

EFFECTO DE LAS VARIABLES DEL RECOCIDO EN LA
RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE NANOTUBOS DE TiO_2

YUNARI ELIZABETH VILLAMIZAR NIÑO

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA
BUCARAMANGA

2018

EFFECTO DE LAS VARIABLES DEL RECOCIDO EN LA RESISTENCIA A
LA CORROSIÓN DE NANOTUBOS DE TiO_2

YUNARI ELIZABETH VILLAMIZAR NIÑO

TRABAJO DE GRADO PARA OPTAR EL TÍTULO DE INGENIERA
METALÚRGICA

DIRECTOR

DARÍO YESID PEÑA BALLESTEROS
DOCTOR EN CORROSIÓN

CODIRECTOR

ANDERSON ANDRÉS SANDOVAL AMADOR
MAGISTER EN MATERIALES

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA
BUCARAMANGA

2018

DEDICATORIA

A:

Dios, por darme la oportunidad de vivir y acompañarme en cada paso que doy, por llenarme de amor y de fuerza para culminar este trabajo con éxito, por poner personas en mi camino que han sido mi apoyo y mi compañía durante todo el periodo de estudio.

Mis padres por darme la vida, amarme, creer en mí y apoyarme en mi carrera ya que sin ustedes no hubiese sido posible. A mis hermanos por siempre estar conmigo, a mi hermana Diana que está en el cielo y es una motivación para seguir adelante.

Mis profesores y directores de proyecto, gracias por la dedicación y el amor dado durante este proceso. Finalmente, a mis amigos que han sido mi compañía y un gran soporte, los quiero.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco enormemente al Grupo de investigación en Corrosión GIC por permitirme realizar este trabajo en el laboratorio, por la confianza prestada al momento de usar los equipos. Muchas gracias.

Al grupo de Difracción de Rayos X de la universidad por haber contribuido en el éxito de este proyecto.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	14
1. OBJETIVOS	15
1.1 OBJETIVO GENERAL	15
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
2. ANTECEDENTES	16
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	20
3.1. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS	20
3.2 FORMACIÓN DE NANOTUBOS DE TiO ₂	21
3.3 TRATAMIENTO TÉRMICO DE RECOCIDO	21
3.4 CARACTERIZACIÓN DE LA SUPERFICIE DE TI6AL4V ELI	22
3.5 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA	22
3.6. ANÁLISIS DE RESULTADOS	23
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	24
4.1. ANÁLISIS METALOGRAFICO DE LA ALEACIÓN TI6AL4V ELI	24
4.2. MECANISMO DE FORMACIÓN DE LOS NANOTUBOS	25
4.3. CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL DE LOS NANOTUBOS DE TiO ₂	26
4.3.1. Caracterización morfológica de los nanotubos de TiO ₂	26
4.3.2. Caracterización cristalográfica de los nanotubos de TiO ₂	31
4.4. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA	34
4.4.1. Análisis de resistencia a la polarización (RP)	34
4.4.2. Análisis de curvas potenciodinámicas	35
5. CONCLUSIONES	41
6. RECOMENDACIONES	42
7. CITAS BIBLIOGRÁFICAS	43
BIBLIOGRAFÍA	49
ANEXOS	55

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Parámetros de los tratamientos térmicos de recocido.	21
Tabla 2. Composición analítica de solución salina de Hank's.....	22
Tabla 3. Códigos usados para cada muestra con su respectivo tratamiento térmico.	26
Tabla 4. Diámetro interno, espesor de pared y longitud de película de los nanotubos tratados térmicamente.....	31
Tabla 5. Valores de Potencial de corrosión (E_{corr}), Densidad de corriente (I_{corr}) y Velocidad de corrosión (V_{corr}) para muestras de Ti6Al4V, TiO ₂ y tratadas térmicamente.	39
Tabla 6. Parámetros de red, Tipo de estructura y Volumen de celda unitaria de las muestras analizadas.	58

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Diagrama del procedimiento experimental.....	20
Figura 2. Montaje experimental de pruebas electroquímicas.....	23
Figura 3. Micrografía óptica de la aleación Ti6Al4V tomada a 1000X atacada con solución Kroll.....	24
Figura 4. Mecanismo de formación de la nanoestructura de TiO ₂	25
Figura 5. Micrografías electrónicas de Ti6Al4V ELI anodizada, dadas a altas y bajas magnificaciones, (a) sección superficial, (b) sección transversal.	27
Figura 6. Micrografías electrónicas de nanotubos tratados térmicamente, (a) TT400C5Cm1h, (b) TT400C5Cm3h, (c) TT400C10Cm1h, (d) TT400C10Cm3h. ..	28
Figura 7. Micrografías electrónicas de nanotubos tratados térmicamente, (a) TT600C5Cm1h, (b) TT600C10Cm1h.....	29
Figura 8. Imágenes SEM de nanotubos tratados térmicamente, (a) TT800C5Cm1h, (b) TT800C5Cm3h, (c) TT800C10Cm1h, (d) TT800C10Cm3h.....	30
Figura 9. Difractogramas de análisis DRX de las muestras empleadas.	32
Figura 10. Análisis cuantitativos de las fases cristalinas presentes en las muestras de estudio.	33
Figura 11. Gráfico de Resistencia a la polarización lineal de las muestra en blanco, anodizada y tratada térmicamente.....	34
Figura 12. Curvas potenciodinámicas de Ti6Al4V sin anodizar, anodizado y tratado térmicamente a 400 °C.	36

Figura 13. Curvas potenciodinámicas de Ti6Al4V sin anodizar, anodizado y tratado térmicamente a 600 °C.	37
Figura 14. Curvas potenciodinámicas de Ti6Al4V sin anodizar, anodizado y tratado térmicamente a 800 °C.	38
Figura 15. Diagrama de Pareto correspondiente a la correlación de las variables del tratamiento térmico con la velocidad de corrosión.	40
Figura 16. Esquema de una celda electroquímica usada en el proceso de anodizado.	56
Figura 17. Ejemplo de curva potenciodinámica con sus respectivas pendientes (anódica y catódica).....	57

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo a. Fundamentos teóricos	55
Anexo b. Cálculo de E_{corr} , I_{corr} y V_{corr}	57
Anexo c. Análisis cuantitativo de los resultados de DRX.....	58

RESUMEN

TÍTULO: EFECTO DE LAS VARIABLES DEL RECOCIDO EN LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE NANOTUBOS DE TiO_2 *.

AUTOR: Villamizar Niño Yunari Elizabeth**

PALABRAS CLAVES: Ti6Al4V ELI, anodizado, recocido, nanoestructura, biomateriales, caracterización, electroquímica.

DESCRIPCIÓN: La fabricación de nanoestructuras de óxido de titanio (TiO_2) mediante anodizado electroquímico es una técnica que ha permitido mejorar la respuesta de esta aleación en aplicaciones de osteosíntesis. Sin embargo, aún es necesario comprender cómo los parámetros del proceso de anodizado afectan la respuesta del material y cómo el tratamiento térmico que es aplicado a las nanoestructuras puede afectar el desempeño de esta aleación al momento de ser implantada. Por tal motivo en este trabajo se estudió el efecto de las variables del tratamiento térmico de recocido en la resistencia a la corrosión de los nanotubos de TiO_2 crecidos sobre la aleación Ti6Al4V ELI por el proceso de anodizado electroquímico. Para ello se anodizaron discos de la aleación en una solución de 1M de hidrogenofosfato de amonio ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) y 0.3 M de fluoruro de amonio (NH_4F) que posteriormente fueron recocidas para analizar el efecto de la temperatura, la velocidad de calentamiento y el tiempo de sostenimiento del tratamiento térmico. La composición química de las nanoestructuras fue analizada por difracción de rayos x (DRX) y la morfología se observó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). El comportamiento electroquímico de las nanoestructuras se examinó en solución salina de Hank's mediante ensayos de resistencia a la polarización lineal y curvas de polarización potenciodinámicas. Estos ensayos realizados permitieron observar como los diferentes tratamientos térmicos empleados producen un proceso de cristalización de los nanotubos y a muy alta temperatura (800°C) se llegó a una degradación térmica de los mismos. Además, debido a las modificaciones de las variables del recocido fue afectada drásticamente la resistencia a la corrosión dado que, estas incitaron a cambios en la composición química y en la morfología del recubrimiento de TiO_2 . Finalmente se correlacionaron las variables del tratamiento con la resistencia a la corrosión y se encontró que la temperatura fue la variable que más influyó en la degradación del recubrimiento.

* Proyecto de Grado. Modalidad: Proyecto de Investigación.

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

ABSTRACT

TITLE: EFFECT OF THE ANNEALING VARIABLES IN CORROSION RESISTANCE OF TiO₂ NANOTUBES*.

AUTHORS: Villamizar Niño Yunari Elizabeth**

KEYWORDS: Ti6Al4V ELI, anodized, annealing, nanostructure, biomaterials, characterization, electrochemistry.

DESCRIPTION: The fabrication of titanium oxide nanostructures (TiO₂) by electrochemical anodization is a technique that allows the improvement of the response of this alloy in osteosynthesis applications. However, it is still necessary to understand how the parameters of the anodization process affect the response of the material and how the heat treatment applied to nanostructures can affect the performance of this alloy when it is implanted. For this reason, in this study we studied the effect of the annealing heat treatment variables on the corrosion resistance of TiO₂ nanotubes grown on the Ti6Al4V ELI alloy by the electrochemical anodizing process. For this study, alloy discs were anodized in a solution of 1M ammonium hydrogen phosphate (NH₄H₂PO₄) and 0.3M ammonium fluoride (NH₄F) which were later annealed to analyze the effect of the temperature, the rate of heating and the time of the heat treatment. The chemical composition of the nanostructures was analyzed by X-ray diffraction (XRD) and the morphology was observed with a scanning electron microscope (SEM). The electrochemical behavior of the nanostructures was examined in Hank's saline solution using tests of linear polarization resistance and potentiodynamic polarization curves. These tests allowed us to observe how the different thermal treatments used produce a crystallization process of nanotubes noting that at a very high temperature (800°C) a thermal degradation was reached. In addition, due to the modifications of the annealing variables, corrosion resistance was drastically affected, since they trigger changes in the chemical composition and the morphology of the TiO₂ coating. Finally, the treatment variables were correlated with corrosion resistance and it was found the temperature was the variable that most influence the degradation of the coating.

*Degree project. Modality: Research Project.

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

INTRODUCCIÓN

Una buena opción para las aplicaciones biomédicas es la aleación Ti6Al4V por sus buenas propiedades que posee tales como, resistencia a la corrosión, resistencia a altas temperaturas, resistencia a la fatiga, su excelente biocompatibilidad, osteointegración entre otras. El principal requerimiento de esta aleación es que sea resistente a sufrir alguna alteración en su superficie cuando es implantado en el cuerpo y que posea óptimas propiedades mecánicas enlazadas con una excelente biocompatibilidad [1]. Los mecanismos involucrados en la respuesta de los tejidos a los biomateriales son complejos debido a la gran variedad de factores involucrados relacionados con la naturaleza del material, especialmente las propiedades superficiales, y con el ambiente fisiológico. Estos mecanismos no se han dilucidado completamente y siguen siendo motivo de estudio e investigación en el ámbito de los biomateriales [2]. A la aleación de Ti6Al4V se le otorga un carácter casi bioinerte por su elevada resistencia a la corrosión en el ambiente fisiológico, debido a la capa protectora de TiO_2 que se forma en la superficie por su alta reactividad con el oxígeno del aire. Sin embargo, se cree que deben existir otros factores, además de la resistencia a la corrosión, que favorezcan dicho comportamiento tales como la morfología de la superficie, la interacción de las proteínas con dicha superficie y con las células del medio, condiciones de carga en la intercara tejido-implante, etc. [3]. Actualmente se están estudiando diferentes métodos para mejorar las propiedades superficiales del titanio y sus aleaciones con el fin de lograr y acelerar el proceso de osteointegración en la superficie de estos materiales. Un método que es ampliamente usado es el de anodización electroquímica, este proceso permite el crecimiento controlado de la capa de óxido de titanio que se forma sobre la superficie del material [4]. En este trabajo se logra tener un mayor alcance sobre los efectos que generan las variables del recocido en la morfología, cristalinidad y por ello una variación significativa en la resistencia a la corrosión en un fluido corporal.

1. OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

Analizar el efecto de las variables del tratamiento térmico de recocido en la resistencia a la corrosión de nanotubos de TiO_2 crecidos sobre la aleación Ti6Al4V ELI .

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Evaluar el efecto del tiempo, temperatura y velocidad de calentamiento del recocido en la morfología y las fases cristalinas presentes en los nanotubos de TiO_2 mediante SEM y DRX.

Correlacionar la resistencia a la corrosión de los nanotubos de TiO_2 mediante ensayos electroquímicos de resistencia a la polarización y curvas de polarización potenciodinámicas con las fases TiO_2 presentes en la aleación de Ti6Al4V ELI .

2. ANTECEDENTES

Sandoval et al en 2016 analizaron el efecto del voltaje de anodizado en la capacidad de formación de apatitas y la degradación de las superficies de Ti6Al4V ELI funcionalizadas mediante crecimiento de nanoestructuras de TiO_2 con contenido de calcio y fósforo; Crecieron nanoestructuras mediante anodizado en $1\text{M H}_2\text{PO}_4$ y $0.3\text{ M NH}_4\text{F}$ y las funcionalizaron mediante electrodeposición catódica en un electrolito de $0.025\text{M NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ y $0.042\text{ M Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Los resultados de esta investigación mostraron que el voltaje de anodizado genera diferentes morfologías en las nanoestructuras de TiO_2 lo cual afecta directamente la capacidad de formación de apatitas y la degradación de la aleación [1].

Sachin et al en 2017 investigaron el comportamiento humectante y la composición química de las superficies de nanotubos de TiO_2 para la investigación de implantes ortopédicos dadas por efecto del envejecimiento y recocido. Para ello, El tratamiento térmico de recocido lo hicieron por 3h en un horno tipo mufla a 350°C y a una velocidad de calentamiento de $7.5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ y enfriamiento lento dentro del horno. Los resultados mostraron que el recocido permite eliminar los residuos de flúor en la superficie, ya que a reducción o eliminación de flúor puede ser ventajosa debido a que la presencia de flúor podría alterar las propiedades de la superficie en dispositivos biomédicos; Las superficies de aleación y Cp TiNT (nanoestructuras de titanio comercialmente puro) se hicieron superhidrófilas al recocido. Los nanotubos recocidos representan mejor fotocorriente, ya que por conversión a anatasa las paredes del tubo se activan y contribuyen a la fotocorriente [5].

Das et al en 2016 reportaron el efecto del tratamiento térmico de recocido en las propiedades de las capas de los nanotubos TiO_2 con baja relación de aspecto, el diámetro medio interno de los nanotubos fue de 100 nm y $1\text{ }\mu\text{m}$ en longitud. Realizaron recocido desde $(300-400-500-600\text{ }^\circ\text{C})$ por 3 h de sostenimiento y a una velocidad de $15\text{ }^\circ\text{C}$ y un enfriamiento dentro del horno. De todas las temperaturas

encontraron que a 400 °C la estructura anatásica ofrece mejores propiedades eléctricas y foto-electroquímicas, por FE-SEM encontraron que los nanotubos estaban moderadamente ordenados y densamente empaquetados; a diferencia del proceso hidrotérmico los nanotubos de TiO₂ creados por anodizados son amorfos por naturaleza por eso se emplea una técnica de recocido para obtener una estructura de anatasa más uniforme. Observaron por SEM que al aumentar la temperatura de recocido no hubo cambios morfológicos drásticos en la nanoestructura pero sí un cambio en los bordes de los nanotubos, estos se hicieron más gruesos y redondeados [6].

Muaz et al en el 2016 usaron el método sol-gel para la preparación de una película delgada de nanopartículas de TiO₂ variando la temperatura del recocido para analizar el efecto que genera en la estructura, morfología y propiedades eléctricas. Las nanopartículas fueron depositadas en una solución de TiO₂ que se preparó mezclando TIP con metanol y ácido clorhídrico en la relación molar de 1,0: 10: 0,25 con agitación vigorosa continua; Realizaron cuatro deposiciones sucesivas del sol en el sustrato p-SiO₂ para proporcionar un espesor de película eficaz y adecuado a temperatura ambiente por la técnica de recubrimiento por centrifugación; las películas fueron recocidas a 573 y 773 K durante 1 h. Encontraron por DRX que las nanopartículas de TiO₂ son altamente cristalinas. Al aumentar la temperatura del recocido el espesor y la rugosidad de las películas aumento significativamente de 0,8 nm a 20 nm y de 0,25 nm a 1,17 nm, esto se debe al crecimiento del tamaño de grano de las nanopartículas a causa del recocido. Finalmente, por medición de I-V la conductancia eléctrica aumentó a medida que la temperatura del recocido fue cada vez mayor, mostrando una mejor conductividad comparada con las películas depositadas [7].

Ramji Karpagavalli et al en el 2006 investigaron el comportamiento de la corrosión y la biocompatibilidad de la película de TiO₂ nanoestructuradas sobre la aleación Ti6Al4V, realizaron electrodeposición con 0,05 M de TiCl₄ y 0.5 M de H₂O₂ con un pH de 0.97 con corriente continua de 4, 30, 40 mA/cm² por 30 min y utilizaron la configuración de dos electrodos para la deposición. Ti6Al4V fue usado como

sustrato catódico y una malla Pt como ánodo. Realizaron un recocido a 500°C por 1 h con una velocidad de calentamiento de 200°C/h, después la muestra fue sumergida en SBF. Hicieron análisis por SEM y encontraron que el tamaño medio de las partículas era de 30-50 nm y que crecían al aumentar la temperatura del recocido, Por EIS indicó que la velocidad de corrosión es baja mejorando la resistencia a la corrosión en la muestra en donde fue depositado en TiO₂ en comparación a la muestra sin recubrir evidenciando un valor de impedancia más alto, se cultivaron células óseas de rata y células de músculo liso aórtico humano sobre estos sustratos para estudiar las respuestas celulares in vitro, Encontraron por SEM una mayor adherencia celular, proliferación celular en la muestra revestida con TiO₂ en comparación con las cultivadas sobre sustratos no recubiertos para ambas líneas celulares. Finalmente se concluyó que por la deposición de TiO₂ nanoestructurado sobre superficies de aleación de Ti podría remojar durante 3 días en SBF, mientras que no se observó apatita en los nanotubos amorfo. Finalmente, la respuesta celular que se dio con células in vitro de osteoblastos en términos de morfología celular y proliferación mostró mayor actividad los nanotubos aleados de TiO₂ a 600 °C [8]

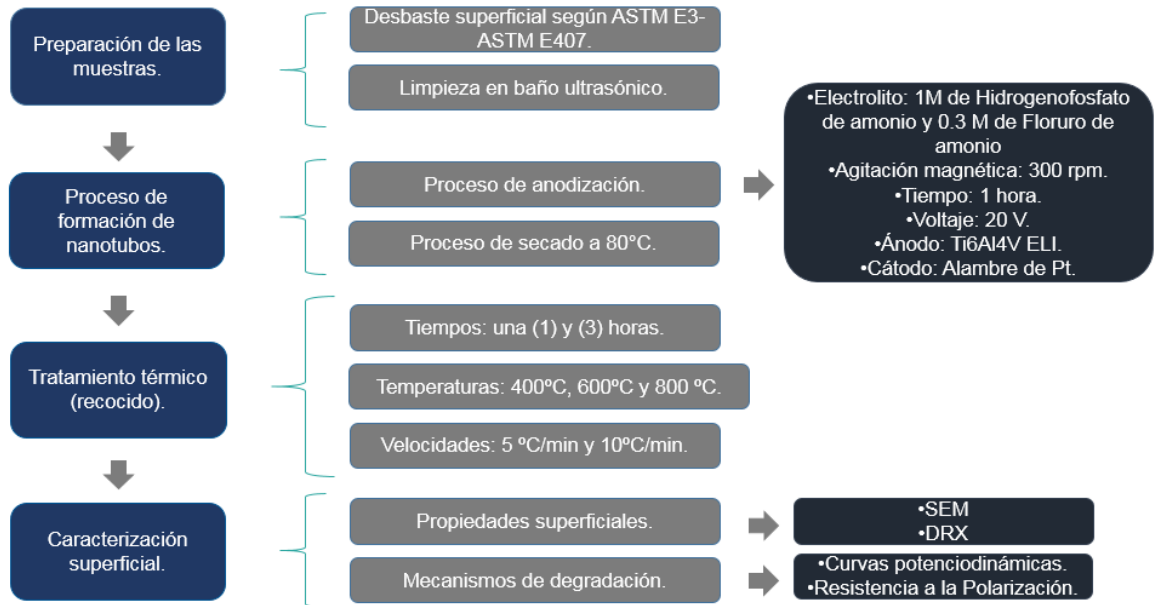
Lin et al en el 2013 estudiaron el efecto de la temperatura del recocido en la actividad fotocatalítica de las películas delgadas de TiO₂, fabricaron las películas delgadas de TiO₂ por revestimiento por centrifugación usando como precursores el isopropóxido de titanio (TIP) disuelto en isopropanol a 0.1 M de concentración de Ti siendo depositadas sobre sustratos (soda-cal-silice, el tratamiento de recocido lo realizaron en un horno tipo mufla a temperaturas entre (300- 500 °C) durante 2 h con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min, seguido de un enfriamiento natural. Los patrones de GAXRD mostraron que las películas a 300 y 350 °C eran aún amorfas, mientras que a temperaturas más alta ya se encontraba la anatasa, mediante FESEM Y AFM se encontró que al aumentar la temperatura mejorar la resistencia a la corrosión, la biocompatibilidad y la integración celular para implantes hechos de aleaciones de Ti [9].

Wei-qiang Yu et al en el 2009 realizaron el estudio del comportamiento frente a la corrosión de unas muestras de la aleación de Ti6Al4V sin realizar ningún anodizado, anodizadas y anodizadas con tratamiento térmico de recocido fue a 450 °C por 3 h en. Finalmente las pruebas electroquímicas se realizaron en una solución aireada de Hank's por medio de pruebas de polarización potenciodinámicas estas mostraron que las muestras con nanotubos dieron mejor resistencia a la corrosión que las muestras sin anodizar en el biofluido simulado; La capa de nanotubos de la fase anatásica mostró un OCP más alto y una densidad de corriente menor que la capa de nanotubos amorfa [10].

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

La metodología experimental que se desarrolló en este trabajo se observa en la Fig. 1.

Figura 1. Diagrama del procedimiento experimental.



3.1. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

Se emplearon muestras de 14 mm de diámetro y 3 mm de espesor de la aleación Ti6Al4V ELI y fueron desbastadas con lija de carburo de silicio desde lija N° 120 a 1200 (según norma ASTM E3-11) [11]. Las probetas se sometieron a una limpieza ultrasónica con agua destilada por 5 min y luego en etanol por 10 min para eliminar cualquier suciedad generada en la por el proceso de desbaste; después de realizarse la limpieza se decaparon en una solución de 10% V/V de ácido fluorhídrico (HF), 30% V/V de ácido nítrico (HNO₃) y 60% V/V de agua (H₂O) durante un tiempo de 30 s. Finalmente se enjuagaron en agua desionizada durante 1 min y guardadas en desecador.

3.2 FORMACIÓN DE NANOTUBOS DE TiO₂

Los nanotubos de TiO₂ se formaron por el proceso de anodizado en una solución 1M de hidrogenofosfato de amonio (NH₄H₂PO₄) y 0.3 M de fluoruro de amoni (NH₄F) como electrolito. El anodizado se llevó a cabo usando alambre de platino como cátodo y el ánodo las muestras de la aleación Ti6Al4V ELI. El proceso se realizó con una fuente Biorad Pac 200 durante 1 hora y se aplicó un voltaje de 20 V con agitación magnética a 300 rpm. Después de realizar el anodizado se hizo una limpieza ultrasónica por 5 min en agua desionizada y luego en etanol por otros 5 min para remover los agregados o precipitados generados en la superficie debido al anodizado, finalmente las muestras pasaron a un proceso de secado en una estufa Memmert un 110 durante 30 min a una temperatura de 80 °C.

3.3 TRATAMIENTO TÉRMICO DE RECOCIDO

Las muestras anodizadas se sometieron a un tratamiento térmico de recocido en un horno Carbolite swf1200. Las variables del proceso de recocido se muestran en la Tabla 1; después de realizado el tratamiento térmico las probetas tratadas fueron guardadas en un desecador para protegerlas de la humedad.

Tabla 1. Parámetros de los tratamientos térmicos de recocido.

Muestra	Rampa (°C/min)	Temperatura (°C)	Tiempo (h)
1	5	400	1
2	5	400	3
3	10	400	1
4	10	400	3
5	5	600	1
6	10	600	1
7	5	800	1
8	5	800	3
9	10	800	1
10	10	800	3

3.4 CARACTERIZACIÓN DE LA SUPERFICIE DE Ti6Al4V ELI

Para determinar la morfología y composición los nanotubos de TiO_2 crecidos sobre la aleación de Ti6Al4V se llevaron a cabo análisis mediante microscopía electrónica de barrido y espectroscopia de energía dispersiva (SEM-EDS) en el equipo Quanta Feg 650. Las fases cristalinas de los óxidos de titanio se identificaron mediante difracción de rayos x (DRX), estos análisis fueron realizados antes y después del tratamiento térmico de recocido. Los espesores, longitudes y diámetros de los nanotubos fueron obtenidos mediante el software libre Image J.

3.5 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

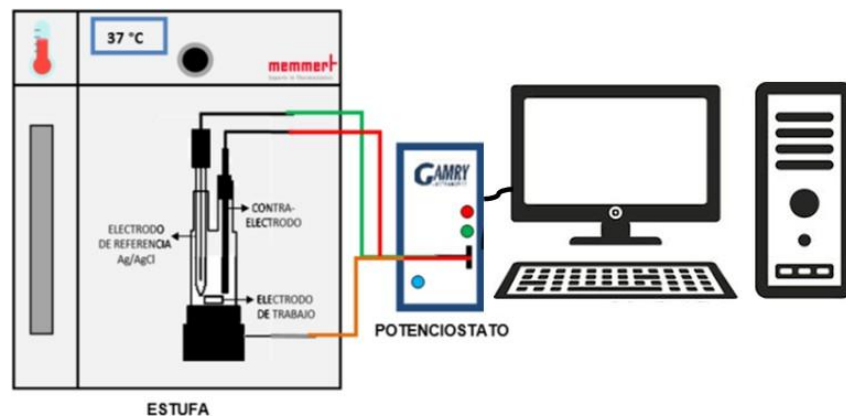
Por último, se realizaron ensayos electroquímicos con un potenciostato Gamry 600, con el software de corrosión Gamry Framework. Se empleó una celda plana de tres electrodos donde las muestras de la aleación Ti6Al4V ELI fueron los electrodos de trabajo, una barra de grafito el contraelectrodo y un electrodo de Ag/AgCl (KCl 3M) usado como electrodo de referencia. Las pruebas se realizaron a 37 °C y el electrolito que se empleó fue una solución salina de Hank's; Esta solución se preparó con agua desionizada y con agentes de grado analítico dados en la Tabla 2, el pH de la solución fue aproximadamente de 7.4.

Tabla 2. Composición analítica de solución salina de Hank's.

Compuesto	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 -30 mV y 30 mV (respecto al potencial de circuito abierto) y la velocidad de barrido fue de 0,166 mV/s. La técnica final de análisis fueron las curvas de polarización potenciodinámicas que se registraron aplicando un barrido de potencial desde -500 mV a 2000 mV (frente al electrodo de referencia Ag/AgCl) con una velocidad de barrido de 1 mV/s y un periodo de muestreo de 0.5 s, siendo el área expuesta de 0.7 cm². El montaje experimental de las pruebas electroquímicas se observa en la Fig. 2.

Figura 2. Montaje experimental de pruebas electroquímicas.



3.6. ANÁLISIS DE RESULTADOS

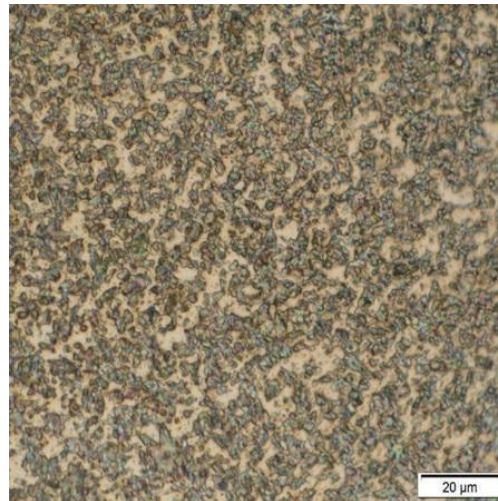
Finalmente, se realizó el análisis de los resultados obtenidos de las pruebas previamente mencionadas y de acuerdo a la literatura consultada.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. ANÁLISIS METALOGRÁFICO DE LA ALEACIÓN TI6AL4V ELI

En la Fig. 3 se observa la micrografía de la aleación Ti6Al4V ELI (Grado 5) con un proceso de desbaste hasta lija 1200, atacada con solución Kroll (HCl+HF+HNO₃), la composición en grado analítico de esta solución se encuentra en [12], esta microestructura fue tomada a aumentos de 1000X con microscopio metalográfico invertido; la microestructura de esta aleación es llamada equiaxial o mill-annealed, se encuentra una matriz β contenida en α , siendo la fase α la zona clara y la fase β la zona oscura, en donde la zona clara hace referencia a la presencia del aluminio, y la zona oscura al vanadio presente.

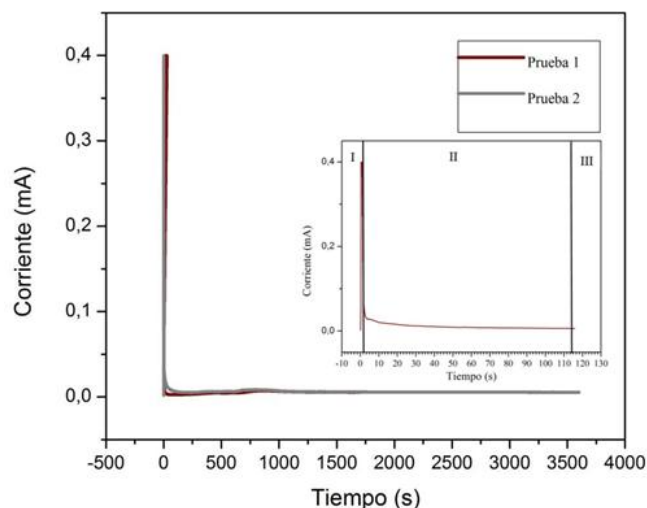
Figura 3. Micrografía óptica de la aleación Ti6Al4V tomada a 1000X atacada con solución Kroll.



4.2. MECANISMO DE FORMACIÓN DE LOS NANOTUBOS

Durante el proceso de anodizado (1 h) el color de la capa de óxido de titanio (TiO_2) cambia a violeta oscuro, verde, azul y amarillo. Este cambio de color se debe a que esta capa aumenta su espesor durante el tiempo de anodizado. En la Fig. 4 se observa la curva de densidad de corriente vs tiempo obtenida durante el proceso de anodizado. Como se puede apreciar en la curva se presentan tres zonas características que están acordes al mecanismo de formación de los nanotubos de TiO_2 . La primer zona va desde 0 hasta 2 s, en esta etapa toma lugar la formación de la capa barrera que de acuerdo con la gráfica es la zona en donde se genera un aumento y caída exponencial de corriente, esta capa es producida por el Ti^{4+} que reacciona con el O^{2-} y OH^- en el ánodo. La segunda zona va desde 2 segundos hasta 115 segundos, allí se da la formación de poros sobre la capa de óxido, debido a que el Ti^{4+} que se encuentra en la interface metal/óxido va hasta la superficie bajo la influencia de campo eléctrico e inicia el proceso de disolución entre óxido/electrolito. Finalmente, en la zona comprendida entre 105 segundos y 3600 s segundos se consolida la formación de los nanotubos de TiO_2 debido a la presencia de iones de fluoruro que se acumulan en la superficie. Esto de acuerdo con los estudios realizados según [24] [25].

Figura 4. Mecanismo de formación de la nanoestructura de TiO_2 .



4.3. CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL DE LOS NANOTUBOS DE TiO₂

Las muestras empleadas en este estudio para realizarse dichos tratamientos térmicos se codificaron de acuerdo a la Tabla 3 para realizar el análisis de datos con más facilidad.

Tabla 3. Códigos usados para cada muestra con su respectivo tratamiento térmico.

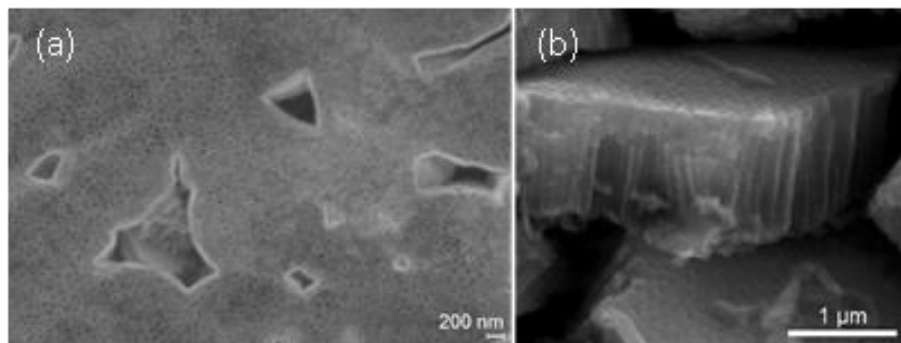
Código	Temperatura de sostenimiento (°C)	Velocidad de calentamiento (°C/min)	Tiempo de sostenimiento (h)
TT400C5Cm1h	400	5	1
TT400C5Cm3h	400	5	3
TT400C10Cm1h	400	10	1
TT400C10Cm3h	400	10	3
TT600C5Cm1h	600	5	1
TT600C10Cm1h	600	10	1
TT800C5Cm1h	800	5	1
TT800C5Cm3h	800	5	3
TT800C10Cm1h	800	10	1
TT800C10Cm3h	800	10	3

4.3.1. Caracterización morfológica de los nanotubos de TiO₂. En la Fig. 5 se muestra el aspecto general y detallado de la nanoestructura por medio de la microscopía electrónica de barrido SEM de la aleación Ti6Al4V ELI después de realizar el proceso de anodizado electroquímico (sin realizar ningún tratamiento térmico); Las dimensiones de los nanotubos obtenidos se muestran en la Tabla 4 en (a) se observan nanotubos de paredes onduladas, espaciados y ordenados con una buena distribución superficial; en (b) la nanoestructura tiene un crecimiento de nanotubos denominados “bambú”, que se debe a la formación de burbujas de oxígeno que afectan esta nanoestructura y dan esa morfología, estas

observaciones se pueden corroborar de acuerdo con lo expuesto en la literatura previamente por Salih y Regonini y sus investigadores [12,13].

Se ha reportado en la literatura [14, 15, 16] que después del proceso de anodizado electroquímico u oxidación anódica, la estructura nanotubular de TiO_2 posee una estructura cristalina amorfa. Estructura cristalina que puede variar al realizar tratamientos térmicos mayores de 300°C para obtener anatasa [17,18], a temperaturas mayores de 450°C para obtener la fase mixta (anatasa y rutilo) y para obtener rutilo siendo este el óxido estable termodinámicamente a temperaturas mayores de 700°C , generando un cambio en la estructura cristalina se obtiene un aumento en la resistencia al ataque químico y por corrosión aumentando la biocompatibilidad del recubrimiento o película nanotubular, estas propiedades se obtienen debido a que se disminuye la liberación de iones [19].

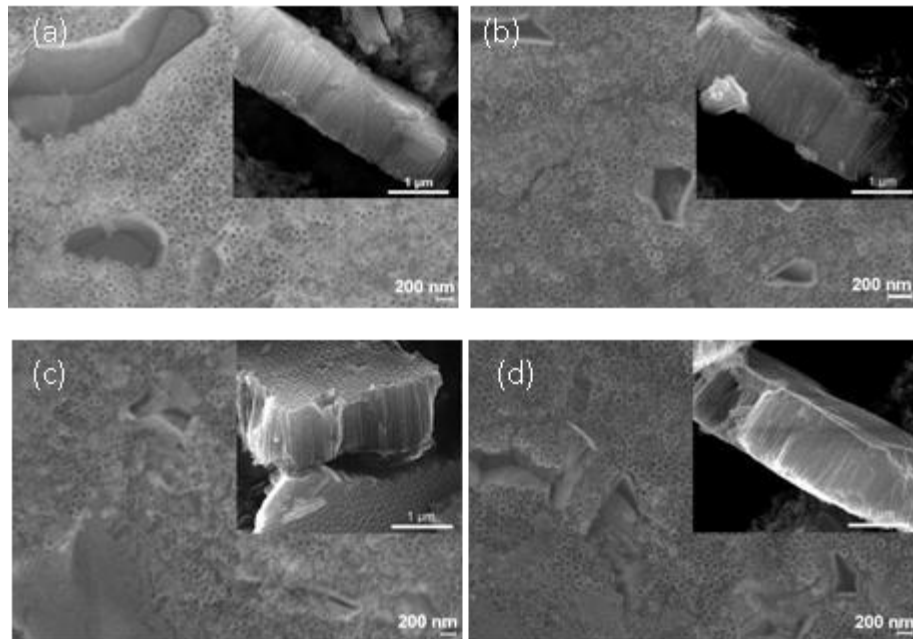
Figura 5. Micrografías electrónicas de Ti6Al4V ELI anodizada, dadas a altas y bajas magnificaciones, (a) sección superficial, (b) sección transversal.



En la Fig. 6 se observan las imágenes de SEM de las muestras tratadas a 400°C superficial y transversalmente, de acuerdo con la Tabla 4 en el tratamiento TT400C5Cm1h se evidencia que los nanotubos poseen un diámetro interno de tubo y un espesor de película mayor a los demás tratados a esta temperatura. La

morfología observada en (b) y (d) se puede asociar según Shivarama et al [20] a un proceso de degradación térmica causado por el tiempo en la temperatura de sostenimiento sometido y un espesor de pared de nanotubo menor. Los espesores de película de estos tratamientos son mayores que los nanotubos sin tratar esto se debe al recocido. A una velocidad de calentamiento mayor, se observa que se favorece un diámetro mayor de nanotubo en las muestras TT400C10Cm1h y TT400C10Cm3h.

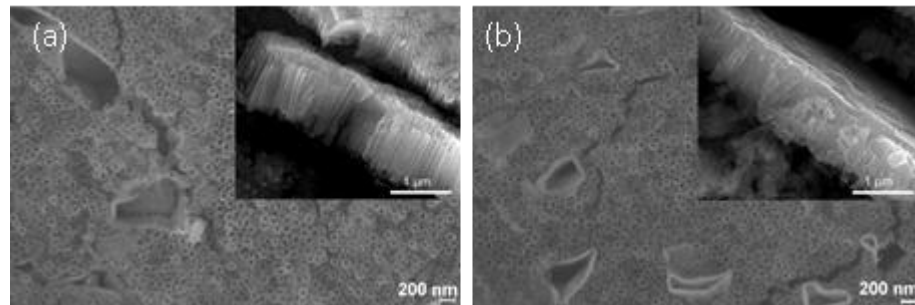
Figura 6. Micrografías electrónicas de nanotubos tratados térmicamente, (a) TT400C5Cm1h, (b) TT400C5Cm3h, (c) TT400C10Cm1h, (d) TT400C10Cm3h.



En la Fig. 7 se muestran las micrografías por SEM de las muestras tratadas a 600°C, se observa una degradación térmica mucho mayor pero en estos se da debido a la temperatura de sostenimiento, en [20] se refieren a esta degradación térmica como un “craqueo térmico o grietas térmicas y signos de degradación” que depende proporcionalmente de la temperatura, el tiempo y la longitud de la nanoestructura; longitud que no varía en este estudio ya que todos los nanotubos

fueron anodizados con las mismas condiciones experimentales; Grimes y colaboradores [21] demostraron que los nanotubos son estables hasta 580 °C cuando son tratados térmicamente (recocido) en una atmósfera de ambiente de oxígeno. A una temperatura de recocido más alta, la cristalización del sustrato de titanio perturba la nanoestructura tubular lo que causa el colapso y la sinterización. Con respecto al diámetro interno y a la longitud de nanotubo son mayores a los nanotubos sin tratar pero el espesor de pared es aproximadamente igual en medida.

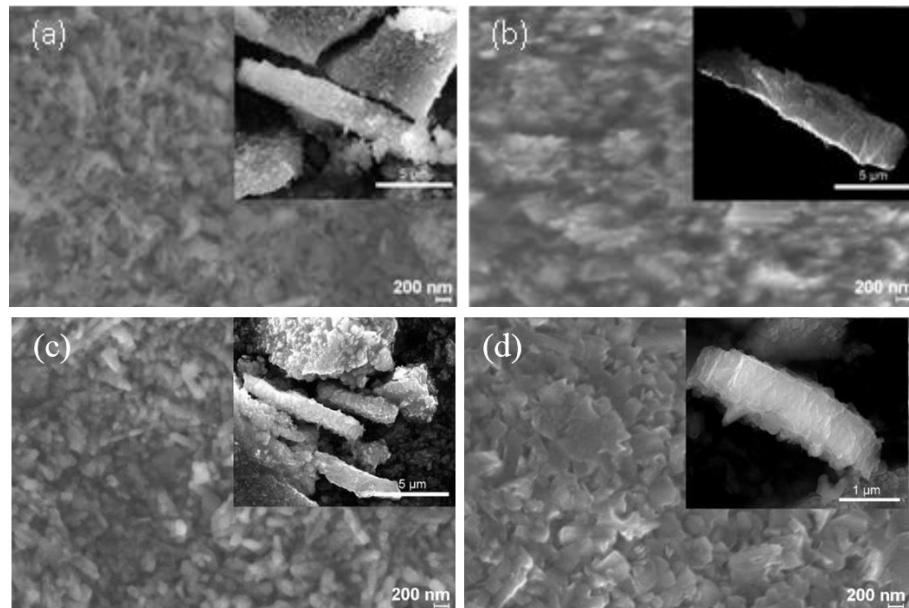
Figura 7. Micrografías electrónicas de nanotubos tratados térmicamente, (a) TT600C5Cm1h, (b) TT600C10Cm1h.



En la Fig. 8 se representan las imágenes de SEM tratadas térmicamente a 800 °C; En la Tabla 4 no se muestran datos de diámetro interno y espesor de pared debido a que a esa temperatura la estructura nanotubular se destruye por completo dejando granos de rutilo denso que son llamados tipo hojuelas o escamas. Se observa que a 800°C el tamaño de grano aumenta lo que demuestra que el calor del tratamiento acelera el crecimiento de grano de TiO₂. En [22] los investigadores afirman que el cambio en la morfología con la temperatura de recocido se asocia con el exceso de difusión del ion Ti junto con las paredes de los nanotubos, lo que genera la oxidación, y por lo tanto las paredes del óxido crecen. Finalmente se encontró que el crecimiento del grano de TiO₂ genera una capa de óxido más compacta en la superficie que se verá favorablemente afectado con la respuesta a

la corrosión e igualmente aumenta la longitud de película, esto se observa en la Tabla 4 ya que alcanza hasta longitudes aproximadas de 2,85 μm .

Figura 8. Imágenes SEM de nanotubos tratados térmicamente, (a) TT800C5Cm1h, (b) TT800C5Cm3h, (c) TT800C10Cm1h, (d) TT800C10Cm3h.



Con los datos obtenidos y tabulados en la Tabla 4 las muestras tratadas a cualquier temperatura, pero con un tiempo de 3 h, favorece a un diámetro interno de poro, mayor longitud y un espesor de pared menor, Por último a 800 °C cuando ya no se encuentra la nanoestructura se observa longitudes de película de óxido mayores.

De acuerdo con Karthik et al en el 2007 [23] informaron un rango de estabilidad térmica de 550 °C para los nanotubos de TiO_2 en Ti, además que la degradación térmica causaba un efecto paralizador sobre los nanotubos y finalmente conducía al colapso y densificación a temperaturas altas y largos tiempos. Estos los nanotubos, siendo de una longitud mayor (unidades en micrómetros) son muy dados a la degradación térmica a temperaturas más bajas.

Tabla 4. Diámetro interno, espesor de pared y longitud de película de los nanotubos tratados térmicamente.

Código	Diámetro Interno (nm)	Espesor de pared (nm)	Longitud (μm)
TiO ₂	51,67 \pm 8,40	29,16 \pm 3,78	1,07 \pm 0,05
TT400C5Cm1h	58,10 \pm 9,51	31,28 \pm 4,98	1,18 \pm 0,05
TT400C5Cm3h	40,22 \pm 6,23	19,26 \pm 2,87	1,16 \pm 0,02
TT400C10Cm1h	59,02 \pm 8,53	29,96 \pm 5,24	1,13 \pm 0,06
TT400C10Cm3h	64,02 \pm 8,51	23,39 \pm 4,80	1,46 \pm 0,03
TT600C5Cm1h	60,91 \pm 9,04	29,41 \pm 6,79	1,19 \pm 0,03
TT600C10Cm1h	57,43 \pm 8,62	26,86 \pm 6,12	1,09 \pm 0,04
TT800C5Cm1h	-	-	1,99 \pm 0,08
TT800C5Cm3h	-	-	2,85 \pm 0,08
TT800C10Cm1h	-	-	1,36 \pm 0,06
TT800C10Cm3h	-	-	0,82 \pm 0,05

4.3.2. Caracterización cristalográfica de los nanotubos de TiO₂. En la Fig. 9 y 10 se muestran los procesos de cristalización y de transformación de fases de los nanotubos de TiO₂. Esto se logró tras realizar un análisis cuantitativo de los difractogramas mediante el método Ritveld; para ello se empleó el programa High Score Plus 3.0 y la base de datos PDF2. En los resultados se puede observar que la aleación de Ti6Al4V ELI presenta dos fases cristalinas, una fase alfa y una fase beta. De forma similar, se observa que la muestra anodizada sin tratar térmicamente presenta estas mis más fases cristalinas, lo que da a entender que los nanotubos de TiO₂ son amorfos. Sin embargo tras el proceso de recocido a 400 y 600 °C esos nanotubos cristalizan y se genera la presencia de fase beta, Ti₂ y anatasa, lo cual está acorde con lo reportado anteriormente en la literatura [21,

24]. Por otra parte, el tratamiento de recocido a 800 °C genera una transformación de las fases cristalinas de Ti_2 y anatasa a rutilo, esto ya había sido observado anteriormente por [25,26]. La tendencia general de la transformación de fases cristalinas en los nanotubos de TiO_2 es que inicialmente 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 donde la fase de rutilo es la fase dominante tras un proceso de cristalización completa [20 a 23 de A Shivaram]. Sin embargo, en este caso a tras el proceso de recocido a 800 °C aún está presente la fase de anatasa lo cual es acorde a observaciones previas [27, 28]. Según A Shivaram en su trabajo este comportamiento se puede asociar a las condiciones de anodizado, pues se ha visto que la fase rutilo es más dominante en nanotubos crecidos en etilenglicol en comparación con nanotubos crecidos en agua destilada. Pero la razón de este comportamiento aún se desconoce, por lo cual es necesario realizar más estudios.

Figura 9. Difractogramas de análisis DRX de las muestras empleadas.

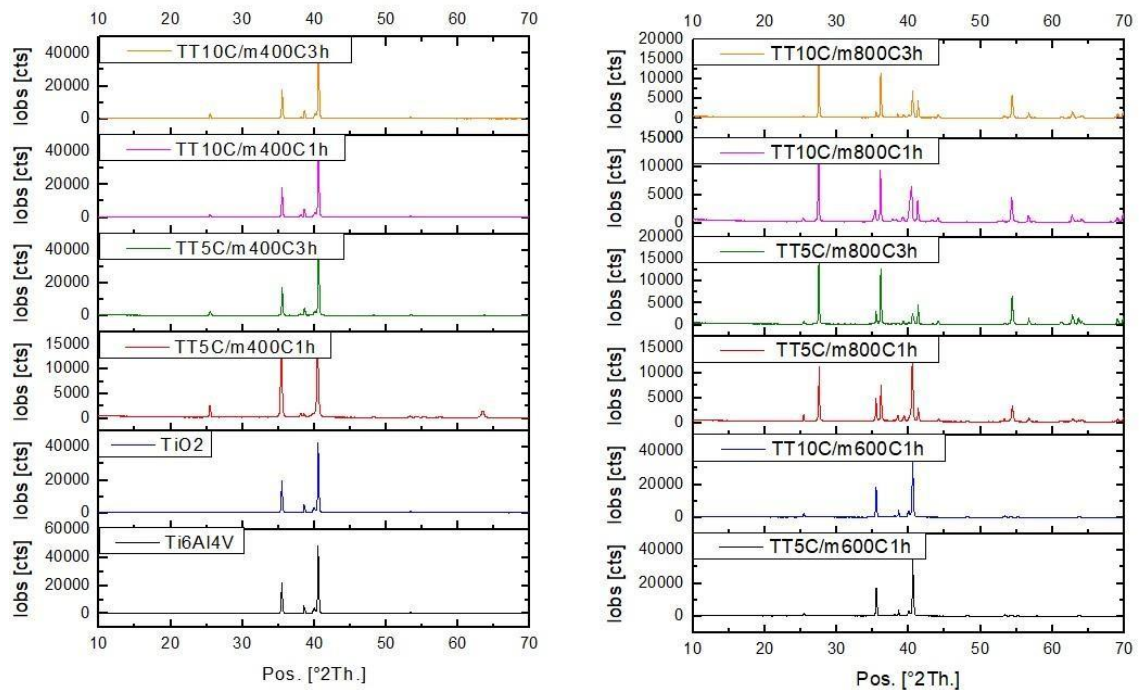
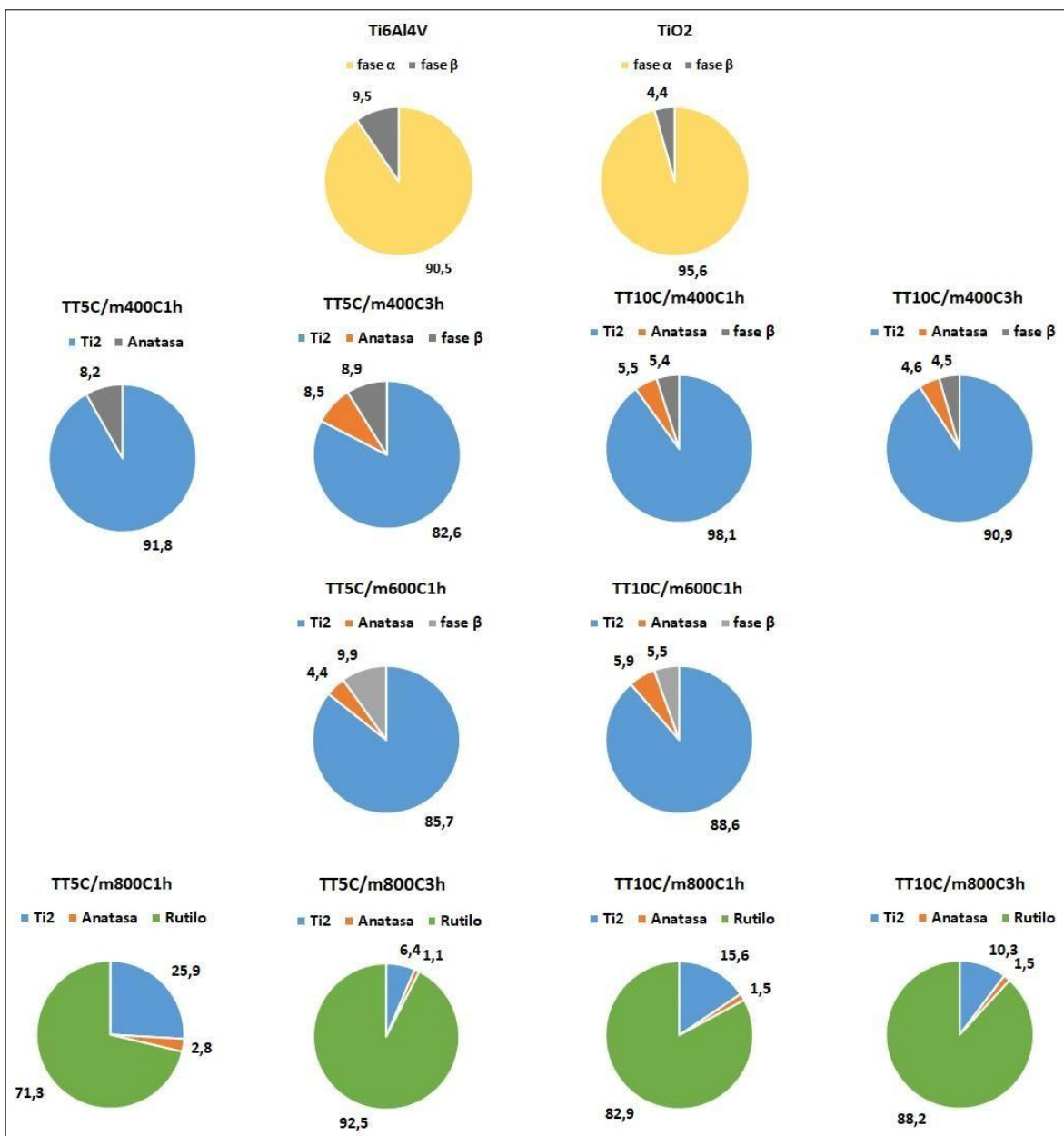


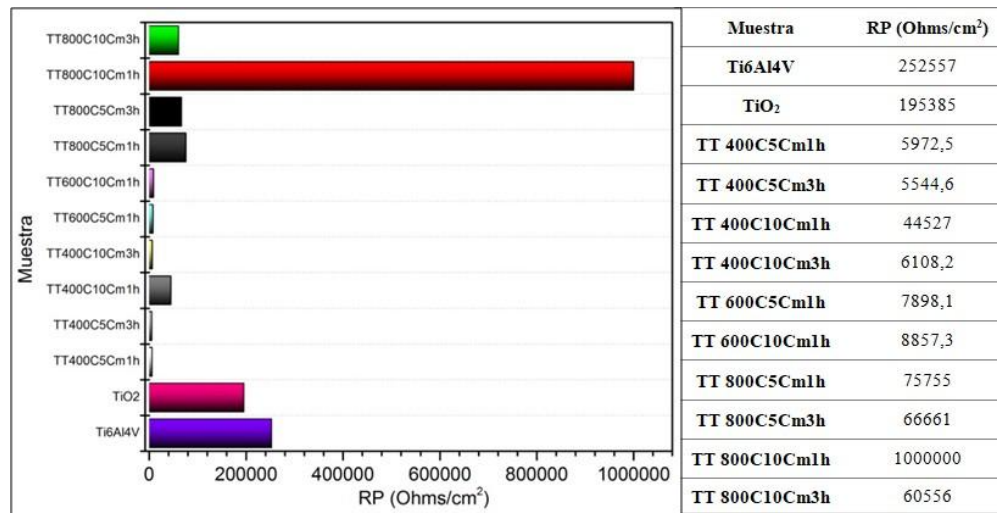
Figura 10. Análisis cuantitativos de las fases cristalinas presentes en las muestras de estudio.



4.4. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

4.4.1. **Análisis de resistencia a la polarización (RP).** Mediante la técnica de resistencia a la polarización lineal se puede determinar la resistencia de la superficie expuesta a la transferencia de carga en la solución de prueba. En la Fig. 11 se encuentran los resultados obtenidos para las curvas de resistencia a la polarización lineal.

Figura 11. Gráfico de Resistencia a la polarización lineal de las muestra en blanco, anodizada y tratada térmicamente.

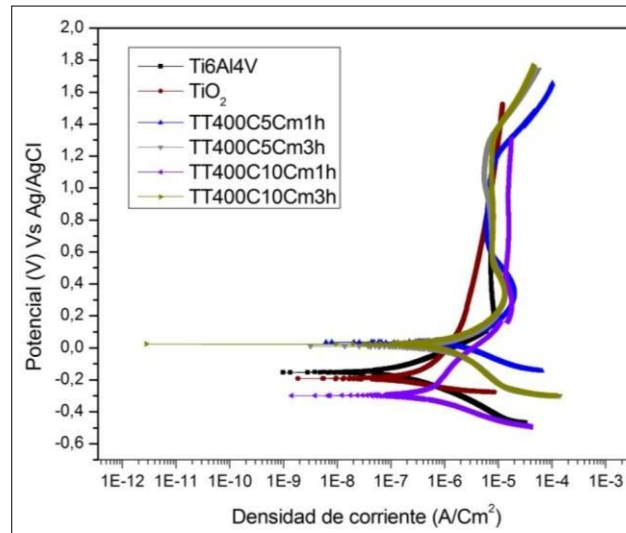


La disminución del valor de RP se produce a causa de la exposición a la solución de Hank's, esto debido a la disolución del óxido de titanio inducido por la presencia de iones Cl⁻ provenientes de la solución, ocasionando la generación y difusión de vacancias en la película pasiva de TiO₂, por ende el fluido empieza a penetrar y atacar la aleación produciendo corrosión por picadura [29]. De acuerdo con la Fig. 11 se encontró que la superficie con el tratamiento TT800C10Cm1h posee una resistencia de 1000000 Ω/cm² siendo esta la mayor, seguido por la muestra de Ti6Al4V ELI sin modificar que presenta una resistencia a la polarización de 252557 Ω/cm², las demás muestras tratadas tienen una disminución a la resistencia a la

polarización frente a la muestra sin modificar demostrando que estos tratamientos son más susceptibles al daño por fluidos corporales.

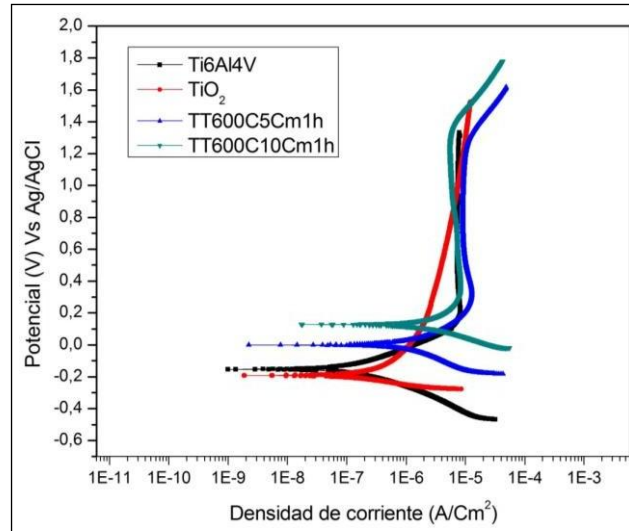
4.4.2. Análisis de curvas potenciodinámicas. En la Fig. 12 se presentan las curvas de polarización potenciodinámicas de las muestras sin anodizar, anodizada y tratadas térmicamente a 400 °C, en estas curvas se puede observar que el tratamiento a 400C10Cm1h y la muestra anodizada presentan una disminución del potencial de corrosión frente a la muestra sin anodizar o en blanco; para las demás muestras tratadas ocurre un corrimiento de potencial de corrosión hacia valores más positivos o más nobles (condiciones más oxidantes). En [30] asocian este corrimiento de potencial dado que la capa de TiO₂ protege el material de la degradación en presencia de soluciones que contienen cloruros. Además, se observa que en TT400C5Cm3h TT400C5Cm1h y TT400C10Cm3 a potenciales mayores de 1.2 V el material pasa a una zona de transpasivación, esto se da de acuerdo con el diagrama de Pourbaix debido a el potencial y pH trabajado el óxido deja de ser TiO₂ y se forma un óxido nuevo hidratado y debido a la producción de oxígeno en esta zona la capa pasiva no es totalmente estable. Para la zona catódica no se presentan cambios significativos en las curvas, por tanto, todas tienen el mismo comportamiento esto se debe a que no se genera una reacción del hidrogeno con la solución Hank's.

Figura 12. Curvas potenciodinámicas de Ti6Al4V sin anodizar, anodizado y tratado térmicamente a 400 °C.



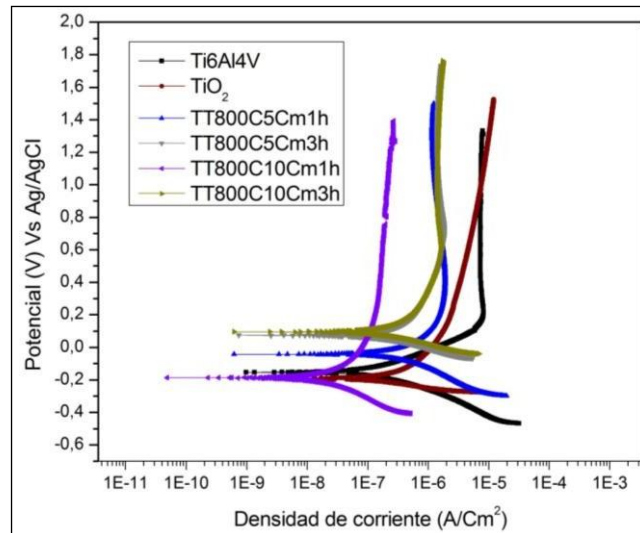
En la Fig. 13 se puede apreciar las curvas potenciodinámicas de las nanoestructuras tratadas a 600 °C, se observa un corrimiento en el potencial de corrosión con respecto a la muestra en blanco, al igual que un evidente aumento de la densidad de corriente, este ocurre debido y de acuerdo con los resultados dados en SEM a causa de que se evidenció una degradación térmica que genera un agrietamiento o fisura en la superficie de la nanoestructura y esto permite que fluya el electrolito más fácilmente hasta llegar a la interfaz (metal/nanoestructura) generando así un ataque directo al sustrato metálico. De igual forma se puede apreciar que se presentan zonas de transpasivación del material, las cuales se deben a lo que se explicó anteriormente.

Figura 13. Curvas potenciodinámicas de Ti6Al4V sin anodizar, anodizado y tratado térmicamente a 600 °C.



En la Fig. 14 se observa las curvas de las muestras tratadas a 800 °C, existen corrimientos tanto de potencial de corrosión como de densidad de corriente tomando de referencia la muestra en blanco. En TT800C5Cm3h y TT800C10Cm3h se evidencia un comportamiento similar con el potencial de corrosión y densidad de corriente. La muestra TT800C10Cm1h es la única que presenta un cambio significativo en la densidad de corriente y por tanto en la velocidad de corrosión que es dada en la Tabla 5 en estas muestras tratadas a 800 ° C no se muestra una zona de transpasivación y la zona de pasivación es mucho mayor debido a que va hasta un potencial aproximado de 1.6 V siendo ésta una zona estable a altos potenciales.

Figura 14. Curvas potenciodinámicas de Ti6Al4V sin anodizar, anodizado y tratado térmicamente a 800 °C.



Los valores de E_{corr} , I_{corr} , y V_{corr} se pueden hallar mediante el análisis de las curvas potenciodinámicas mediante las pendientes de Tafel, la velocidad de corrosión se encuentra a partir del I_{corr} , ecuación dada en el Anexo 1.

En la Tabla 5 están los resultados de E_{corr} , I_{corr} , y V_{corr} con el fin de comparar electroquímicamente el rendimiento de las muestras tratadas con el material sin modificar. De acuerdo con lo mostrado en las Fig. 11, 12 y 13 la muestra TT800C10C1h tiene la mejor respuesta a la resistencia a la corrosión, de acuerdo con los SEM mostrados en la Fig. 8 (c) y la Tabla 4 la morfología presente es una superficie más compacta que los nanotubos (no posee poros) y con un espesor de película mayor. Esta superficie se da debido a que la nanoestructura se destruye a causa de la temperatura generando un grano de área mayor y la destrucción del nanotubos siendo ahora la película protectora “escamas” que podrían estar bloqueando el paso del electrolito a la interface metal/óxido e inhibiendo la corrosión dando una menor velocidad de degradación (V_{corr}), teniendo este tratamiento un carácter protector superior que las demás muestras.

Era de esperar que el anodizado con el tratamiento térmico dieran un mejor comportamiento electroquímico a la solución de Hank's, siendo esta un fluido corporal simulado, aunque sólo fue logrado en la muestra TT800C10Cm1h, la razón a que las demás muestras no lograrán una mejor respuesta a la corrosión es debido a las modificaciones de los tiempos de sostenimiento y velocidades de calentamiento del tratamiento térmico que generan la degradación térmica y no permiten generar un inhibidor mayor que la superficie sin modificar.

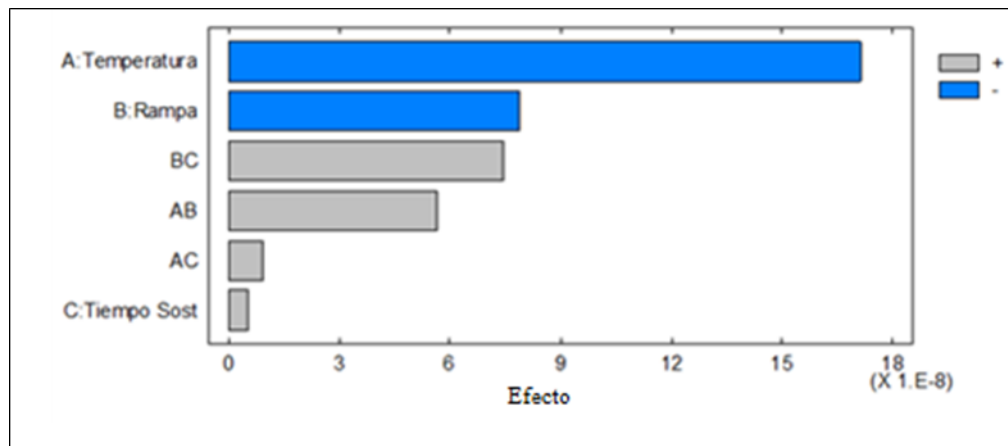
Tabla 5. Valores de Potencial de corrosión (E_{corr}), Densidad de corriente (I_{corr}) y Velocidad de corrosión (V_{corr}) para muestras de Ti6Al4V, TiO₂ y tratadas térmicamente.

Muestra	E_{corr} (V)	I_{corr} (A)	V_{corr} (mpy)
Ti6Al4V	-0,135	6,863E-08	2,265E-08
TiO ₂	-0,179	1,399E-07	4,616E-08
TT 400C5Cm1h	0,030	1,021E-06	3,368E-07
TT 400C5Cm3h	0,010	6,458E-07	2,131E-07
TT 400C10Cm1h	-0,295	2,474E-07	8,165E-08
TT 400C10Cm3h	0,025	6,008E-07	1,983E-07
TT 600C5Cm1h	-0,001	6,478E-07	2,138E-07
TT 600C10Cm1h	0,128	1,348E-06	4,449E-07
TT 800C5Cm1h	-0,042	1,635E-07	5,396E-08
TT 800C5Cm3h	0,074	1,218E-07	4,021E-08
TT 800C10Cm1h	-0,187	1,031E-08	3,402E-09
TT 800C10Cm3h	0,095	1,408E-07	4,648E-08

De acuerdo con Gómez et al en el 2012 [31] mostraron que la película anódica actúa como una barrera efectiva contra el electrolito para alcanzar la superficie de la aleación, mostrando una menor densidad de corriente respecto a la muestra sin tratar, siendo el mismo proceso de anodización, difiriendo del anodizado de este estudio que se generó fue una nanoestructura que por ser porosa y con un diámetros internos grandes genera una protección menor al ataque del electrolito. La Fig. 15 muestra el diagrama de Pareto obtenido al analizar la relación existente entre las variables de estudio. Los resultados del análisis estadístico muestran que

las variables más influyentes en la velocidad de corrosión de las muestras son la temperatura y la rampa de calentamiento del tratamiento térmico.

Figura 15. Diagrama de Pareto correspondiente a la correlación de las variables del tratamiento térmico con la velocidad de corrosión.



Finalmente, se llevó a cabo un análisis que permitió correlacionar las diferentes variables de estudio con la velocidad de corrosión de las muestras con un grado de confiabilidad del 95%.

$$V_{corr} = 1.21725E^7 - 8.57E^8 * Temperatura - 3.9325E^8 * Rampa + 2.7E^9 * Tiempo Sost + 2.825E^8 * Temperatura * Rampa + 4.625E^9 * Temperatura * Tiempo Sost + 3.715E^8 * Rampa * Tiempo Sost.$$

5. CONCLUSIONES

Según los resultados obtenidos se encontró que los nanotubos de TiO_2 crecidos en un electrolito de hidrogenofosfato de amonio y fluoruro de amonio de amonio presentaron estabilidad térmica hasta los 600°C sin embargo a 800°C se produce una degradación de las nanoestructuras debido a la temperatura.

La modificación de las variables del recocido afecta drásticamente la resistencia a la corrosión debido a que estas inducen cambios en la composición química y en la morfología del recubrimiento de TiO_2 , sin embargo se encontró que el tiempo de sostenimiento no es una variable que influya significativamente pero la temperatura y la velocidad de calentamiento sí.

De acuerdo con los resultados obtenidos las modificaciones de las variables no son favorables en la resistencia a la corrosión puesto que esta propiedad disminuye y el óxido pierde sus propiedades anti-corrosivas siendo el Ti puro más resistente, esto se da para todos los tratamientos en excepto la modificación con nanoestructura tratada térmicamente a 800°C con una velocidad de calentamiento de $3^\circ\text{C}/\text{min}$ dentro del horno y un tiempo de recocido de 1 hora. Este tratamiento fue favorable para mejorar la resistencia de la capa pasiva y reducir la densidad de corriente en la solución de Hank's comparado con la aleación Ti6Al4V sin modificar, mejorando así la resistencia a la corrosión en la industria biomédica.

6. RECOMENDACIONES

Se recomienda continuar haciendo estudios sobre las variables que tiene el proceso de recocido en la transformación de fases cristalinas del óxido de titanio y adicional complementar estos estudios con el efecto que genera estas transformaciones de fase con la respuesta biológica del material

7. CITAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] SANDOVAL AMADOR, Anderson; MIRANDA VESGA, Laura Juliana; PÉREZ MARTÍNEZ, Juan Sebastian; PEÑA BALLETEROS, Darío Yesid y GARCIA VERGARA, Sandra Judith. Biofuncionalización de Ti6Al4V mediante el crecimiento de nanoestructuras de TiO₂ con contenido de calcio y fosforo. En: Revista Materia. V. 21. No. 03 (Marzo, 2016); p. ISSN 1517-7076 artículo 11729, pp.606-614, 2016.

[2] PAVÓN PALACIO, Juan José. Fractura y fatiga por contacto de recubrimientos de vidrio sobre Ti6Al4V para aplicaciones biomédicas. Barcelona, 2006. Trabajo de doctorado (Doctor en materiales). Universitat Politècnica de Catalunya. Departament de Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica.

[3] GONZÁLES, Noelia. Estudio del comportamiento tribológico de aleaciones metálicas biocompatibles. Cartagena, 2013. 120 h. Trabajo de doctorado (Doctorado en Tecnologías Industriales). Universidad Politécnica de Cartagena.

[4] SANDOVAL AMADOR, Anderson; MONTAÑEZ SUPELANO, Nerly; VERA ARIAS, Ana María y PEÑA BALLETEROS, Darío Yesid. HOS cell adhesion on TiO₂ nanotubes texturized by laser engraving. En: Journal of Physics: Conference Series, Vo. 786 No.1. (Enero, 2016); p. ISSN 786(1):012010.

[5] BHOSLE, Sachin; FRIEDRICH, Craig. Wetting Behavior and Chemistry of Titanium Nanotubular Orthopedic Surfaces: Effect of Aging and Thermal Annealing. En: Journal of Bio- and Tribo-Corrosion; (Abril, 2017).

[6] DAS, Sayatan; ZAZPE, Raul; PRIKRYL, Jan; KNOTEK, Petr; KRBAL, Milos; SOPHA, Hanna; PODZEMNA Jan y MACAK, M. Influence of annealing

temperatures on the properties of low aspect- ratio TiO₂ nanotube layers. En: Electrochimica Acta. Vo. 23. (Septiembre, 2016) p 452-459.

[7] MUAZ, A.k.m; HASHIM, U; ARSHAD, M.k.md; RUSLINDA, A.r; AYUB, R.m; GOPINATH, C.b; SUBASH, C.h; VOON, Wei-Wenn Liu y FOO, K.I. Effect of annealing temperature on structural, morphological and electrical properties of nanoparticles TiO₂ thin films by sol-gel method. En: American Institute of Physics. 1733, 020087 (2016).

[8] KARPAGAVALLI, Ramji; ZHOU, Anhong; CHELLAMUTHU, Prithviraj y NGUYEN, Kytai. Corrosion behavior and biocompatibility of nanostructured TiO₂ film on Ti6Al4V. En: J Biomed Mate Res. (Abril, 2017). P 15;83(4):1087-95.

[9] LIN, C-p; CHEN, H. NAKARUK, P; KOSHY, C y SORRELL, C. Effect of Annealing Temperature on the Photocatalytic Activity of TiO₂ Thin Films. En: Energy Procedia. 34 (2013). pp. 627 – 636.

[10] YU, Wei-qiang; QIU, Jing; XU, Jing y ZHANG, Fu-qiang. Corrosion behaviors of TiO₂ nanotube layers on titanium in Hank's solution. En: Biomedical materials. 4 (Diciembre 2009). 065012, pp 6.

[11] ASTM, "E3-11 Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens 1" ASTM Copyright., vol. i, pp. 1–12, 2011.

[12] DURDU, Salih; DENIZ, Faruk Omer; KUTBAY, Isil y USTA, Metin. Characterization and formation of hydroxyapatite on Ti6Al4V coated by plasma. En: Journal of Alloy and Compounds. Vo. 551 (Febrero, 2013), pp. 422-429.

- [13] DREGONINI, Domenico; SATKA, Alexander; ALLSOP, D.W.E; BOWEN, Chris R y STEVENES, R. Factors influencing surface morphology of anodized TiO₂ nanotubes. En: *Electrochimica Acta*. 74(Abril, 2012). Pp 244-253.
- [14] MINAGAR, Sepideh; WANG, James; BERNDT, Christopher; IVANOVA, Elena y WEN, Cuie. Cell response of anodized nanotubes on titanium and titanium alloys. *J. Biomed. En: Journal of Biomedical Materials Research Parte A*. Vo 101 A (Julio, 2013).
- [15] ZHAO, Ying; XIONG, Tianying y HUANG, Wenhai. Effect of heat treatment on bioactivity of anodic titania films En: *Applied Surface Science*. Vo. 256 (Marzo, 2010), pp- 3073-3076.
- [16] MOHAN, L; ANANDAN, C. y RAJENDRAN, N. Electrochemical behavior and effect of heat treatment on morphology, crystalline structure of self-organized TiO₂ nanotube arrays on Ti-6Al7Nb for biomedical applications. En: *Materials Science and Engineering: C*. Vo. 50 (Mayo, 2015), pp. 394-401.
- [17] MACAL, J.M; TAVERIA, L.V; TSUCHIYA, K; SIROTNA, J; MACAK, P y SCHMUKI, P. Influence of different fluoride containing electrolytes on the formation of self-organized titania nanotubes by Ti anodization. En: *Journal of Electroceramics*. Vo.16 (Febrero, 2016), pp. 29-34.
- [18] BAUER, Sebastian; PITTROF, Andreas; TSUCHIYA, Hiroaki y SCHMUKI, Patrik. Size effects in TiO₂ nanotubes: Diameter dependent anatase/rutile stabilization. En: *Electrochemistry Communications*. Vo. 13 (Junio, 2011), pp. 538-541.
- [19] BAI, Yu; PARK, Song; PARK, Hyeoung; LEE, Min; BAE, Sung; DUNCAN, Warwick y SWAIN, Michael. The effect of annealing temperatures on surface

properties, hydroxyapatite growth and cell behaviors of TiO₂ nanotubes. En: Surface and Interface Analysis. Vo. 43 (Junio, 2011), pp. 931-1014.

[20] SHIVARAM, Anish; BOSE, Susmita y BANDYOPADHYAY, Amit. Thermal degradation of TiO₂ nanotubes on titanium. En: Applied Surface Science. Vo. 317 (Octubre, 2014), pp. 573-580.

[21] VARGHESE, Oomman; GONG, Dawei; PAULOSE, Maggie; GRIMES, Craig y DICKEY, Elizabeth. Crystallization and high-temperature structural stability of titanium oxide nanotube arrays. En: Journal of Materials Research. Vo.18 (Enero, 2013), pp.156-165.

[22] HILARIO, Fanny; ROCHE, Virginie; NOGUEIRA, Ricardo y MOREIRA, Alberto. Influence of morphology and crystalline structure of TiO₂ nanotubes on their electrochemical properties and apatite-forming ability. En: Electrochimica Acta. Vo. 245 (Agosto, 2017), pp.337-349.

[23] SREEKANTAN, Srimala; HAZAN, Roshasnorlyza y LOCKMAN, Zainovia. Photoactivity of anatase–rutile TiO₂ nanotubes formed by anodization method. En: Thin Solid Films. Vo.518 (Noviembre, 2009), pp. 16-21.

[24] YANG,B; FUNG,C; LING,C; DJURISIC, A.B; y FUNG,S. Annealing study of titanium oxide nanotube arrays. En: Materials Chemistry and Physics. Vo.130 (Noviembre, 2011), pp. 1227-1231.

[25] FANG, Dong; LUO, Zhiping; HUANG, Kelong y LAGOUDAS, Dimitris. Effect of heat on morphology, crystalline structure and photocatalysis properties of TiO₂ nanotubes on Ti substrate and freestanding membrane. En: Applied Surface Science. Vo. 257 (Mayo, 2011), pp. 6451-6461.

- [26] DUSAN, A. Influence of anodization parameters on topographic and morphological properties of TiO₂ nanotubes arrays: A reconstruction from Sem measurements. En: Advanced Materials Letters. Vo.8, (2017), pp 553-556.
- [27] SHANKAR, Karthik; YORIYA, Sorachon; PRAKASAM, Haripriya; VARGHESE Oomman; MOR, Gopal; LATEMPA, Thomas; FITZGERALD, Adriana y GRIMES, Craig. Anodic growth of highly ordered TiO₂ nanotube arrays to 134 microm in length. En: The Journal of Physical Chemistry. Vo. 110 (Julio, 2006), pp- 16179-16184.
- [28] INDIRA, K; MUNDALI, Kamachi y RANJENDRAN, N. A Review on TiO₂ Nanotubes: Influence of Anodization Parameters, Formation Mechanism, Properties, Corrosion Behavior, and Biomedical Applications. En: Cross Mark. Vo. 1:28 (Agosto, 2015), pp.2198-4220.
- [29] REGONINI, D; BOWEN, C.r; JAROENWORALUCK, A; STEVENS, R. A review of growth mechanism, structure and crystallinity of anodized TiO₂ nanotubes, materials science and engineering. En: Materials Science and Engineering R. Vo.74 (Octubre, 2013), pp. 337-406.
- [30] HOKOVIC, Metikos y PLIJAC, Kwokal. The influence of niobium and vanadium on passivity of titanium-based implants in physiological solution. Biomaterials. En: Biomaterials. Vo.21 (Septiembre, 2003), pp. 3765-75.
- [31] ROSSI DE SOUZA, Mariana; OLIVEIRA, Nilson; KUROMOTO, Neide y MARINO, Cláudia. Growth and electrochemical stability of selforganized TiO₂ nanotubes on Ti-2 grade and orthopedic Ti6Al4V alloy for biomedical application. En: Matéria (Rio J.). Vo.19 no.1. (Marzo, 2014), pp 53-60.

[32] DUFFO, Gustavo. Materiales y materias primas. Biomateriales, Capítulo 8, Republica Argentina. p 43. 2011.

[33] RODIL, Sandra. Modificación superficial de biomateriales metálicos. En: Revista Lationamericana de Metalurgia y Materiales. Vo. 29. No. 2. (Diciembre, 2009), pp. 67-83.

[34] HERNÁNDEZ, Juan Manuel. Funcionalización superficial de aleaciones de titanio mediante anodizado para aplicaciones biomédicas. 306 h. (Junio, 2015), Trabajo de doctorado (Doctor en Electroquímica). Universidad Autónoma de Madrid.

[35] GIL, Javier. Metales y aleaciones para la substitución de tejidos duros. En: Biomecánica. Vo. 13 (1999), pp. 73–78.

[36] GRIMES, Craig y MOR, Gopal. TiO₂ Nanotube Arrays: Synthesis, Properties, and Applications. En: Springer.352 h. New York. 2009.

[37] ARENAS, Alba. Síntesis y caracterización de nanotubos de Dióxido de Titanio. 80 h. Puebla, Tesis de maestria (Maestro en Ciencias en la especialidad de electrónica). (Agosto, 2016). Instituto Nacional de Astrofísica Óptica y Electrónica (INAOE).

BIBLIOGRAFÍA

ARENAS, Alba. Síntesis y caracterización de nanotubos de Dióxido de Titanio. 80 h. Puebla, Tesis de maestría (Maestro en Ciencias en la especialidad de electrónica). (Agosto, 2016). Instituto Nacional de Astrofísica Óptica y Electrónica (INAOE).

ASTM, "E3-11 Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens 1" ASTM Copyright., vol. i, pp. 1–12, 2011.

BAI, Yu; PARK, Song; PARK, Hyeoung; LEE, Min; BAE, Sung; DUNCAN, Warwick y SWAIN, Michael. The effect of annealing temperatures on surface properties, hydroxyapatite growth and cell behaviors of TiO₂ nanotubes. En: Surface and Interface Analysis. Vo. 43 (Junio, 2011), pp. 931-1014.

BAUER, Sebastian; PITTROF, Andreas; TSUCHIYA, Hiroaki y SCHMUKI, Patrik. Size effects in TiO₂ nanotubes: Diameter dependent anatase/rutile stabilization. En: Electrochemistry Communications. Vo. 13 (Junio, 2011), pp. 538-541.

BHOSLE, Sachin; FRIEDRICH, Craig. Wetting Behavior and Chemistry of Titanium Nanotubular Orthopedic Surfaces: Effect of Aging and Thermal Annealing. En: Journal of Bio- and Tribo-Corrosion; (Abril, 2017).

DAS, Sayatan; ZAZPE, Raul; PRIKRYL, Jan; KNOTEK, Petr; KRBAL, Milos; SOPHA, Hanna; PODZEMNA Jan y MACAK, M. Influence of annealing temperatures on the properties of low aspect- ratio TiO₂ nanotube layers. En: Electrochimica Acta. Vo. 23. (Septiembre, 2016) p 452-459.

DREGONINI, Domenico; SATKA, Alexander; ALLSOP, D.W.E; BOWEN, Chris R y STEVENES, R. Factors influencing surface morphology of anodized TiO₂ nanotubes. En: *Electrochimica Acta*. 74(Abril, 2012). Pp 244-253.

DUFFO, Gustavo. *Materiales y materias primas. Biomateriales*, Capítulo 8, Republica Argentina. p 43. 2011.

DURDU, Salih; DENIZ, Faruk Omer; KUTBAY, Isil y USTA, Metin. Characterization and formation of hydroxyapatite on Ti6Al4V coated by plasma. En: *Journal of Alloy and Compounds*. Vo. 551 (Febrero, 2013), pp. 422-429.

DUSAN, A. Influence of anodization parameters on topographic and morphological properties of TiO₂ nanotubes arrays: A reconstruction from Sem measurements. En: *Advanced Materials Letters*. Vo.8, (2017), pp 553-556.

FANG, Dong; LUO, Zhiping; HUANG, Kelong y LAGOUDAS, Dimitris. Effect of heat on morphology, crystalline structure and photocatalysis properties of TiO₂ nanotubes on Ti substrate and freestanding membrane. En: *Applied Surface Science*. Vo. 257 (Mayo, 2011), pp. 6451-6461.

GIL, Javier. *Metales y aleaciones para la substitución de tejidos duros*. En: *Biomecánica*. Vo. 13 (1999), pp. 73–78.

GONZÁLES, Noelia. *Estudio del comportamiento tribológico de aleaciones metálicas biocompatibles*. Cartagena, 2013. 120 h. Trabajo de doctorado (Doctorado en Tecnologías Industriales). Universidad Politécnica de Cartagena.

GRIMES, Craig y MOR, Gopal. *TiO₂ Nanotube Arrays: Synthesis, Properties, and Applications*. En: Springer. 352 h. New York. 2009.

HERNÁNDEZ, Juan Manuel. Funcionalización superficial de aleaciones de titanio mediante anodizado para aplicaciones biomédicas. 306 h. (Junio, 2015), Trabajo de doctorado (Doctor en Electroquímica). Universidad Autónoma de Madrid.

HILARIO, Fanny; ROCHE, Virginie; NOGUEIRA, Ricardo y MOREIRA, Alberto. Influence of morphology and crystalline structure of TiO₂ nanotubes on their electrochemical properties and apatite-forming ability. En: *Electrochimica Acta*. Vo. 245 (Agosto, 2017), pp.337-349.

HOKOVIC, Metikos y PLIJAC, Kwokal. The influence of niobium and vanadium on passivity of titanium-based implants in physiological solution. *Biomaterials*. En: *Biomaterials*. Vo.21 (Septiembre, 2003), pp. 3765-75.

INDIRA, K; MUNDALI, Kamachi y RANJENDRAN, N. A Review on TiO₂ Nanotubes: Influence of Anodization Parameters, Formation Mechanism, Properties, Corrosion Behavior, and Biomedical Applications. En: *Cross Mark*. Vo. 1:28 (Agosto, 2015), pp.2198-4220.

KARPAGAVALLI, Ramji; ZHOU, Anhong; CHELLAMUTHU, Prithviraj y NGUYEN, Kytai. Corrosion behavior and biocompatibility of nanostructured TiO₂ film on Ti6Al4V. En: *J Biomed Mater Res*. (Abril, 2017). P 15;83(4):1087-95.

LIN, C-p; CHEN, H. NAKARUK, P; KOSHY, C y SORRELL, C. Effect of Annealing Temperature on the Photocatalytic Activity of TiO₂ Thin Films. En: *Energy Procedia*. 34 (2013). pp. 627 – 636.

MACAL, J.M; TAVERIA, L.V; TSUCHIYA, K; SIROTNA, J; MACAK, P y SCHMUKI, P. Influence of different fluoride containing electrolytes on the formation of self-organized titania nanotubes by Ti anodization. En: *Journal of Electroceramics*. Vo.16 (Febrero, 2016), pp. 29-34.

MINAGAR, Sepideh; WANG, James; BERNDT, Christopher; IVANOVA, Elena y WEN, Cuie. Cell response of anodized nanotubes on titanium and titanium alloys, J. Biomed. En: Journal of Biomedical Materials Research Parte A. Vo 101 A (Julio, 2013).

MOHAN, L; ANANDAN, C. y RAJENDRAN, N. Electrochemical behavior and effect of heat treatment on morphology, crystalline structure of self-organized TiO₂ nanotube arrays on Ti-6Al7Nb for biomedical applications. En: Materials Science and Engineering: C. Vo. 50 (Mayo, 2015), pp. 394-401.

MUAZ, A.k.m; HASHIM, U; ARSHAD, M.k.md; RUSLINDA, A.r; AYUB, R.m; GOPINATH, C.b; SUBASH, C.h; VOON, Wei-Wenn Liu y FOO, K.I. Effect of annealing temperature on structural, morphological and electrical properties of nanoparticles TiO₂ thin films by sol-gel method. En: American Institute of Physics. 1733, 020087 (2016).

PAVÓN PALACIO, Juan José. Fractura y fatiga por contacto de recubrimientos de vidrio sobre Ti6Al4V para aplicaciones biomédicas. Barcelona, 2006. Trabajo de doctorado (Doctor en materiales). Universitat Politècnica de Catalunya. Departament de Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica.

REGONINI, D; BOWEN, C.r; JAROENWORALUCK, A; STEVENS, R. A review of growth mechanism, structure and crystallinity of anodized TiO₂ nanotubes, materials science and engineering. En: Materials Science and Engineering R. Vo.74 (Octubre, 2013), pp. 337-406.

RODIL, Sandra. Modificación superficial de biomateriales metálicos. En: Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales. Vo. 29. No. 2. (Diciembre, 2009), pp. 67-83.

ROSSI DE SOUZA, Mariana; OLIVEIRA, Nilson; KUROMOTO, Neide y MARINO, Cláudia. Growth and electrochemical stability of selforganized TiO₂ nanotubes on Ti-2 grade and orthopedic Ti6Al4V alloy for biomedical application. En: Matéria (Rio J.). Vo.19 no.1. (Marzo, 2014), pp 53-60.

SANDOVAL AMADOR, Anderson; MIRANDA VESGA, Laura Juliana; PÉREZ MARTÍNEZ, Juan Sebastian; PEÑA BALLETEROS, Darío Yesid y GARCIA VERGARA, Sandra Judith. Biofuncionalización de Ti6Al4V mediante el crecimiento de nanoestructuras de TiO₂ con contenido de calcio y fosforo. En: Revista Materia. V. 21. No. 03 (Marzo, 2016); p. ISSN 1517-7076 artículo 11729, pp.606-614, 2016.

SANDOVAL AMADOR, Anderson; MONTAÑEZ SUPELANO, Nerly; VERA ARIAS, Ana María y PEÑA BALLETEROS, Darío Yesid. HOS cell adhesion on TiO₂ nanotubes texturized by laser engraving. En: Journal of Physics: Conference Series, Vo. 786 No.1. (Enero, 2016); p. ISSN 786(1):012010.

SHANKAR, Karthik; YORIYA, Sorachon; PRAKASAM, Haripriya; VARGHESE Oomman; MOR, Gopal; LATEMPA, Thomas; FITZGERALD, Adriana y GRIMES, Craig. Anodic growth of highly ordered TiO₂ nanotube arrays to 134 microm in length. En: The Journal of Physical Chemistry. Vo. 110 (Julio, 2006), pp- 16179-16184.

SHIVARAM, Anish; BOSE, Susmita y BANDYOPADHYAY, Amit. Thermal degradation of TiO₂ nanotubes on titanium. En: Applied Surface Science. Vo. 317 (Octubre, 2014), pp. 573-580.

SREEKANTAN, Srimala; HAZAN, Roshasnorlyza y LOCKMAN, Zainovia. Photoactivity of anatase–rutile TiO₂ nanotubes formed by anodization method. En: Thin Solid Films. Vo.518 (Noviembre, 2009), pp. 16-21.

VARGHESE, Oomman; GONG, Dawei; PAULOSE, Maggie; GRIMES, Craig y DICKY, Elizabeth. Crystallization and high-temperature structural stability of titanium oxide nanotube arrays. En: Journal of Materials Research. Vo.18 (Enero, 2013), pp.156-165.

YANG,B; FUNG,C; LING,C; DJURISIC, A.B; y FUNG,S. Annealing study of titanium oxide nanotube arrays. En: Materials Chemistry and Physics. Vo.130 (Noviembre, 2011), pp. 1227-1231.

YU, Wei-qiang; QIU, Jing; XU, Jing y ZHANG, Fu-qiang. Corrosion behaviors of TiO₂ nanotube layers on titanium in Hank's solution. En: Biomedical materials. 4 (Diciembre 2009). 065012, pp 6.

ZHAO, Ying; XIONG, Tianying y HUANG, Wenhai. Effect of heat treatment on bioactivity of anodic titania films En: Applied Surface Science. Vo. 256 (Marzo, 2010), pp- 3073-3076.

ANEXOS

ANEXO A. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

En esta sección se presentan los complementos teóricos y cálculos que se llevaron a cabo en esta investigación.

BIOMATERIALES

Un biomaterial es todo material, sustancia o combinación de sustancias de origen natural o artificial que puede ser usada durante un periodo de tiempo como parte de un sistema que permite modificar o reemplazar algún tejido, órgano o función del cuerpo humano sin afectar el resto del organismo [5][32].

La mayoría de los biomateriales metálicos son considerados casi inertes, su bioactividad es mucho menor en la interfase (hueso-implante) que otros compuestos como los fosfatos de calcio, sin embargo, los metales siguen siendo los más utilizados debido a sus propiedades. La aleación basada en titanio tiene una alta resistencia mecánica y un módulo elástico bajo que se asemeja más al del hueso que otras aleaciones metálicas, y a su vez tiene una alta resistencia a la corrosión como consecuencia a la capa pasiva de óxido de titanio (TiO_2), siendo esta aleación la más usada en aplicaciones ortopédicas [33].

La aleación Ti6Al4V denominada también Ti grado 5 según la norma ASTM B367, teniendo el 50% del uso total de las aleaciones de titanio [33]. Su alto uso en la industria se debe a sus excelentes propiedades mecánicas, su resistencia a la corrosión, su buen servicio a altas temperaturas y su excelente biocompatibilidad con los fluidos del organismo humano. La microestructura de esta aleación puede variar dependiendo del tratamiento térmico que sea sometido, puede ser equiaxial, martensita, laminar y bimodal.

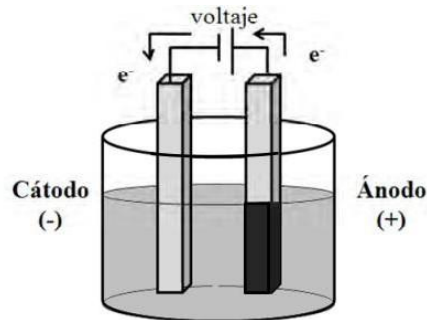
En la aplicación como biomateriales la microestructura de esta aleación es equiaxial o mil- annealed, la cual es obtenida con un recocido a una temperatura promedio de 700 °C produciendo una microestructura formada por granos

equiaxiales de fase alfa con placas widmanstatten de alfa rodeada de granos fase beta denominada mil-annealed [34].

ANODIZADO

El anodizado es un proceso electroquímico que permite el crecimiento de una capa o película de óxido controlado y con mejores propiedades que los óxidos generados de manera natural sobre el metal [31].

Figura 16. Esquema de una celda electroquímica usada en el proceso de anodizado.



El proceso de anodizado se emplea con una celda electroquímica de dos electrodos, en el ánodo va el material que se desea crecer la capa de óxido y cátodo una varilla químicamente inerte a la solución de anodizado. Los electrodos son conectados a un circuito eléctrico con una diferencia de voltaje y corriente. Se emplean como cátodos el grafito, platino y acero inoxidable. Dependiendo del material utilizado como cátodo la velocidad de crecimiento originan cambios en la morfología de las capas anódicas (espesor de la capa de óxido, diámetro de los poros o nanotubos etc.) [35]. En la Fig. 14 se muestra gráficamente el montaje experimental de una celda electroquímica para el proceso de anodizado.

Existen variables en el proceso de anodizado que pueden afectar las capas anódicas en su morfología, composición y espesor, estos parámetros son: la

naturaleza del electrolito y su composición, la temperatura del baño de anodizado, el pH, el tiempo del anodizado, el voltaje etc. [36]. Se encuentran morfologías distintas en el crecimiento de la capa anodizada:

- Capa compacta (capa libre de poros)
- Capa dúplex (nanotubos)

NANOTUBOS DE TiO_2

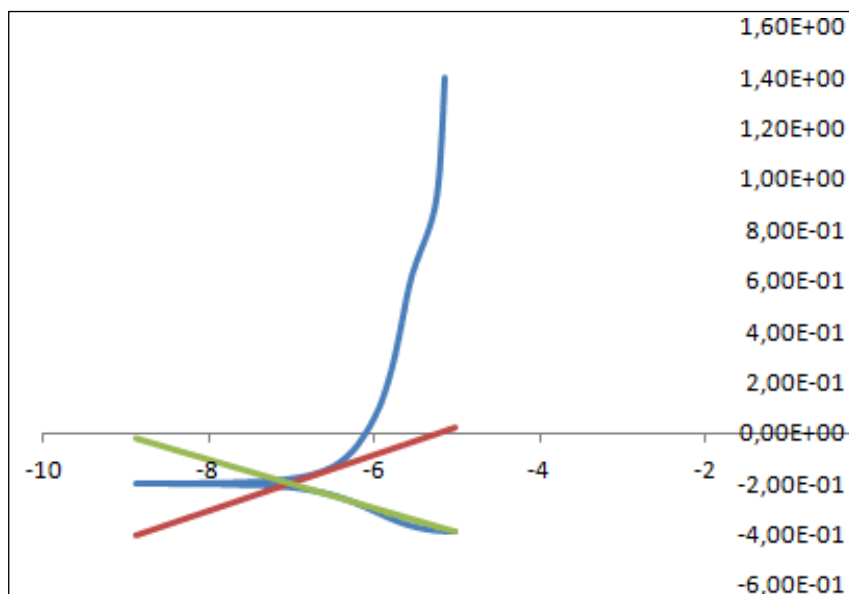
Es una nanoestructura tubular (cilíndrica) unidimensional, estos nanotubos han demostrado tener una estructura física y químicamente estable, provistos de una gran área superficial. Dentro de sus características principales se encuentran buena estabilidad química, alta biocompatibilidad, alta resistencia a la corrosión, son bioinertes [37].

ANEXO B. CÁLCULO DE E_{corr} , I_{corr} y V_{corr}

De acuerdo con los datos obtenidos mediante la prueba electroquímica (potenciodinámica) siendo valores de corriente en unidades de (A) y voltaje en (V) se realizó 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 17 y finalmente el cálculo de V_{corr} mediante la ecuación:

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

Figura 17. Ejemplo de curva potenciodinámica con sus respectivas pendientes (anódica y catódica).



ANEXO C. ANÁLISIS CUANTITATIVO DE LOS RESULTADOS DE DRX

Tabla 6. Parámetros de red, Tipo de estructura y Volumen de celda unitaria de las muestras analizadas.

Muestra	Parámetros de red			Tipo de estructura	Volumen celda unitaria
	a(Å)	b(Å)	c(Å)		
Ti6Al4V	2,927939	2,927939	4,671801	Hexagonal	34,683768
	3,193685	3,193685	3,193685	Cubica	32,574386
TiO ₂	2,924000	2,924000	4,664999	Hexagonal	34,540147
	3,191824	3,191824	3,191824	Cubica	32,517474
TT5C/m400C1h	2,937000	2,937000	4,682968	Hexagonal	34,982188
	3,785000	3,785000	9,475238	Tetragonal	135,74439 2
TT5C/m400C3h	2,937000	2,937000	4,683985	Hexagonal	34,989786
	3,799475	3,799475	9,498901	Tetragonal	137,12623 2

	3,200979	3,200979	3,200979	Cubica	32,798084
TT10C/m400C1h	2,937000	2,937000	4,684412	Hexagonal	34,992975
	3,800531	3,800531	9,498294	Tetragonal	137,193699
	3,197064	3,197064	3,197064	Cubica	32,677889
TT10C/m400C3h	2,937000	2,937000	4,684536	Hexagonal	34,993902
	3,798111	3,798111	9,500818	Tetragonal	137,055448
	3,197106	3,197106	3,197106	Cubica	32,679177
TT5C/m600C1h	2,937000	2,937000	4,688000	Hexagonal	35,019778
	3,806559	3,806559	9,503483	Tetragonal	137,704437
	3,202277	3,202277	3,202277	Cubica	32,837999
TT10C/m600C1h	2,937000	2,937000	4,687653	Hexagonal	35,017186
	3,806572	3,806572	9,505652	Tetragonal	137,736806
	3,204350	3,204350	3,204350	Cubica	32,901814
TT5C/m800C1h	2,933120	2,933120	4,697391	Hexagonal	34,997278
	3,796000	3,796000	9,521960	Tetragonal	137,207787
	4,603833	4,603833	2,964707	Tetragonal	62,837790
TT5C/m800C3h	2,929000	2,929000	4,681294	Hexagonal	34,779437
	3,793603	3,793603	9,630683	Tetragonal	138,599240
	4,603000	4,603000	2,964089	Tetragonal	62,801959
TT10C/m800C1h	2,923700	2,923700	4,473933	Hexagonal	33,118677
	3,795514	3,795514	9,473156	Tetragonal	136,469589
	4,603000	4,603000	2,963097	Tetragonal	62,780941
TT10C/m800C3h	2,926433	2,926433	4,686656	Hexagonal	34,758269
	3,794318	3,794318	9,505036	Tetragonal	136,842569
	4,597426	4,597426	2,962617	Tetragonal	62,618838