

**Efecto de los bordes de grano en la transformación anatasa-rutilo de un arreglo de nanotubos de TiO<sub>2</sub> en foil de titanio.**

**Jhoan Sebastián Becerra Bayona**

**Héctor Andrés Rueda Bueno**

**Trabajo de Grado para optar el título de Ingeniero Metalúrgico**

**Director**

**Sergio Ismael Blanco Vásquez**

**Doctor en Ingeniería**

**Universidad Industrial de Santander**

**Facultad de Ingenierías Físicoquímicas**

**Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales**

**Bucaramanga**

**2019**

### Dedicatoria

*Este proyecto es dedicado especialmente a mi padre, INSDUVAR BECERRA BAYONA quien fue la persona que me apoyo económicamente en estos años de estudio y me dio todo su amor para realizar este proyecto. A mi madre, SONIA ROSA BAYONA MOLINA por darme todo su amor, cariño, entrega y fuerzas para que pudiera terminar mi carrera. A mi hermano y mi persona favorita en este mundo, NICOLAS INSDUVAR BECERRA BAYONA por ser el motivo para ser ejemplo a él. A mis hermanos SILVIA YULIANA BECERRA SALCEDO y ANDRÉS MAURICIO BECERRA SALCEDO por sus consejos en esta época de aprendizaje.*

*Quiero dedicar este logro también a mis abuelos HERNANDO ANTONIO BECERRA PABON y ANA DE JESUS BAYONA NAVARRO quienes me daban su amor para seguir adelante. A mi familia, BECERRA BAYONA, por darme el entusiasmo y la perseverancia de seguir adelante.*

*Este proyecto también lo dedico a amigos que he conocido en la universidad y que han estado junto a mí en el transcurso de este episodio importante de mi vida, CARLOS, RICKY, PANDA, EDUARDO, KEVIN y GERMÁN porque de cada uno de ustedes he aprendido muchas cosas para mi vida y me han ayudado a observar la sociedad desde otro punto de vista.*

*También lo dedico este proyecto a mis amigos de colegio, QUINTERO, MEDINA, DEYBER, BOTELLO Y CAMILO porque a pesar de la distancia y el tiempo nuestra amistad sigue intacta.*

*Y, por último, pero no menos importante a ANGIE GABRIELA MEDINA YARURO por estar junto a mí en cada uno de los pasos que he dado en mi vida, por darme el apoyo en momentos de angustia, por darme su amor en momentos de soledad y por darme su paciencia en momentos de estrés.*

**Jhoan Sebastián Becerra Bayona**

### **Dedicatoria**

*A Dios y la Republica de Colombia por permitirme estudiar en la Universidad Industrial de Santander formarme como persona y como profesional en el área de Ingeniería Metalúrgica. A mi padre HÉCTOR RUEDA RODRÍGUEZ quien con su apoyo y dedicación me ha empujado a salir adelante y ha sido mi ejemplo de superación, inculcándome siempre los valores de moralidad y servicio hacia los demás. A mi madre HILDA MARÍA BUENO DIAZ por creer siempre en mí dándome ejemplo de humildad y sacrificio; enseñándome a valorar lo que tengo y a sobresalir en los momentos difíciles que ha colocado la vida. A mi hermano JUAN DIEGO RUEDA BUENO por ser mi cómplice y mi partidario en todo los proyectos e ideas que me he propuesto en la vida.*

*A mis Amigos que siempre estuvieron apoyándome en mi carrera y de una u otra forma influyeron en mi aprendizaje y a forjar mi carácter como persona, especialmente va dedicado a Susana Prada, Stev Riaño, Juan Diego Hernández, Maria Paula Galán, Daniela Quiroz, Xiomara Duarte, Daniela Tarazona. Gracias a ellos mi estancia en la Universidad Industrial de Santander ha sido una de las mejores experiencias que me ha regalado la vida*

*A Sergio Ismael Blanco por ser más que un tutor, por apoyarme en los momentos difíciles del aprendizaje convirtiéndose en mi amigo y colega. Sin el este proyecto no fuera una realidad.*

*Finalmente, al semillero de investigación en recubrimientos multifuncionales, en el cual aprendí todos mis conocimientos en electroquímica, fundamentales para llevar a cabo este proyecto de grado y escribir este libro.*

***Héctor Andrés Rueda Bueno.***

### **Agradecimientos**

Al laboratorio de microscopia de la Universidad Industrial de Santander por sus servicios prestados en especial al MSc Carlos Albertos Chacón por las imágenes tomadas de SEM .

A Ambrosio Carrillo y Sergio González, por su tiempo en el préstamo de laboratorio y su experiencia brindada a lo largo de este proyecto.

Al grupo de investigación en corrosión (GIC) por el prestado de sus instalaciones y de sus equipos para el desarrollo de este proyecto.

A la Directora de Escuela, Sandra Judith García Vergara, por el préstamo de los laboratorios de docencia de Tratamientos Térmicos, Corrosión y microscopia.

Al profesor Jorge Gutiérrez y a la Universidad del Quindío por la medición de los XRD a las muestras de tratadas térmicamente.

Finalmente, a Sergio Ismael Blanco Vásquez por su paciencia, tiempo y dedicación durante este proyecto, por no ser solo un tutor si no un maestro, colega y amigo.

Contenido

	<b>Pág.</b>
Introducción .....	17
1. Objetivos.....	18
1.1 Objetivo General.....	18
1.2 Objetivos Específicos .....	18
2. Marco Referencial.....	19
2.1 Antecedentes.....	19
2.1.1 Dióxido de Titanio.....	19
2.1.2 Anatasa y Rutilo.....	20
2.1.3 Anodizado Electroquímico. ....	20
2.1.4 Anodizado de Titanio.....	21
3. Método Experimental. ....	23
3.1 Preparación de muestras. ....	23
3.2 Síntesis de la matriz de nanotubos por anodización electroquímica. ....	23
3.3 Tratamiento Térmico. ....	23
3.4 Caracterización de las muestras.....	24
3.5 Planteamiento del modelo matemático. ....	24
4. Resultados y análisis.....	25
4.1 Síntesis de la matriz de nanotubos de TiO <sub>2</sub> .....	25
4.2 Morfología y distribución. ....	26
4.3 Difracción de Rayos X.....	30
4.4 Modelo de transformación Anatasa-Rutilo.....	32
4.5 Comparación de los valores con el MDT. ....	39

5. Conclusiones.....	41
6. Recomendaciones .....	42
Referencias Bibliográficas .....	43
Apéndices.....	49

Lista de Figuras

	<b>Pág.</b>
<i>Figura 1.</i> Configuración esquemática de la celda (a) formación de un óxido compacto. (b) condiciones de anodización para la formación de un arreglo de nanotubos.....	22
<i>Figura 2.</i> Respuesta Cronoamperométrica del electrodo de Titanio con sus respectivas zonas, obtenida mediante la anodización electroquímica potenciostática e imágenes adquiridas por SEM que representan las zonas descritas. ....	26
<i>Figura 3.</i> Micrografías SEM (electrones retrodispersados) superior y lateral de la matriz de NTS de TiO <sub>2</sub> sin TT (a)(b), Vista superior y lateral del arreglo de NTS de TiO <sub>2</sub> con TT de 450°C. (d)(e) Vista superior y lateral de la matriz NTS con TT de 650°C. ....	28
<i>Figura 4.</i> Difractogramas de las muestras anodizadas con tratamiento térmico a 450°C por horas y 650°C por tiempos de 2, 6 y 8 horas. ....	12 30
<i>Figura 5.</i> Curva que describe el comportamiento cinético de la cantidad de fase Anatasa (rojo) y Rutilo (azul) obtenidos del análisis por DRX.....	32
<i>Figura 6.</i> Transformación de la matriz de NTS desde amorfo-Anatasa-Rutilo a) perfil de transformación de nanotubos de TiO <sub>2</sub> b) comportamiento de la transformación a través del tiempo. ....	34
<i>Figura 7.</i> Relación de difusión de Oxígeno a través del tiempo. a) Datos experimentales obtenidos mediante EDS b) gráfica teórica en 3D con la concentración de Oxígeno, penetración y tiempo. ....	36

*Figura 8.* Representación gráfica del modelo de transformación matemático en función del tiempo con sus respectivos cambios de morfología..... 39

**Lista de Tablas**

	<b>Pág.</b>
Tabla 1. <i>Propiedades fisicoquímicas de la Anatasa y el Rutilo</i> .....	20
Tabla 2. <i>Porcentaje atómico obtenido mediante EDS</i> .....	29
Tabla 3. <i>Porcentaje de fase Anatasa y Rutilo</i> .....	31
Tabla 4. <i>Resultados obtenidos por el XRD y el modelo de transformación</i> .....	40

**Lista de Apéndices**

	<b>Pág.</b>
Apéndice A. Muestras de TiO <sub>2</sub> al realizar tratamiento térmico.....	49
Apéndice B. Imágenes SEM con las mediciones realizadas. ....	50
Apéndice C. Análisis por EDS de las muestras tratadas térmicamente.....	51
Apéndice D. Modelo de transformación matemático.....	53

**Glosario**

**EDS:** Espectrometría de dispersión de energía de rayos X

**GB:** Bordos de grano.

**MDT:** Modelo de Transformación anatasa-rutilo

**NTS:** Nano-tubos.

**SEM:** Microscopia electrónica de barrido.

**TT:** Tratamiento Térmico.

**XRD:** Difracción de rayos X.

## Resumen

**TÍTULO:** EFECTO DE LOS BORDES DE GRANO EN LA TRANSFORMACIÓN ANATASA-RUTILO DE UN ARREGLO DE NANOTUBOS DE TiO<sub>2</sub> EN FOIL DE TITANIO\*

**AUTORES:** BECERRA BAYONA, Jhoan Sebastian; RUEDA BUENO, Héctor Andrés\*\*

**PALABRAS CLAVE:** Celdas solares sensibilizadas por colorantes, arreglo nanotubular, anodizado electroquímico, anatasa, rutilo.

### DESCRIPCIÓN:

El TiO<sub>2</sub> es un material clave en el desarrollo de fuentes de energías alternativas tales como las celdas solares sensibilizadas por colorantes. Las propiedades fotoquímicas y fotoelectroquímicas del TiO<sub>2</sub> están relacionadas directamente con la estructura cristalina predominante. En el caso específico de las nanoestructuras de TiO<sub>2</sub>, donde se incluyen los nanotubos, las posibles transformaciones de fases tienen un efecto directo sobre la morfología. Por este motivo se hace necesario el estudio de la transformación de las fases del TiO<sub>2</sub> utilizando un arreglo de nanotubos obtenidos por medio de anodizado electroquímico. En el presente trabajo se realizó un proceso de anodizado electroquímico durante 5 h, aplicando un potencial de 25V y una temperatura de 25°C. Se utilizó una celda de dos electrodos, con un alambre de platino como cátodo y una lámina de titanio como ánodo, como electrolito se usó una solución de 0.5% Wt de fluoruro de amonio (NH<sub>4</sub>F) y una proporción 9:1 vol/vol glicerol/agua. Las muestras anodizadas fueron tratadas térmicamente en dos ciclos de tratamiento térmico. El primero se realizó a 450°C con el objetivo de obtener la estructura anatasa uniformemente. El segundo tratamiento se realizó a 650°C a diferentes tiempos entre 2 y 8h para analizar la cinética de transformación de las fases anatasa-rutilo. Las muestras anodizadas y tratadas térmicamente fueron analizadas mediante SEM, EDS y XRD. Los resultados obtenidos mostraron que al realizar los tratamientos térmicos a 650°C además de presentarse la transformación anatasa-rutilo en las paredes de los tubos se formaba una capa de óxido en el sustrato. Para corroborar la posibilidad de dicha oxidación se desarrolló un modelo matemático, donde se relaciona la oxidación del sustrato y la formación de una capa de rutilo con la difusión de oxígeno en los bordes de grano, obteniéndose una correspondencia directa entre los resultados experimentales y el planteamiento teórico.

---

\* Trabajo de Grado en modalidad de investigación

\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.

Director: Sergio Ismael Blanco Vásquez

## Abstract

**TITLE:** EFFECT OF GRAIN BOUNDERS ON THE ANATASE-RUTILE TRANSFORMATION OF NANOTUBE ARRAYS OF TiO<sub>2</sub> IN THE TITANIUM FOIL \*

**AUTHORS:** BECERRA BAYONA, Jhoan Sebastian; RUEDA BUENO, Héctor Andrés\*\*

**KEYWORDS:** Dye sensitized solar cells, nanotube arrays, electrochemical anodizing

### DESCRIPTION

TiO<sub>2</sub> is a key material in the development of alternative energy sources stories such as dye-sensitized solar cells. The photochemical and photoelectrochemical properties of TiO<sub>2</sub> are directly related to the predominant crystalline structure. In the specific case of the TiO<sub>2</sub> nanostructures, where the nanotubes are included, the possible phase transformations have a direct effect on the morphology. For this reason it is necessary to study the transformation of the phases of TiO<sub>2</sub> using an array of nanotubes used by means of electrochemical anodizing. In the present work an electrochemical anodizing process was carried out for 5 h, applying a potential of 25V and a temperature of 25°C. A two electrode cell was specified, with a platinum wire as a cathode and a titanium sheet as an anode, a 0.5% Wt solution of ammonium fluoride (NH<sub>4</sub>F) and a 9: 1 vol / vol glycerol ratio was used as electrolyte / Water. The anodized samples were heat treated in two heat treatment cycles. The first was performed at 450 ° C in order to obtain the anatase structure uniformly. The second treatment was carried out at 650°C at different times between 2 and 8h to analyze the transformation kinetics of the anatase-rutile phases. The anodized and heat treated samples were analyzed by SEM, EDS and XRD. The controlled results that are performed to the heat treatments at 650 ° C in addition to presenting the anatase-rutile transformation in the tube walls formed an oxide layer in the substrate. To corroborate the possibility of such oxidation, a mathematical model is developed, where the oxidation of the substrate and the formation of a rutile capacity are related to the diffusion of oxygen at the grain edges, obtaining a direct correspondence between the experimental results and the approach theoretical

---

\* Degree research Project

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

### Introducción

El uso de combustibles fósiles como principal fuente de energía genera polución y gases de efecto invernadero lo cual afecta al medio ambiente y tiene un impacto directo en la salud del ser humano(Pravalie 2018). En la búsqueda por mejorar la eficiencia de las fuentes de energías alternativas, como las celdas solares y la obtención de hidrógeno mediante la electrólisis del agua, se han realizado diversos estudios que se enfocan en el desarrollo y mejora de las propiedades de los materiales(Day, Senthilarasu, and Mallick 2019).

El dióxido de titanio, un material semiconductor de tipo n el cual posee propiedades fotocatalíticas y fotoelectroquímicas(Suarez 2015), presenta polimorfismo en dos estructuras principales, anatasa y rutilo, estas fases se caracterizan por tener una transformación reconstructiva a altas temperaturas puesto que cristalizan de forma tetragonal variando así sus parámetros de red(Hanaor and Sorrell 2011). Las propiedades mencionadas anteriormente hacen del  $\text{TiO}_2$  un material ampliamente utilizado en las celdas solares sensibilizadas por colorante desarrolladas por el profesor Grätzel(Graetzel and Gra 2005).

Las proporciones de anatasa y rutilo en el  $\text{TiO}_2$  define su utilidad. El estudio de la transformación y la difusión de oxígeno se remonta a los años 50's en los cuales J. C. Fisher plantea modelos cinéticos para describir el inicio de la transformación en los bordes de grano (Fisher 1951).A inicio de los 70's John C expone su tesis sobre la estabilidad termodinámica de las fases anatasa y rutilo en forma de diagramas (C, Jamieson, and Olinger 1968). Por otro lado Dong Fang y colaboradores reportaron que la formación de cristales de rutilo comienza desde el fondo de los tubos, seguido de la superficie del sustrato y finalmente en las paredes para completar la transformación(Fang et al. 2011). En muchos casos los nanotubos de  $\text{TiO}_2$  se utilizan auto-soportados sobre la lámina o foil de titanio con la que fueron obtenidos, por lo tanto, se hace necesario el estudio de la influencia del sustrato, y las transformaciones que puedan presentarse durante los tratamientos térmicos.

## 1. Objetivos

### 1.1 Objetivo General

Estudiar el efecto de la difusión de oxígeno en los bordes de grano del metal base en la transformación anatasa-rutilo de un arreglo de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  obtenidos por anodizado electroquímico en foil de titanio.

### 1.2 Objetivos Específicos

- Realizar un anodizado electroquímico en foil de titanio para la obtención de un arreglo de nanotubos autosoportados de  $\text{TiO}_2$ .
- Efectuar dos ciclos de tratamientos térmicos de recocidos para la transformación de la fase amorfa a anatasa y de anatasa-rutilo.
- Caracterizar las muestras obtenidas de la anodización electroquímica y las tratadas térmicamente mediante microscopia electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos X (XRD) analizando la morfología y la fracción de transformación anatasa y anatasa-rutilo.
- Plantear un modelo matemático que relacione la difusión de oxígeno en los bordes de grano con la transformación anatasa-rutilo de el arreglo de nanotubos de  $\text{TiO}_2$ .

## 2. Marco Referencial

### 2.1 Antecedentes

Según la Organización de las Naciones Unidas (ONU) la contaminación ambiental causa siete millones de muertes anualmente y cuesta más de 5.000 millones de dólares en pérdidas a nivel mundial(ONU 2018). A través de los años se ha venido incrementando la temperatura producto del uso de combustibles fósiles que generan gases de efecto invernadero que afectan negativamente a la atmósfera(Letcher 2019).

En busca de encontrar alternativas que ayuden a subsanar el desastre ambiental generado por el uso de combustibles fósiles, el profesor Michael Grätzel desarrolló una celda solar fotoelectroquímica, la cual utiliza como material fotosensible una película delgada compuesta de nanocristales de dióxido de titanio sensibilizadas con colorante que imitan la fotosíntesis en la conversión y almacenamiento de la energía solar.(Nazeeruddin 2004)

**2.1.1 Dióxido de Titanio.** El dióxido de titanio es un elemento de gran interés a nivel industrial e investigativo, por su gran variedad de aplicaciones en catálisis, electrónica, electroquímica, cerámicas y en las celdas solares. Sus propiedades se relacionan con los polimorfismos que presenta el  $\text{TiO}_2$  bajo condiciones químicas, de temperatura y presión(Gracia and Andre 2006). El  $\text{TiO}_2$  cristaliza principalmente en tres fases: Brookita(ortorrómbica), anatasa(tetragonal) y rutilo(tetragonal). Dependiendo de las proporciones de estas fases se definen las aplicaciones para sistemas fotovoltaicos o como semiconductores en la industria electrónica(Regonini et al. 2013).

Degussa P-25 es el catalizador nanoparticulado más utilizado en aplicaciones fotoquímicas y fotoelectroquímicas, tiene una mezcla de dos fases, anatasa y rutilo en una proporción 70:30 con lo cual se busca disminuir la recombinación del par electrón-hueco (Ohtani, Li, and Abe 2010). Ambas fases muestran una estructura cristalina tetragonal, pero con diferentes parámetros de red, generando una transformación reconstructiva(Márquez 2010). En la escala nanométrica, esta reconstrucción de

la red cristalina modifica las nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, debido a que están formadas por unas pocas celdas cristalinas(Liu et al. 2009).

**2.1.2 Anatasa y Rutilo.** Las estructuras cristalinas de anatasa y rutilo se describen comúnmente como un arreglo de octaedros de TiO<sub>6</sub>, debido a la estructura tetragonal compacta en la que cristalizan. En este modelo se presenta un átomo de titanio (catión) en el centro de la celda unitaria y seis átomos de oxígeno (aniones) de manera concéntrica al átomo de titanio. El rutilo presenta una menor energía libre que la anatasa, sin embargo, la cinética de transformación es baja. Al realizar tratamientos térmicos a temperaturas superiores a los 600°C la fase anatasa genera ruptura de enlaces y se acomodan los átomos para dar lugar a la fase rutilo. Una transformación reconstructiva que cambia la estructura cristalina variando los parámetros de red y afectando la densidad del TiO<sub>2</sub> (Maimone Alberto, Sonia Camero 2015). En la tabla 1 se resumen las principales características de cada una de las fases.

**Tabla 1. Tabla comparativa de propiedades fisicoquímicas de la anatasa y el rutilo.**

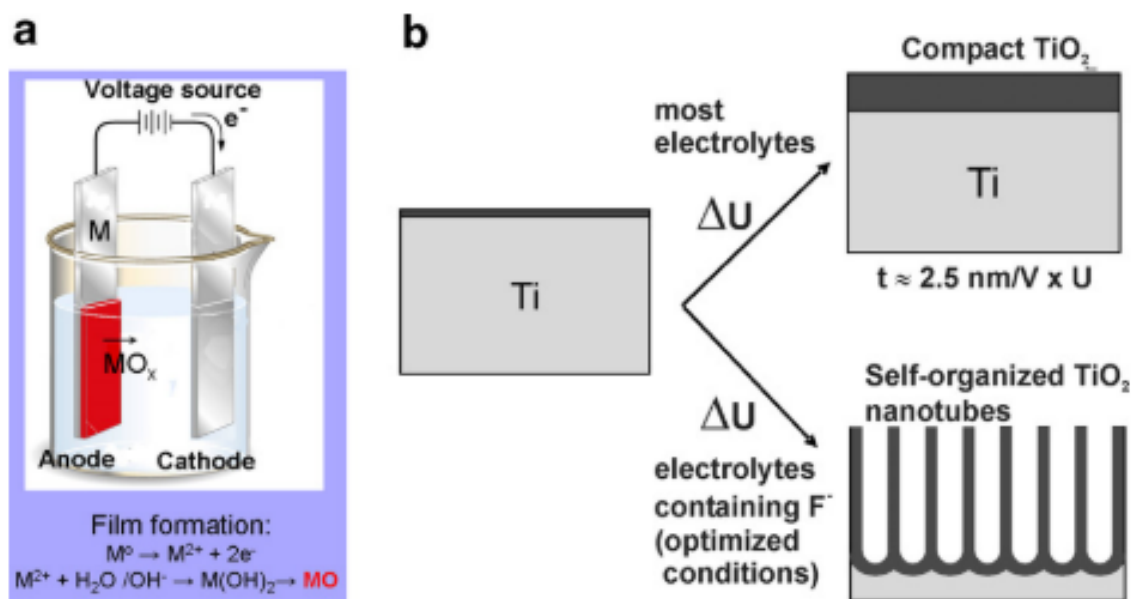
<b>Propiedad</b>	<b>Anatasa</b>	<b>Rutilo</b>
Estructura cristalina	Tetragonal	Tetragonal
Parámetros de red [nm]	a=b = 0,3785 c = 0,9514	a=b = 0,4594 c = 0,2959
Densidad [Kg/m <sup>3</sup> ]	3894	4250
Temperatura de transformación [°C]	450	650

**2.1.3 Anodizado Electroquímico.** Es un método electroquímico con el cual se promueve la oxidación controlada de la superficie de algunos metales, la capa anódica formada crece hacia el metal incrementando su grosor a medida que avanza la reacción electroquímica(Ow 1984). Dependiendo de las condiciones experimentales, el anodizado puede generar la formación de capas

de óxidos compactas y homogéneas o con algún tipo de porosidad controlada(Gómez-Méndez et al. 2018)(García-Vergara et al. 2006). En este método se usa como ánodo el sustrato o metal a anodizar y como cátodo un material inerte.

Las características de la capa de óxido formada dependen de los parámetros de síntesis entre los que se incluyen: potencial aplicado, temperatura y composición del baño electrolítico, geometría y disposición de los electrodos de la celda entre otros. Dependiendo de la acidez y composición del baño electrolítico se pueden formar capas anódicas nanoestructuradas (Liao et al. 2017). En particular el titanio tiende a formar una capa anódica de nanotubos en presencia de electrolitos ácidos ricos en iones flúor(Taib et al. 2017).

**2.1.4 Anodizado de Titanio.** Al anodizar titanio se crea una capa anódica protectora en la superficie del sustrato, esta capa cumple la función de proteger al material proporcionando una mayor resistencia a la corrosión y al desgaste(Yu et al. 2009). La anodización del titanio tiene como resultado dos tipos de capa, una capa tipo barrera y una matriz de nanotubos autoarreglados, donde el electrolito juega un papel importante en la formación de la capa. Macak y colaboradores desarrollaron un modelo para la formación de la capa barrera y la nanoestructura en un sustrato de titanio en presencia de electrolitos ricos en iones flúor y en un pH ácido (ver figura 1) (J M Macak et al. 2007). Para el titanio y sus aleaciones junto con otros denominados metales válvula, se sabe que desde hace más de 50 años es posible hacer crecer capas compactas de óxido de un espesor aproximado de 100 nm mediante anodización de electrolitos acuosos(Cairns et al. 2002; Muller 1983).



**Figura 1.** Configuración esquemática de la celda (a) formación de un óxido compacto. (b) condiciones de anodización para la formación de un arreglo de nanotubos (J M Macak et al. 2007).

El primer reporte sobre la obtención de un arreglo nanotubular de  $TiO_2$  ordenado fue publicado por Assefpour-Dezfily y colaboradores en 1984 en el cual se realizó un anodizado potenciostático a 10 V en ácido crómico (Assefpour-Dezfily, Vlachos, and Andrews 1984). Luego en 1999, Zwilling y colaboradores presentaron su trabajo reportando la obtención de dióxido de titanio nanoporoso conseguido en un electrolito rico en flúor (Zwilling et al. 1999; Zwilling, Aucouturier, and Darque-Ceretti 1999). Estas investigaciones fueron la base de futuras publicaciones donde se evalúan la influencia del electrolito en la obtención de la capa anódica de nanotubos, generando así, cuatro generaciones donde se utilizaron diferentes de electrolitos con el fin de controlar la morfología y tamaño de los nanotubos. Actualmente, los electrolitos más utilizados son orgánicos basados en glicerol o EG (etilenglicol) (J. M. Macak et al. 2008; Jan M. Macak and Schmuki 2006). Esto debido a que tales electrolitos orgánicos conllevan a una mayor área superficial y un crecimiento más uniforme con un ordenamiento hexagonal (Lee, Mazare, and Schmuki 2014).

### **3. Método Experimental.**

#### **3.1 Preparación de muestras.**

Se utilizó una lamina de titanio con una pureza de 99,7% como sustrato. Se cortaron cuadros de dimensiones de 2x2 cm con un espesor de 0,1 mm como muestra a anodizar. Las muestras fueron limpiadas en un baño ultrasónico con etanol y decapados en una solución de ácido fluorhídrico, ácido nítrico y agua destilada según la norma ASTM E407 (ASTM 2012).

#### **3.2 Síntesis de la matriz de nanotubos por anodización electroquímica.**

Se preparó una celda electroquímica cilíndrica de dos electrodos, un alambre de platino como contraelectrodo (cátodo), la lámina de titanio como electrodo de trabajo (ánodo) y como electrolito una solución al 0,5% Wt de Fluoruro de Amonio ( $\text{NH}_4\text{F}$ ) en una proporción de 9:1 vol/vol glicerol/agua (Liao et al. 2017). Se estableció una anodización potencioestática donde se aplicó una diferencial de potencial de 25 voltios por 5 h manteniendo una distancia de 2,5 cm entre los electrodos, utilizando una fuente BHK-MG 200W KEPCO. Durante el proceso de anodización se registró la variación de la corriente en función del tiempo.

#### **3.3 Tratamiento Térmico.**

La matriz de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  obtenida por el anodizado presenta una estructura amorfa (Ortiz et al. 2009). Con el fin de evaluar la transformación de fase del arreglo nanotubular, las muestras fueron tratadas térmicamente en dos ciclos consecutivos de recocido, para ambos tratamientos la rampa de calentamiento fue de  $20^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ . El primer ciclo de tratamiento térmico tuvo un tiempo de sostenimiento de 12 h a  $450^\circ\text{C}$  y para el segundo ciclo de tratamiento se variaron los tiempos de sostenimiento entre 2, 4, 6 y 8 h a  $650^\circ\text{C}$ . Todos los tratamientos térmicos fueron realizados en un horno CARBOLITE CWF-BAL.

### 3.4 Caracterización de las muestras.

Las muestras anodizadas y las tratadas térmicamente fueron analizadas mediante microscopia electrónica de barrido (FESEM), espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDS) y difracción de rayos X (XRD). Las imágenes de SEM y EDS se obtuvieron en el equipo Microscopy Quanta 650 FEG (Field Emission Gun) el cual opero a un voltaje de aceleración de 25kV. Los difractogramas se obtuvieron utilizando una lámpara de cobre cuya radiación usada fue  $\text{CuK } \lambda=1.541 \text{ \AA}$ .

### 3.5 Planteamiento del modelo matemático.

El modelo matemático para relacionar la influencia de los bordes de grano en la transformación anatasa-rutilo se fundamentó en los planteamientos realizados por Harrison y Shakibania (B. Y. L. G. Harrison 1960; Shakibania 2017). De manera de definir el planteamiento del problema a resolver se realizaron las siguientes consideraciones

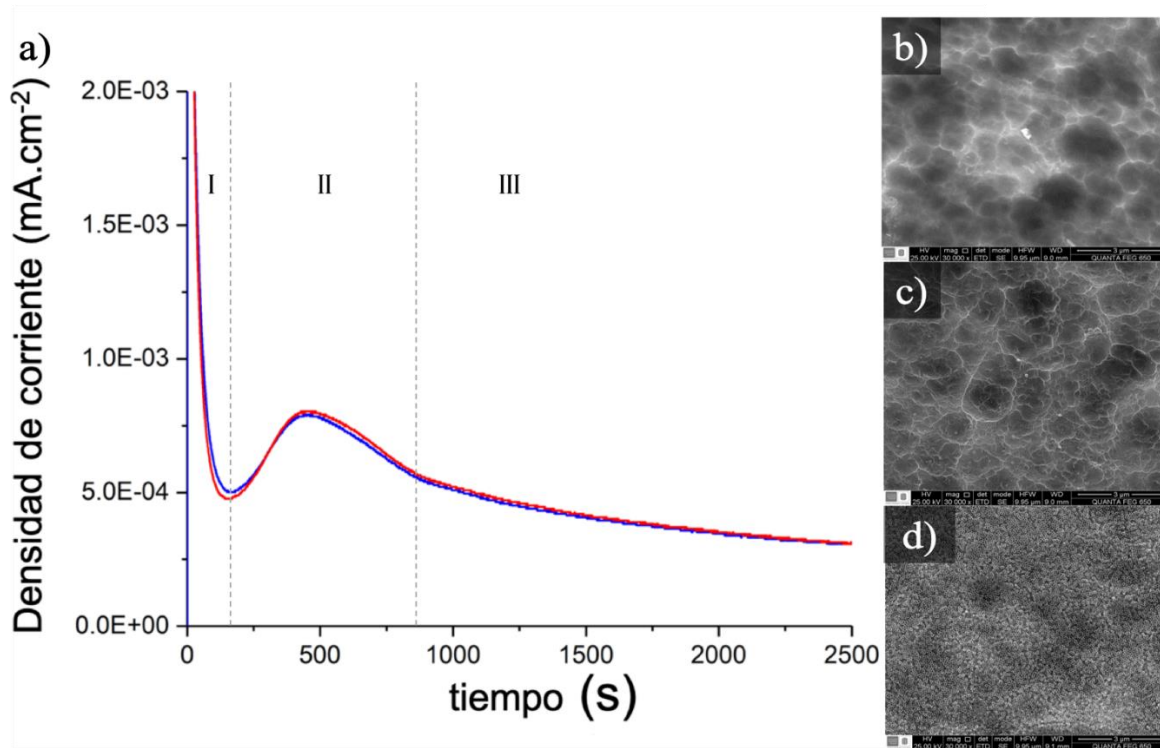
- La transformación de fases anatasa-rutilo se da por encima de los  $600^{\circ}\text{C}$  y se asumen que las paredes de los nanotubos están compuestas por nanopartículas esferoidales de anatasa.
- La difusión de oxígeno en el sustrato ocurre preferencialmente desde los bordes de grano.
- La concentración en la atmósfera para la transformación de fase esta dada en un 21% por oxígeno y un 79% por nitrógeno
- A tiempos largos de tratamiento aumenta la difusión de oxígeno en la matriz de nanotubos hasta alcanzar un estado estacionario.
- La transformación anatasa-rutilo se da bajo un gradiente de concentración, en el cual el oxígeno difunde desde los bordes de grano.

## 4. Resultados y análisis.

### 4.1 Síntesis de la matriz de nanotubos de TiO<sub>2</sub>

Durante el proceso de síntesis de la matriz de nanotubos, se registró la variación de la corriente en función del tiempo de anodización. En el cronoamperograma mostrado en la figura 2(a) se presentan los resultados de dos experimentos independientes (curvas roja y azul), estos mantienen el mismo comportamiento a lo largo del tiempo, confirmando así la reproducibilidad experimental. La respuesta cronoamperométrica se puede dividir en tres zonas que describen el crecimiento de los nanotubos en la superficie del material, la primera zona (I) muestra una reducción progresiva de la densidad de corriente en función del tiempo, la cual es relacionada con la oxidación del titanio y la formación de una capa anódica compacta como se muestra en la figura 2(b)(Zhao et al. 2005). Posteriormente la curva presenta una concavidad identificada como la zona II la cual, es conocida como una zona de transición, donde la capa homogénea de óxido es atacada químicamente por iones de flúor (F<sup>-</sup>) formando hexafluoruro de titanio (TiF<sub>6</sub>)<sup>2-</sup>, un complejo soluble en agua. La capa anódica compacta es convertida en una capa microporosa (ver figura 2 (c)) donde aumenta el área superficial lo cual se ve reflejado en un aumento de la densidad corriente hasta alcanzar el máximo local(Indira et al. 2012). En la interfaz del sustrato con la capa de óxido ocurre un desprendimiento de cationes Ti<sup>4+</sup> que se transporta a través de las vacancias disponibles de la capa de óxido donde ocurre reacciones de desolvatación en contacto con el electrolito(J. M. Macak et al. 2007). La estabilización de la corriente en la zona III se relaciona con el alcance de un estado estacionario donde se establece que la tasa de penetración de los poros en la interfaz del óxido es igual a la tasa de disolución en la reducción del espesor de la película de óxido. En esta condición se da el crecimiento y formación de los nanotubos de TiO<sub>2</sub> autoarreglado como se aprecia en la figura 2 (d) (LEE et al. 2009). La longitud final de los nanotubos es proporcional al tiempo de permanencia de la zona III, donde el proceso de

disolución del titanio y el crecimiento de la capa de oxidación se relaciona con un proceso de interdifusión de las especies de  $Ti^{4+}$  y  $O^{2-}$  en el fondo del tubo.



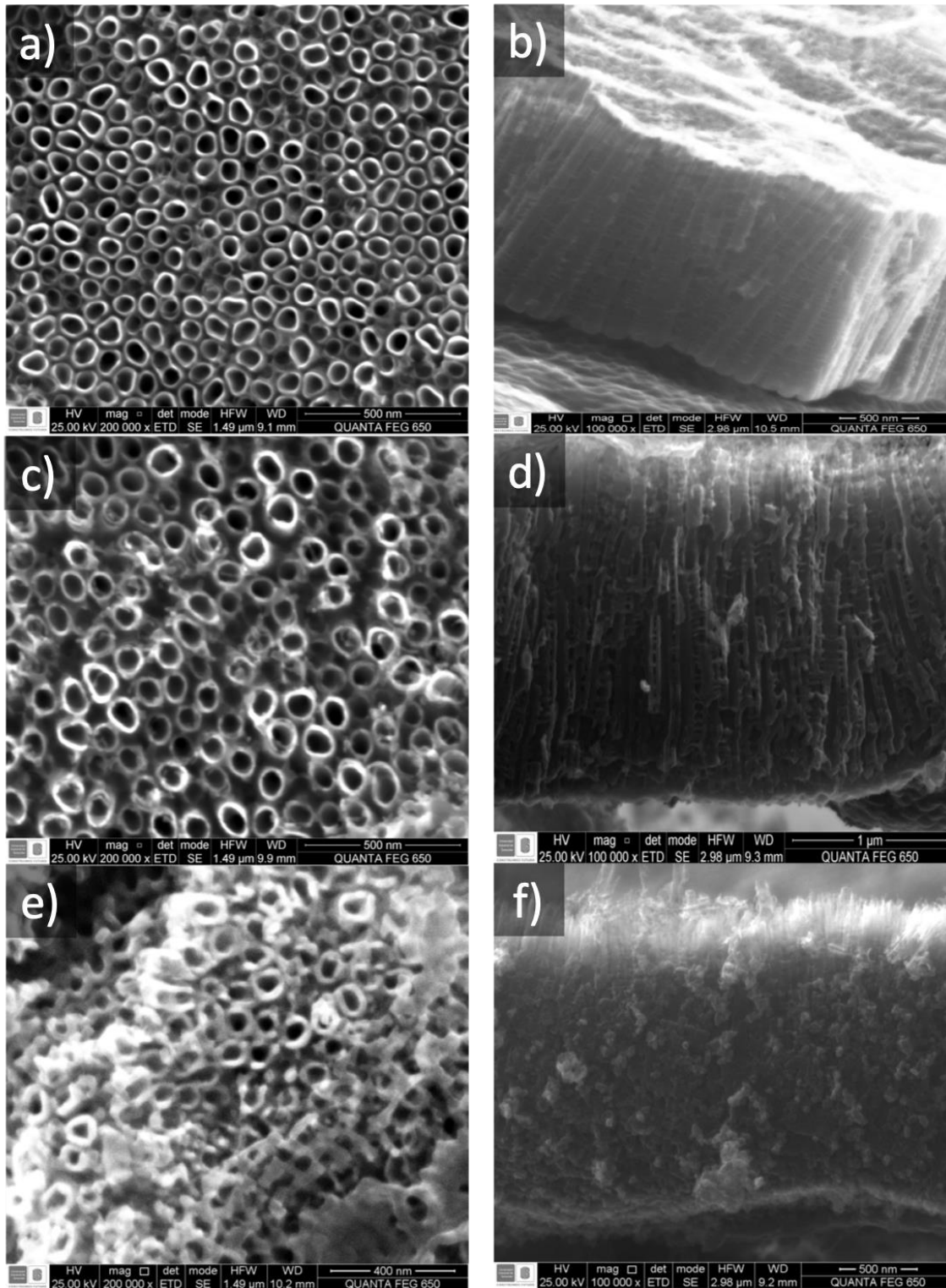
**Figura 2.** Respuesta Cronoamperométrica del electrodo de titanio con sus respectivas zonas, obtenida mediante la anodización electroquímica potenciostática e imágenes adquiridas por SEM que representan las zonas descritas.

#### 4.2 Morfología y distribución.

La figura 3(a) muestra la vista superior de un arreglo homogéneo de nanotubos autosoportados de dióxido de titanio amorfos obtenidos por medio de anodización electroquímica(Prasai et al. 2012). Se observa que los nanotubos se encuentran uniformemente distribuidos en la superficie anodizada, poseen un diámetro promedio de  $53,26 \pm 14,54$  nm y una pared lisa con un espesor de  $13,64 \pm 1,32$  nm. La figura 3(b) proporciona una vista longitudinal del arreglo de nanotubos soportados en la parte inferior sobre la lámina de titanio, estos poseen una altura homogénea alcanzando  $1,42 \pm 0,02$   $\mu$ m en promedio.

Con el fin de modificar la estructura cristalina de la matriz de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  amorfo a la fase anatasa, se realizó un tratamiento recocido a  $450\text{ }^\circ\text{C}$  durante 12 h. La figura 3(c) muestra una vista superior de la matriz de nanotubos tratados térmicamente, el diámetro promedio de los tubos fue de  $65.64 \pm 8,26\text{ nm}$ , y presentan un espesor de pared de  $13,64 \pm 1,52\text{ nm}$ , la vista lateral del arreglo de nanotubos presenta una longitud promedio de  $1,65 \pm 0,04\text{ }\mu\text{m}$ , no se presentan daños físicos durante el tratamiento térmico (figura 3(d)). La diferencia de medidas de los tubos en comparación de los anteriores valores obtenidos (sin tratamiento térmico) puede ser relacionado con la diferencia de densidad entre el amorfo y la fase anatasa(Prasai et al. 2012).

En la figura 3(e) se distingue que la matriz de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  es afectada por el tratamiento térmico de recocido a  $650\text{ }^\circ\text{C}$  por 8 h, sin embargo, la imagen muestra una estructura nanotubular desordenada producto de la transformación reconstructiva de la fase anatasa a la fase rutilo en las paredes de los nanotubos (Fang et al. 2011). La vista longitudinal (figura 3(f)) muestra una afectación física de los tubos, donde se evidencia la destrucción de la nanoestructura original. Esto se debe a la transformación reconstructiva que va desde la fase anatasa a la fase rutilo a temperaturas mayores de  $600\text{ }^\circ\text{C}$ (Metallurgica and Science 1994). La transformación reconstructiva involucra la ruptura y reforma del enlace químico, lo que implica en una disminución del eje C (estructura tetragonal compacta) y una contracción volumétrica del 8%(CRIADO and REAL 1984; Knoll 1965). La contracción del eje C hace que los átomos por unidad de celda del rutilo sean menor que la de anatasa pasando de ser 4 (anatasa) a 2 (rutilo) (Jones and Egerton 2012). La contracción de volumen explica la alta densidad del rutilo en comparación con la anatasa.



**Figura 3.** Micrografías SEM (electrones retrodispersados) superior y lateral de la matriz de NTS de TiO<sub>2</sub> sin TT (a)(b), Vista superior y lateral del arreglo de NTS de TiO<sub>2</sub> con TT de 450°C. (d)(e) Vista superior y lateral de la matriz NTS con TT de 650°C.

Con el fin de obtener la relación del porcentaje en peso de los elementos presentes en la matriz de nanotubos de TiO<sub>2</sub> se realizó un análisis por EDS en la superficie de la muestra (ver anexo C). Los dos principales constituyentes son titanio y Oxígeno, confirmando la formación del óxido superficial, los demás elementos detectados pueden ser relacionados a contaminantes de las laminas de titanio utilizado como sustrato, la solución de anodización o de la atmósfera del horno donde se realizó el tratamiento térmico. Debido a la penetración del haz de alta energía usado durante el análisis, se puede decir que esta medición incluye la matriz de nanotubos y la primera capa del sustrato, Por lo tanto, la relación O/Ti proporciona una información cualitativa de la oxidación de la superficie de las muestras. En este caso, la relación O/Ti en función del porcentaje atómico es presentado en la tabla 2.

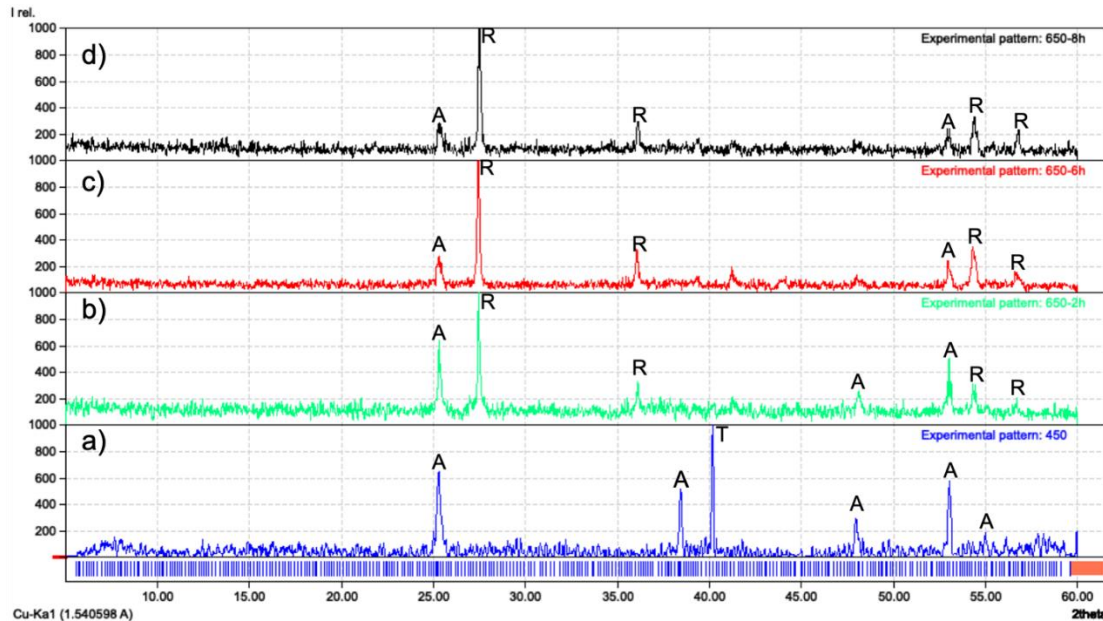
**Tabla 2. Porcentaje atómico de oxígeno y titanio en las piezas anodizadas y con tratamiento térmico a 450°C por 12 h y 650°C por 2,4,6 y 8 h.**

<b>Muestra</b>	<b>Tiempo (h)</b>	<b>% Atómico O</b>	<b>%Atómico Ti</b>	<b>Relación O/Ti</b>
Anodizado	0	45,21	44,69	1,012
Recocido a 450°C	12	44,53	54,34	0,819
Recocido a 650°C	2	50,26	48,54	1,035
Recocido a 650°C	4	54,83	43,95	1,248
Recocido a 650°C	6	58,78	38,95	1,509
Recocido a 650 °C	8	61,67	37,29	1,654

Los datos mostrados en la tabla 2, permiten ver la proporcionalidad directa de la incorporación de oxígeno en función del tiempo de tratamiento a 650 °C. La incorporación de oxígeno en el titanio puede darse por medio de difusión atómica(Broumas, Degnan, and Meier 2003).

### 4.3 Difracción de Rayos X

Los resultados de la difracción de rayos X (XRD) muestra la variación de la estructura cristalina anatasa-rutilo y los porcentajes de cada fase en función del tratamiento térmico realizado. La figura 4 (a) muestra picos de alta intensidad en los ángulos de 25.00 , 37.6, 47.5, 53.7 y 54.9 que corresponden a los planos cristalográficos (101), (103), (112), (200), (105) de la estructura tetragonal compacta de la fase anatasa del  $TiO_2$ (Ennaceri et al. 2017). En la figura 4 b) aparecen picos a 27, 36, 54 y 56 grados, en los planos (110), (101), (211) y (220) los cuales indican la existencia de la fase rutilo en la matriz de nanotubos. En la figura 4 (c) y 4 (d) se aprecia que la intensidad máxima del patrón de difracción del rutilo es directamente proporcional al tiempo de sostenimiento del recocido a 650°C. Por otro lado, los patrones de intensidad de la fase anatasa disminuyen(Jayanthi Kalaivani and Suja 2016).



**Figura 4.** Difractogramas de las muestras anodizadas con tratamiento térmico a 450°C por 12 h y 650°C por tiempos de 2, 6 y 8 h.

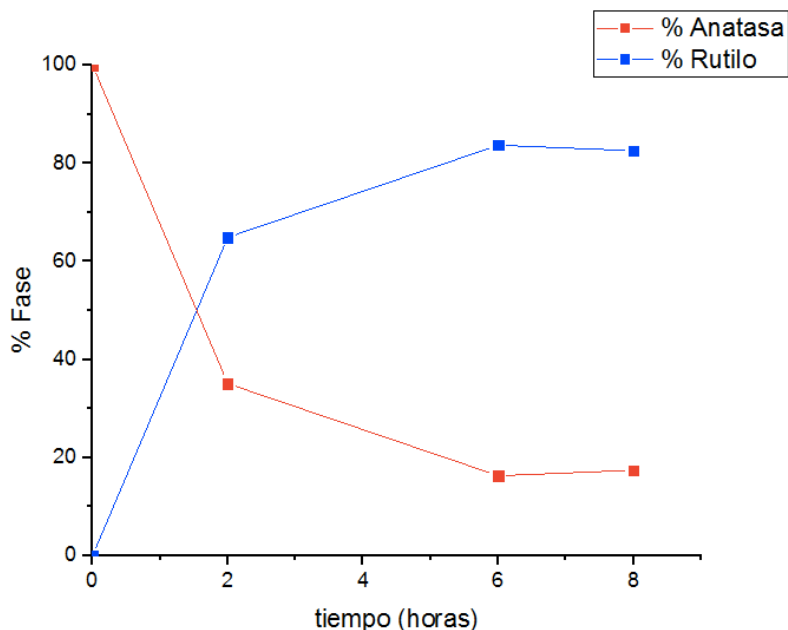
Con los datos obtenidos del XRD de la figura 3, se obtuvieron las proporciones de fases anatasa y rutilo después de realizado el tratamiento térmico de recocido a 450°C por 12 h y 650°C por 2, 4, 6 y 8 h.

**Tabla 3. Porcentaje de fase que indica la variación de la estructura cristalina después de ser aplicado el tratamiento térmico de recocido a diferentes horas.**

Tiempo (horas)	Temperatura(°C)	% Anatasa	%Rutilo
12	450	100	0
2	650	35,1	64,9
6	650	16,3	83,7
8	650	17,4	82,6

La tabla 3 registra los datos obtenidos por medio de XRD los cuales fueron utilizados con el fin de analizar la cinética de la transformación fase y así obtener una curva que relacione la cantidad de fase anatasa y rutilo con el tiempo de recocido.

La figura 5 describe el comportamiento cinético de la fase anatasa y la fase rutilo a lo largo de tratamiento térmico, la curva azul representa la variación de la cantidad de rutilo durante el tiempo de recocido, en la gráfica se aprecia un aumento de forma exponencial de la transformación de la fase rutilo desde el inicio del tratamiento térmico, posteriormente a las 6 h de recocido la curva llega a un punto de estabilización, donde se completa la transformación, Por otro lado, el comportamiento de la fase anatasa es representado por la curva naranja, la cual disminuye con la misma intensidad que la curva de rutilo aumenta producto de la transformación de fase. A tiempos de sostenimiento mayores de 6 h la gráfica muestra un estado estacionario, donde se presenta la coexistencia de las dos fases. Indicando que a 650°C por 6 h de recocido se alcanza el punto máximo de la transformación con una cantidad de fase aproximadamente del 84% para el rutilo y un 16% para la anatasa.



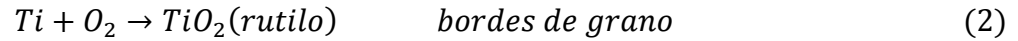
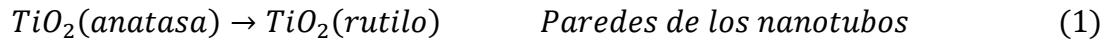
**Figura 5.** Curva que describe el comportamiento cinético de la cantidad de fase anatasa (rojo) y rutilo (azul) obtenidos del análisis por DRX.

#### 4.4 Modelo de transformación Anatasa-Rutilo.

Trabajos anteriores (Márquez 2010; Naranjo, Garcia-Vergara, and Blanco 2017) sugieren que, durante el tratamiento térmico a elevadas temperaturas, entre 600°C y 800°C, se constituye un proceso de 3 etapas para explicar la transformación de fase anatasa-rutilo en la matriz de nanotubos de TiO<sub>2</sub>.

- El inicio de la transformación anatasa-rutilo en la matriz de nanotubos de TiO<sub>2</sub> ubicados en los bordes de grano del sustrato.
- Avance la transformación anatasa-rutilo en los nanotubos de TiO<sub>2</sub> al interior de los granos del sustrato.
- Colapso de la estructura nanotubular y formación de microcristales de rutilo.

La transformación anatasa-rutilo ocurre simultáneamente en las paredes de los nanotubos y en el sustrato, específicamente en las zonas correspondientes a los bordes de grano. Este proceso es explicado mediante las siguientes reacciones.

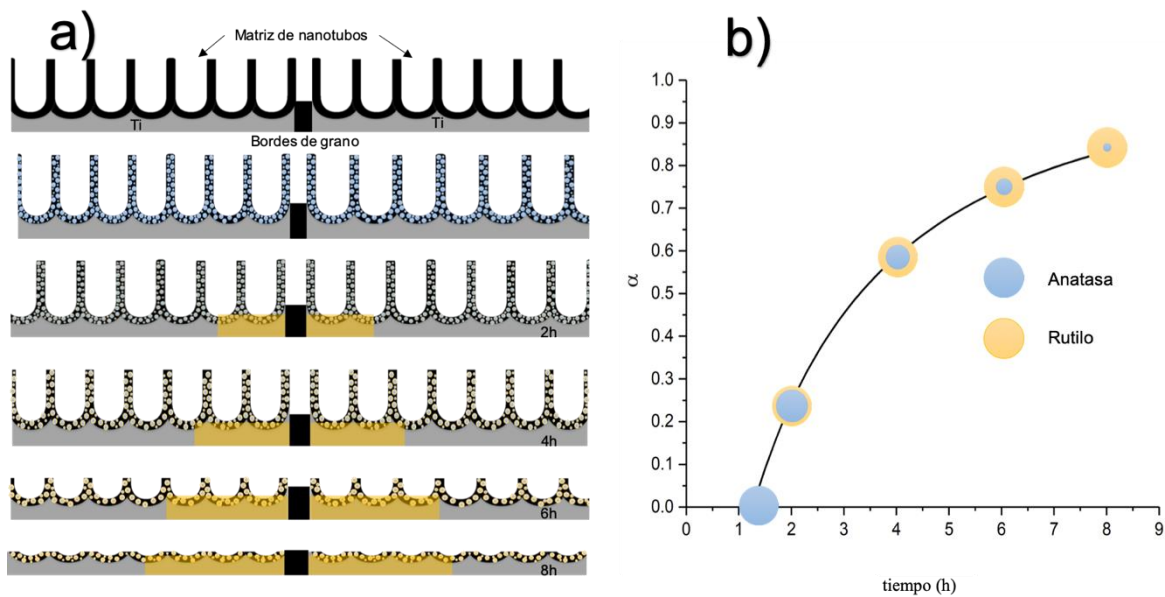


La reacción (1) es térmicamente activada por encima de los 600°C(Sahdan et al. 2012) y su cinética fue teóricamente explicada por Shakibania y colaboradores(Shakibania 2017) considerando nanopartículas esféricas de tamaños entre 14 y 16 nanómetros. La reacción (2) ocurre alrededor de los bordes de grano y esta limitada por la difusión de oxígeno en la superficie(B. Y. L. G. Harrison 1960). Asumiendo que ambas reacciones ocurren simultáneamente y no interfieren entre ellas, puede ser calculado su influencia en la transformación a cierta temperatura a través del tiempo. Asumiendo que las paredes de los nanotubos están compuestas por cristales esferoidales de anatasa como se muestra en la figura 6 (a) se puede utilizar la ecuación propuesta por Shakibania(Shakibania 2017) para obtener la fracción que ha sido convertida en rutilo ( $\alpha$ ).

$$\alpha = 1 - \frac{\left(1 + kt^{\frac{1}{m}}\right)^3}{\left(1 + \frac{k_1 N_0}{k_2}\right) \cdot (e^{k_2 t} - 1) + 1} \quad (3)$$

Donde t es el tiempo en horas, m es el tamaño de la partícula,  $k_1 N_0$ , es una constante cinética para la nucleación de la interfaz en horas<sup>-1</sup>  $k_2$  obedece a una constante cinética de la nucleación superficial en horas<sup>-1</sup> y  $k$  una constante cinética influenciada por los crecimientos del grano dada en nanómetros por hora (nm.h<sup>-1</sup>), estas constantes son específicas y varían en función de la temperatura (Pérez et al. 1997). Calculando el valor de las contantes a 650°C y asumiendo que el diámetro de las partículas es igual al espesor de la pared de los nanotubos se puede estimar el avance de la transformación anatasa-rutilo en las paredes de los nanotubos, los resultados obtenidos se presentan

de forma gráfica en la figura 6(b). Esta transformación implica una reducción en el volumen de los tubos y gráficamente es descrita en la secuencia que se muestra en la figura 6(a). Después del tratamiento térmico a 650°C los nanotubos que se encontraban compuestos por cristales de anatasa se transforman progresivamente hasta obtener una estructura reconstruida compuesta mayormente por rutilo. Durante la transformación de anatasa a rutilo la matriz de nanotubos se destruye por el cambio en el parámetro de red (AbdElmoula 2011).



**Figura 6. Transformación de la matriz de NTS desde amorfo-anatasa-rutilo a) perfil de transformación de nanotubos de TiO<sub>2</sub> b) comportamiento de la transformación a través del tiempo.**

De forma paralela a la transformación en las paredes de los nanotubos, el O<sub>2</sub> de la atmósfera ingresa al interior del sustrato. Asumiendo que el oxígeno es transportado por difusión (Fang et al. 2011) y utilizando el modelo propuesto por Harrison (L. G. Harrison 1969), se determina el perfil de variación de oxígeno en el sustrato considerando que el ingreso a la matriz ocurre desde los bordes de grano hacia el interior, Donde la concentración de oxígeno ( $C_{(y,t)}$ ) esta definida por:

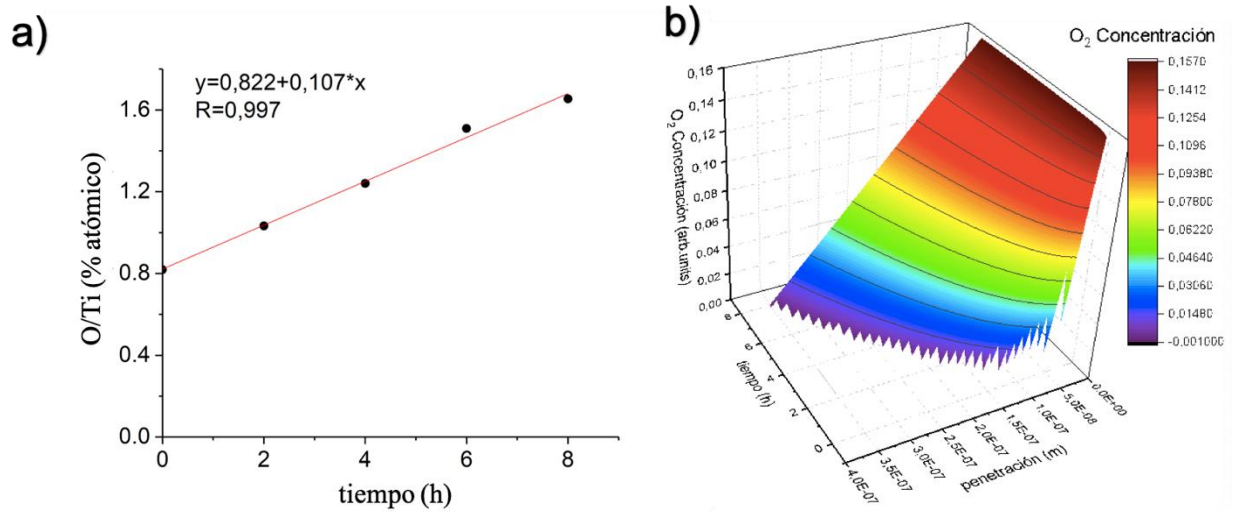
$$C_{(y,t)} = 1 - erf\left(-\frac{y}{2\sqrt{D_{gb} \cdot t}}\right) \quad (4)$$

Donde  $y$  es la penetración de Oxígeno en metros,  $D_{gb}$  es el coeficiente de difusión en el borde de grano en  $m^2 \cdot s^{-1}$  y  $t$  es el tiempo en horas. A su vez  $D_{gb}$  está definido por:

$$D_{gb} = D_0 e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (5)$$

Para obtener el coeficiente de difusión fue necesario aplicar la ecuación de Arrhenius (ecuación 5) propuesta por Pérez y colaboradores (Pérez et al. 1997), donde  $R$  es la constante de los gases ideales en  $kJ \cdot mol^{-1} K^{-1}$ ,  $T$  es la temperatura absoluta en Kelvin,  $D_0$  y  $Q$  son constantes obtenidas experimentalmente por la difusión de oxígeno en el titanio (Bregolin, Behar, and Dyment 2007; Broumas, Degnan, and Meier 2003). Las gráficas mostradas en la figura 7 compara la relación O/Ti experimental obtenida del análisis por EDS con relación al tiempo de tratamiento térmico (figura 7(a)) con el perfil teórico de la difusión de oxígeno (figura 7 (b)). En ambas gráficas se aprecia que los dos perfiles poseen una misma tendencia lineal.

El análisis de la difusión de oxígeno en los bordes de grano descrita por Harrison en la ecuación (4) y la cinética de la transformación anatasa-rutilo del modelo planteado por Shakibania (ecuación 3), proporcionan dos procesos independientes y simultáneos. Para describir la fracción total de rutilo transformado después del tratamiento de recocido, se consideró la sumatoria de ambos procesos, donde el cambio de fase en la pared de los nanotubos es dirigido por una transformación reconstructiva y la transformación en los bordes de grano es representado por una oxidación del titanio, el mecanismo global de reacción está definido por la difusión de Oxígeno.



**Figura 7. Relación de difusión de oxígeno a través del tiempo. a) Datos experimentales obtenidos mediante EDS b) gráfica teórica en 3D con la concentración de Oxígeno, penetración y tiempo.**

A partir del volumen de un nanotubo es posible plantear un diferencial de volumen para conocer la cantidad total de nanotubos presentes en la zona anodizada. La ecuación (6) describe el volumen total del nanotubo en función del diámetro, el espesor y la altura.

$$V_{de\ un\ NT} = \left[ \left( \frac{\pi D_E^2}{4} * h \right) - \left( \frac{\pi D_I^2}{4} * (h - m) \right) \right] \quad (6)$$

Donde  $D_E$  es el diámetro externo del nanotubo,  $h$  representa la altura del nanotubo,  $D_I$  es el diámetro interno del nanotubo y  $m$  es el espesor de pared del nanotubo. Tomando la figura 3(a) como referencia es posible obtener la cantidad total de nanotubos en la zona anodizada. Con el objetivo de calcular la cantidad de nanotubos por unidad de superficie. La densidad obtenida es representada en la ecuación (7)

$$\sigma_{NTs} = \frac{\text{Número de NTS}}{A} \quad (7)$$

Donde  $\sigma_{NTs}$  es la densidad por unidad de superficie y A es el diferencial de área. Por otra parte, se debe tener en cuenta el volumen total transformable de la matriz de nanotubos. Suponiendo que toda la matriz se transforma desde anatasa a rutilo, el volumen transformable es calculado según la ecuación (8).

$$V_{transformable\ de\ NTs} = V_{de\ un\ NT} * \text{Número de NTS} \quad (8)$$

La ecuación (8) representa el volumen que se puede transformar por parte de los nanotubos. El anterior análisis es replicable para la transformación que puede ocurrir desde los bordes hacia el interior del grano, la cual representa el modelo planteado por Harrison y colaboradores (L. G. Harrison 1969). Es importante destacar que la transformación ocurre en un espacio de volumen finito, en el cual para efectos prácticos se tomó un volumen unitario en forma de disco para simbolizar los granos del sustrato de titanio. La ecuación (9) representa el volumen de un grano de titanio en función del diámetro.

$$V_{de\ un\ grano} = \frac{\pi D_g^2}{4} * H \quad (9)$$

donde  $D_g$  es el diámetro promedio de un grano en la lamina de itanio y H es la profundidad de los granos. El tamaño y profundidad del grano fueron estudiados previamente por Zhu y colaboradores (Zhu et al. 2004). A partir de la estimación del tamaño y la profundidad de los granos del titanio, se puede establecer la cantidad de granos por unidad de área en la zona anodizada.

$$\sigma_{granos} = \frac{\text{Número de granos en la zona anodizada}}{A} \quad (10)$$

Para obtener el volumen total transformable en los bordes de granos se requiere de la densidad de área de granos que es descrito en la ecuación (10) y el volumen transformable a partir de los bordes de grano es descrito en la ecuación (11).

$$V_{transformable\ GB} = V_{de\ un\ grano} * \text{Número de granos en la zona anodizada} \quad (11)$$

Una vez obtenidos los dos volúmenes transformables ( $V_{\text{transformable NTS}}$  y  $V_{\text{transformables GB}}$ ) la sumatoria de ambos, permite obtener el volumen total transformado el cual se observa en la ecuación 12.

$$V_{\text{transformable total}} = V_{\text{transformable de NTS}} + V_{\text{transformable de GB}} \quad (12)$$

El volumen total de transformación proporciona la cantidad total de masa que se transforma en los bordes de grano y en la matriz nanotubular desde la fase anatasa a la fase rutilo. Este valor puede ser vinculado con la ecuación (3) propuesta por Shakibania al relacionar la fracción de transformación de rutilo con el volumen transformado en las paredes de los nanotubos. En este orden de ideas, se obtiene la ecuación (13) que proporciona el volumen total transformado en la matriz nanotubular en función del tiempo y la temperatura.

$$V_{\text{transformado de NTS}} = V_{\text{transformable de NTS}} * \alpha \quad (13)$$

Asimismo, se relaciona el volumen transformado en los bordes de grado con la ecuación (4) propuesta por Harrison al incluir la penetración de oxígeno y la constante de difusión en el sustrato de titanio como se muestra en la ecuación (14).

$$V_{\text{transformado de los bordes de grano}} = \left[ \left( \frac{\pi D_g^2}{4} * H \right) - \left( \frac{\pi (D_g - 2y)^2}{4} * H \right) \right] \quad (14)$$

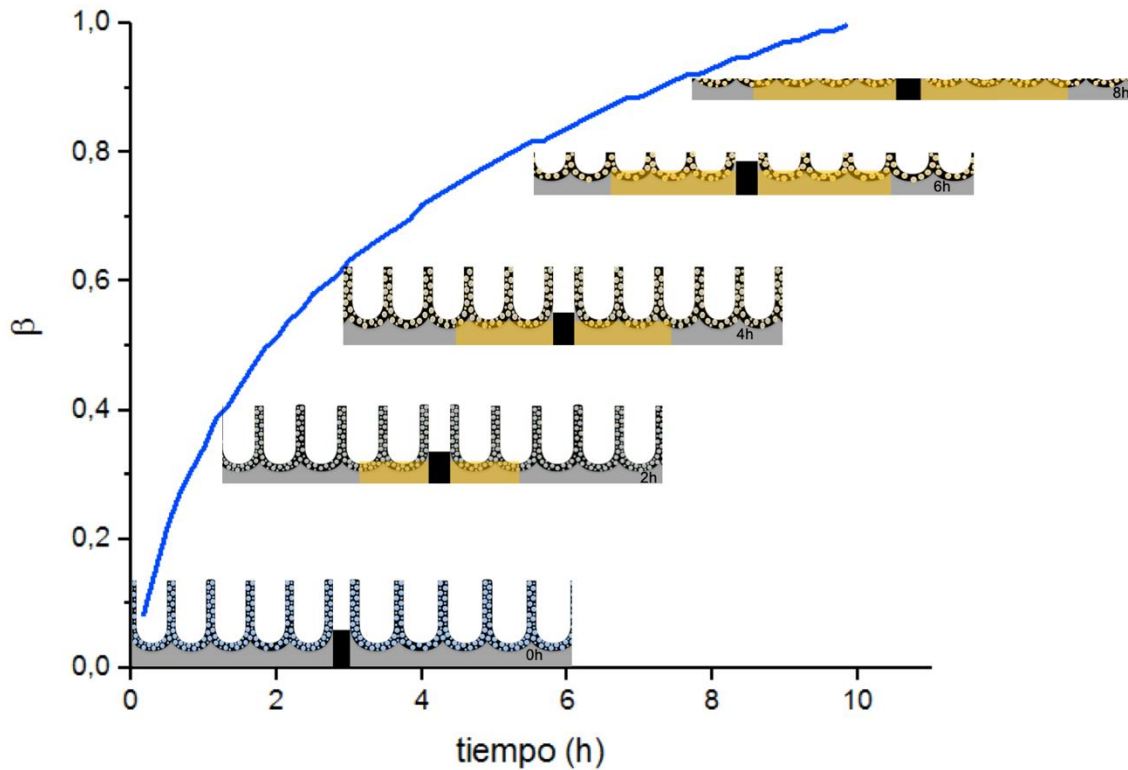
Al adquirir los volúmenes transformados, se puede realizar la sumatoria para obtener el volumen total transformado tanto en la matriz nanotubular como en el sustrato de titanio durante la transformación anatasa a rutilo como se plantea en la ecuación (15).

$$V_{\text{transformado total}} = V_{\text{transformado de NTS}} + V_{\text{transformado de los bordes de grano}} \quad (15)$$

Finalmente, la relación entre el volumen transformado y el volumen transformable permite obtener un coeficiente o fracción de transformación que relaciona las paredes de la matriz de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  con la difusión de oxígeno en los bordes de grano (ecuación (16))

$$\beta = \frac{V_{total\ transformado}}{V_{total\ transformable}} \quad (16)$$

Donde  $\beta$  es la fracción del volumen que se transformo, el cual depende de la temperatura absoluta en Kelvin, el tiempo, la penetración y concentración de oxígeno como es representada en la figura 8.



**Figura 8.** Representación gráfica del modelo de transformación matemático en función del tiempo con sus respectivos cambios de morfología.

#### 4.5 Comparación de los valores con el MDT.

La obtención del modelo matemático de transformación anatasa-rutilo puede ser comparado con los resultados experimentales proporcionados por el XRD. Al realizar un tratamiento estadístico de los datos obtenidos se encontró el error relativo como se muestra en la ecuación 6.

$$\%Error = \frac{|Valor\ Experimental - Valor\ Teórico|}{Valor\ Teórico} \quad (6)$$

**Tabla 4. Comparación de los resultados obtenidos por XRD y MDT con su respectivo análisis de error durante los tratamientos de recocido por 2, 4, 6 y 8 horas.**

Tiempo [horas]	% Rutilo XRD	%Rutilo MDT	% Error
2	64,9	51,3	26,51%
4	73,6	71,8	2,51%
6	83,7	83,7	0
8	82,6	88,6	6,77%

El error conseguido al modelar la transformación de fase anatasa-rutilo, es satisfactorio al compararlo con los datos experimentales generado por el XRD, mostrando que a menor tiempo de tratamiento se obtiene un mayor error y que a mayores tiempos de tratamientos este disminuye. Esto se relaciona con los parámetros establecidos en el modelo matemático , donde se tiene en cuenta que el oxígeno difunde completamente desde la superficie de la muestra anodizada hasta el fondo los bordes de grano, durante el primer minuto del tratamiento, del mismo modo se da inicio al frente de transformación desde los bordes hacia el interior del grano de la matriz de nanotubos. La diferencia entre los datos experimentales se debe a que el gradiente de concentración de oxígeno en la atmosfera es mayor que el oxígeno contenido en los bordes de grano. Los resultados obtenidos por EDS mostraron una difusión atómica de oxígeno en función del tiempo de recocido, lo que indica la formación de un frente difusional que va desde la matriz nanotubular hasta la máxima profundidad del borde de grano.

Como resultado anteriormente mencionado, el modelo final de la transformación anatasa-rutilo puede ser observado en la figura 7 (a) donde la transformación de rutilo es generada en las paredes de los nanotubos y en los bordes de grano, la proporción y la penetración de esta transformación varia con respecto al tiempo.

## 5. Conclusiones

Teniendo como base los resultados obtenidos en la investigación, sobre el efecto de los bordes de grano en la transformación anatasa-rutilo de un arreglo de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  obtenidos mediante anodizado electroquímico, se puede concluir lo siguiente:

La formación de una matriz autoarreglada de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  ocurre en tres etapas, siendo la primera la formación de una capa de óxido homogénea en la superficie, seguida del ataque químico de los iones fluoruro generando microporosidades y finalmente el ordenamiento de la matriz en función del tiempo del Anodizado.

Al efectuar tratamientos de recocido ocurre en la matriz de nanotubos la formación de dos estructuras cristalinas de  $\text{TiO}_2$ , En el cual la fase anatasa se obtiene a  $450^\circ\text{C}$  sin cambios morfológicos y a  $650^\circ\text{C}$  se presenta una combinación anatasa-rutilo, siendo la fase rutilo la de mayor proporción entre las dos, mostrando una destrucción de la nanoestructura original y presentando una contracción volumétrica de 8%

El modelo matemático planteado permite saber la cantidad de fase transformada de anatasa a rutilo a partir de los bordes de grano y las paredes de los nanotubos de  $\text{TiO}_2$ , así como la cinética de esta transformación. Destacando dos procesos independientes y simultaneados, la primera de ellas es  $\text{TiO}_2$  anatasa (Ecuación 1) en las paredes de los nanotubos y la segunda es la oxidación cerca de los bordes de grano y el sustrato (Ecuación 2) ajustándose satisfactoriamente a los datos obtenidos por XRD.

## **6. Recomendaciones**

Se sugiere realizar una caracterización electroquímica por espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), para analizar la resistencia a la transferencia de carga de las fases Amorfa, anatasa y rutilo y como varia su ángulo de fase con los tratamientos de recocido.

Al modelo matemático planteado incluir la variación de la concentración de oxígeno en función de la penetración en los bordes de grano, siguiendo un perfil difusivo a lo largo del tiempo en la matriz de nanotubos de  $\text{TiO}_2$

## Referencias Bibliográficas

- AbdElmoula, Mohamed. 2011. "Optical, Electrical and Catalytic Properties Of Titania Nanotubes." *ProQuest Dissertations and Theses* (August): 275. <http://0-search.proquest.com.library.uark.edu/docview/887905963?accountid=8361%5Cnhttp://library.uark.edu:4550/resserv?sid=PROQ&genre=dissertations+&+theses&au=AbdElmoula,+Mohamed&issn=&isbn=&title=Optical,+Electrical+and+Catalytic+Properties+Of+Titan>.
- Assefpour-Dezfuly, M., C. Vlachos, and E. H. Andrews. 1984. "Oxide Morphology and Adhesive Bonding on Titanium Surfaces." *Journal of Materials Science* 19(11): 3626–39.
- ASTM. 2012. "ASTM E407 Microetching Metalli." *American Society for Testing and Materials* 07(December): 51–66.
- Bregolin, F. L., M. Behar, and F. Dymant. 2007. "Diffusion Study of  $^{18}\text{O}$  Implanted into  $\text{Ti}$  Using the Nuclear Resonance Technique." *Applied Physics A: Materials Science and Processing* 86(4): 481–84.
- Broumas, Aaron P, Nick M Degnan, and Michael L Meier. 2003. "Oxygen Diffusion into Titanium." *Nasa Conference Publication* (1): 457–68.
- C, John, Jamieson, and Bart Olinger. 1968. "Pressure-Temperature Studies Of Anatase, Brookite Rutile,  $\text{TiO}_2(\text{II})$ : A Discussion." *Mineralogical Notes* 54(1967).
- Cairns, Elton, Dieter Heller, Adam Landolt, Roger Parsons, and Peter Laurie. 2002. *52 Advances in Electrochemical Science and Engineering*.
- CRIADO, J., and C. REAL. 1984. "ChemInform Abstract: MECHANISM OF THE INHIBITING EFFECT OF PHOSPHATE ON THE ANATASE  $\rightarrow$  RUTILE TRANSFORMATION INDUCED BY THERMAL AND MECHANICAL TREATMENT OF TITANIUM DIOXIDE." *Chemischer Informationsdienst* 15(15): 2765–71.
- Day, Joseph, S Senthilarasu, and Tapas K Mallick. 2019. "Improving Spectral Modifi Cation for Applications in Solar Cells : A Review." *Renewable Energy* 132: 186–205. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.07.101>.

- Ennaceri, Houda et al. 2017. "Thickness Effect on the Optical Properties of TiO<sub>2</sub>-Anatase Thin Films Prepared by Ultrasonic Spray Pyrolysis: Experimental and Ab Initio Study." *International Journal of Hydrogen Energy* 42(30): 19467–80.
- Fang, Dong, Zhiping Luo, Kelong Huang, and Dimitris C. Lagoudas. 2011. "Effect of Heat Treatment on Morphology, Crystalline Structure and Photocatalysis Properties of TiO<sub>2</sub> Nanotubes on Ti Substrate and Freestanding Membrane." *Applied Surface Science* 257(15): 6451–61. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.02.037>.
- Fisher, J. C. 1951. "Calculation of Diffusion Penetration Curves for Surface and Grain Boundary Diffusion." *Journal of Applied Physics* 22(1): 74–77.
- Garcia-Vergara, S. J., P. Skeldon, G. E. Thompson, and H. Habazaki. 2006. "A Flow Model of Porous Anodic Film Growth on Aluminium." *Electrochimica Acta* 52(2): 681–87.
- Gómez-Méndez, M. et al. 2018. "Anodizing of Ti6Al4V Alloy for Aeronautical Applications." *Journal of Physics: Conference Series* 1119(1).
- Gracia, L, and J Andre. 2006. "Density Functional Theory Study of the Brookite Surfaces and Phase Transitions between Natural Titania Polymorphs." : 23417–23.
- Graetzel, Michael, and Michael Gra. 2005. "Solar Energy Conversion by Dye-Sensitized Photovoltaic Cells." 44(20): 6841–51.
- Hanaor, Dorian A.H., and Charles C. Sorrell. 2011. "Review of the Anatase to Rutile Phase Transformation." *Journal of Materials Science* 46(4): 855-874©.
- Harrison, B Y L G. 1960. "Influence Of Dislocations On Difusion Kinetics In Solids With Particular Reference To The Alkali." : 1191–99.
- Harrison, L. G. 1969. 2 Comprehensive Chemical Kinetics *The Theory of Solid Phase Kinetics*. Elsevier Scientific Publishing Company. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-40674-3.50011-0>.
- Indira, K., S. Ningshen, U. Kamachi Mudali, and N. Rajendran. 2012. "Effect of Anodization Parameters on the Structural Morphology of Titanium in Fluoride Containing Electrolytes." *Materials Characterization* 71: 58–65. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchar.2012.06.005>.

- Jayanthi Kalaivani, G., and S. K. Suja. 2016. "TiO<sub>2</sub> (Rutile) Embedded Inulin - A Versatile Bio-Nanocomposite for Photocatalytic Degradation of Methylene Blue." *Carbohydrate Polymers* 143: 51–60. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.01.054>.
- Jones, Tony, and Terry A. Egerton. 2012. "Titanium Compounds, Inorganic." *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* (22).
- Knoll, -. 1965. "Kinetic OF The Anatase-Rutile Transformation." (August).
- LEE, Byung Gwan et al. 2009. "Formation Behavior of Anodic TiO<sub>2</sub>nanotubes in Fluoride Containing Electrolytes." *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)* 19(4): 842–45. [http://dx.doi.org/10.1016/S1003-6326\(08\)60361-1](http://dx.doi.org/10.1016/S1003-6326(08)60361-1).
- Lee, Kiyoun, Anca Mazare, and Patrik Schmuki. 2014. "One-Dimensional Titanium Dioxide Nanomaterials: Nanotubes." *Chemical Reviews* 114(19): 9385–9454.
- Letcher, Trevor M. 2019. *Managing Global Warming 1 - Why Do We Have Global Warming?* Elsevier Inc. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-814104-5.00001-6>.
- Liao, Maoying et al. 2017. "Formation Mechanism of Anodic Titanium Oxide in Mixed Electrolytes." *Materials Research Bulletin* 95(August): 539–45. <http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.08.041>.
- Liu, Yanbiao et al. 2009. "Efficient Photochemical Water Splitting and Organic Pollutant Degradation by Highly Ordered TiO<sub>2</sub>nanopore Arrays." *Applied Catalysis B: Environmental* 89(1–2): 142–48.
- Macak, J. M. et al. 2007. "TiO<sub>2</sub>nanotubes: Self-Organized Electrochemical Formation, Properties and Applications." *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 11(1–2): 3–18.
- Macak, J. M., H. Hildebrand, U. Marten-Jahns, and P. Schmuki. 2008. "Mechanistic Aspects and Growth of Large Diameter Self-Organized TiO<sub>2</sub>nanotubes." *Journal of Electroanalytical Chemistry* 621(2): 254–66.
- Macak, J M et al. 2007. "TiO<sub>2</sub> Nanotubes : Self-Organized Electrochemical Formation , Properties

and Applications.” *Solid State & Materials Science* 11: 3–18.

Macak, Jan M., and Patrik Schmuki. 2006. “Anodic Growth of Self-Organized Anodic TiO<sub>2</sub>nanotubes in Viscous Electrolytes.” *Electrochimica Acta* 52(3): 1258–64.

Maimone Alberto, Sonia Camero, Sergio Blanco. 2015. “Caracterización Del Óxido De Titanio Obtenido Mediante Tratamiento Térmico Y Anodizado Electroquímico Characterization of Titanium Oxide Obtained By Heat Treatment and Electrochemical Anodized.” *Palabras* 30(1): 189–200. <http://www.scielo.org.ve/pdf/rfiucv/v30n1/art19.pdf>.

Márquez, Vianney Carolina Quijada. 2010. “Síntesis y Caracterización de Nanotubos de TiO<sub>2</sub> Para El Desarrollo de Celdas Solares.” *Informe de pasantías*.

Metallurgica, Scripta, and Elsevier Science. 1994. “GROWTH OF RUTILE CRYSTALLITES DURING THE INITIAL STAGE OF ANATASE-TO-RUTILE TRANSFORMATION IN PURE TITANIA AND IN TITANIA-ALUMINA NANOCOMPOSITES.” *Scripta Metallurgica et Materialia* 33(5): 849.

Muller, R.H. 1983. “Anodic Films.” *Lawrence Berkeley National Laboratory*: 0–45. <http://escholarship.org/uc/item/0pr8t156>.

Naranjo, D.I., S.J. Garcia-Vergara, and S. Blanco. 2017. “Scanning Electron Microscopy of Heat Treated TiO<sub>2</sub> Nanotubes Arrays Obtained by Anodic Oxidation.” *Journal of Physics: Conference Series* 935: 012025–30.

Nazeeruddin, M K. 2004. “Michael Graetzel Festschrift , a Tribute for His 60th Birthday.” 248: 1161–64.

Ohtani, B, D Li, and R Abe. 2010. “Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry What Is Degussa ( Evonik ) P25 ? Crystalline Composition Analysis , Reconstruction from Isolated Pure Particles and Photocatalytic Activity Test.” *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 216: 179–82.

ONU. 2018. “La Acción Climática: Una Ganancia Para La Salud Mundial.” *ONU, news*. <https://news.un.org/es/audio/2018/12/1447171>.

Ortiz, Gregorio F. et al. 2009. “TiO<sub>2</sub>nanotubes Manufactured by Anodization of Ti Thin Films for On-Chip Li-Ion 2D Microbatteries.” *Electrochimica Acta* 54(17): 4262–68.

- Ow, U S E P A. 1984. *Guidance Manual for Eletroplating and Metal Finishing Pretreatment Standards*.
- Pérez, R. A., M. R.F. Soares, M. Behar, and F. Dymont. 1997. "Indium Diffusion Study in  $\alpha$ -Titanium." *Journal of Nuclear Materials* 249(1): 52–57.
- Prasai, Binay et al. 2012. "Properties of Amorphous and Crystalline Titanium Dioxide from First Principles." *Journal of Materials Science* 47(21): 7515–21.
- Pravalie, Remus. 2018. "PT US CR." *Earth-Science Reviews*: 61.  
<https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2018.06.010>.
- Regonini, D., C. R. Bowen, A. Jaroenworarluck, and R. Stevens. 2013. "A Review of Growth Mechanism, Structure and Crystallinity of Anodized TiO<sub>2</sub>nanotubes." *Materials Science and Engineering R: Reports* 74(12): 377–406. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mser.2013.10.001>.
- Sahdan, M Z, M S Alias, N Nafarizal, and U Hashim. 2012. "Deposition of Titanium Dioxide ( TiO<sub>2</sub> ) Thin Films Using In-House Nano-TiO<sub>2</sub> Powder Microelectronic and Nanotechnology-Shamsuddin Research Centre , Faculty of Electrical and Electronic." *Ieee-Icese2012*: 290–93.
- Shakibania, R. 2017. "Kinetic Model for Nanocrystalline Anatase to Rutile Polymorphic Transformation." *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly* 31(3): 353–59.
- Suarez, Patricia Y. 2015. "Informe Pasantia Jazmin-Cz[1]."
- Taib, Mustaffa Ali Azhar, Khairunisak Abdul Razak, Mariatti Jaafar, and Zainovia Lockman. 2017. "Initial Growth Study of TiO<sub>2</sub>nanotube Arrays Anodised in KOH/Fluoride/Ethylene Glycol Electrolyte." *Materials and Design* 128(January): 195–205.
- Yu, Wei-qiang, Jing Qiu, Ling Xu, and Fu-qiang Zhang. 2009. "Corrosion Behaviors of TiO<sub>2</sub> Nanotube Layers on Titanium in Hank ' s Solution." *Journal of Physics: Conference Series*.
- Zhao, Jianling, Xiaohui Wang, Renzheng Chen, and Longtu Li. 2005. "Fabrication of Titanium Oxide Nanotube Arrays by Anodic Oxidation." *Solid State Communications* 134(10): 705–10.

Zhu, K. Y. et al. 2004. "Nanostructure Formation Mechanism of  $\alpha$ -Titanium Using SMAT." *Acta Materialia* 52(14): 4101–10.

Zwilling, V., M. Aucouturier, and E. Darque-Ceretti. 1999. "Anodic Oxidation of Titanium and TA6V Alloy in Chromic Media." *Electrochimica Acta* 45(6): 921–29.

Zwilling, V, D David, M Y Perrin, and M Aucouturier. 1999. "Structure and Physicochemistry of Anodic Oxide Films on Titanium and TA6V Alloy V." 637(January): 629–37.

Apéndices

Apéndice A. Muestras de  $\text{TiO}_2$  al realizar tratamiento térmico.

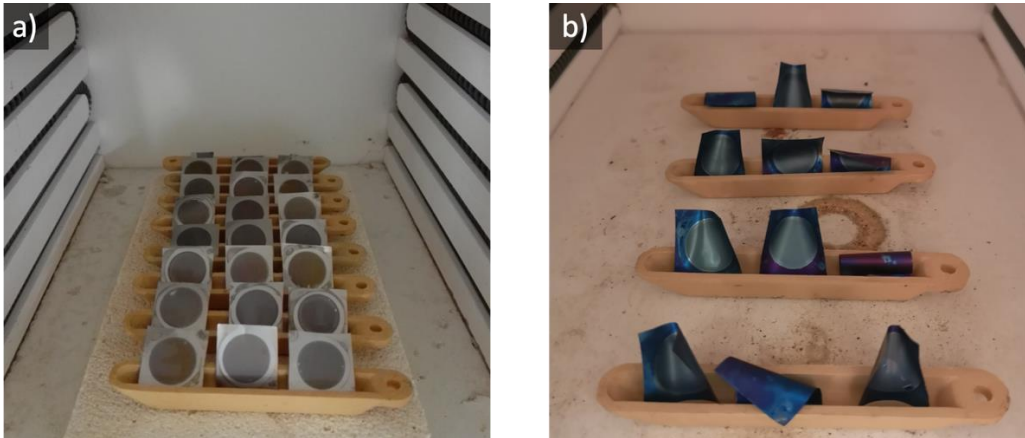


Figura 9. Muestras en el horno a) Muestras antes del tratamiento térmico b) muestras después del tratamiento térmico.

Apéndice B. Imágenes SEM con las mediciones realizadas.

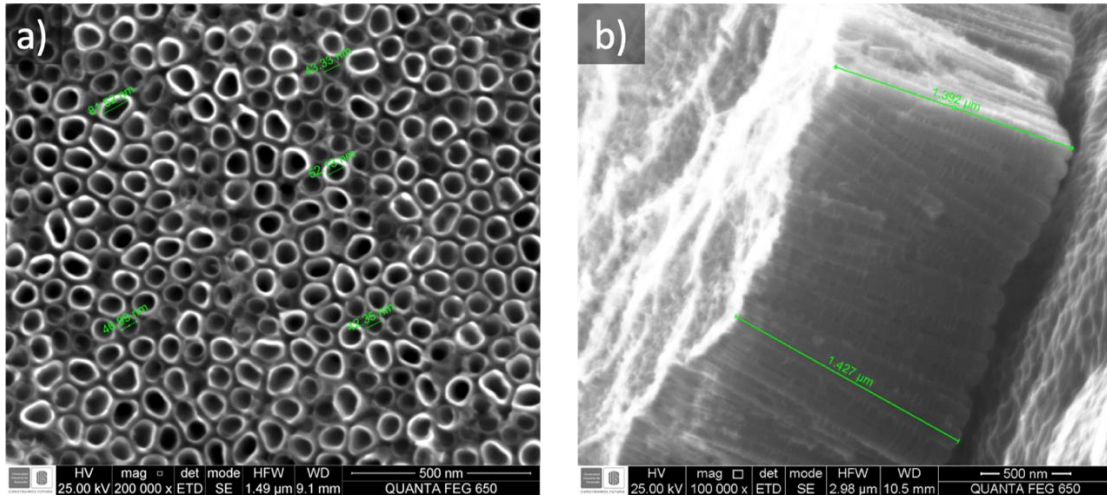


Figura 10. Imágenes SEM de las muestras anodizadas a) Vista superior b) vista longitudinal de la matriz de nanotubos

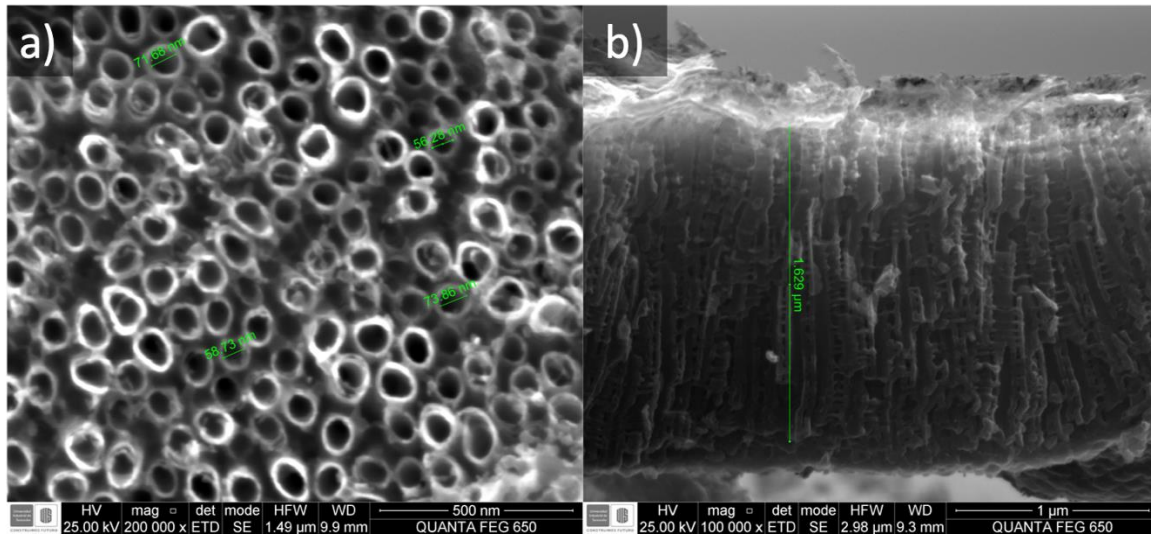


Figura 11. Imágenes SEM después de realizar TT a 450°C a) Vista superior b) vista longitudinal de la matriz de nanotubos

Apéndice C. Análisis por EDS de las muestras tratadas térmicamente.

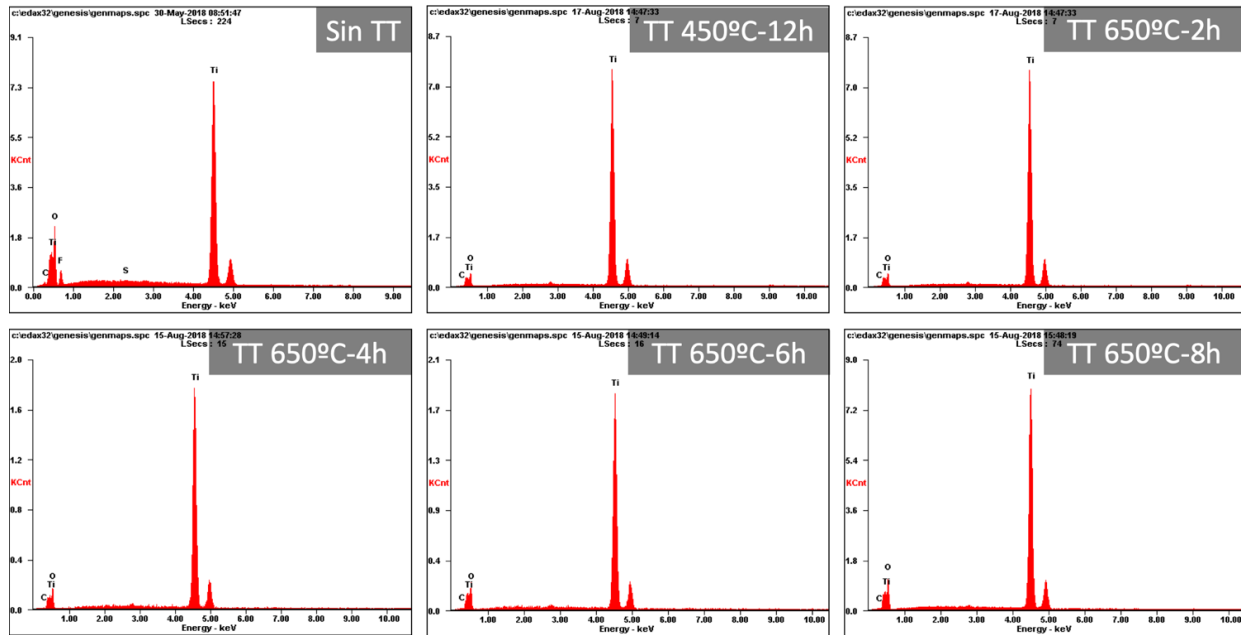


Figura 12. Difractogramas obtenidos mediante EDS de las muestras con y sin tratamiento térmico

Sin TT		
Element	Wt%	At%
CK	00.60	01.52
OK	23.73	45.21
FK	05.24	08.40
SK	00.19	00.18
TiK	70.24	44.69
Matrix	Correction ZAF	

TT 450°C-12h		
Element	Wt%	At%
CK	00.41	01.13
OK	21.40	44.53
TiK	78.19	54.34
Matrix	Correction ZAF	

TT 650°C-2h		
Element	Wt%	At%
CK	00.42	01.11
OK	25.55	50.26
TiK	74.03	48.64
Matrix	Correction ZAF	

TT 650°C-4h		
Element	Wt%	At%
CK	00.49	01.22
OK	29.27	54.83
TiK	70.24	43.95
Matrix	Correction ZAF	

TT 650°C-6h		
Element	Wt%	At%
CK	00.96	02.27
OK	33.19	58.78
TiK	65.84	38.95
Matrix	Correction ZAF	

TT 650°C-8h		
Element	Wt%	At%
CK	00.45	01.04
OK	35.42	61.67
TiK	64.13	37.29
Matrix	Correction ZAF	

Figura 13. Tablas composicionales de las muestras analizadas mediante EDS.

## APENDICE D: Modelo de transformación matemático

Tabla 5.

*Variables del modelo matemático obtenido.*

VARIABLES	VALORES
Diámetro area anodizada cm	1,667
Diámetro área anodizada en nm (a)	16670000
Diámetro externo de nanotubos en nm (j)	72,77
Diámetro interno de nanotubos en nm(m)	57,51
Diámetro de granos en um	4,2
Diámetro del grano en nm sin transformar (o)	4200
<b>ÁREAS</b>	
Área anodizada en cm <sup>2</sup>	2,182469948
Área aodizada en nm <sup>2</sup> (b)	2,18247E+14
Área de grano en um <sup>2</sup>	13,854456
Área de grano en nm <sup>2</sup> sin transformar sin TT(d)	13854456
Área de grano en nm <sup>2</sup> sin transformar con TT(r)	8967415,241
<b>LONGITUDES</b>	
Alto de los Nts en nm	1657,75
Alto de cilindro interno en Nts en nm	1642,49
Profundidad de grieta de bordes de grano en um	3,2
Profundidad de grieta de bordes de grano en nm (h)	3200
<b>VOLUMENES</b>	
Volumen completo Nts en nm <sup>3</sup>	6894689,035
Volumen cilindro hueco interior del Nts en nm <sup>3</sup>	4266584,647
Volumen sólido de Nts en nm <sup>3</sup> (f)	2628104,388
Volumen del grano sin transformar antes de TT en nm <sup>3</sup>	44334259200
Volumen del grano sin transformar después de TT en nm <sup>3</sup>	28695728772
Volumen transformado en el grano es en nm <sup>3</sup>	15638530428
<b>PERIMETRO</b>	
Perimetro de un grano en um	13,19472
Perimetro de un grano en nm	13194,72
Perimetro total en área anodizada en nm (g)	1,43985E+11
<b>DENSIDADES</b>	
Cantidad de Nts en área en NTs/nm <sup>2</sup>	0,000092
Cantidad de granos en área Grains/nm <sup>2</sup>	0,00000005
<b>CANTIDADES</b>	
Nts presente en el área anodizada	20078723525
Granos presentes en área anodizada	10912349,74
<b>VOLUMENES INICIALES (antes de TT)</b>	
Volumen total de los NTs en area anodizada en nm <sup>3</sup> (H)	5,2769E+16

Volumen de capa transformable en nm <sup>3</sup> (I)	4,83791E+17
Volumen total inicial transformable en nm <sup>3</sup>	5,3656E+17
<b>VOLUMENES TRANSFORMADOS</b>	
Volumen de granos transformado en nm <sup>3</sup> por GB	1,70653E+17
Volumen transformado de los NTs	4,68943E+16
Volumen transformado en el bulk	3,21358E+17
Volumen total transformado	5,38905E+17
<b>COEFICIENTES DE TRANSFORMACIÓN</b>	
Coefficiente de transformación en los NTs	0,888671124
Coefficiente de transformación total	1,004370726

Tabla 6.

*constantes de transformación a 650°C.*

<b>COEFICIENTE ALFA EN NTS</b>	
Temperatura de transformación rutilo en °C (T) (rango de T entre 500-690°C)	650
<b>Tiempo de transformación a rutilo en min</b>	600
Tiempo de transformación a rutilo en h (t)	10
K <sub>1No</sub> (h <sup>-1</sup> )	0,595
K <sub>2</sub> (h <sup>-1</sup> )	0,165
K (nm <sup>-1</sup> )	0,27
Constante L	4,606060606
Tamaño de partícula en nm (m)	15,26
Factor A	1,313974635
Factor B	2,268615759
Factor C	4,206979827
Coefficiente Alfa	0,888671124

Tabla 7.

*valores de las constantes de transformación a diferentes temperaturas .*

<b>TABLA 1 PARA INTERPOLACIÓN</b>			
T (°C)	K <sub>1No</sub> (h <sup>-1</sup> )	K <sub>2</sub> (h <sup>-1</sup> )	K (nm <sup>-1</sup> )
500	0,034	0,0096	0,0064
525	0,105	0,0346	0,0179
620	0,17	0,0071	0,073
640	0,48	0,05	0,2
660	0,71	0,28	0,34
680	0,99	0,51	0,32
690	1,7	0,82	0,51

Tabla 8.

Valores tomados para la interpolación a 650°C

TABLA 2 PARA INTERPOLACIÓN				
	T (°C)	K <sub>1</sub> N <sub>0</sub> (h-1)	K <sub>2</sub> (h-1)	K (nm-1)
Límite inferior	640	0,48	0,05	0,2
Límite superior	660	0,71	0,28	0,34

Tabla 9.

Valores de difusión de oxígeno en los bordes de grano.

DIFUSIÓN DE OXÍGENO EN LO BORDES DE GRANO	
D <sub>0</sub> (m <sup>2</sup> *s <sup>-1</sup> )	0,0000002
Q (Kj/mol)	169
Temperatura en K	923,15
tiempo en S	36000
R (KJ*(K*mol) <sup>-1</sup> )	0,008314472
D (m <sup>2</sup> *s <sup>-1</sup> )	5,47889E-17
D*t	1,9724E-12
C <sub>s</sub> en %	21
C <sub>o</sub> en %	0,18
Máxima disolución de O <sub>2</sub> en Ti (%)	14,3
Profundidad de penetración en m	8,21E-07
Profundidad de penetración en nm	821