanotubos según el electrolito utilizado.
- Determinar la resistencia a la corrosión de los nanotubos de TiO_2 obtenidos a partir anodización electroquímica con cinco diferentes electrolitos mediante pruebas de cambio de potencial de circuito abierto (OCP) y Técnicas de polarización.

2. Marco teórico

BIOMATERIALES

Son sustancias inertes que pueden ser incorporadas en un sistema vivo con el fin de reemplazar o restaurar un tejido u órgano para suplir la función de estos y por tanto están en contacto con otros tejidos y fluidos biológicos (Zhu, Trépainier, & Pelton, 2000).

ANODIZACIÓN

Técnica que modifica la superficie de un material; es usada para obtener películas de óxido a partir de la polarización positiva de un metal en una solución electrolítica, en la cual se aplica una diferencia de potencial entre electrodos, esto es generalmente para proteger artificialmente el metal mediante el óxido protector del mismo, obteniendo una mayor resistencia y durabilidad del material (Feliu & Andrade, 1991).

MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

La microscopia electrónica de barrido o SEM se basa en el principio de la microscopia óptica en la que se sustituye el haz de luz por un haz de electrones en vacío. Un campo eléctrico, generado por placas se encarga de focalizar el haz y condensarlo; el haz es deflectado hacia un punto mediante bobinas electromagnéticas, de manera que estas realizan un barrido en la zona de estudio. Con esto se consigue hasta los 100 Å, resolución muy superior a cualquier instrumento óptico (Martín, 2003).

TÉCNICA ELECTROQUÍMICAS

Son la aplicación de una señal eléctrica en un sistema electroquímico para obtener información de este, analizando la respuesta eléctrica que genera para estudiar el material.

POTENCIAL DE CIRUITO ABIERTO

“Es el potencial de un electrodo de trabajo (Ti6Al4V) con respecto a un electrodo de referencia (Ag/AgCl) cuando no circula intensidad de corriente desde o hacia él.” (Mellano Valero, 2011)

CURVA DE POLARIZACIÓN

Representación gráfica de la relación entre los valores de potencial y corriente, para la determinación de esta gráfica, el potenciostato aplica un barrido de potencial entre el electrodo de trabajo (en este caso la aleación de Titanio) y el electrodo de referencia (Ag/AgCl) y la intensidad se mide a través de un electrodo auxiliar (Grafito), la velocidad utilizada en el barrido de potencial debe ser lenta para permitir el intercambio de cargas que se produce en la interfase del material (Dumitriu & Pirvu, 2012).

PASIVACIÓN

Es la propiedad que presentan algunos metales y aleaciones, a permanecer prácticamente inertes en determinados medios, en los cuales deberían comportarse como metales activos y disolverse por mecanismos de corrosión electroquímica; una aleación se considera pasivable cuando al incrementar el potencial de corrosión, la velocidad de disolución en un medio como la solución de Hanks es menor que la registrada a potenciales inferiores (Feliu & Andrade, 1991).

3. Metodología

3.1 Preparación de muestras

Se pulieron manualmente probetas de Ti6Al4V (con medidas de 13 mm de diámetro y 3 mm de espesor) con papel de lija número de grano 120, 180, 240, 360, 400, 600, 1000 y 1200 respectivamente; en seguida se limpiaron en baño ultrasónico de 10 minutos en agua y 10 minutos en etanol correspondientemente. Todas las muestras fueron sometidas a un proceso de decapado químico en 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 (ASTM, 2011) durante 30 segundos para eliminar impurezas antes de la anodización electroquímica.

3.2 Anodización

Para la anodización se realizó un montaje como el de la figura 1 empleando las condiciones mostradas en la tabla 1, estas se escogieron con el fin de que pudieran clasificarse en una de las generaciones mencionadas por Pang et al (Lim, Linf Pang, Chyuan Ong, & Wen, 2014).

Todas las probetas anodizadas se limpiaron en baño ultrasónico de 15 minutos en agua y posteriormente 15 minutos en etanol, finalmente se llevaron a una estufa a 100°C durante 20 minutos para el proceso de secado, excepto la muestra de la solución 0,3M NH₄F+ 1M NH₄H₂PO₄

ya que en la literatura planteada por el autor de esta condición la muestra debe permanecer durante 30 minutos a 80°C (Villamizar Niño, 2018).

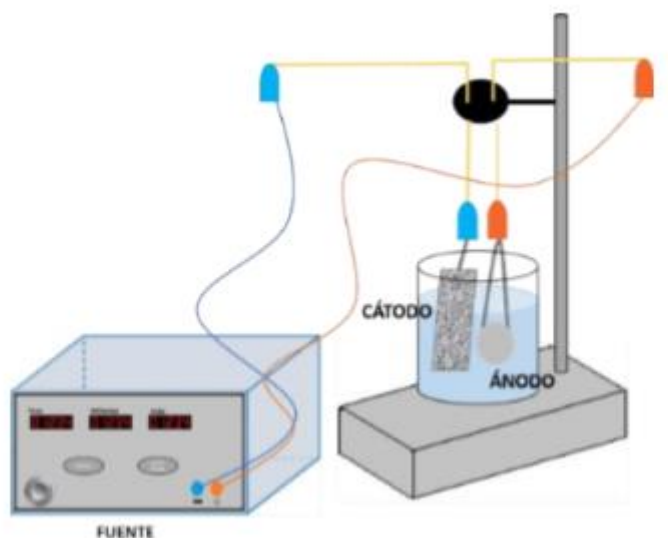


Figura 1 Montaje de anodizado electroquímico.

Fuente: López, J. Niño, J. (2017) Montaje de anodizado electroquímico. [Figura] Recuperado de: <http://tangara.uis.edu.co/biblioweb/tesis/2017/166435.pdf>

Tabla 1.

Condiciones de anodizado.

Abreviado	Electrolito	Voltaje	Tiempo	Cátodo	Agitación
G1	1M H ₃ PO ₄ +0,2v/v HF+ agua	20 V	1h	Acero inoxidable	300rpm
G2	0,3M NH ₄ F+ 1M NH ₄ H ₂ PO ₄ + agua	20 V	1h	Platino	300rpm
G3G	0,3w NH ₄ F+ 2% v H ₂ O+ Glicerol	30V	1h	Platino	300 rpm
G3E	0,3% w NH ₄ F+2% v H ₂ O+ Etilenglicol	40 V	30 min	Cobre	Sin agitación

Abreviado	Electrolito	Voltaje	Tiempo	Cátodo	Agitación
G3G6	0,27M NH ₄ F + glicerol / agua (60:40%)	30 V	3h	Cobre	Sin agitación

3.3 Tratamiento término

Las muestras anodizadas se sometieron a un tratamiento térmico de recocido en un horno carbolite SWF1200 a 600 °C durante 3 horas con un rampa temperatura de 10 °C/min para garantizar fases de anatasa y rutilo como se mostraba en la investigación de Hazan et al (Hazan, Lockman, & Sreekantan, 2009)

3.4 Caracterización

Se realizó la caracterización superficial y transversal de las muestras de nanotubos de TiO₂ mediante el Microscopio Electrónico de Barrido QUANTA FEG 650. Las imágenes fueron tomadas con alto vacío y un voltaje de aceleración 25kV, con detector de imágenes de electrones secundarios (SE) para determinar su morfología; los espesores, longitudes y diámetros se midieron mediante el software libre Image J.

Se realizó una identificación de la fase cristalina de los nanotubos de TiO₂ mediante la técnica Difracción de rayos X (DRX) en un difractómetro de polvo marca BRUKER modelo D8 ADVANCE bajo las siguientes condiciones: Voltaje 40 kV, tamaño de paso de 0,02035 °2Theta en un tiempo por paso de 0,6s, con un rango de registro de 5 a 70 °2Theta.

3.5 Evaluación de la resistencia a la corrosión

Para finalizar, se realizaron ensayos electroquímicos con un potenciostato Gamry 600, con el software de corrosión Gamry Framework. Se empleó una celda de tres electrodos donde las muestras de la aleación Ti6Al4V se utilizaron como electrodo de trabajo, una barra de grafito como contraelectrodo y un electrodo de referencia de Ag/AgCl (KCl 3M). Las pruebas se realizaron en una solución salina de Hanks a 37°C para simular el suero fisiológico y la temperatura corporal (Milosev, Kosec, & Strehblow, 2008); esta solución se preparó con agua desionizada y con agentes de grado analítico dados en la Tabla 2.

Tabla 2.

Composición de la solución de Hanks

Compuesto (g/L)	Cantidad (g/L)
NaCl	8
KCl	0,4
CaCl ₂	0,14
NaHCO ₃	0,35
Na ₂ HPO ₄	0,06
MgCl ₂ .6H ₂ O	0,1
KH ₂ PO ₄	0,06
MgSO ₄ .7H ₂ O	0,06
Glucosa	1

Se realizó la prueba de potencial a circuito abierto durante 3600 s, con un periodo de muestreo de 0,5 s. Las pruebas de resistencia a la polarización lineal se llevaron a cabo aplicando un barrido de potencial entre -20 mV y 20 mV (respecto al potencial de circuito abierto) y la velocidad de

barrido fue de 0,166 mV/s. Las curvas de polarización potenciodinámicas se registraron aplicando un barrido de potencial desde -500 mV a 2000 mV (frente al potencial de circuito abierto) con una velocidad de barrido de 1 mV/s y un periodo de muestreo de 0,5 s, siendo el área expuesta de 0.47 cm².

4. Resultados

4.1 Mecanismo de Crecimiento

Según los estudios realizados por Pereira et al el crecimiento de nanotubos de TiO₂ mediante anodización electroquímica se caracteriza por tener tres etapas, en la primera hay un aumento y luego una caída de corriente abrupta que corresponde a la formación de la capa barrera, la segunda corresponde al rompimiento de la capa pasiva y la tercera se presenta en densidad de corriente constante a lo largo del tiempo de anodización consolidando la formación de nanotubos de TiO₂ por la acumulación de iones fluoruro en la superficie (Cely Ma, Castellar , & Pereira, 2018).

En la figura 2 se puede observar las etapas anteriores en los electrolitos usados; se aprecia que para la primera etapa el pico alcanzado por la primera solución G1 es el más alto con una corriente de 388A, por tanto, se espera que la capa de óxido formada en la interface metal-electrolito sea más compacta que la obtenida con los demás; y una capa menos compacta esperada para la solución con glicerol (G3G), los estudios reflejan que los máximos alcanzados en la corriente aumentan debido al incremento de potencial cuando se trabaja con la misma solución (Méndez,

Pereyra, & Dalchiele, 2011), esto se cumple para la tercera solución con el solvente de etilenglicol (G3E) y glicerol (G3G) con contenido de agua de 2%, donde el primero de estos dos alcanza una corriente mayor al del glicerol porque se anodizó a un potencial mayor, sin embargo, los demás electrolitos (G1, G2 y G3G6) se anodizaron a potenciales menores y obtuvieron picos de corriente más altos, esto se le atribuye a que estos electrolitos contienen mayor contenido de agua (Acevedo Peña, Lartundo Rojas, & González, 2013)

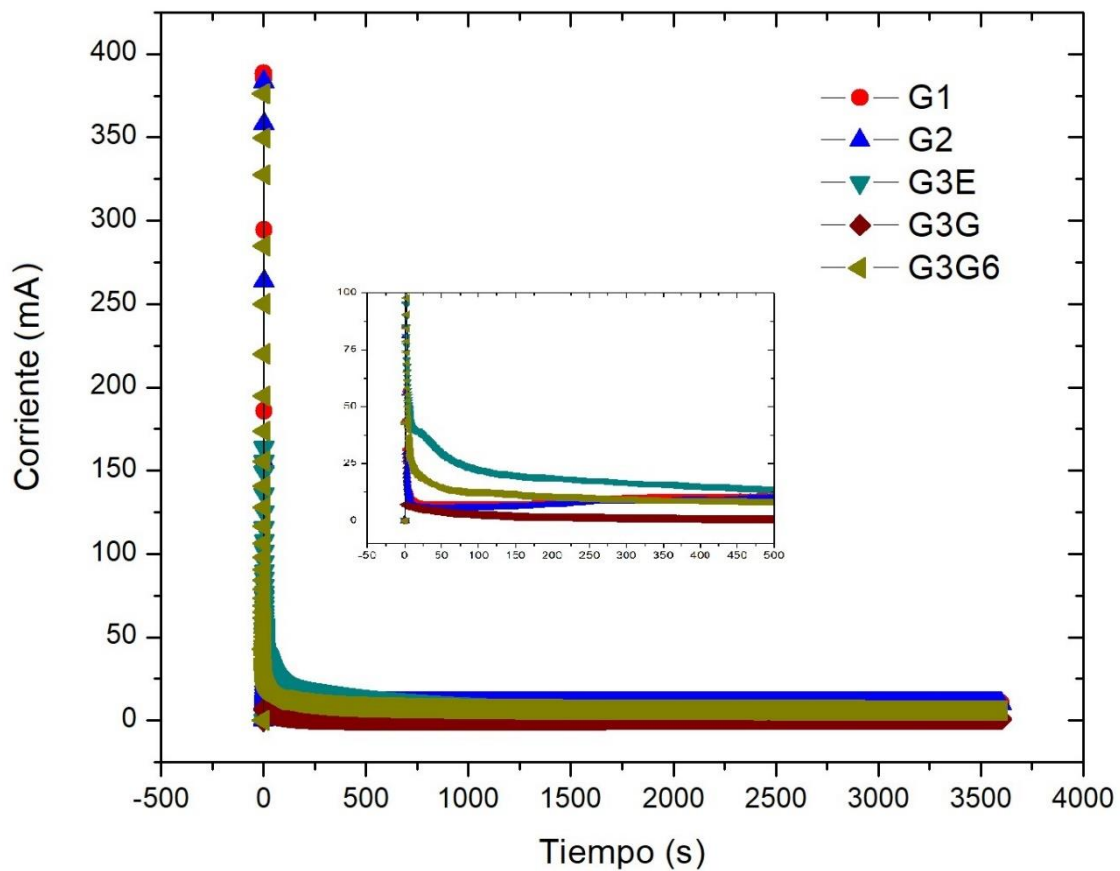


Figura 2. Corriente Vs Tiempo De Anodizado

La muestra con glicerol y bajo contenido de agua (G3G) se anodizó durante tres horas, la gráfica es presentada en otro formato en el apéndice a, debido a que el programa utilizado para la

realización de todas las gráficas no acepta la cantidad de datos generados, lo anterior no afecta el análisis del resultado debido a que la tercera etapa es conocida por tener un valor de corriente constante en el tiempo.

4.2 Caracterización

4.2.1 Caracterización morfológica. La caracterización morfológica de los nanotubos de TiO_2 se realizó por microscopía electrónica de barrido obteniendo las vistas longitudinales y transversales mostradas en la figuras 3, y 4.

En la figura 3.1 se muestran las imágenes SEM superficiales de los nanotubos de óxido de titanio sin tratamiento térmico, en (a), (b), (d) y (e) se puede apreciar nanotubos, ondulados, espaciados y organizados, a diferencia de (c) donde la nanoestructura es de paredes corrugadas y no se observa ordenamiento de los nanotubos, esto se le atribuye a que la formación de depósitos debido al fluoruro de amonio es normal para los nanotubos crecidos en solventes orgánicos, estos depósitos tienen baja solubilidad y son precipitados en la interfaz óxido-electrolito (Acevedo Peña, Lartundo Rojas, & González, 2013) por esto se presentan únicamente en la superficie, en (d) y (e) nanotubos crecidos también en solventes orgánicos se aprecia los depósitos en menores cantidades.

La figura 3.2 presenta imágenes SEM transversales de los nanotubos de óxido de titanio sin tratamiento térmico, en (a), (d) y (e) los nanotubos tienen un crecimiento tipo tornillo con un extremo más delgado, en (b) se observa una estructura denominada “bambú”; las cuales son atribuidas a que la nanoestructura es afectada por la formación de burbujas de oxígeno en el ánodo contribuyendo a la formación de anillos de óxido que se acumulan hasta formar los nanotubos (Regonini, Steveners, Satka, & Bowen, 2012) ; en (c) se aprecian nanotubos de pared lisa, estos

fueron crecidos en solvente orgánico los cuales pueden tener pared lateral lisa u ondulada a diferencia de los nanotubos crecidos en solventes acuosos que sólo tienen pared ondulada por su contenido de oxígeno en el agua (Regonini, Bowen, & Jaroenworarluck, 2013).

En la figura 4 se presentan las imágenes de microscopía electrónica con tratamiento térmico, en la vista superficial no se observan los depósitos encontrados para los nanotubos anodizados en solventes orgánicos sin tratamiento, esto debido a que la solubilidad aumenta al incrementar la temperatura, además, en a), b), d) y e) hay un mayor distanciamiento entre poros y la presencia de “grietas”; el cual se asocia a un proceso de degradación térmico (Shivaram, Bose, & Bandyopadhyay, 2014) que depende de la temperatura y la velocidad de calentamiento (Villamizar Niño, 2018).

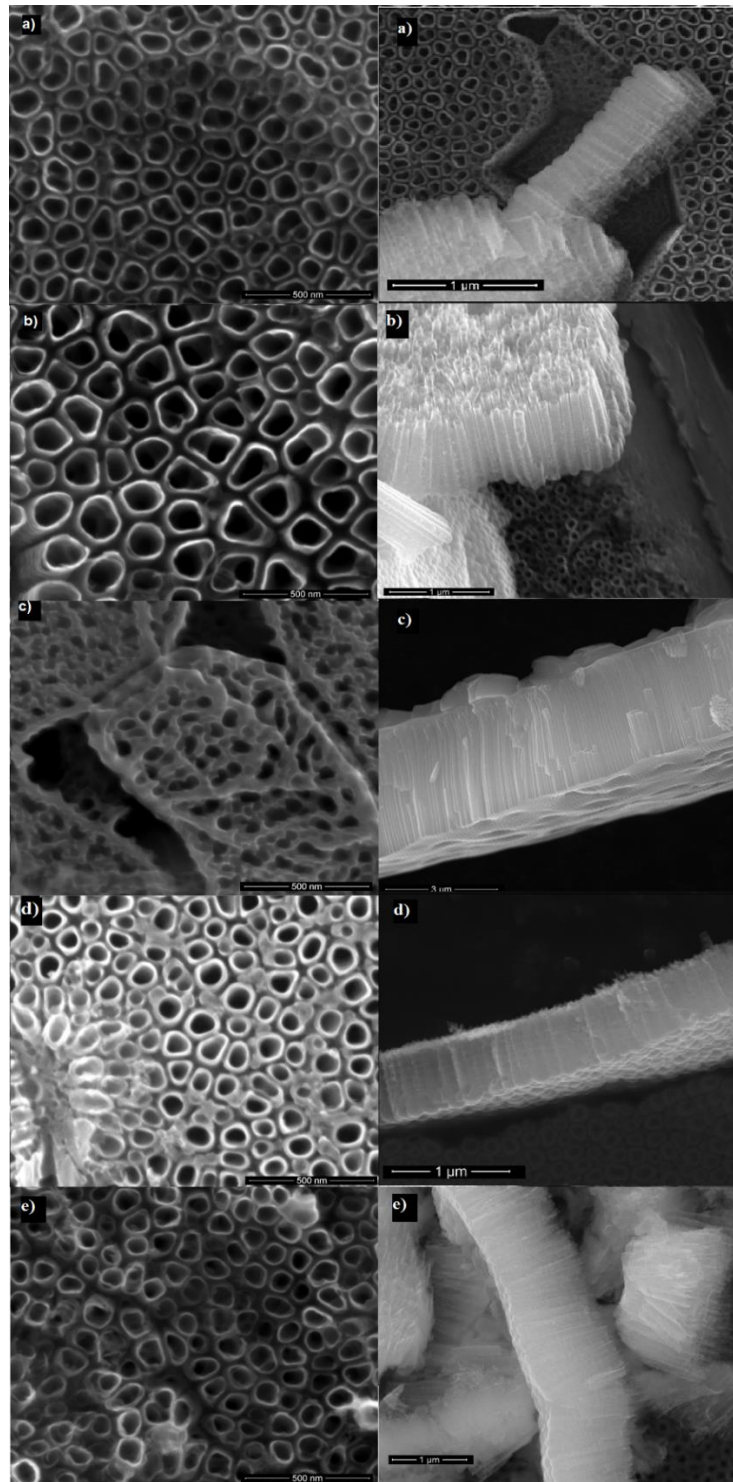


Figura 3. Imágenes SEM sin tratamiento térmico; izquierda: superficial, derecha: transversal (a) G1: 1M H_3PO_4 +0,2v/v HF+ agua, (b) G2: 0,3%M NH_4F + 1M $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ + agua, (c) G3E: 0,3w NH_4F + 2%v H_2O + Etilenglicol, (d) G3G: 0,3%w NH_4F +2%v H_2O + glicerol, (e) G3G6: 0,27M NH_4F + glicerol / agua (60:40%).

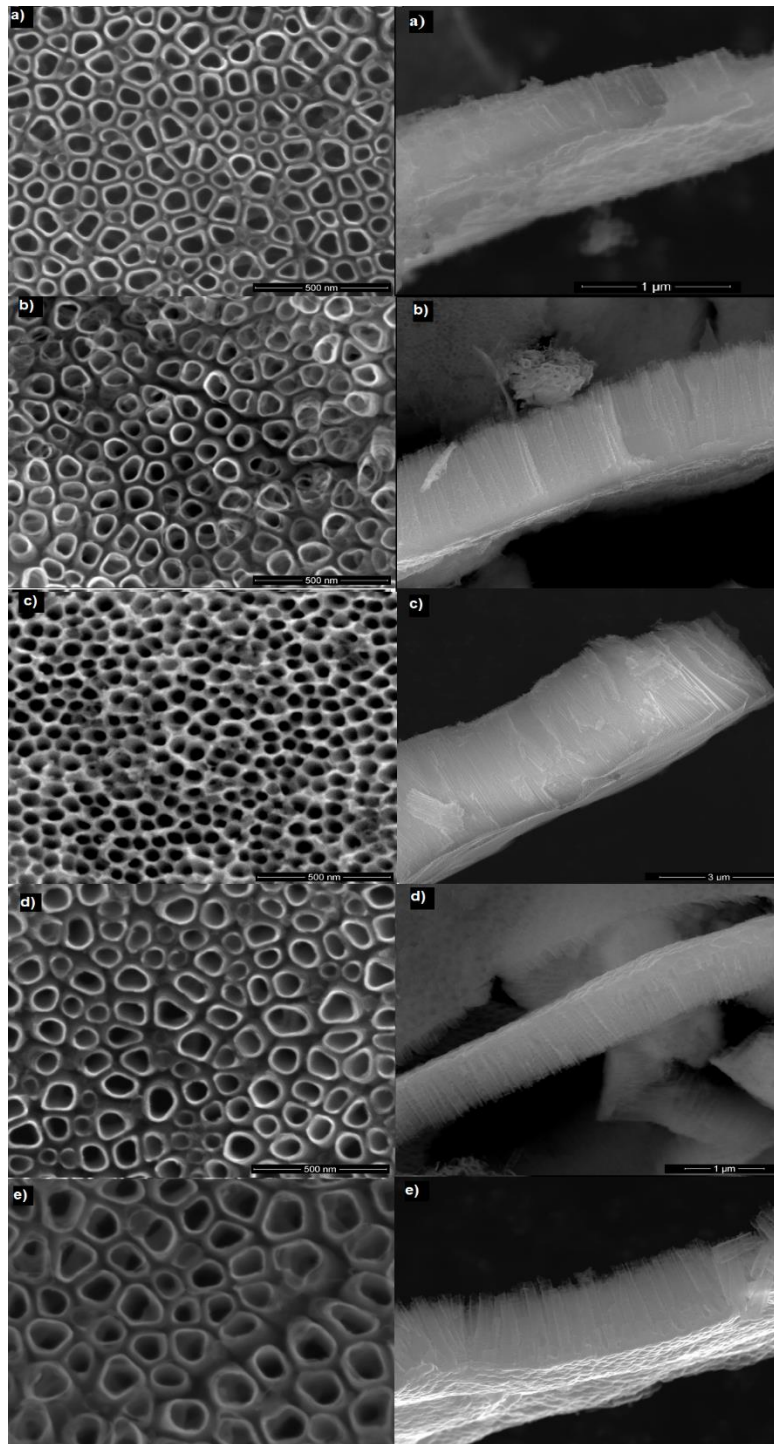


Figura 4. Imágenes SEM con tratamiento térmico izquierda: superficial, derecha: transversal (a) G1: 1M H₃PO₄+0,2v/v HF+ agua, (b) G2: 0,3%M NH₄F+ 1M NH₄H₂PO₄ + agua, (c) G3E: 0,3w NH₄F+ 2%v H₂O+Etilenglicol, (d) G3G: 0,3%w NH₄F+2%v H₂O+ Glicerol, (e) G3G6: 0,27M NH₄F + glicerol / agua (60:40%).

En la tabla 3, las medidas obtenidas muestran que el tratamiento térmico afecta la longitud y distanciamiento en el espacio de no crecimiento entre nanotubos, esta última medida se incrementa con el proceso de recocido debido a la degradación térmica antes mencionada. Se aprecia que los nanotubos crecidos en el electrolito (G3E) no presentan espacio vacante entre los nanotubos, además, se anodizaron con un bajo contenido de agua y poseen la longitud más larga respecto a los demás, esto es, porque se anodizaron con el mayor voltaje (40V) y en un medio menos agresivo que la generación G1 en la que se utilizó un electrolito acuoso y HF como fuente de flúor, el cual hace que la solución tenga un pH más ácido que con sales de flúor como en los demás electrolitos, esta acidez aumenta la disolución química del óxido de titanio haciendo que los nanotubos sean más cortos. (Acevedo Peña, Lartundo Rojas, & González, 2013).

Tabla 3.

Longitud y diámetro de los nanotubos crecidos en los diferentes electrolitos.

Electrolito	Longitud (nm)		Diámetro (nm)		Espacio intercolumnar	
	Sin TT	Con TT	Sin TT	Con TT	Sin TT	Con TT
G1	406 ± 3,3	475 ± 5,9	97 ± 13,3	87 ± 9,01	5,8±1,7	26±8,8
G2	1130 ± 5,6	1410 ± 46	100 ± 22,3	85 ± 12,3	26±5,7	39±5,3
G3E	3320 ± 108	3410 ± 22	58 ± 14,2	65 ± 6,2	--	--
G3G	624 ± 2,4	739 ± 2,3	83 ± 5,5	112 ± 19,2	27±10,3	45,1±10,5
G3G6	1110 ± 158	1250 ± 68	107 ± 12,2	116 ± 22,2	31±7,2	59±12,6

4.2.2 Difracción de rayos x. En la Figura 7 se muestran los difractogramas de rayos x de los nanotubos de TiO₂ crecidos en los diferentes electrolitos con y sin tratamiento. Tras realizar un análisis cualitativo se encuentra que la muestra G1 presenta en los picos a 34°,30', 39°,54', 53°,28', 63°,55' la fase alfa y en el pico a 38°,52' la fase beta del titanio, que desaparece con el

tratamiento térmico. Los demás nanotubos sin tratamiento tienen picos correspondientes a la fase alfa del titanio.

Los nanotubos de TiO_2 poseen una estructura cristalina amorfa que puede variar con los tratamientos térmicos, inicialmente a temperaturas menores a 600°C aparece la fase anatasa y con el proceso de recocido a alta temperatura se llega a un punto donde coexisten las fases anatasa y rutilo, para posteriormente a mayores temperaturas dar paso a una cristalización total en la fase rutilo. (Karimzadeh, Heidarbeigy, & Saatchi, 2008). El favorecimiento de una fase mixta (anatasa y rutilo) disminuye la liberación de iones (Karimzadeh, Heidarbeigy, & Saatchi, 2008), no obstante, tras el proceso de recocido a 600°C se observan las transformaciones de fase, apareciendo solamente los picos de anatasa, en los ángulos $25^\circ,33'$ para G2T, $25^\circ,39'$ para G3ET, $25^\circ,33'$ para G3GT, $25^\circ,35'$ para G3G6T, esto es debido a que los nanotubos se cristalizan sin favorecer una fase mixta. La coexistencia de las fases anatasa y rutilo solo se registra en la muestras G3ET con un pico en el ángulo $26^\circ,05'$ de anatasa y otro de baja intensidad en el ángulo $27^\circ,53'$, que corresponde a rutilo, esta última fase, es la más estable del óxido de titanio (Shivaram, Bose, & Bandyopadhyay, 2014) y es más dominante en nanotubos crecidos en etilenglicol a la temperatura y velocidad de calentamiento utilizados.

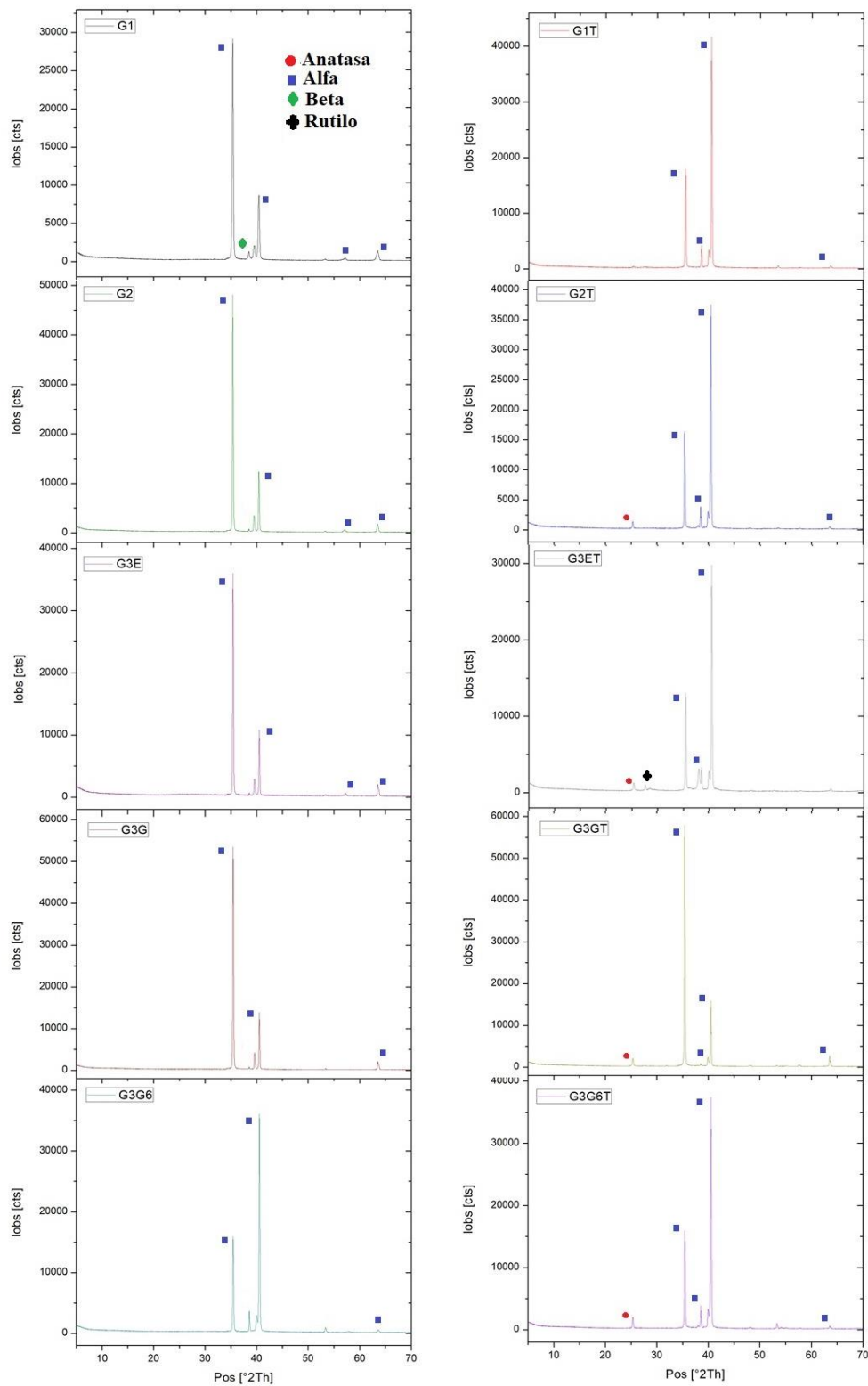


Figura 5. Difractogramas de análisis DRX de las muestras empleadas izq) muestras sin tratamiento térmico, der) muestras con tratamiento térmico a 600°C

4.3 Resistencia a la corrosión

4.3.1 Potencial de circuito abierto. Para determinar la resistencia a la corrosión de los nanotubos de óxido de titanio se determinó en primer lugar su comportamiento del potencial en circuito abierto (OCP) en la solución de Hanks durante 1 hora, los cuales se observan en la tabla 4.

Tabla 4.

Valores del potencial de circuito abierto.

Muestra	OCP (mV)	
	Sin TT	Con TT
Ti6Al4V	44,45 ± 2,3	
G1	84,85 ± 1,5	13,9 ± 0,7
G2	-12,4 ± 0,03	-22,9 ± 1,1
G3E	-14,5 ± 2,5	58,9 ± 9,5
G3G	87 ± 3,1	51,4 ± 0,8
G3G6	89,6 ± 5,2	58,2 ± 1,9

De los valores obtenidos en la tabla se observa que no existen diferencias marcadas entre los potenciales obtenidos para las muestras sin tratamiento térmico G1, G3G, G3G6. Sin embargo, las muestras G3E y G2 presentan un potencial inferior y esta última, una tendencia negativa que representa un comportamiento anódico (Anexo B), que desde el punto de vista termodinámico indicaría una mayor velocidad de corrosión. El tratamiento térmico en las nanoestructuras influye sobre todas las muestras, debido a que su potencial de corrosión disminuye, y por tanto su resistencia a la corrosión decrece. Sin embargo, el potencial de la muestra en la solución G2 disminuyó a un valor más negativo, lo que indicaría que tiene una resistencia a la corrosión menor.

Realizando una comparación total, sólo las muestras G3E, G3G y G3G6 con tratamiento térmico tienen una posible mejor resistencia a la corrosión que la muestra sin recubrimiento.

4.3.2 Resistencia a la polarización. Mediante esta técnica se puede determinar la resistencia de la superficie expuesta a la transferencia de carga en la solución de Hanks a 37°C. En la figura 8 se observan los resultados de la resistencia a la polarización de las nanoestructuras con y sin tratamiento térmico, donde la mayor resistencia a la polarización de la capa de óxido crecida en las soluciones G3E y G2 sin tratamiento térmico fue de $1000000 \Omega/\text{cm}^2$, que junto a los nanotubos crecidos en la muestra G3G con tratamiento, tienen una mayor resistencia a la corrosión en comparación con la muestra sin recubrir. Este podría demostrar que los tratamientos son más susceptibles al daño por fluidos corporales, debido a la disolución del óxido de titanio por los iones Cl^- presentes en la solución, que generan porosidades en la película pasiva de TiO_2 , y por ende, el fluido puede penetrar y atacar la aleación.

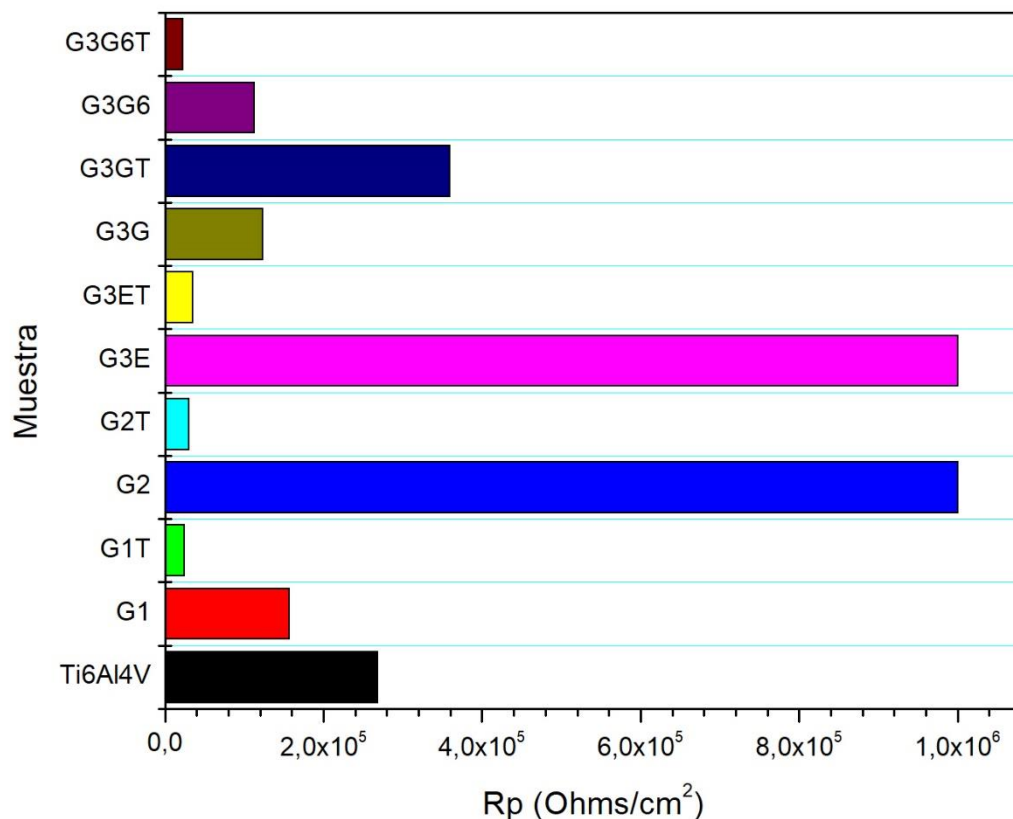


Figura 6 Resistencia a la polarización lineal de las muestras en blanco, anodizadas y tratadas térmicamente

4.3.3 Curvas potenciodinámicas. Las curvas de polarización presentadas en la figura 9a para la aleación Ti6Al4V con nanotubos crecidos en los diferentes electrolitos muestran una transición activa -pasiva en todos los casos. La muestra anodizada G1 y G3E presentan una disminución del potencial de corrosión frente a la muestra blanco; para las demás muestras tratadas ocurre un corrimiento de potencial de corrosión hacía valores más positivos o más nobles. En el trabajo de Plijac asocian este corrimiento de potencial a la protección que ejerce la capa de TiO₂ sobre el material de la degradación en presencia de soluciones que contienen cloruros (Hokovic & Plijac,

20003). Las zonas anódicas de todas las muestras se comportan de manera similar, donde se observa una amplia zona de pasivación del material. Para la zona catódica no se presentan cambios significativos en las curvas, por tanto, todas tienen el mismo comportamiento, sólo se produce la generación de hidrogeno con la solución de Hanks.

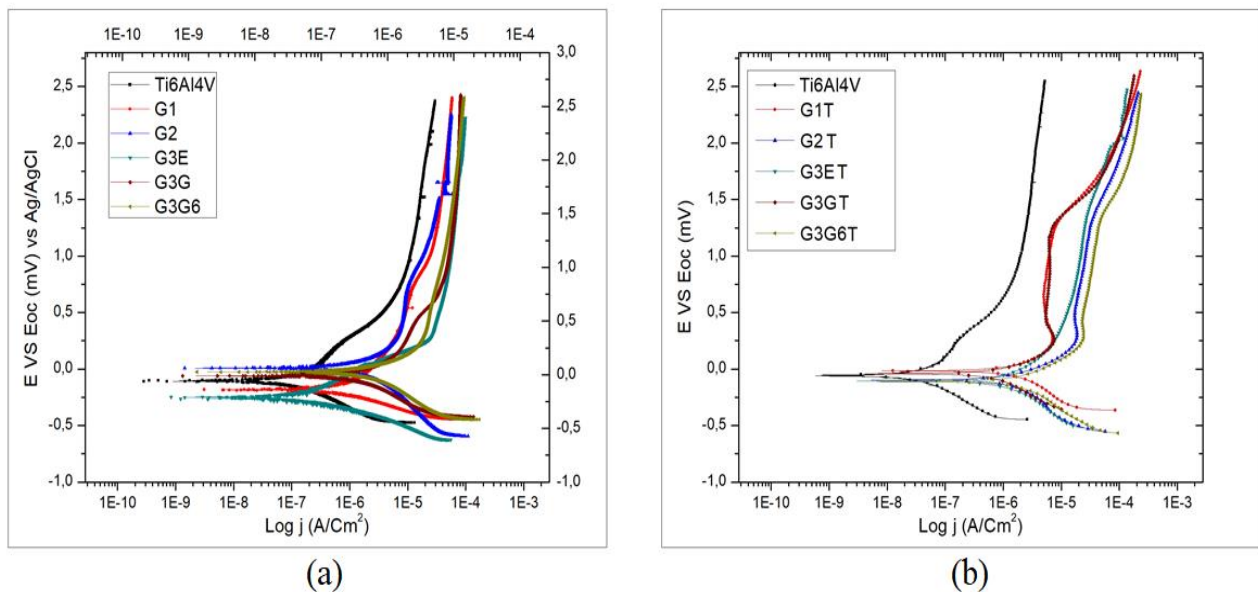


Figura 7 Curvas potenciodinámicas de Ti6Al4V sin anodizar y anodizados a) Sin tratamiento térmico b) con tratamiento térmico

Por otro lado, los nanotubos crecidos en etilenglicol (G3E) presentan densidad de corriente menor a los nanotubos crecidos en los demás electrolitos como se muestra en la tabla 5, lo que representa que tiene una velocidad de corrosión inferior, esto se debe a que como se muestra en las imágenes SEM, las nanoestructuras crecidas en etilenglicol no presentan espacios vacantes entre los nanotubos, haciendo que el daño del electrolito sea menor.

Tabla 5.

Potencial, corriente y velocidad de corrosión de las muestras en blanco, anodizadas y con tratamiento térmico.

Muestra	E_{corr} (V)	I_{corr} (A)	V_{corr} (mpy)
Ti6Al4V	-0,052 ± 7,17E-03	2,09E-08 ± 9,9E-10	6,8933E-09
G1	-0,183 ± 6,24E-03	7,61E-07 ± 4,8E-08	2,5102E-07
G2	-0,062 ± 7,04E-04	5,11E-08 ± 8,5E-10	1,6879E-08
G3E	-0,197 ± 1,41E-02	4,68E-08 ± 7,1E-09	1,5432E-08
G3G	-0,012 ± 1,84E-17	1,27E-07 ± 3,5E-08	4,2019E-08
G3G6	0,031 ± 1,07E-03	1,77E-07 ± 4,2E-09	5,849E-08
G1T	-0,018 ± 6,69E-04	1,44E-06 ± 5,9E-08	4,742E-07
G2T	-0,002 ± 1,30E-01	7,32E-07 ± 1,2E-08	2,4142E-07
G3ET	-0,109 ± 7,39E-03	8,26E-07 ± 2,1E-09	2,7271E-07
G3GT	0,001 ± 7,02E-02	4,80E-07 ± 6,6E-08	1,5843E-07
G3G6T	-0,118 ± 3,91E-03	1,44E-06 ± 1,9E-07	4,7536E-07

En la Figura 9b se puede apreciar las curvas potenciodinámicas de las nanoestructuras con tratamiento térmico a 600°C, donde no se observa un corrimiento significativo en el potencial de corrosión con respecto a la muestra en blanco, no obstante en la tabla 5, se evidencia que los nanotubos con tratamiento crecidos en las soluciones G3G6 y G3GT tienen un potencial positivo lo que indica que la aleación se comporta más noble; también hay un evidente aumento de la densidad de corriente gracias a que como se evidencia en los resultados obtenidos en el SEM hay una degradación térmica que genera un agrietamiento o fisura en la superficie de la nanoestructura y una distancia mayor entre los nanotubos permitiendo que el electrolito fluya fácilmente hasta llegar a la interfaz (metal/nanoestructura) generando así un ataque directo al sustrato metálico. Además, se observa que al igual que en las muestras sin tratamiento térmico, se alcanza una zona de pasivación en tensiones cercanas a los 0,25 mV, es decir, la formación de películas pasivas y

solamente en las muestras con recocido a potenciales mayores de 1.2 mV se presenta un comportamiento de transpasivación, con el aumento de la densidad de corriente a estos potenciales que indica el rompimiento de la capas pasivas (Ver Anexo E) y de acuerdo con el diagrama de Pourbaix del titanio (Anexo D), podría ser un óxido hidratado.

Por otro lado, la velocidad de corrosión mostrada en la tabla 5 fue determinada por el método de las pendientes de Tafel, su desarrollo y cálculos se muestran en el apéndice C. Se observa que la velocidad de corrosión para la aleación blanco es menor que las muestras con películas anódicas, este comportamiento electroquímico en la solución de Hanks no era el esperado, ya que la literatura muestra que la capa de nanotubos actúa como una barrera efectiva contra el electrolito (Méndez, Pereyra, & Dalchiele, 2011). La razón de esto es que las nanoestructura generadas tienen diámetros internos grandes generando una protección menor al ataque del electrolito, lo anterior se evidencia en la tabla 3 donde se observa que los nanotubos crecidos en etilenglicol (G3E) tienen el menor diámetro con y sin tratamiento y también presentan la menor velocidad de corrosión respecto a los demás anodizados.

5. Conclusiones

- La aleación de Ti6Al4V presenta una menor velocidad de corrosión que las muestras anodizadas con los diferentes electrolitos, lo que indica que estas últimas son mayormente afectadas por las condiciones corporales como solución de Hanks y la temperatura a 37°C.

- Los nanotubos crecidos en etilenglicol no presentan espacios vacantes entre los poros lo que hace que la resistencia a la corrosión de estos sea mayor que la de las nanoestructuras crecidas en las demás condiciones.
- El tratamiento térmico a 600°C con una velocidad de calentamiento de 10°C/min solo favorece la coexistencia de las fases anatasa y rutilo en los nanotubos crecidos en etilenglicol y no mejora la resistencia a la corrosión porque genera una degradación térmica en la capa de nanotubos de óxido de titanio.

6. Recomendaciones

Debido a que las velocidades de corrosión son bajas en todos los casos, la cantidad de reactivos utilizados en el proceso es alta y la finalidad de estos estudios es la aplicación en implantes ortopédicos, se recomienda analizar el efecto en la resistencia a la corrosión cuando se reutiliza el electrolito.

Bibliografía

- Acevedo Peña, P., Lartundo Rojas, L., & González, I. (2013). Effect of water and fluoride content on morphology and barrier layer properties of TiO₂ nanotubes grown in ethylene glycol-based electrolytes. *J Solid State Electrochem*, 2939-2947.
- ASTM. (2011). "E3-11 Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens 1". *ASTM Copyright*, i, 1-12.
- Bae, C., Yoo, H., Kim, S., Lee, K., Kim, J., Sung, M., & Shin, H. (2008). Template-directed synthesis of oxide nanotubes: Fabrication, characterization, and applications. *Chemistry of Materials*, 756-767.
- Bavykin, D., Friedrich, J., & Walsh, F. (2006). Protonated titanates and TiO₂ nanostructured materials: Synthesis, properties, and applications. *Advanced Materials*, 2807-2824.
- Cely Ma, M., Castellar, O., & Pereira, C. (2018). Efecto de la velocidad de calentamiento sobre las propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión de aleaciones de titanio modificadas. *Ingeniare. Rev. chil. ing. [online]*, 26(4), 577-584 <https://dx.doi.org/10.4067/S0718-33052018000400577>.
- De Assis, S., Wolyneć, S., & Costa, I. (2006). Corrosion characterization of titanium alloys by electrochemical techniques. *Electrochimica ACTA*, 1815-1819.
- Dong, F., Zhiping, L., Kelong, H., & Dimitris, L. (2011). Effect of heat treatment on morphology, crystalline structure and photocatalysis properties of TiO₂ nanotubes on Ti substrate and freestanding membrane. *Applied Surface Science*, 257, 6451-6461.
- Dumitriu, C., & Pirvu, C. (2012). Electrochemical studies on TiO₂ Nanotubes Modified Ti electrodes.
- Feliu, S., & Andrade, M. (1991). *Corrosión y protección metálicas*. Madrid: Raycar.

- Gong, D., Grimes, C., & Chen, Z. (Diciembre de 2001). *Scopus*. Obtenido de <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-0035739786&origin=inward&txGid=7024a40df31f7596f577b5e46ee56447>
- Hazan, R., Lockman, Z., & Sreekantan, S. (2009). Influence of electrolyte pH on TiO₂ nanotube formation by Ti anodization. *Journal of Alloys and compounds*, 478-483.
- Hernandez Cano, F., Foces Foces, C., & Martínez, M. (1995). *Cristalografía*. Madrid: CSIC 419.
- Hokovic, M., & Plijac, k. (20003). The influence of niobium and vanadium on passivity of titanium-based implants in physiological solution. *Biomaterials*, 3765-3775.
- Jha, H., Roy, P., Hahn, R., Paramasivam, I., & Schmuki, P. (2011). Fast formation of aligned high-aspect ratio TiO₂ nanotube bundles that lead to increased open circuit voltage when used in dye sensitized solar cells. *Electrochemistry Communications*, 302-305.
- Karimzadeh, F., Heidarbeigy, M., & Saatchi, A. (2008). Effect of heat treatment on corrosion behavior of Ti-6Al-4V alloy weldments. *Materials*, 106, 388-394.
- Kyosuke, T., Hiramatsy, M., Hoson, A., & Sekino, T. (Junio de 1998). *Formation of titanium oxide nanotube*. Obtenido de <https://bibliotecavirtual.uis.edu.co:2150/record/display.uri?eid=2-s2.0-0032499581&origin=inward&txGid=4febdf1b4810125c3f7e963749bc52ca>
- Lim, S., Linf Pang, Y., Chyuan Ong, H., & Wen, T. (5 de Julio de 2014). *Science Direct*. Obtenido de <https://bibliotecavirtual.uis.edu.co:2191/science/article/pii/S0926860X14003317>
- Martín, J. M. (2003). *Láminas delgadas y recubrimientos: preparación, propiedades y aplicaciones*. Madrid: Editorial CSIC - CSIC Press.
- Mellano Valero, A. (2011). *Corrosión galvanica entre implantes dentales y supraestructuras protésias diseñadas con aleaciones de distinta naturaleza*. Valencia.
- Méndez, E., Pereyra, M., & Dalchiele, E. (2011). Nanotubos de orientación vertical autoensamblados por método electroquímico: síntesis y caracterización. *Universidad de la República, Montevideo*, 45-49.

- Milosev, I., Kosec, T., & Strehblow, H. (2008). XPS and EIS study of the passive film formed on orthopaedic Ti-6Al-7Nb alloy in Hank's physiological solution. *Electrochimica Acta*, 3547-3558.
- Pourbaix, M. (1974). Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions, 2nd. edition. Houston: NACE International.
- Regonini, D., Bowen, C., & Jaroenworoluck, R. (2013). A review of growth mechanism, structure and crystallinity of anodized TiO₂ nanotubes. *Materials Science and Engineering*, 337-406.
- Regonini, D., Steveners, R., Satka, A., & Bowen, C. (2012). Factors influencing surface morphology of anodized TiO₂ nanotubes. *Electrochimica Acta*, 244-253.
- Roman, I., Trusca, R., Soare, M., Fratila, C., Krasicka-Cydzik, E., & Stan, M. (2014). Titanium dioxide nanotube films: Preparation, characterization and electrochemical biosensitivity towards alkaline phosphatase. *Materials Science and Engineering C*, 374-382.
- Shivaram, A., Bose, S., & Bandyopadhyay, A. (2014). Thermal degradation of TiO₂ nanotubes on titanium. *Applied Surface Science*, 573-580.
- Varghese, O., Gong, D., Paulose, M., Grimes, C., & Dickey, E. (2013). Crystallization and high-temperature structural stability of titanium oxide nanotube arrays. *Journal of Materials Research*, 156-165.
- Villamizar Niño, Y. (2018). Efecto de las variables del recocido en la resistencia a la corrosión de nanotubos de TiO₂. Bucaramanga.
- Yafei, Z., Peng, X., Zhaojun, J., Teng, Z., Chuan, Y., & Yan, C. (2018). Effect of vanadium released from micro-arc oxidized porous Ti6Al4V on biocompatibility in orthopedic applications. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 169, 366-374. doi:10.1016/j.colsurfb.2018.05.044.
- Yan, S., & Kang-Ping, Y. (24 de July de 2014). Effect of anodization voltage on performance of TiO₂ nanotube arrays for hydrogen generation in a two-compartment photoelectrochemical cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39, 11368-11375.

Yang, B., Fung, M., Ling, C., Djuricic, A., & Fung, S. (2011). Annealing study of titanium oxide nanotube arrays. *Material Chemistry and Physics*, 130, 1227-1231.

Yu, W.-q., Qiu, J., Xu, L., & Zhang, F.-q. (2009). Corrosion behaviors of TiO₂ nanotube layers on titanium in Hank's solution. *Biomedical Materials*.

Apéndices

Apéndice A Gráfica de mecanismo de crecimiento

En la figura 11 se presenta el mecanismo de crecimiento completo para todas las soluciones utilizadas, sin embargo, se omitió en los resultados ya que el programa utilizado para realizar todas las gráficas no admitía la cantidad de datos proporcionada por la generación G3G6, lo anterior no influyó en los análisis de los resultados.

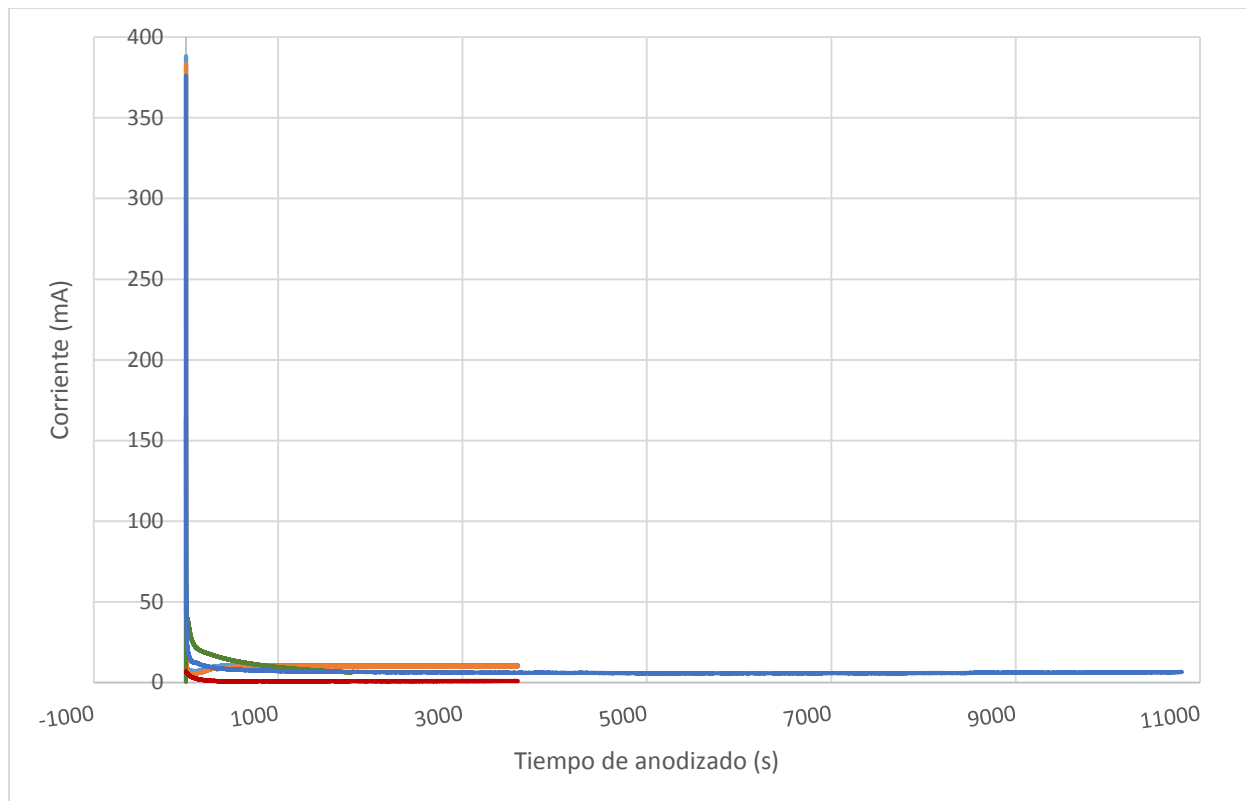


Figura 8 Corriente vs Tiempo

Apéndice B Gráficas de potencial de circuito abierto.

Se presentan los resultados de la prueba de potencial de circuito abierto en la figura 9, los datos mostrados en la tabla 4 son el promedio de este valor, el cual indica el potencial de equilibrio.

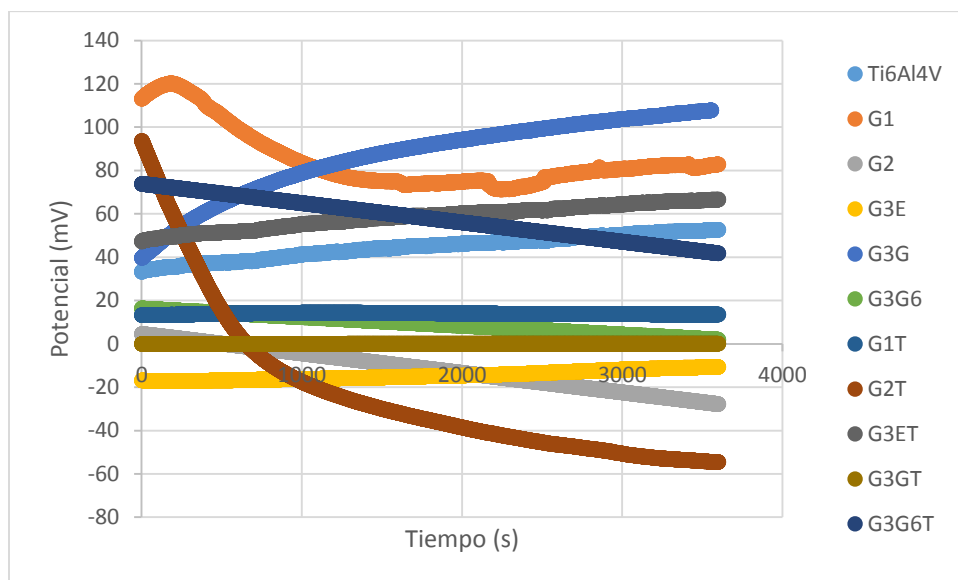


Figura 9 Potencial vs tiempo.

Apéndice C: Cálculo de E_{corr} , I_{corr} y V_{corr} por el método de las pendientes de Tafel

De acuerdo con los datos obtenidos mediante la prueba potenciodinámica, siendo valores de corriente en unidades de (A) y voltaje en (V) se realizaron los cálculos en Excel. Usando el método de las Pendientes de Tafel se generó una plantilla con un sistema de ecuaciones que, al ingresar los datos de las ecuaciones anódicas y catódicas, mostró los valores de E_{corr} e I_{corr} como se observa en la figura 12; finalmente el cálculo de V_{corr} mediante la siguiente ecuación:

$$V_{corr} = 0,00327 * \left(\frac{I_{corr} * 446,0967}{4,42} \right)$$

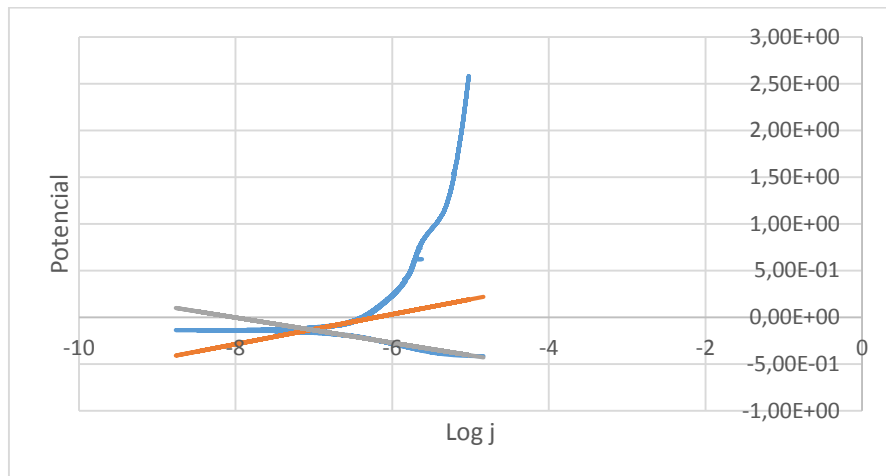


Figura 10 Curva potenciodinámica con pendientes Tafel.

Apéndice D Diagrama de Pourbaix

En la figura 11 se presenta el diagrama pourbaix para el sistema titanio- agua, asumiendo que $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sea la fase sólida estable (Pourbaix, 1974).

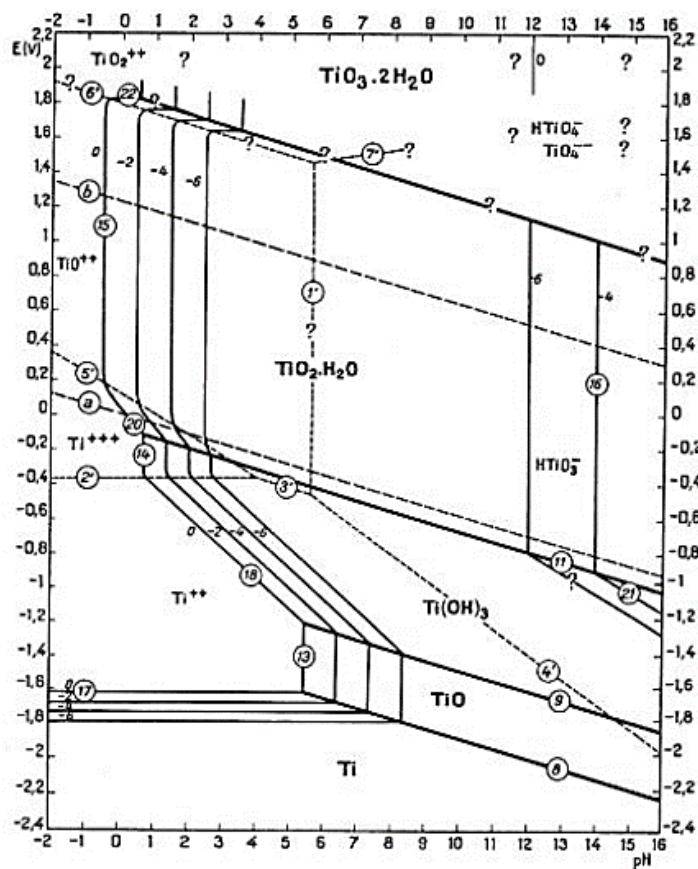


Figura 11 Diagrama de pourbaix para el titanio.

Fuente: Bholá, S. Mishra, B (2013) . Pourbaix diagram for the Ti-H₂O system. [Figura]

Recuperado de: <http://www.electrochemsci.org/papers/vol8/80507075.pdf>

Apéndice E Diagrama de polarización de un metal pasivo

En el diagrama se observa una zona activa donde hay un aumento de potencial y densidad de corriente, un segundo tramo donde está la región pasiva a la que se llega hasta un incremento del potencial con una densidad de corriente constante, es decir, “la formación de películas pasivas sobre la superficie del metal”, seguido de una región de transpasivación donde a valores altos de potencial hay un aumento en la densidad de corriente que rompe las películas pasivas (Montañez, 2008).

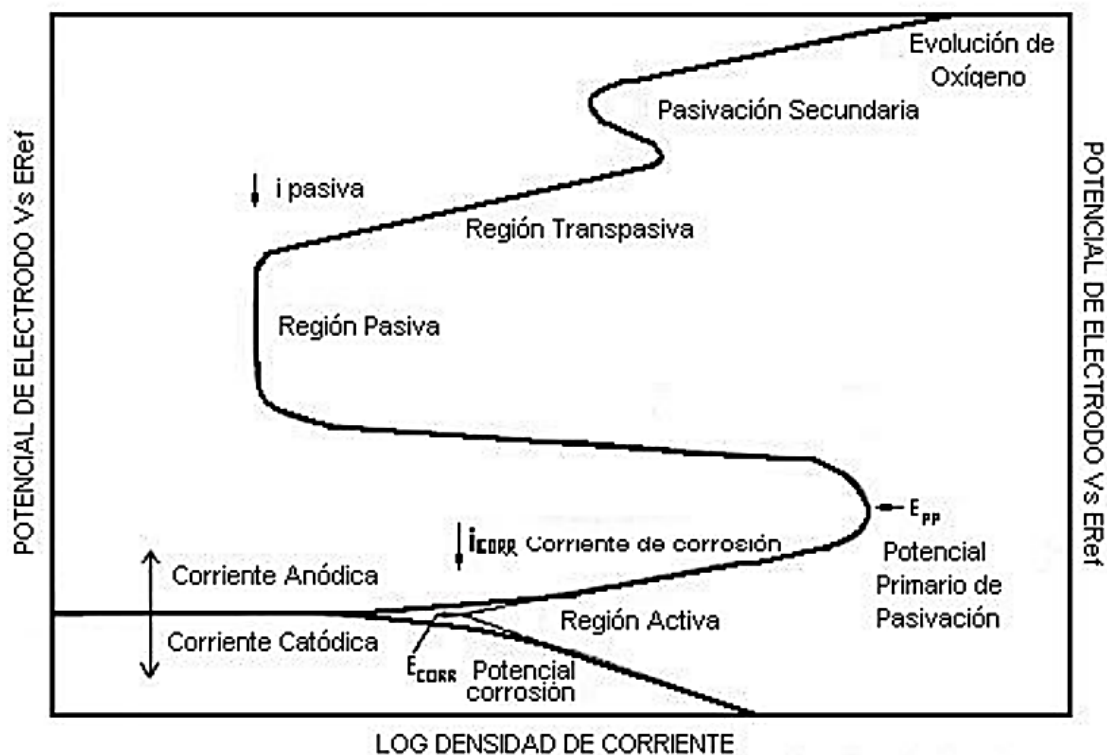


Figura 12 Diagrama de polarización de un metal pasivo

Fuente Montañez, N. (2018) .Diagrama de polarización anódica y catódica para un ánodo pasivo.

[Figura] Recuperado de: <http://tangara.uis.edu.co/biblioweb/tesis/2008/128647.pdf>