



ESPE
UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS
INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA

**DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y
MECÁNICA**

CARRERA DE INGENIERÍA MECÁNICA

**TRABAJO DE TITULACIÓN, PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO
DE INGENIERO MECÁNICO**

TEMA:

**DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE NANOESTRUCTURAS DE TiO_2
SOBRE LA ALEACIÓN $Ti6Al4V$ MEDIANTE EL PROCESO DE
ANODIZADO.**

AUTOR: MORENO GUERRA, SANTIAGO ALEXIS

DIRECTOR

MSC. RIOFRÍO VILLENA, PATRICIO GUSTAVO

SANGOLQUÍ

2018



ESPE

UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS
INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA

CERTIFICACIÓN

Certifico que el trabajo de titulación, **“DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE NANOESTRUCTURAS DE TiO_2 SOBRE LA ALEACIÓN Ti_6Al_4V MEDIANTE EL PROCESO DE ANODIZADO”** fue realizado por el señor **Moreno Guerra, Santiago Alexis** el mismo que ha sido revisado en su totalidad, analizado por la herramienta de verificación de similitud de contenido; por lo tanto cumple con los requisitos teóricos, científicos, técnicos, metodológicos y legales establecidos por la Universidad de Fuerzas Armadas ESPE, razón por la cual me permito acreditar y autorizar para que lo sustente públicamente.

Sangolquí, 27 de agosto del 2018

MSC. Riofrio Villena, Patricio Gustavo

C. C. 1707512545



DEPARTAMENTO DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA

CARRERA DE INGENIERÍA MECÁNICA

AUTORÍA DE RESPONSABILIDAD

Yo, **Moreno Guerra, Santiago Alexis**, declaro que el contenido, ideas y criterios del trabajo de titulación: “**Desarrollo y caracterización de nanoestructuras de TiO_2 sobre la aleación Ti_6Al_4V mediante el proceso de anodizado**” es de mi autoría y responsabilidad, cumpliendo con los requisitos teóricos, científicos, técnicos, metodológicos y legales establecidos por la Universidad de Fuerzas Armadas ESPE, respetando los derechos intelectuales de terceros y referenciando las citas bibliográficas.

Consecuentemente el contenido de la investigación mencionada es veraz.

Sangolquí, 27 de agosto del 2018



Moreno Guerra, Santiago Alexis.

C. C. 1720480316



DEPARTAMENTO DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA

CARRERA DE INGENIERÍA MECÁNICA

AUTORIZACIÓN

Yo, Moreno Guerra, Santiago Alexis autorizo a la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE publicar el trabajo de titulación. Desarrollo y caracterización de nanoestructuras de TiO_2 sobre la aleación Ti_6Al_4V mediante el proceso de anodizado en el Repositorio Institucional, cuyo contenido, ideas y criterios son de mi responsabilidad.

Sangolquí, 27 de agosto del 2018

Moreno Guerra, Santiago Alexis.

C. C. 1720480316

DEDICATORIA

Dedico este trabajo de titulación a mi madre Miryam y a mi Padre Pablo por el apoyo incondicional en todas las etapas de mi vida , a mis hermanos Pablo , Carolina , y Sebastián por ser parte fundamental de este logro obtenido , a mi madrina Gabriela y mis tías por estar pendientes siempre de mí en esta etapa; juntos son el pilar de mi vida y lo que me impulso a alcanzar esta meta.

AGRADECIMIENTO

Agradezco principalmente a Dios que ha estado presente siempre en cada paso que he dado, agradezco a mi madre y padre por su amor y apoyo incondicional en mi formación profesional, a mis hermanos por tener siempre esa palabra de aliento y apoyarme en todo , a mi prima y madrina Gabriela por siempre estar pendiente de mi y ayudarme en todo , a mis tías que son parte fundamental de mi vida y a mis amigos que han estado en buenos y malos momentos a lo largo de esta trayectoria, al Ing. Patricio Riofrio director de este proyecto de titulación por su paciencia y guía, y a la prestigiosa Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE en la cual nos llenamos de conocimientos.

ÍNDICE DE CONTENIDO

CERTIFICACIÓN	I
AUTORÍA DE RESPONSABILIDAD	II
AUTORIZACIÓN	III
DEDICATORIA	IV
AGRADECIMIENTO	V
ÍNDICE DE CONTENIDO	VI
RESUMEN	XV
ABSTRACT	XVI
CAPÍTULO I	1
GENERALIDADES	1
1.1. Objetivos	3
1.1.1 Objetivo general	3
1.1.2 Objetivos específicos	4
1.2. Alcance del proyecto	4
1.3. Justificación del proyecto	5
CAPÍTULO II	7
MARCO TEÓRICO	7
2.1. Nanoestructuras de dióxido de titanio TiO_2	7
2.2. Generalidades y propiedades del dióxido de titanio TiO_2	10
2.2.1 Aplicaciones de los nanomateriales con dióxido de titanio TiO_2	11
2.3. Aleación $Ti_6Al_4V_1$	12
2.3.1 Comportamiento electroquímico de la aleación Ti_6Al_4V	14
2.3.2 Microestructura de la aleación Ti_6Al_4V	15
2.4 Anodizado	17
2.5 Parámetros para la formación de nanoestructuras de TiO_2	22
2.5.1 Voltaje Aplicado	22
2.5.2 Composición del baño de anodizado	24
2.5.3 Tiempo de anodizado	27

2.6	Microscopio electrónico de barrido (MEB)	30
2.7	Microscopio de Fuerza Atómica (MFA).....	30
2.8	Curvas de polarización	31
2.8.1	Método de la resistencia a la polarización lineal	33
CAPÍTULO III		39
EXPERIMENTACIÓN		39
3.1	Preparación de las probetas.	39
3.2	Preparación de las soluciones.....	43
3.2.1	Electrolito.....	43
3.2.2	Decapado.....	43
3.3	Anodizado	44
3.4	Caracterización Microestructural.	47
3.5	Caracterización superficial.....	48
3.6	Caracterización electroquímica.	50
3.6	Microdureza.	50
CAPÍTULO IV		52
RESULTADOS Y ANÁLISIS		52
4.1	Introducción.	52
4.2	Caracterización aleación Ti ₆ Al ₄ V.	52
4.2.1	Metalografía de la aleación Ti ₆ Al ₄ V.....	53
4.3	Caracterización de nanoestructuras de TiO ₂	54
4.3.1	Caracterización superficial microscopio electrónico de barrido (MEB).....	55
4.3.2	Caracterización superficial microscopio de fuerza atómica (AFM).	88
4.4	Caracterización electroquímica	95
4.4.1	Caracterización electroquímica a 15V-1M H ₃ P0 ₄ +0.2% wt HF – 60 min.	97
4.4.2	Caracterización electroquímica a 15V-1M H ₃ P0 ₄ +0.2% wt HF – 30 min.	98
4.4.3	Caracterización electroquímica a 30V-1M H ₃ P0 ₄ +0.2% wt HF – 30 min.	98
4.4.4	Caracterización electroquímica a 30V-1M H ₃ P0 ₄ +0.2% wt HF – 60 min.	99
4.4.5	Caracterización electroquímica a 15V-1M H ₃ P0 ₄ +0.5% wt HF – 60 min.	99
4.4.6	Caracterización electroquímica a 15V-1M H ₃ P0 ₄ +0.5% wt HF – 30 min.	100

4.4.7 Caracterización electroquímica a 30V-1M H ₃ P0 ₄ +0.5% wt HF – 30 min.	100
4.4.8 Caracterización electroquímica a 30V-1M H ₃ P0 ₄ +0.5% wt HF – 60 min.	101
4.5 Microdureza	103
CAPÍTULO V	105
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	105
5.1 Conclusiones	105
5.2 Recomendaciones.....	107
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	109

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 Composición del Ti_6Al_4V según diferentes normativas.....	13
Tabla 2 Tabla comparativa de propiedades mecánicas entre Ti puro y la aleación Ti_6Al_4V	13
Tabla 3 Tabla comparativa entre las características de oxidación y reducción.....	18
Tabla 4 Combinaciones para el proceso de anodizado.....	39
Tabla 5 Parámetros utilizados en la máquina de electro hilo	41
Tabla 6 Parámetros utilizados para la rectificación de las probetas de Ti_6Al_4V	41
Tabla 7 Datos de las soluciones.....	43
Tabla 8 Parámetros utilizados para el proceso de anodizado.....	46
Tabla 9 Resultados del diámetro de las nanoestructuras de TiO_2 de la muestra A1 15V-1M $H_3PO_4+0.2\%wt HF - 60 min.$	58
Tabla 10 Resultados del diámetro de las nanoestructuras de TiO_2 de la muestra A2 15V-1M $H_3PO_4+0.2\%wt HF - 60 min.$	59
Tabla 11 Resultados del diámetro de las nanoestructuras de TiO_2 de la muestra A 15V-1M $H_3PO_4+0.2\%wt HF - 60 min.$	59
Tabla 12 Tabla de frecuencias de la muestra A 15V-1M $H_3PO_4+0.2\%wt HF - 60 min.$	60
Tabla 13 Tabla de Resultados del diámetro de las nanoestructuras de TiO_2 de la muestra B1 15V-1M $H_3PO_4+0.2\%wt HF - 30 min.$	64
Tabla 14 Tabla de Resultados del diámetro de las nanoestructuras de TiO_2 de la muestra B2 15V-1M $H_3PO_4+0.2\%wt HF - 30 min.$	64
Tabla 15 Tabla de Resultados del diámetro de las nanoestructuras de TiO_2 de la muestra B 15V- 1M $H_3PO_4+0.2\%wt HF - 30 min.$	64
Tabla 16 Tabla de frecuencias de la muestra B 15V-1M $H_3PO_4+0.2\%wt HF - 30 min.$	65
Tabla 17 Resultados del diámetro de la muestra de las nanoestructuras de TiO_2 E1 15V-1M $H_3PO_4+0.5\%wt HF - 60 min.$	75
Tabla 18 Resultados del diámetro de las nanoestructuras de TiO_2 la muestra E2 15V-1M $H_3PO_4+0.5\%wt HF - 60 min.$	76
Tabla 19 Resultados del diámetro de las nanoestructuras de TiO_2 de la muestra E 15V-1M $H_3PO_4+0.5\%wt HF - 60 min.$	76

Tabla 20	<i>Frecuencias de la muestra E 15V-1M H₃PO₄+0.5%wt HF – 60 min.</i>	76
Tabla 21	<i>Resultados del diámetro de las nanoestructuras de TiO₂ de la muestra F1 (Lateral). 15V-1M H₃PO₄+0.5%wt HF – 30 min.</i>	80
Tabla 22	<i>Resultados del diámetro de las nanoestructuras de TiO₂ de la muestra F2 (Lateral). 15V-1M H₃PO₄+0.5%wt HF – 30 min.</i>	80
Tabla 23	<i>Resultados del diámetro de las nanoestructuras de TiO₂ de la muestra F 15V-1M H₃PO₄+0.5%wt HF – 30 min.</i>	80
Tabla 24	<i>Frecuencias de la muestra F 15V-1M H₃PO₄+0.5%wt HF – 30 min.</i>	81
Tabla 25	<i>Resultados del diámetro de las nanoestructuras de TiO₂ de la muestra H1 30V-1M H₃PO₄+0.5%wt HF – 60 min.</i>	85
Tabla 26	<i>Resultados del diámetro de las nanoestructuras de TiO₂ de la muestra H2 30V-1M H₃PO₄+0.5%wt HF – 60 min.</i>	85
Tabla 27	<i>Resultados del diámetro de las nanoestructuras de TiO₂ de la muestra H 30V-1M H₃PO₄+0.5%wt HF – 60 min.</i>	86
Tabla 28	<i>Frecuencias de la muestra H 30V-1M H₃PO₄+0.5%wt HF – 60 min.</i>	86
Tabla 29	<i>Diámetros de las nanoestructuras de TiO₂ de las probetas anodizadas.</i>	87
Tabla 30	<i>Datos químicos de la aleación Ti₆Al₄V</i>	96
Tabla 31	<i>Datos de la resistencia a la polarización lineal.</i>	101
Tabla 32	<i>Datos de la densidad de corrosión.</i>	102
Tabla 33	<i>Datos de la densidad de corrosión.</i>	102
Tabla 34	<i>Resultados de microdureza (VH) de la aleación Ti₆Al₄V sin tratar.</i>	103
Tabla 35	<i>Resultados de microdureza (HRC) de la aleación Ti₆Al₄V sin tratar.</i>	103
Tabla 36	<i>Resultados de microdureza (VH) de la probeta A.</i>	103
Tabla 37	<i>Resultados de microdureza (HRC) de la probeta A.</i>	104

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 Publicaciones anuales de nanotubos de TiO ₂ sintetizados por anodización electroquímica.....	2
Figura 2 Curva de polarización potenciodinámica para un material que muestra un comportamiento pasivo.....	3
Figura 3 Esquema del tipo de morfologías obtenidas mediante anodizado.	8
Figura 4 Esquema de la influencia de los parámetros de anodizado en el crecimiento de estructuras dúplex de TiO ₂	8
Figura 5 a) Estructuras cristalinas hcp, bcc b) y efecto de los elementos aleantes presentes en la matriz de titanio en la microestructura de la aleación.	10
Figura 6 Curva de polarización para el titanio sin anodizar.....	14
Figura 7 Curva del potencial natural respecto al tiempo para el titanio anodizado	15
Figura 8 Micrografía óptica de la aleación Ti ₆ Al ₄ V a 250X atacada con solución Kroll.....	16
Figura 9 Aumento de las propiedades del titanio según el tipo de aleación.	17
Figura 10 Esquema experimental del método de anodizado de láminas de TiO ₂ . a) Iones se disuelven en el electrolito, b) formación de óxido compacto y c) Formación de poros	19
Figura 11 Correlación entre los datos de la bibliografía para las velocidades de crecimiento de las capas barrera(fg) y la distancia interior del poro (dint).	23
Figura 12 Geometría de los nanotubos de TiO ₂ obtenidos por anodizado electroquímico. Nanotubos formados a) con voltaje alternante y b) con voltaje constante.	24
Figura 13 Nanotubos de TiO ₂ a) Amorfos y b) Auto-ordenados.	25
Figura 14 Típica morfológica de diversos procesos de anodización utilizando a) HF, b) glicerol/NH ₄ F, c) etilenglicol/NH ₄ F y d) rapid breakdown anodization (RBA).	26
Figura 15 Curvas de polarización del titanio expuesto en agua destilada y a las cuatro soluciones acuosas de HF.....	26
Figura 16 Evolución de la densidad de corriente durante la anodización del titanio en una solución de 1M H ₂ SO ₄ +0.15%HF a 3V.	28

Figura 17 Microestructuras de titanio generadas mediante la anodización de a) 6 y b) 8 horas de exposición en una solución 1M H ₂ SO ₄ +0.15% HF a 3V a temperatura ambiente..	29
Figura 18 Diagrama de Evans.....	32
Figura 19 Representación de las curvas en el diagrama de Evans.....	32
Figura 20 Gráfico hipotético de resistencia a la polarización.....	34
Figura 21 Componentes de una celda electroquímica.....	37
Figura 22 Circuito esquemático.....	38
Figura 23 Preparación de probeta de aleación Ti ₆ Al ₄ V.....	40
Figura 24 Máquina de corte con electro hilo.....	41
Figura 25 Probetas de la aleación Ti ₆ Al ₄ V.....	42
Figura 26 Pulidora automática marca METKON.....	42
Figura 27 Limpiador ultrasónico.....	44
Figura 28 Decapado.....	45
Figura 29 Esquema de la celda electrolítica.....	45
Figura 30 Fuente de poder marca Extech, modelo 382280.....	46
Figura 31 Estufa.....	47
Figura 32 Microscopio metalográfico MEIJI TECHNO IM7000.....	48
Figura 33 Microscopio electrónico de barrido TESCAN MIRA 3 FG.....	49
Figura 34 Microscopio de fuerza atómica PARK SYSTEMS NX 10.....	49
Figura 35 Potenciostato galvanostato Metrohm Autolab.....	50
Figura 36 Microdurómetro digital marca Metkon modelo Duroline M.....	51
Figura 37 A) Micrografía de la aleación Ti ₆ Al ₄ V 50x. B) Micrografía de la aleación Ti ₆ Al ₄ V 200x. C) Micrografía de la aleación Ti ₆ Al ₄ V 500x. D) Micrografía de la aleación Ti ₆ Al ₄ V 1000x.....	53
Figura 38 Microestructura de la aleación Ti ₆ Al ₄ V.....	54
Figura 39 Esquema para la toma de datos estadísticos.....	55
Figura 40 Micrografía SEM aleación Ti ₆ Al ₄ V sin anodizar.....	55
Figura 41 Micrografía SEM muestra A (Frontal) a 15V-1M H ₃ PO ₄ +0.2% wt HF – 60 min a)20000X, b)50000X y c)100000X.....	57

Figura 42 Micrografía SEM muestra A (Lateral) a 15V-1M H ₃ PO ₄ +0.2% wt HF – 60 min. a)20000X, b)50000X y c)100000X.....	58
Figura 43 Histograma Frecuencia Vs Clase Probeta A.....	60
Figura 44 Micrografía SEM muestra B (Frontal) a 15V-1M H ₃ PO ₄ +0.2% wt HF – 30 min. 20000X, 50000X y 100000X.....	62
Figura 45 Micrografía SEM muestra B (Lateral) a 15V-1M H ₃ PO ₄ +0.2% wt HF – 30 min. a)20000X, b)50000X y c)100000X.	63
Figura 46 Histograma Frecuencia Vs Clase Probeta B	65
Figura 47 Micrografía SEM muestra C (Frontal) a 30V-1M H ₃ PO ₄ +0.2% wt HF – 30 min. 20000X, 50000X)100000X.	68
Figura 48 Micrografía SEM muestra C (Lateral) a 30V-1M H ₃ PO ₄ +0.2% wt HF – 30 min. 20000X, 50000X y 100000X.	69
Figura 49 Micrografía SEM muestra D (Frontal) a 30V-1M H ₃ PO ₄ +0.2% wt HF – 60 min. 20000X, 50000X y 100000X.	71
Figura 50 Micrografía SEM muestra D (Lateral) a 30V-1M H ₃ PO ₄ +0.2% wt HF – 60 min. 20000X, 50000X y 100000X.	72
Figura 51 Micrografía SEM muestra E (Frontal) a 15V-1M H ₃ PO ₄ +0.5% wt HF – 60 min. 20000X, 50000X y 100000X.	73
Figura 52 Micrografía SEM muestra E (Lateral) a 15V-1M H ₃ PO ₄ +0.5% wt HF – 60 min. 20000X, 50000X y 100000X.	75
Figura 53 Histograma Frecuencia Vs Clase Probeta E	77
Figura 54 Micrografía SEM muestra F (Frontal) a 15V-1M H ₃ PO ₄ +0.5% wt HF – 30 min.....	78
Figura 55 Micrografía SEM muestra F (Lateral) a 15V-1M H ₃ PO ₄ +0.5% wt HF – 30 min.	79
Figura 56 Histograma Frecuencia Vs Clase Probeta F.	81
Figura 57 Micrografía SEM muestra G a 30V-1M H ₃ PO ₄ +0.5% wt HF – 30 min.	83
Figura 58 Micrografía SEM muestra H (Frontal) a 30V-1M H ₃ PO ₄ +0.5% wt HF – 60 min.	84
Figura 59 Micrografía SEM muestra H (Lateral) a 30V-1M H ₃ PO ₄ +0.5% wt HF – 60 min.	85
Figura 60 Histograma Frecuencia Vs Clase Probeta H.....	87
Figura 61 Topografía de la superficie frontal de la muestra A mediante AFM a 15V-1M H ₃ PO ₄ +0.2% wt HF – 60 min.	88

Figura 62 Topografía de la superficie frontal de la muestra B mediante AFM a 15V-1M H ₃ P0 ₄ +0.2% wt HF – 30 min.	89
Figura 63 Topografía de la superficie frontal de la muestra C mediante AFM a 30V-1M H ₃ P0 ₄ +0.2% wt HF – 30 min.	90
Figura 64 Topografía de la superficie frontal de la muestra D mediante AFM a 30V-1M H ₃ P0 ₄ +0.2% wt HF – 60 min.	91
Figura 65 Topografía de la superficie frontal de la muestra E mediante AFM a 15V-1M H ₃ P0 ₄ +0.5% wt HF – 60 min.	92
Figura 66 Topografía de la superficie frontal de la muestra F mediante AFM a 15V-1M H ₃ P0 ₄ +0.5% wt HF – 30 min.	93
Figura 67 Topografía de la superficie frontal de la muestra G mediante AFM a 30V-1M H ₃ P0 ₄ +0.5% wt HF – 30 min.	94
Figura 68 Topografía de la superficie frontal de la muestra H mediante AFM a 30V-1M H ₃ P0 ₄ +0.5% wt HF – 60 min.	95
Figura 69 Resistencia a la polarización lineal muestra A 15V-1M H ₃ P0 ₄ +0.2% wt HF – 60 min.....	97
Figura 70 Resistencia a la polarización lineal muestra B 15V-1M H ₃ P0 ₄ +0.2% wt HF – 30 min.....	98
Figura 71 Resistencia a la polarización lineal muestra C 30V-1M H ₃ P0 ₄ +0.2% wt HF – 30 min.....	98
Figura 72 Resistencia a la polarización lineal muestra D 30V-1M H ₃ P0 ₄ +0.2% wt HF – 60 min.....	99
Figura 73 Resistencia a la polarización lineal muestra E 15V-1M H ₃ P0 ₄ +0.5% wt HF – 60 min.....	99
Figura 74 Resistencia a la polarización lineal muestra F 15V-1M H ₃ P0 ₄ +0.5% wt HF – 30 min.....	100
Figura 75 Resistencia a la polarización lineal muestra G 30V-1M H ₃ P0 ₄ +0.5% wt HF – 60 min.....	100
Figura 76 Resistencia a la polarización lineal muestra H 30V-1M H ₃ P0 ₄ +0.5% wt HF – 60 min.....	101

RESUMEN

En el presente trabajo se desarrolla y se caracteriza nanoestructuras de TiO_2 sobre la aleación $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$ mediante el proceso de anodizado, para esto se busca la combinación óptima de las variables que inciden en el proceso de anodizado; las cuales son 15 y 30 voltios con un tiempo de 30 minutos y 60 minutos y utilizando una solución acuosa como electrolito de 1M ácido fosfórico H_3PO_4 y variando la concentración de ácido fluorhídrico de 0,2 % y 0,5% en peso - volumen. Se evalúa la respuesta morfológica de las nanoestructuras mediante el microscopio electrónico de barrido (SEM), el microscopio de fuerza atómica. (AFM), y se obtiene la velocidad de corrosión mediante curvas de polarización las cuales se obtienen mediante un potenciostato. La parte inicial del trabajo se desarrolla en los capítulos 1 y 2 en los cuales se menciona conceptos básicos acerca de las nanoestructuras de óxido de titanio (TiO_2), el proceso y las variables de anodizado y se describen las investigaciones realizadas por diversos autores. En los capítulos 3 y 4, se detalla el procedimiento y resultados obtenidos para la elaboración experimental y la caracterización del material respectivamente, se realiza una comparación entre el material anodizado y la aleación $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$.

PALABRAS CLAVES:

- **NANOESTRUTURAS**
- **ÓXIDO DE TITANIO**
- **ANODIZADO**

ABSTRACT

This work shows and characterizes TiO_2 nano-structures on the metal composition $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$ through the process of anodizing, for this an optimal combination of the variables involved are sought. These are 15 and 30 volts during a 30 and 60 minutes time utilizing an aqueous solution such as electrolyte of 1M phosphorus acid H_3PO_4 ; as well as changing the concentration of Fluoridic acid of 0,2 % y 0,5% in weight and volume. The morphologic response of the nano-structures is then evaluated through the electronic microscope (SEM), the atomic powered microscope (AFM), through it one can get the corrosion speed throughout polarized curves. The first part of this work elaborates in chapters I and II on which basic concepts about the TiO_2 nano structures are explained, the process and variables of anodising. At the same time independent investigation from various sources are detailed. In Chapters III and IV shows procedures and results obtain for the experimental elaboration and characterization of material in mention.

KEYWORDS:

- **NANOSTRUCTURES**
- **TITANIUM OXIDE**
- **ANODIZED**

CAPÍTULO I

GENERALIDADES

La Nanotecnología es una ciencia relativamente nueva, aplicada a muchos campos de investigación. Consiste en el estudio, análisis, estructuración, formación, diseño y operación de materiales a escalas moleculares. Se refiere a materiales o estructuras en escala nanométrica, entre décimas y centenas de nanómetros ($1\text{nm} = 10^{-9}\text{m}$). Es un nuevo campo debido a que las estructuras o materiales en escala nanométrica tienen diferentes propiedades físicas al material micrométrico.

El punto inicial para el desarrollo de los nanomateriales es la síntesis y el procesamiento, ya que se puede variar su morfología, microestructura y composición química para diferentes campos como la biomedicina, electrónica entre otros.

Lo que ha generado en los últimos años un interés en el estudio de sus propiedades ópticas, estructurales, mecánicas, eléctricas, entre otras, para realizar una función específica (Albella, 2003).

El dióxido de titanio (TiO_2) es uno de los compuestos más estudiados en la ciencia de materiales de nanotecnología, debido a su estabilidad química este óxido se ha utilizado en aplicaciones como fotocatalisis, celdas solares sensibilizadas por colorante, y dispositivos biomédicos, entre otros.

Se ha reportado que la formación de nanoestructuras auto-organizadas dependen directamente de los métodos de fabricación, lo que representa una ventaja al ser técnicas sencillas que no dependen de la manipulación a nanoescala. (Guohua Liu & Kaiying Wang, 2012).

Con este descubrimiento se realizó una intensa actividad de investigación la cual consistió básicamente en el crecimiento y modificación de propiedades, así como también las aplicaciones de las nanoestructuras.

Se han implementado diferentes métodos para la síntesis de nanotubos de TiO_2 , entre los cuales se encuentran el método de plantilla asistida, tratamiento hidrotérmico, el método de depósito por baño químico (CBD), el anodizado, entre otros.

El interés de la investigación de nanotubos de TiO_2 formados por anodizado electroquímico ha aumentado progresivamente debido al estudio de los parámetros de síntesis para la obtención de nanotubos con una alineación ordenada y la fase pura de TiO_2 a temperatura ambiente (Chung, 2009).

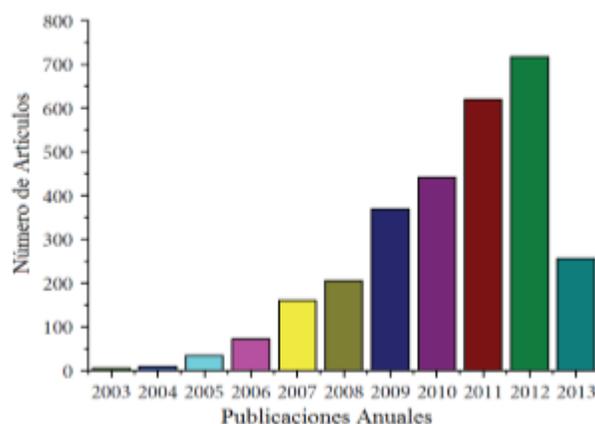


Figura 1 Publicaciones anuales de nanotubos de TiO_2 sintetizados por anodización electroquímica.

Fuente: (Khataee, 2012)

Uno de los métodos más utilizados para caracterizar las nanoestructuras de TiO_2 a nivel electroquímico es la técnica de polarización la cual evalúa la velocidad de corrosión y también es una herramienta en el estudio de los fenómenos involucrados en la reacción de corrosión.

El uso de esta técnica asistida con programas computacionales permite llevar a cabo de manera automática los experimentos y también el análisis de los resultados obtenidos. El uso de estos programas simplifica enormemente el trabajo de obtención de las curvas experimentales.

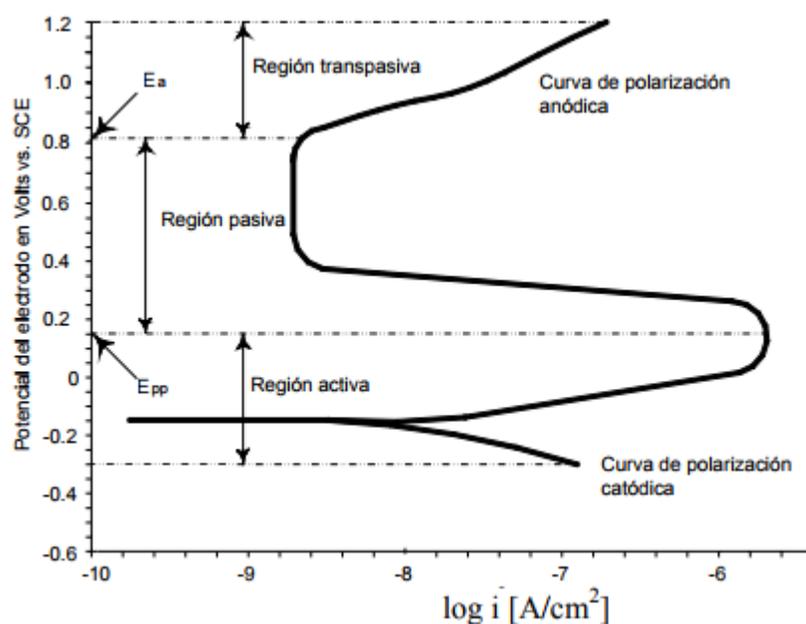


Figura 2 Curva de polarización potenciodinámica para un material que muestra un comportamiento pasivo.
Fuente: (Muñoz C. A., 2008).

1.1. Objetivos

1.1.1 Objetivo general

Desarrollar y caracterizar nanoestructuras de TiO_2 sobre la aleación $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$ mediante el proceso de anodizado.

1.1.2 Objetivos específicos

- Establecer los parámetros de voltaje, tiempo y composición del baño para el desarrollo de nanoestructuras de TiO_2 sobre la aleación $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}_1$.
- Determinar las características morfológicas de las nanoestructuras obtenidas mediante el SEM y AFM.
- Caracterizar las propiedades de las nanoestructuras a la corrosión.
- Establecer diferencias entre las propiedades del material nanoestructurado y el material no tratado.

1.2. Alcance del proyecto

El alcance del proyecto contempla el desarrollo y caracterización de nanoestructuras de TiO_2 sobre la aleación $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}_1$ mediante el proceso de anodizado para esto se usará un método para caracterizar la calidad de las nanoestructuras en base a las variables mencionados en la descripción del proyecto y se evaluará la respuesta morfológica de las nanoestructuras cambiando los parámetros de anodizado mediante el análisis del microscopio electrónico de barrido (SEM) y el microscopio de fuerza atómica (AFM).

Se realizará el análisis y comparación de las propiedades de corrosión entre la aleación tratada y la aleación no tratada sometidas a las mismas condiciones para poder emitir criterios en base a los resultados y establecer conclusiones en cuanto a la calidad del método para la caracterización de nanoestructuras. El número de probetas se lo determinará estadísticamente.

1.3. Justificación del proyecto

Dada la importancia en los últimos años la ciencia de materiales nanoestructurados ha realizado grandes aportaciones tecnológicas a la sociedad en diferentes campos como son la electrónica y la medicina siendo este último uno de los más amplios para los diversos nanomateriales que existen.

La sociedad exige cada día más avances tecnológicos a la comunidad científica. Esto ha motivado a fabricar nuevos materiales a escalas nanométricas. “Nanotecnología”, que se define como la fabricación de materiales, estructuras, dispositivos y sistemas funcionales a través del control y estructuración de la materia a escala molecular. Recientemente, los materiales nanoestructurados como Nanotubos de Carbono, Nanopartículas y Nanotubos de TiO_2 entre otros han sido escogidos por presentar cambios en sus propiedades mecánicas, químicas, ópticas a nivel nanométrico por lo cual mediante una correcta síntesis del nanomaterial se han mejorado características dentro de las cuales se pueden mencionar mayor conductividad y mayor resistencia a esfuerzos mecánicos. Según plantea el Plan Nacional del Buen Vivir (SENPLADES 2013) resulta indispensable revalorizar la educación superior, para formar profesionales que aporten al cambio en un contexto social, político, económico y que garantice los derechos de la naturaleza y promueva un ambiente sano y sustentable.

Es por este motivo que la aplicación de este plan de desarrollo constituye el motor que genera la transformación en el país. La Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE está empeñada en ser generadora del conocimiento. Esta propone la innovación, ciencia y tecnología como fundamentos para el cambio de la matriz productiva acorde al Plan Nacional del Buen Vivir.

La carrera de Ingeniería Mecánica de la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE , se basa en la creación ,aplicación y difusión de alternativas de solución a los problemas productivos del país .Uno de los problemas que existen en los diferentes campos de la industria es la corrosión es por este motivo que existe una gran variedad de tratamientos térmicos y químicos, que tienen como finalidad aumentar la resistencia al desgaste de un metal, pero la oxidación térmica es, en términos económicos y prácticos para esta investigación, la forma más viable de realizarlo.

El beneficio que tiene utilizar el proceso de oxidación térmica, además de los bajos costos en comparación con otros procedimientos, es que se puede aumentar el espesor de la capa de óxido por encima del que se forma naturalmente en la aleación, causando un incremento en la resistencia a la corrosión del material. La importancia que tiene esta investigación radica en optimizar y caracterizar el procedimiento de formación de nanoestructuras de TiO_2 a su vez que se busca obtener mejoras en algunas propiedades de la aleación de titanio $Ti_6Al_4V_1$.

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

2.1. Nanoestructuras de dióxido de titanio TiO_2

Los parámetros del anodizado como son la naturaleza del electrolito (orgánico o acuoso) su composición, pH, temperatura del baño, tiempo de tratamiento, voltaje aplicado influyen en la morfología, composición y espesor de las capas de las nanoestructuras . Dependiendo de las condiciones de crecimiento se puede obtener dos morfologías distintas.

- **Capa compacta:** conocida como capa barrera (capa libre de poros),
- **Capa dúplex:** formada por una capa porosa/tubular en la parte externa de la película y una capa libre de poros generada en la intercara óxido/metal. Dependiendo de si se han formado o no espacios intertubulares entre los poros se las conoce como nanotubulares o capas nanoporosas (Regonini, 2013)

Estudios realizados han presentado que los nanotubos de TiO_2 son nanoestructuras unidimensionales de forma tubular. El diámetro de los nanotubos puede ser 1 nm mientras que su longitud puede alcanzar 100 μm (Poulumi, 2011). sus principales características son buena estabilidad química, excelente biocompatibilidad, son bioinertes, es un material amigable con el medio ambiente, alta resistencia a la corrosión y buenas propiedades eléctricas, mecánicas y químicas.

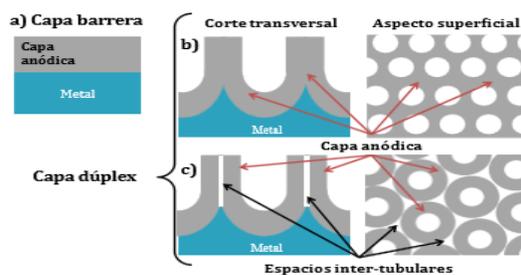


Figura 3 Esquema del tipo de morfologías obtenidas mediante anodizado.

Fuente: (Regonini, 2013)

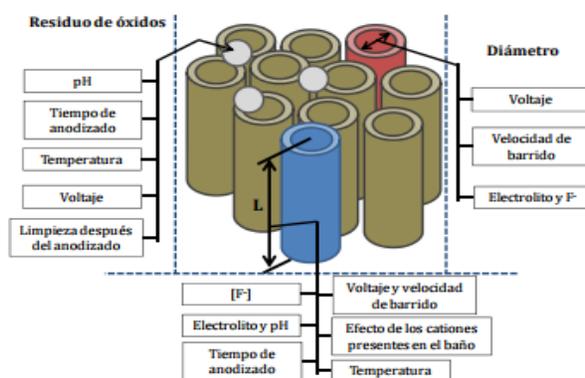


Figura 4 Esquema de la influencia de los parámetros de anodizado en el crecimiento de estructuras dúplex de TiO_2 .

Fuente: (Liu, 2012)

En la figura 4 se presenta de manera esquemática el efecto de cada variable del proceso en las propiedades de las capas dúplex de TiO_2 (longitud, diámetro del poro/nanotubo y acabado superficial).

Las capas de TiO_2 puede presentar diversas formas como son en forma de nanoalambres, nanotubos y estructuras nanoporosas. Las mismas se han desarrollado por diferentes técnicas como la electrodeposición y la anodización electroquímica, siendo este último el método más utilizado para la obtención de estructuras nanotubulares o nanoporosas, mediante los diferentes estudios se ha determinado que existen 4 etapas de formación de nanoestructuras.

En la primera etapa se observa cómo se forma una capa de óxido compacta sobre la interface metal-electrolito, siendo esta fase la que determinará el arreglo de las nanoestructuras y su geometría, la misma se forma mediante la reacción electroquímica de oxidación. La capa de óxido de titanio produce un decremento en la densidad de corriente de corrosión debido a la baja conductividad del óxido metálico.

En la segunda etapa el efecto que provoca el electrolito y la densidad de corriente comienza a aumentarse esto es debido a que el óxido metálico se empieza a romper en forma localizada. En esta etapa la especie flúor contribuye enormemente a la disolución del óxido en su forma inicialmente plana provocando que el mecanismo en la iniciación de los nanoporos se presente de manera simultánea a través de toda la superficie.

En la tercera etapa se puede evidenciar la formación de poros distribuidos de manera aleatoria por toda la superficie. Durante esta etapa la densidad de corriente se espera estable y la formación-disolución de poros alcanza el equilibrio.

Durante la cuarta etapa, la velocidad de disolución del óxido es mayor que la velocidad en la formación de poros, de tal modo que la estructura nanoporosa se consume y la corriente de corrosión disminuye. Para lograr la formación de capas nanoestructuras es necesario que el tiempo de anodización se detenga durante la etapa tres. No obstante, entre los diferentes parámetros del proceso de anodizado, la composición del baño y el voltaje aplicado influyen de manera determinante en el mecanismo de crecimiento y en las características de la capa anódica. A continuación, se detalla el efecto de estos dos parámetros en la morfología y espesor de las capas anódicas.

2.2. Generalidades y propiedades del dióxido de titanio TiO_2

El titanio (Ti) posee cuatro electrones de valencia, $3d^24s^2$, donde la oxidación del titanio (IV) es fácilmente obtenida debido a la presencia de agua, aire u otros reactivos [1]; por lo tanto, la energía para desprender cuatro electrones (ion Ti^{4+}) es muy alta, siendo estos por lo general de naturaleza covalente. (Cotton, 1986).

El titanio posee una estructura hexagonal compacta (hcp) a temperatura ambiente y presión atmosférica conocida como fase α , mientras que en la fase β donde a la misma presión, pero a temperaturas elevadas su estructura es cúbica centrada en el cuerpo (bcc). Esta transformación alotrópica permite obtener aleaciones con microestructura tipo α , β o $\alpha+\beta$ dependiendo de los elementos presentes en la aleación que estabilizarán una u otra fase. Siendo la temperatura de transformación de $882\pm 2^\circ C$ para el Ti en estado puro, como se puede ver en la figura 5

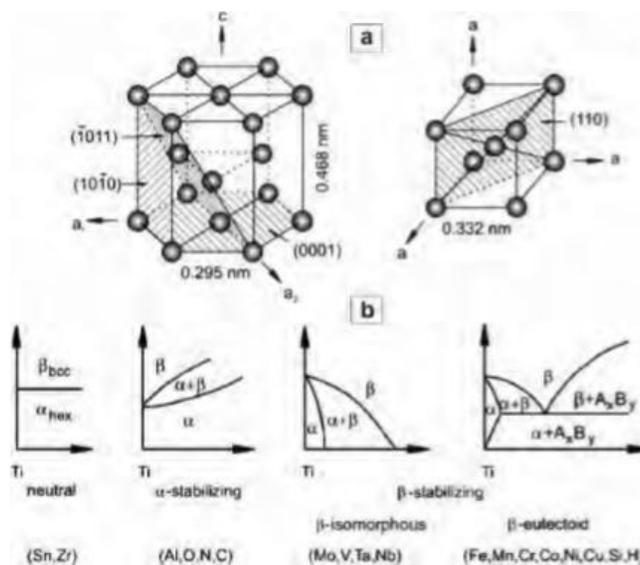


Figura 5 a) Estructuras cristalinas hcp, bcc b) y efecto de los elementos aleantes presentes en la matriz de titanio en la microestructura de la aleación.

El Dióxido de Titanio (TiO_2) con un peso molecular de 79.87 g/mol, ha obtenido un interés exponencial en la ciencia de materiales nanoestructurados debido a su baja toxicidad, bajo costo, su apreciable estabilidad química y a su simple proceso de síntesis.

Es un compuesto inorgánico de color blanco, químicamente estable y que se encuentra en la naturaleza en forma de minerales como rutilo, anastasa y brookita ; siendo el rutilo la forma más abundante en la naturaleza al aportar 98% de la cantidad de TiO_2 disponible . Es insoluble en agua, pero puede ser solubilizado en ácido clorhídrico o ácido sulfúrico.

2.2.1 Aplicaciones de los nanomateriales con dióxido de titanio TiO_2

Años atrás el dióxido titanio tenía solo ciertas aplicaciones dentro de las industrias y en la tecnología era usado principalmente como bloqueadores solares, o descontaminante de agua. Sin embargo, debido al avance en la ciencia de materiales actualmente el dióxido de titanio puede ser sintetizado o fabricado de diversas formas tales como nanopartículas, nanocables, nanotiras, nanotubos, mesoporos y nanoporos.

El Dióxido de Titanio nanoestructurado tiene una gran actividad fotocatalítica, esta puede ser utilizada en sensores de gas, dispositivos electrocromáticos, para producción de hidrogeno, baterías, prevención y tratamiento de cáncer, aplicaciones antibacteriales y de autolimpieza, electrocatálisis etc. (Chung, 2009).

Una de las aplicaciones que recientemente ha llamado la atención es la utilización de Nanotubos de TiO_2 para aplicaciones médicas. Principalmente, en implantes para reemplazos articulares de fémur, cadera, hombro, etc.

Debido a la capa pasiva de óxido formado por la interacción de la prótesis de Ti con el Oxígeno, que en realidad es TiO_2 . La unión entre el hueso y el implante de TiO_2 permite mejorar

el tiempo de vida del implante. Por lo que se ha investigado la interacción de los Nanotubos de TiO_2 con las células del hueso llamadas osteoblastos (Chung, 2009)

Otra de las aplicaciones de los nanotubos de TiO_2 consiste en la fabricación de celdas solares sensibilizadas por colorante. Los Nanotubos de TiO_2 son empleados como parte del fotoánodo sensible para aceptar los electrones de los colorantes fotoexcitados o de los polímeros absorbidos y para dirigir los electrones a un circuito externo. El aumento de la eficiencia es posible debido a que tienen mayor área superficial.

2.3. Aleación $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}_1$

Denominada también Ti grado 5, según la norma ASTM B 367 es de tipo α/β (Chung, 2009). Sus usos son diversos, uno de ellos es en el campo estructural ya que presenta excelentes propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión. combina una excelente resistencia mecánica con una gran capacidad de conformado, ya que presenta una microestructura bifásica fase α (rica en Al) y β (rica en V), donde la fase α ofrece poca plasticidad y tiende a exhibir propiedades mecánicas y físicas anisotrópicas, mientras que la fase β presenta buena conformabilidad debido a su alta ductilidad.

Es por esto que la aleación $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}_1$ es considerada la aleación estándar, las demás aleaciones deben ser comparadas para una aplicación específica. Su composición química varía ligeramente según el estándar escogido en la tabla 1 se presenta la composición de la aleación $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}_1$ para diferentes normativas.

Tabla 1

Composición del Ti₆Al₄V según diferentes normativas.

	Composición [wt%]							Ti
	Al	V	Fe	C	O	N	H	
UNE-7301	5,5-6,5	3,5-4,5	0,25	0,08	0,13	0,05	0,012	bal.
ISO 5832-3	5,5-6,75	3,5-4,5	0,30	0,08	0,20	0,05	0,015	bal.
ASTM F136	5,5-6,5	3,5-4,5	0,25	0,08	0,13	0,05	0,012	bal.

Fuente: (Boyer, 2003)

Cuanto mayor es el contenido en oxígeno, nitrógeno, aluminio o vanadio, mayor es la resistencia, y a la inversa, cuanto menor es su contenido, mayor es la tenacidad a fractura, la ductilidad, la resistencia a la corrosión inducida por tensión y la velocidad de propagación de grieta

Es por estos motivos que la aleación Ti₆Al₄V₁ tiene una gran acogida en diferentes campos de la industria y tecnología. En la tabla 2 se observa una comparación de las propiedades mecánicas de la aleación Ti₆Al₄V frente a las del titanio en estado puro.

Tabla 2

Tabla comparativa de propiedades mecánicas entre Ti puro y la aleación Ti₆Al₄V.

	Commercially Pure Titanium	Ti6Al4V-ELI
Grade Designation	Grades 1-4	Grade 23
Yield Strength	170-655 MPa	760-795 MPa
Minimum Tensile Strength	240-550 MPa	825-860 MPa
Melting Point	1668 deg C	1635-1670 deg C
Density	4.51 g/ cm ³	4.42 g/ cm ³
Specific Strength	53-122 kN m/kg	187-195 kN m/kg
Fatigue Strength (10 ⁷ cycles)	88-425 MPa	500-600 MPa
Hardness	120-265 HB	330 HB
Elastic Modulus	103-107 GPa	100-130 GPa

Fuente: (Boyer, 2003).

2.3.1 Comportamiento electroquímico de la aleación Ti6Al4V.

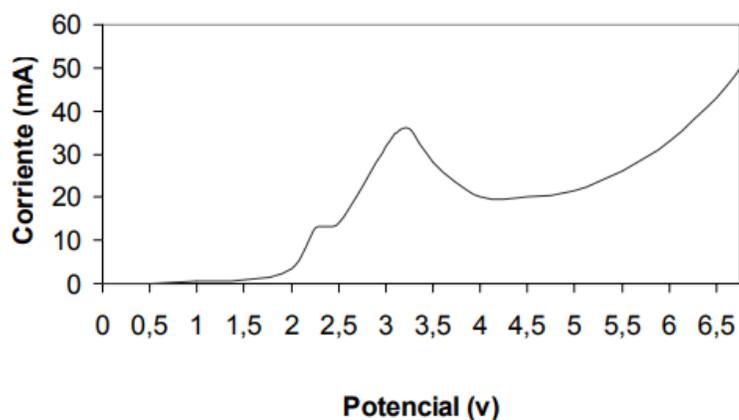


Figura 6 Curva de polarización para el titanio sin anodizar.

Fuente: (J. VALENTÍ, 2004).

En la figura 6 la curva de polarización muestra el comportamiento de un material pasivable con un comportamiento activo y muy inestable, este comportamiento es debido a que la capa de óxido formada de manera espontánea tiene un espesor de 3nm (J. VALENTÍ, 2004), la cual es muy fina y puede ser atacada fácilmente por un agente corrosivo.

La curva de polarización para el titanio anodizado muestra un comportamiento pasivo, el potencial de pasivación es de 0.75 V. En la figura 7 se puede apreciar que a diferencias de potenciales bajas la pendiente de la curva es muy pequeña y va disminuyendo a medida que se aumenta la diferencia de potencial por el contrario con el material sin anodizar. Si se sobrepasa la diferencia de potencial de 2.4V, se experimenta un aumento considerable

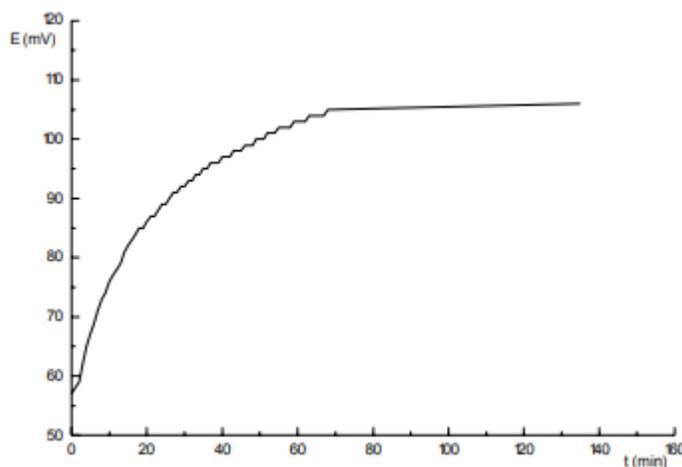


Figura 7 Curva del potencial natural respecto al tiempo para el titanio anodizado

Fuente: (J. VALENTÍ, 2004)

2.3.2 Microestructura de la aleación Ti_6Al_4V .

Esta aleación (Ti_6Al_4V) es un material alotrópico, que al igual que el titanio puro existe como una estructura hexagonal compacta (hcp, α -Ti) y cúbica centrada en el cuerpo (bcc, β -Ti).

Como aleación $\alpha+\beta$, la aleación Ti_6Al_4V puede presentar diferentes composiciones de fases α y β y se puede mejorar sus propiedades mecánicas según su composición y técnicas de procesamiento.

Los parámetros típicos de red para la fase α son $a = 2,925 \text{ \AA}$, $c = 4,670 \text{ \AA}$. Estos parámetros pueden variar ligeramente, ya que dependen de la composición química de la fase α . La fase β es estable a temperatura ambiente sólo si está enriquecida con más de un 15% en peso de vanadio. Este enriquecimiento se obtiene al enfriar lentamente por debajo de 750° C , y se suele conseguir un 10% de fase β . El parámetro de red para la fase β (BCC) en condiciones estables es

$a = 3,190 \text{ \AA}$. Al igual que la fase α , este parámetro varía con el contenido en aleantes.
(Delgado.J).

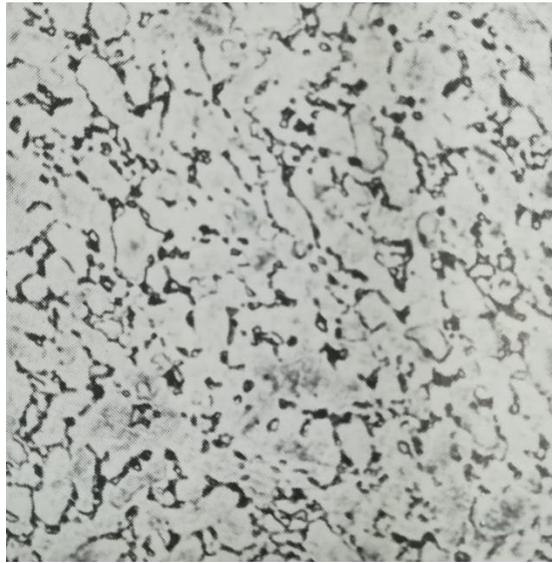


Figura 8 Micrografía óptica de la aleación Ti_6Al_4V a 250X atacada con solución Kroll.

Fuente: (Anderson, 2016).

Según (Anderson, 2016) En la Figura 8 se observa una microestructura equiaxial, la cual está formada por granos finos de fase α (zona clara, rica en aluminio) y fase β (zona oscura, rica en vanadio). La matriz de fase α y la fase β se encuentra distribuida en los bordes de grano. Esta fase se denomina “mill-annealed”. La aleación Ti_6Al_4V es la más utilizada de todas las aleaciones de titanio alfa-beta. Normalmente se utiliza en estado recocido a temperaturas de servicio de hasta 399°C (750°F).

Una reacción redox está en equilibrio cuando el número de electrones perdidos (reductor) es igual al número de electrones ganados (oxidante) esto produce que exista un flujo de electrones desde el reductor al oxidante. A continuación, se presenta las características de la oxidación y reducción.

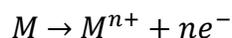
Tabla 3

Tabla comparativa entre las características de oxidación y reducción.

OXIDACIÓN	REDUCCIÓN
Pérdida de electrones.	Ganancia de electrones.
Aumento en carga positiva.	Aumento en carga negativa.
Reducción de carga negativa.	Reducción en carga positiva.
Ocurre en el ánodo.	Ocurre en el cátodo.
Los electrones permanecen en el metal.	El metal es la fuente de electrones.

El anodizado electroquímico es una técnica utilizada para modificar la superficie de un material, el cual consiste en generar una capa artificial de óxido y tiene lugar en una celda electrolítica en la cual se aplica una diferencia de potencial entre los electrodos. El metal o el semiconductor actúa como electrodo positivo (ánodo), por lo general como electrodo negativo (cátodo) se suele utilizar un metal noble o cualquier conductor inerte.

Los materiales más empleados como cátodos son el acero inoxidable, grafito el platino. La elección del material influirá en la velocidad de crecimiento de las capas anódicas, así como también en la morfología del óxido esto se debe a que dependiendo del material se puede variar la velocidad de las reacciones. Cuando los metales están expuestos a una tensión anódica suficiente en una configuración electroquímica, se iniciará una reacción de oxidación, como se muestra en la ecuación.



Dependiendo del electrolito, el voltaje aplicado, el material a anodizar y el tiempo de anodizado, existen esencialmente tres posibilidades de reacción

a) Los iones M^{n+} se disuelven en el electrolito, es decir, el metal se disuelve de forma continua y se puede observar la corrosión o electropulido del metal.

b) Los iones de M^{n+} formados reaccionan con O^{2-} , proporcionados por H_2O en el electrolito y forman un óxido compacto (MO) que no es soluble en el electrolito.

c) Se establece la competencia entre la formación de óxido y la disolución que conduce a MO poroso. (Poulumi, 2011) .

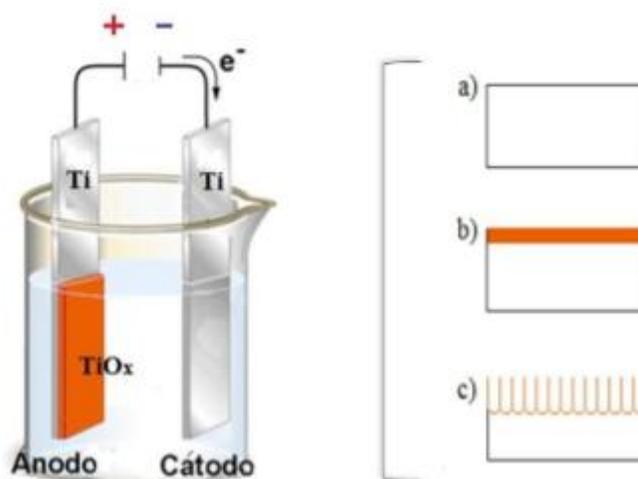


Figura 10 Esquema experimental del método de anodizado de láminas de TiO_2 . a) Iones se disuelven en el electrolito, b) formación de óxido compacto y c) Formación de poros.

Fuente: (Quiroz, 2014)

Las ventajas que posee el anodizado son

- El anodizado no puede ser pelado ni escamado porque la capa forma parte del metal base.
- Espesor de la capa controlada.
- Elevada dureza y resistencia a la abrasión.
- Prolongación de la vida útil del material.

Las leyes de las electrolisis más conocidas como las leyes de Faraday son:

La primera ley se designa de la siguiente manera:

- 1) *“El peso de una sustancia depositada es proporcional a la intensidad de corriente (número de electrones por segundo) y al tiempo que esta circula”*

Esta ley se puede interpretar como si una corriente que circula a través del electrolito es de mayor valor durante mayor tiempo, depositara más sustancia que una corriente de menor valor en un tiempo menor.

El electrogalvanizado sigue los principios de las leyes de Faraday donde mediante la siguiente expresión matemática que relaciona el flujo de corriente y la cantidad de material depositado es la siguiente

$$W = \frac{P_a * t * I}{V_a * F}$$

Donde:

W= cantidad de material que reacciona (gr).

Pa= peso atómico del material que reacciona (gr).

t= tiempo de electrolisis (seg).

I= flujo de corriente (A).

Va= número de electrones transferidos(Valencia).

F= constante Faraday 96500 C(A-seg) peso atómico.

La segunda ley expresa lo siguiente:

- 2) *“El peso de una sustancia depositada durante la electrolisis es proporcional al peso equivalente de la sustancia”*

Se la expresa mediante la siguiente ecuación

$$E_q = \frac{P_a}{V_a}$$

Donde:

Eq= Equivalente electroquímico

Pa= Peso Atómico

Va= Valencia.

2.5 Parámetros para la formación de nanoestructuras de TiO₂

2.5.1 Voltaje Aplicado

El voltaje aplicado en el proceso de anodizado tiene mucha importancia en la generación de nanoestructuras nanoporosas o nanotubulares ya que este determina la fuerza del campo eléctrico a través de la capa de óxido y tiene un efecto directo sobre las reacciones de oxidación y disolución asistida por el campo que se producen.

En las capas barrera el voltaje aplicado V está relacionado con el factor de crecimiento fg y con el espesor d , de acuerdo con la siguiente ecuación.

$$fg = \frac{d}{V}$$

Un aumento en el voltaje origina a su vez un aumento en el espesor de la capa barrera. Para el titanio y sus aleaciones el factor de crecimiento de las capas barreras tiene un rango de 1.3 a 3.3 nm/V dependiendo del medio de crecimiento. (Regonini, 2013).

Estudios realizados anteriormente han concluido que para crecer capas nanoporosas/nanotubulares el potencial aplicado generalmente fluctúa entre 5 -30 V y de 10-60 V para electrolitos acuosos y orgánicos respectivamente. Por tanto, un aumento del voltaje aplicado origina un aumento en el espesor de la capa barrera.

A potenciales bajos(3V) en soluciones ácidas H₂SO₄/HF mostraron que el proceso de formación electroquímico del óxido es lento, por lo que se requieren tiempos relativamente cortos para evitar la disolución química de las nanoestructuras formadas (Concha Guzmán, 2010).

El diámetro de los nanotubos está también directamente relacionado con el potencial aplicado. Las capas anódicas crecidas sobre aluminio, titanio y aleaciones binarias de titanio existe una relación lineal de 1:2 entre la velocidad de crecimiento de la capa barrera y la velocidad de crecimiento del diámetro de los nanotubos/nanoporos. (Yasuda, 2007)

La formación del nanotubo se produce inicialmente de forma hemisférica, como se puede observar en la figura 10, pudiéndose estimar el diámetro inicial de los nanotubos/nanoporos crecidos sobre Ti y TiZr en una solución acuosa con NH₄F mediante la ecuación

$$d_{\text{nanotubo}} = 2r = 2fgV$$

Donde r es el radio del nanoporo/nanotubo.

El diámetro promedio del poro es de 140 nm con espaciamiento entre ellos de 150 nm (R. Beranek, 2003)

Esta relación varía dependiendo de la composición química de la aleación, su microestructura, la naturaleza del electrolito (orgánico o acuoso), etc.

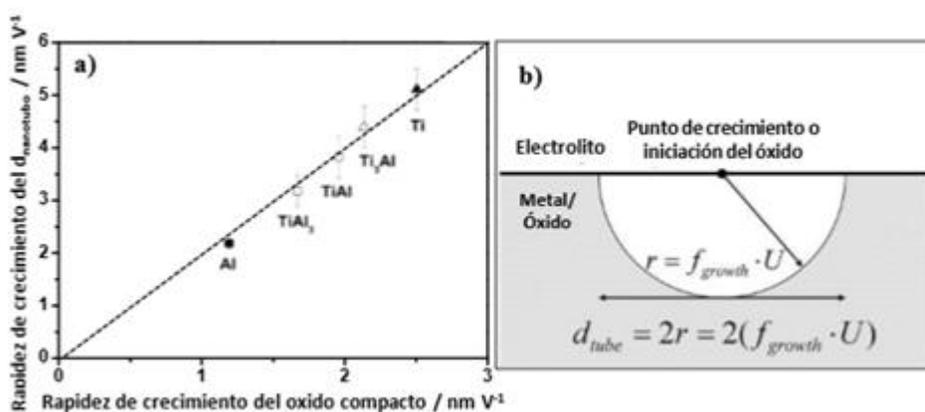


Figura 11 Correlación entre los datos de la bibliografía para las velocidades de crecimiento de las capas barrera(f_g) y la distancia interior del poro (d_{int}).

Fuente: (Yasuda, 2007)

La longitud de los nanotubos se define por el tiempo de anodizado y la velocidad de grabado, mientras que el diámetro es controlado linealmente por el voltaje aplicado y del tiempo de anodizado.

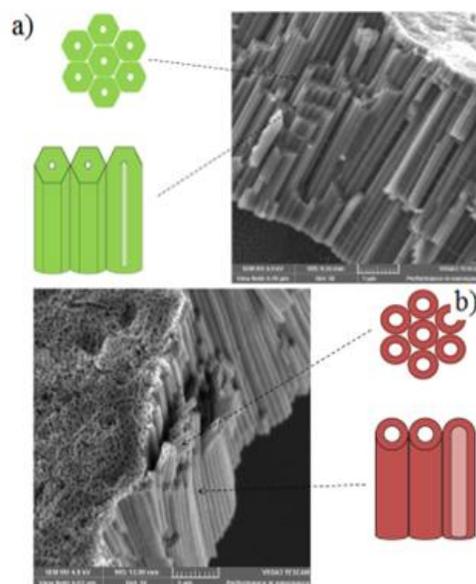


Figura 12 Geometría de los nanotubos de TiO₂ obtenidos por anodizado electroquímico. Nanotubos formados a) con voltaje alternante y b) con voltaje constante.

Fuente: (Poulumi, 2011).

2.5.2 Composición del baño de anodizado.

Para la generación de capas nanoporosas/nanotubulares en titanio y sus aleaciones es necesario emplear electrolitos que contengan iones fluoruros o cloruros, esto debido a que la solubilidad del óxido de titanio en estos casos es mayor. Estudios realizados señalan que el pH, la concentración de fluoruros, el contenido de agua (en el caso de baños orgánicos) y la temperatura del electrolito afectaran directamente a la morfología de los nanotubos. (López, 2015)

El proceso de formación de capas nanoporosas/nanotubulares por anodización electroquímica puede realizarse con una gran variedad de electrolitos teniendo en cuenta que la característica principal de estos es la presencia de iones de flúor que son los más comunes.

Por ejemplo, al utilizar electrolitos basados en HF, típicamente se obtienen Nanotubos de formas irregulares, caso contrario al utilizar NH_4F y Etilenglicol para la formación de Nanotubos Auto-ordenados.

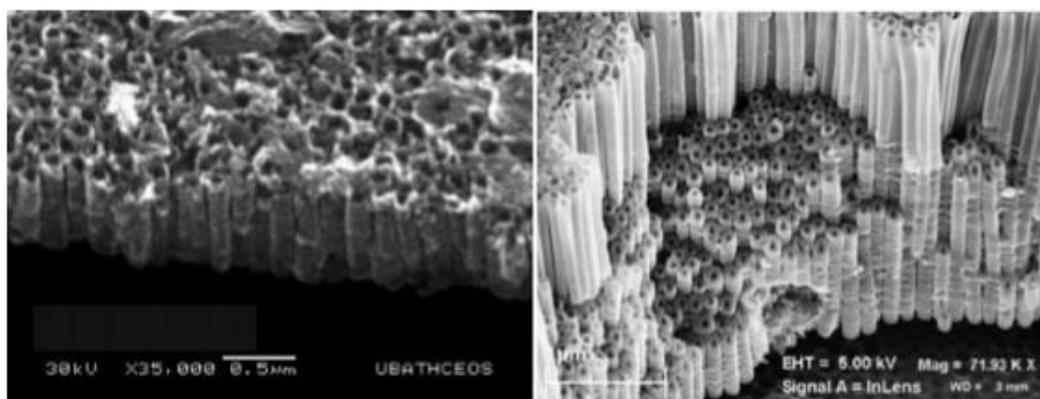


Figura 13 Nanotubos de TiO_2 a) Amorfos y b) Auto-ordenados.

Fuente: (Regonini, 2013).

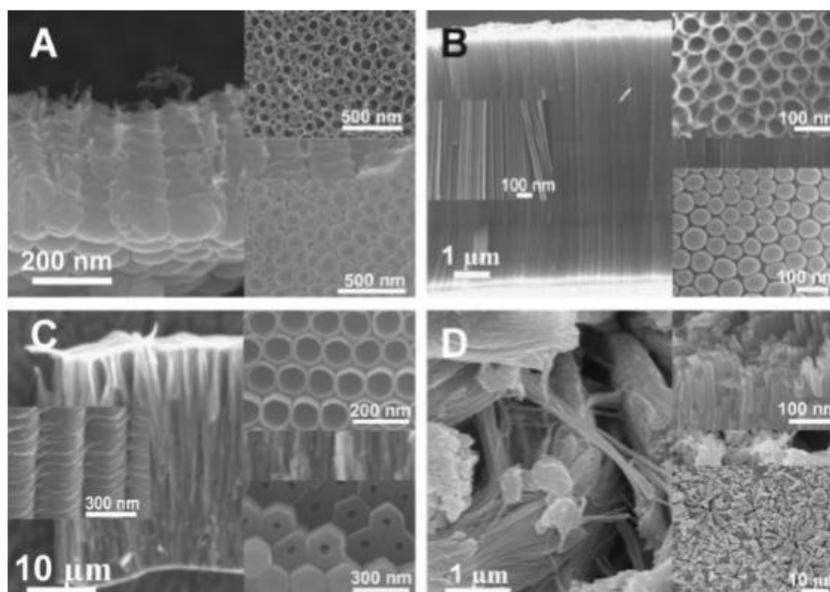


Figura 14 Típica morfológica de diversos procesos de anodización utilizando a) HF, b) glicerol/ NH_4F , c) etilenglicol/ NH_4F y d) rapid breakdown anodization (RBA). (Macak J.M, 2007).

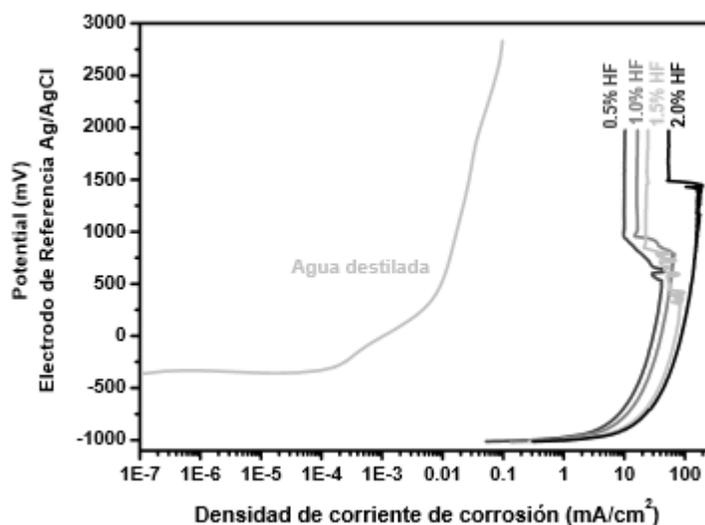


Figura 15 Curvas de polarización del titanio expuesto en agua destilada y a las cuatro soluciones acuosas de HF.

Fuente: (Gregorio-Vázquez, 2012)

En estudios realizados anteriormente en donde se utilizan soluciones de HF- H_2O como electrolito de trabajo registraron que la densidad de la corriente de corrosión obtenida de las

curvas de polarización (se incrementó conforme a la concentración de HF, mientras que el potencial de corrosión fue prácticamente el mismo como se puede observar en la figura 15, se obtuvieron películas nano y micro estructuradas de TiO_2 mediante la exposición de hojas de titanio en las diferentes soluciones acuosas de HF, determinando que los tiempos de anodización necesarios fueron disminuyendo con las concentraciones de HF. La porosidad resultó heterogénea, habiendo poros de tamaño entre los 300 nm y hasta los 2 μm . La película obtenida a la menor concentración de HF presentó poros más pequeños, pero más dispersos, generándose paredes de poro muy gruesas. (Gregorio-Vázquez, 2012).

Los resultados para las demás concentraciones en lo que respecta al tamaño de poro fue entre 500 nm y 2 μm . Se concluye que es necesario ajustar el tiempo de anodización para mejorar la definición de los poros y su homogeneidad.

2.5.3 Tiempo de anodizado.

En relación del tiempo anodizado estudios realizados anteriormente han reportado que el tiempo de anodizado depende mucho del voltaje aplicado es por esta razón que a voltajes altos (20-100 V) el tiempo de anodización es de más de 5 horas. (Sun, 2009).

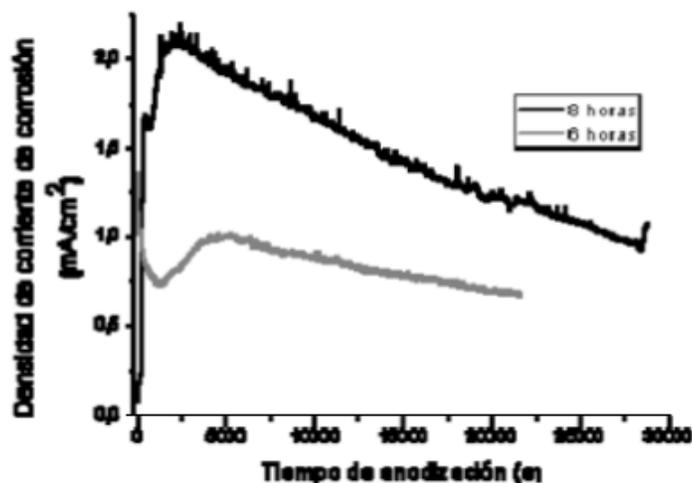


Figura 16 Evolución de la densidad de corriente durante la anodización del titanio en una solución de 1M H₂SO₄+0.15% HF a 3V.

Fuente: (Concha Guzmán, 2010).

En la figura 16 se observa el cambio de la densidad de corriente de corrosión en función del tiempo, podemos observar dos curvas, la primera a seis horas la cual reporta una menor corriente inicial motivo por el cual existe una mayor capa de óxido en la superficie del material tratado en relación con la segunda curva de ocho horas. El incremento que existen en las gráficas indica el rompimiento del óxido en áreas localizadas. Posterior a esto se observa como la corriente se mantiene constante por algunos minutos y vuelve a disminuir, estos incrementos y decrementos indican la inestabilidad en la formación de poros esta conducta se puede atribuir a que la velocidad de disolución del óxido es mayor a la de formación.

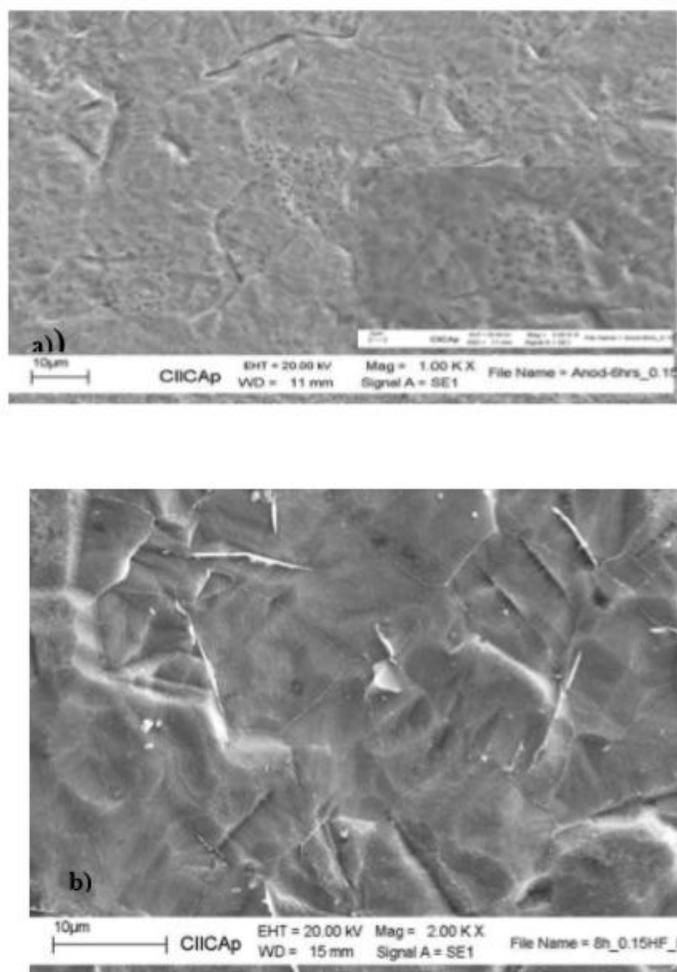


Figura 17 Microestructuras de titanio generadas mediante la anodización de a) 6 y b) 8 horas de exposición en una solución 1M $H_2SO_4+0.15\%HF$ a 3V a temperatura ambiente.

Fuente: (Concha Guzmán, 2010).

En la figura 17 se observa que a los tiempos de anodización hubo una disolución de las nanoestructuras de óxido, aunque se pueden observar algunos indicios del crecimiento y disolución de nanoporos en la muestra anodizada a 6 horas, mientras que la muestra anodizada a 8 horas muestra la microestructura de titanio. Mediante este análisis se llega a la conclusión que en la solución ácida especificada anteriormente el tiempo de exposición para tener mejores resultados debe ser menor a 6 horas, esto se debe a que a potenciales tan bajos como 3V la

disolución química del óxido es mucho mayor que la velocidad electroquímica de formación del mismo.

2.6 Microscopio electrónico de barrido (MEB)

La Microscopía de Barrido Electrónico permite caracterizar nanomateriales en análisis morfológico, topográfico, estructural y de composición química. Por décadas, la caracterización en MEB ha brindado un estudio detallado de diversos materiales nanoestructurados entre ellos los nanomateriales basados en TiO_2 . El procedimiento de medición básicamente consiste en un haz de electrones de alta energía que se hace incidir en la muestra de interés previamente enfocada por lentes electrostáticos; cuando este proceso se lleva a cabo se dan procesos de pérdida de energía. Por lo cual, existe un desprendimiento de electrones secundarios o electrones retrodispersados (SE y BSE) que son detectados con dispositivos de medición (detector de e). Los dispositivos envían la información a la computadora la cual procesa los datos obtenidos y finalmente son interpretados en una escala de grises en una “micrografía”. (Clavijo, 2013).

2.7 Microscopio de Fuerza Atómica (MFA).

El Microscopio de Fuerza Atómica (MFA) es un instrumento mecano-óptico capaz de detectar fuerzas del orden de los nanonewton. Al analizar una muestra el microscopio de fuerza atómica ha sido esencial en el desarrollo de la nanotecnología, para la caracterización y visualización de muestras a dimensiones nanométricas ($10^{-9}\text{m} = 1\text{nm}$). Este microscopio mide una propiedad local: absorción óptica, altura o magnetismo al momento de sondear, es una técnica basada en el uso de un transductor piezoeléctrico que permite controlar la posición espacial de la punta con precisión de 0.1 nm. Esto permite mapear la superficie en una escala nanométrica.

2.8 Curvas de polarización

Las curvas de polarización potenciodinámicas es una de las técnicas que proporciona una información detallada de la cinética de la corrosión y de la disposición del electrodo de trabajo a pasivarse, con este tipo de técnica se obtiene una mayor información que con la polarización lineal o con la técnica de extrapolación de Tafel esto es porque el intervalo de potencial es más amplio iniciando en la zona catódica en -250mV y finalizando en la zona anódica en 1600mV aproximadamente.

Están formadas por una curva de polarización catódica y una curva de polarización anódica, a diferencia de las técnicas mencionadas anteriormente este tipo de curvas permite el estudio de la corrosión localizada y corrosión uniforme.

Al cambio de potencial que existe entre un electrodo a medida que la corriente fluye desde el electrodo o hacia el electrodo. Su magnitud se mide en términos de sobrepotencial o voltaje. Las curvas de polarización representan la interdependencia entre el potencial de electrodo y la intensidad de corriente (i vs E), se determinan aplicando una corriente constante y midiendo el potencial a este procedimiento se lo repite para diversos valores de corriente. Se puede cambiar el procedimiento y variar los valores del potencial y medir la corriente.

Mediante el diagrama de Evans el cual relaciona el potencial aplicado y la corriente aplicada, y también se obtiene una curva para el proceso anódico (oxidación) y catódico(reducción).

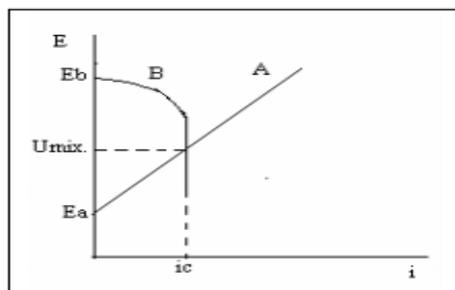


Figura 18 Diagrama de Evans.

Donde:

A es la curva de polarización anódica.

B curva de polarización catódica

Ea potencial de equilibrio de la reacción anódica.

Eb potencial de equilibrio de la reacción catódica.

Umix potencial de corrosión.

Ic corriente de corrosión.

La intensidad y el potencial de corrosión es determinado donde se cortan las dos curvas, Modificando apropiadamente la polarización anódica o la polarización catódica se puede disminuir la intensidad de la corriente y pueden tomar las siguientes formas como se observa a continuación.

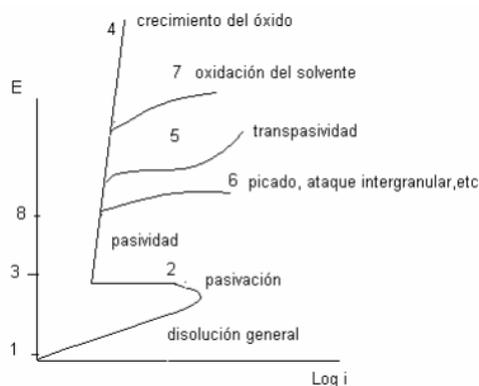


Figura 19 Representación de las curvas en el diagrama de Evans.

En la zona 1-2 el metal se comienza a disolver en forma activa. En la zona 2-3 surge una zona de pasividad, a medida que el potencial aumente el espesor de esta capa aumentará sin que se note un aumento importante en la corriente.

En la zona 3-4 si la película pasivante es aisladora, el espesor ira aumentando de acuerdo de acuerdo con el aumento de potencial esto no tendrá un efecto importante en el aumento de la corriente.

Los fenómenos mostrados en las curvas 5 ,6 y 7 lo han reportado estudios anteriores en el aluminio en los cuales la curva 5 representa una curva de una película pasivante la cual está formada por elementos que pueden oxidarse a una valencia mayor lo que produce productos solubles, también se presenta un aumento en el corriente acompañado por disolución del metal a este fenómeno se lo conoce como “transpasividad”.

En la curva 6 se presenta cuando existen presencia de cloruros, nitratos, bromuros entre otros, los mismos producen que la película pasivante sea inestable, esto ocasiona que aparezca un fenómeno de corrosión localizada representado con picaduras, el mismo que se presenta en el hierro, cromo entre otros. La curva 7 se presenta cuando la solución empieza a descomponerse, se evidencia un aumento en la corriente de corrosión, si el valor del potencial se puede mantener en un rango de 3 a 8 V, la corrosión será despreciable lo que muestra una protección. La curva de polarización catódica presenta las características mostradas en la figura 19.

2.8.1 Método de la resistencia a la polarización lineal

Mediante el método de la resistencia a la polarización se puede determinar la velocidad de corrosión, las curvas experimentales de polarización pueden obtenerse de la siguiente ecuación.

$$i_{app,c} = i_c - i_a$$

Donde:

i_c : la densidad de corriente para la reacción de reducción catódica,

i_a es la densidad para la reacción de oxidación anódica

$i_{app,c}$ es la densidad de corriente catódica aplicada,

Todas al mismo potencial E. De manera similar, la densidad de corriente anódica aplicada $i_{app,a}$ viene dado por :

$$i_{app,a} = i_a - i_c$$

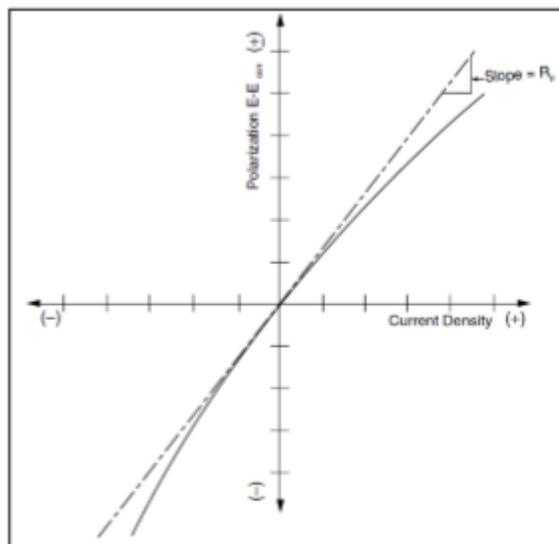


Figura 20 Gráfico hipotético de resistencia a la polarización.

Fuente: (Corte).

En la figura 20 se muestra el supuesto comportamiento lineal a una variación mediante la curva de polarización. El alcance de la linealidad depende de las constantes de Tafel.

La supuesta linealidad entre el potencial y la corriente en realidad no existe, sin embargo, es una aproximación bastante correcta y no implica errores en la técnica.

Al polarizar el potencial de corrosión E_{corr} con las densidades de corriente anódica y catódica aplicada, i_a y i_c .

$$\varepsilon_c = \beta_c \log \frac{i_c}{i_{\text{corr}}}$$

$$\varepsilon_a = \beta_a \log \frac{i_a}{i_{\text{corr}}}$$

Donde:

ε_c y ε_a : son los sobrepotenciales.

β_c y β_a : son las constantes de Tafel catódica y anódica respectivamente.

i_{corr} : es la densidad de corrosión.

Las constantes de Tafel anódica y catódica (β_a y β_c) son tomadas del **Apéndice A** con el siguiente valor 0,3 V/década.

ε_c y ε_a Son definidas como sobrepotenciales porque representan cambios estables del potencial de corrosión E_{corr} . Por lo tanto, la pendiente ($d\varepsilon/di_{\text{app}}$) en el origen de la curva de polarización, definida como resistencia a la polarización R_p , es inversamente proporcional a la velocidad de corrosión.

$$B = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3 (\beta_a + \beta_c)}$$

La constante B sirve para pasar de la proporcionalidad a la igualdad y presenta una relación existente entre las pendientes de Tafel.

La velocidad de corrosión se determina con la siguiente ecuación:

$$V_{corr} = 0.129 * \frac{PE}{D} * i_{corr}$$

Donde:

V_{corr} = velocidad de corrosión(mpy).

PE= Peso equivalente.

D= Densidad (g/cm³)

I_{corr} =Densidad de corrosión (A/cm²).

Para encontrar el peso equivalente de una aleación necesitamos determinar el número equivalente N_{EQ}^{-1} el cual resulta de separar las unidades de masa de la aleación.

$$N_{EQ} = \sum \left(\frac{f_i n_i}{a_i} \right)$$

Donde:

f_i = Fracción de masa(g)

n_i = Intercambio de electrones

a_i =Peso atómico(g).

Las pruebas electroquímicas se realizan en una celda de tres electrodos su esquema se presenta a continuación.

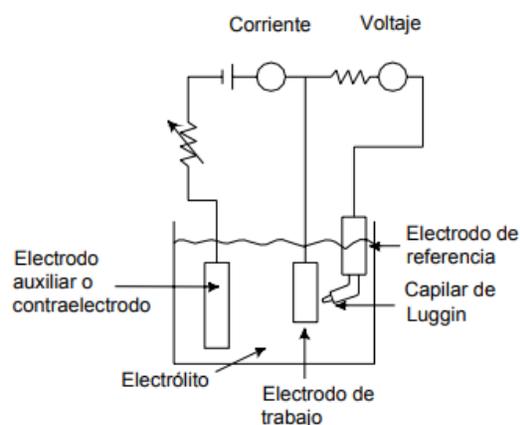


Figura 21:Componentes de una celda electroquímica.

Fuente: (Muñoz C. A., 2008)

El electrodo de trabajo: es localizado en el centro de la celda junto con un par de electrodos auxiliares para una mejor distribución de la corriente. Mediante el electrodo de trabajo se realizan las mediciones del potencial.

Electrodos auxiliares: son hechos de un material inerte al electrolito, incluso bajo una fuerte polarización anódica por lo general se utiliza acero inoxidable debido a que no produce contaminación al electrolito.

Electrodo de referencia: Es localizado en la parte externa de la celda del electrodo de trabajo es medido a través del capilar de Luggin en una solución la cual sirve como puente salino con respecto al electrodo de referencia.

El circuito galvanostático está formado por un potencio/galvanostato con el cual se controla de forma constante el potencial o la corriente, utiliza un electrodo de trabajo en el cual se coloca

la muestra a ensayar. El potencio/galvanostato mediante el cual se suministra una corriente (i) al electrodo de trabajo a través del electrodo auxiliar. El potencial del electrodo de trabajo es medido con respecto a un electrodo de referencia.

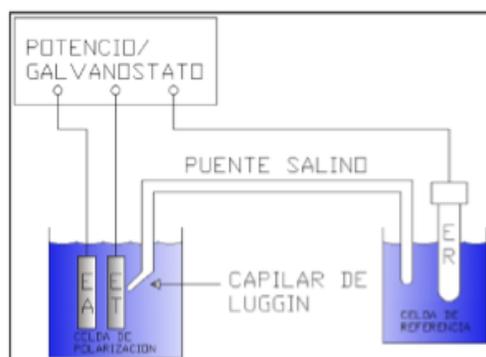


Figura 22: Circuito esquemático
Fuente: (Corte).

CAPÍTULO III

EXPERIMENTACIÓN

3.1 Preparación de las probetas.

El número de probetas se lo determina estadísticamente teniendo en cuenta las variables del proceso: Voltaje, composición del baño y tiempo. Para valorar tanto cualitativa como cuantitativamente el desarrollo de las nanoestructuras de TiO_2 . El total de muestras para ser analizadas son 8 muestras cada una con dos replicas. Los parámetros con las variables de la parte experimental se presentan en la tabla 4 y las combinaciones para el proceso de anodizado se presentan en la tabla 4.

Tabla 4

Combinaciones para el proceso de anodizado.

N	Combinaciones
1	V1C1t1
2	V1C2t2
3	V1C2t1
4	V1C2t2
5	V2C1t1
6	V2C1t2
7	V2C2t1
8	V2C2t2

Cada experimento se repetirá dos veces para comprobar los resultados obtenidos.

Las dimensiones del material son de 12 pulgadas de largo y 0.625 pulgadas de diámetro con un peso aproximado de 0.60 libras, el material fue recocido a 1300 °F por 2 horas y refrigerado por aire. En el anexo A se presenta la certificación del material, así como sus propiedades mecánicas y químicas.

Antes del anodizado de las probetas de la aleación de $Ti_6Al_4V_1$, estas deben ser mecanizadas en secciones circulares de 12.7 mm de diámetro y 3mm de espesor. La probeta se la prepara en el torno como se puede observar en la siguiente figura.



Figura 23 Preparación de probeta de aleación Ti_6Al_4V .

Se utiliza como herramienta la cuchilla de widia con un tiempo aproximado de trabajo de 2 horas a 580 rpm. A continuación, en la máquina de electro hilo se ingresan los parámetros para el corte descritos en la tabla 5.

Tabla 5*Parámetros utilizados en la máquina de electro hilo*

PARÁMETROS	VALOR
AMPERAJE	40 amperios
DIÁMETRO DEL MATERIAL	12 milímetros
ALTURA DEL CABEZAL	60 milímetros
TIEMPO DE CORTE POR PIEZA	10 minutos

**Figura 24** Máquina de corte con electro hilo.

Después del corte se rectifican las superficies de cada una de las probetas para eliminar cualquier residuo de corte y obtener un acabado óptimo. Los parámetros para la rectificación se presentan en la tabla 6.

Tabla 6*Parámetros utilizados para la rectificación de las probetas de Ti6Al4V.*

PARÁMETROS	VALOR
VELOCIDAD	3400 rpm
AVANCE	10 m/min
PROFUNDIDAD MÁXIMA DE PASADA	0.06mm
NÚMERO DE PASADAS POR PIEZA	4

Finalmente, se hace un corte lateral perpendicular a la cara frontal de la probeta como se puede observar en la siguiente figura.

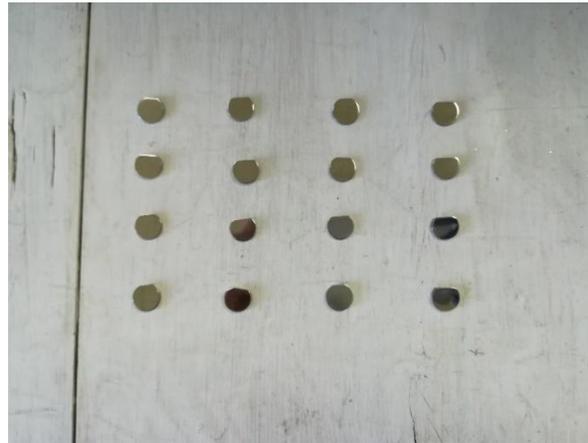


Figura 25: Probetas de la aleación Ti_6Al_4V

El proceso de desbaste de las probetas se lo realiza en el Laboratorio de Metalografía de la Universidad Politécnica Nacional, se usa resina como porta probeta para la pulidora automática marca METKON con el papel abrasivo de tamaño de grano ASTM desde 240 hasta 1500 y se pulen con paño y partículas abrasivas de diamante de $1\ \mu m$, hasta obtener un acabado superficial homogéneo según la norma ASTM E3-01 (ASTM, 2011).



Figura 26: Pulidora automática marca METKON.

3.2 Preparación de las soluciones.

En la tabla 7 se encuentra los ácidos utilizados para el proceso de anodizado.

Tabla

7

Datos de las soluciones

Nombre	Concentración.
Ácido fosfórico (H_3PO_4).	85%
Ácido fluorhídrico (HF).	48%
Ácido Nítrico (HNO_3).	80%

3.2.1 Electrolito

Para la preparación del electrolito, observando distintas fuentes de investigación y antecedentes, se ha decidido preparar 2 soluciones diferentes de 500 ml, cada una, con diferente composición

- 1M H_3PO_4 + 0.2% wt de HF.
- 1M H_3PO_4 + 0.5% wt de HF.

3.2.2 Decapado

Esta disolución se prepara para eliminar cualquier contaminación o suciedad superficial, como huellas, filamentos, restos de óxidos formados previamente, etc. De dicha disolución, se prepara 20 ml, la cual se compone de: 20% volumen de HNO_3 y 3% volumen de HF. Las cantidades utilizadas para obtener la solución son:

- 4ml HNO_3 .
- 0.6 ml HF.
- 15.4 H_2O .

3.3 Anodizado

Antes de realizar el proceso de anodizado las probetas son colocadas en un limpiador ultrasónico con etanol por espacio de 10 minutos.



Figura 27 Limpiador ultrasónico

Al anodizar se varían los parámetros de voltaje, composición del baño y el tiempo de anodizado, luego se analiza los efectos que tiene dicho anodizado sobre las muestras de nuestro objeto. Los valores de estos parámetros se pueden observar en la tabla 8.

Para la realización del anodizado, previamente se realiza el decapado de la probeta durante 60 segundos, la disolución decapante se vierte al recipiente que vaya a contener dicha disolución desechada para eliminar cualquier contaminante u óxido que se haya formado. Una vez acabado este proceso se procede al lavado de la muestra con agua destilada.



Figura 28 Decapado

El anodizado se realiza empleando una celda de dos electrodos como se presenta en la figura 29 en la cual, los discos de la aleación Ti_6Al_4V se emplean como ánodo y una lámina de acero inoxidable 304 como cátodo, con una separación entre los electrodos de 20 mm, usando unas pinzas de sujeción y su respectivo soporte, las cuales sujetan las pinzas eléctricas de la fuente de alimentación a una altura determinada.

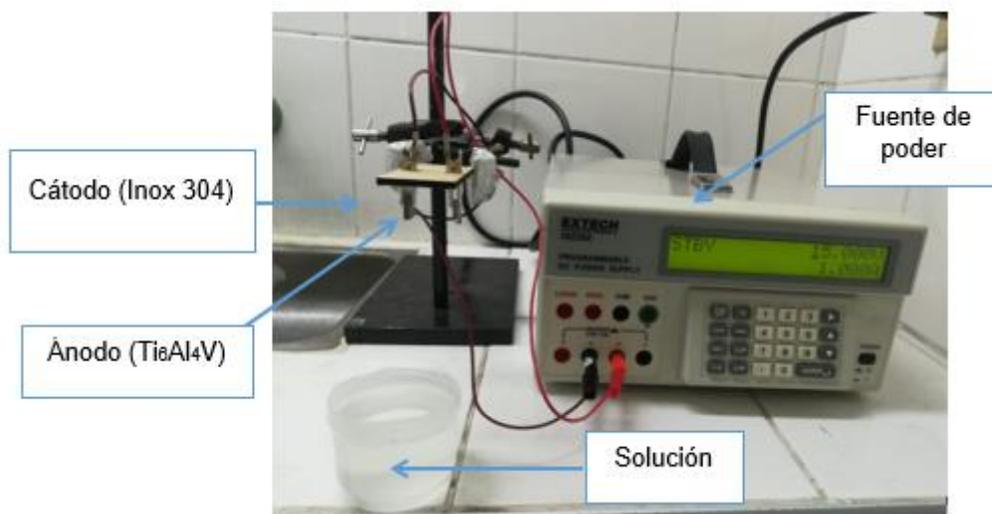


Figura 29 Esquema de la celda electrolítica.

El recipiente que contiene la solución es de plástico ya que el ácido fluorhídrico al estar en contacto con el vidrio puede corroerlo fácilmente, se emplea una fuente de alimentación eléctrica de CC de salida de 200 vatios programable, suministro programable de 40 V/5 A marca Extech, modelo 382280 como se presenta en la figura 30 y se irán variando los parámetros presentados en la tabla 8.

Tabla 8

Parámetros utilizados para el proceso de anodizado.

<i>VOLTAJE (V).</i>	<i>COMPOSICIÓN DEL</i>	<i>TIEMPO DE</i>
V1:15	C1: 1M H₃PO₄+0.2% wt HF	t1: 30
V2:30	C2: 1M H₃PO₄+0.5% wt HF	T2: 60



Figura 30 Fuente de poder marca Extech, modelo 382280.

Una vez acabado el anodizado se procede a la lavar las muestras con agua destilada y a secarlas con nitrógeno para luego colocarlas en una estufa a una temperatura de 40 grados centígrados.



Figura 31 Estufa.

3.4 Caracterización Microestructural.

Para el análisis metalográfico de la aleación Ti_6Al_4V se realiza un ataque químico durante 30 segundos con el siguiente reactivo, el cual está compuesto por (42.5ml H_2O + 2.5ml HNO_3 + 5ml HF) para revelar la microestructura. (Laboratorio de metalurgia de la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE.).

La caracterización microestructural del material base sin tratar se realiza mediante microscopia óptica, con un microscopio metalográfico MEIJI TECHNO IM7000, en el laboratorio de metalurgia de la Universidad de las Fuerzas Armadas -ESPE.



Figura 32 Microscopio metalográfico MEIJI TECHNO IM7000.

3.5 Caracterización superficial.

Mediante microscopia electrónica de barrido (MEB) se determina la morfología de las nanoestructuras de TiO_2 utilizando un microscopio electrónico de barrido TESCAN MIRA 3 FEG del Laboratorio de Caracterización de Nanomateriales de la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE. Con un voltaje de 15 kV y a diferentes magnificaciones.



Figura 33 Microscopio electrónico de barrido TESCAN MIRA 3 FG

Para el análisis topográfico se utiliza un microscopio de fuerza atómica (AFM) marca Park Systems modelo NX 10.

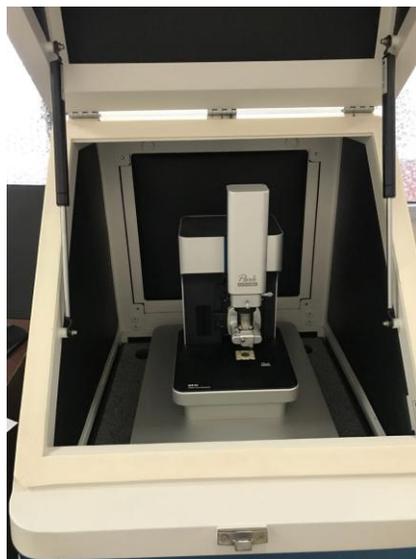


Figura 34 Microscopio de fuerza atómica PARK SYSTEMS NX 10

3.6 Caracterización electroquímica.

Las pruebas electroquímicas se realizaron en una celda de tres electrodos con un potenciostato galvanostato marca Metrohm Autolab. Se utilizó una barra de grafito como contraelectrodo, Ag/AgCl (KCl 3M) como electrodo de referencia y la aleación Ti_6Al_4V como electrodo de trabajo. Se empleó solución Ringer como electrolito. Mediante las curvas de polarización se evalúa la resistencia a la corrosión de la aleación Ti_6Al_4V con y sin recubrimiento con una velocidad de barrido de 1mV/s en un rango de voltajes de -500 a 2.500 mV .



Figura 35 Potenciostato galvanostato Metrohm Autolab

3.6 Microdureza.

Para la medición de la microdureza de la aleación Ti_6Al_4V sin anodizar se utiliza un microdurómetro digital marca Metkon modelo Duroline M. El ensayo se lleva a cabo con una carga de 25 gr y un tiempo de 10 segundos; de igual manera se realiza el mismo proceso para las probetas anodizadas. Se toman 4 medidas para aumentar el porcentaje de veracidad del ensayo.

Estos procedimientos se realizan en el laboratorio de materiales de la Universidad de las Fuerzas Armadas-ESPE.



Figura 36 Microdurómetro digital marca Metkon modelo Duoline M.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y ANÁLISIS

4.1 Introducción.

En este capítulo se presentarán y analizarán los resultados obtenidos desde la caracterización del material base hasta la parte experimental, detallada en el capítulo 3. Se realizaron 16 probetas las cuales fueron anodizadas combinando los parámetros de voltaje, tiempo de anodización y composición del baño, obteniendo una repetitividad del ensayo de 2 muestras por combinación, mediante la caracterización morfológica y caracterización electroquímica se determinará la mejor combinación de parámetros.

4.2 Caracterización aleación Ti_6Al_4V .

Para la caracterización de la aleación Ti_6Al_4V se realizó la metalografía para observar que tipo de estructura posee y se midió la microdureza.

4.2.1 Metalografía de la aleación Ti6Al4V.

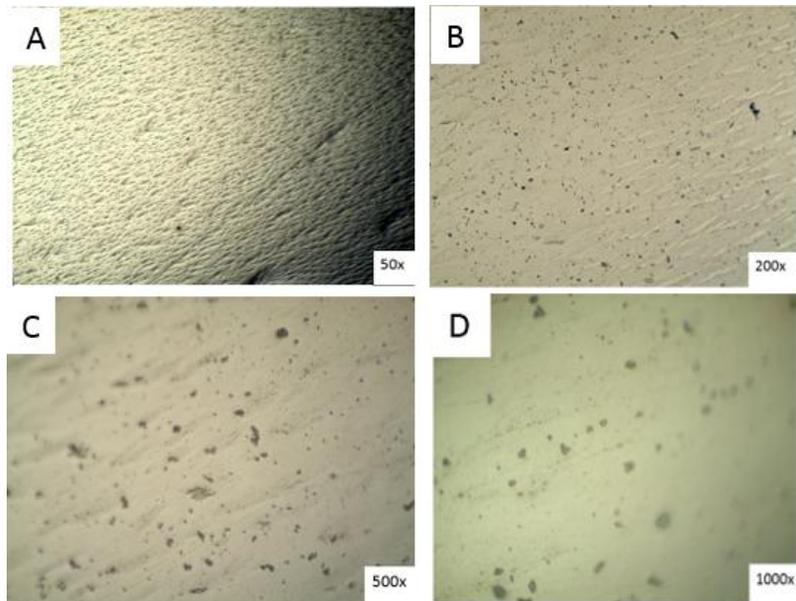


Figura 37 A) Micrografía de la aleación Ti₆Al₄V 50x. B) Micrografía de la aleación Ti₆Al₄V 200x. C) Micrografía de la aleación Ti₆Al₄V 500x. D) Micrografía de la aleación Ti₆Al₄V 1000x.

Como resultado del proceso de lijado de la muestra en la figura 37 se observa las porosidades de los aleantes en la superficie, esto se debe a la característica equiaxial microestructural y composición dual.

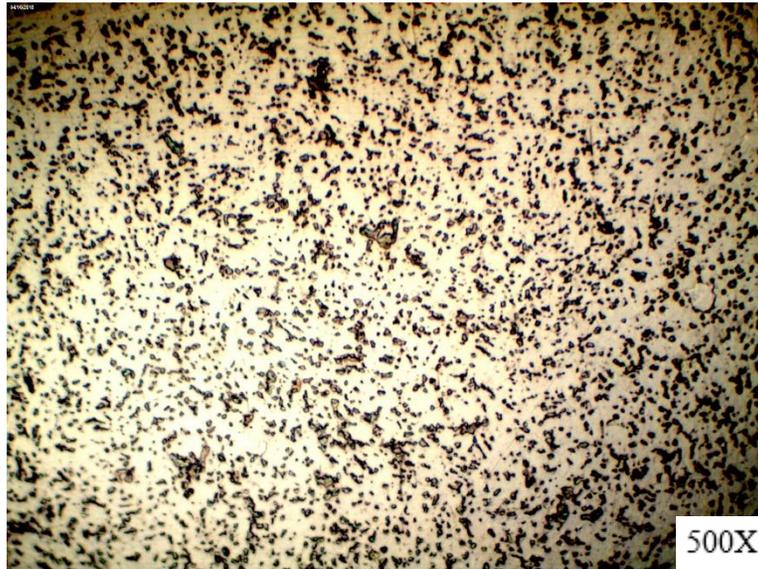


Figura 38 Microestructura de la aleación Ti6Al4V.

En la figura 38 se observa una microestructura equiaxial como lo reporta en su estudio (Anderson, 2016). La microestructura equiaxial está formada por una matriz de fase α la cual se denota por ser la zona clara, rica en aluminio y por granos que están distribuidos heterogéneamente que pertenecen a la fase β (zona oscura, rica en vanadio).

4.3 Caracterización de nanoestructuras de TiO_2

Mediante el programa Image J se obtendrán los valores de los diámetros de las micrografías SEM de las probetas anodizadas, para una estadística final de la probeta, el número de datos a ser analizados es de 140 repartidos de la siguiente manera.

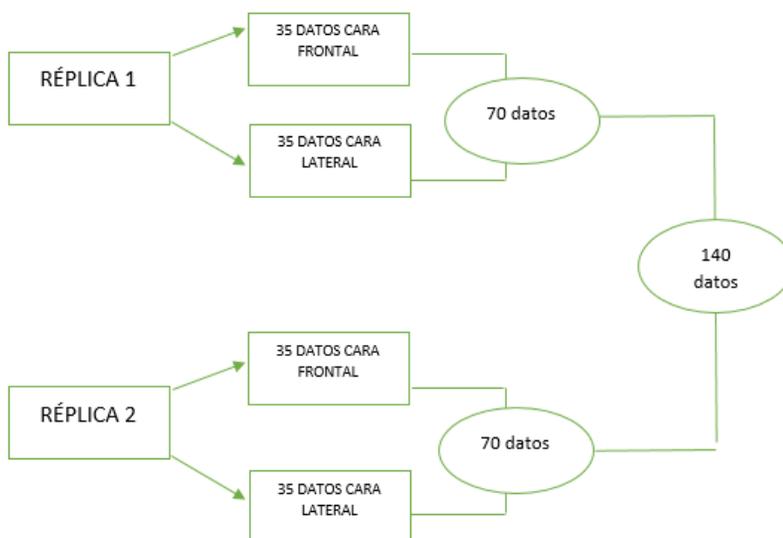


Figura 39 Esquema para la toma de datos estadísticos

4.3.1 Caracterización superficial microscopio electrónico de barrido (MEB).

Para la comparación entre el material base y el tratado se realiza una micrografía en el material base que se presenta en la siguiente figura.

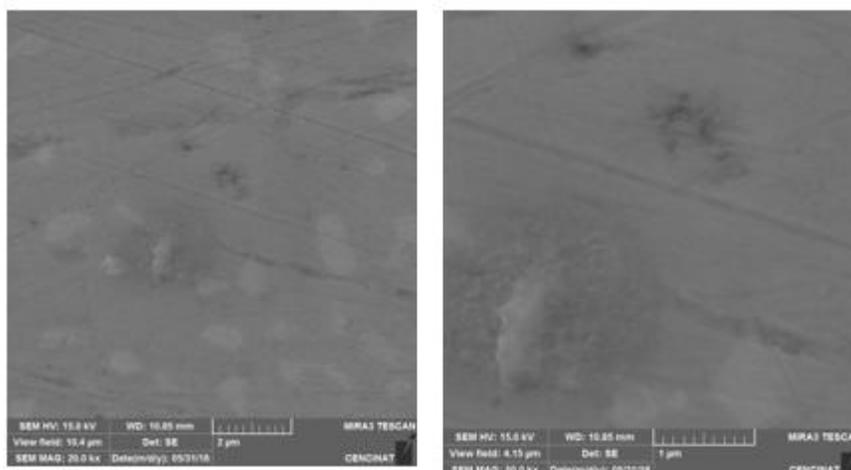
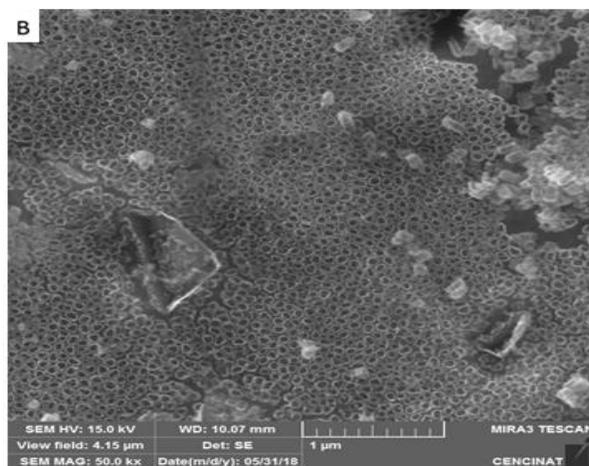
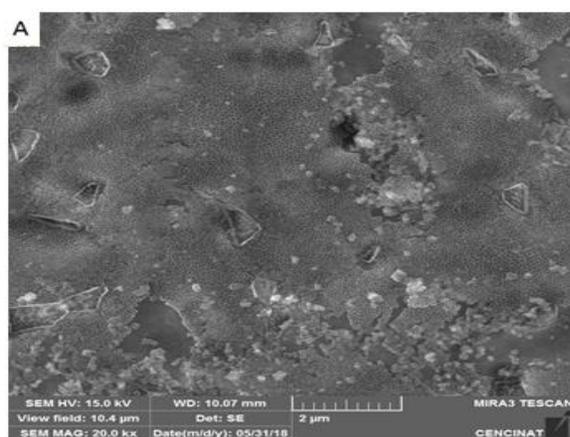


Figura 40 Micrografía SEM aleación Ti_6Al_4V sin anodizar.

Se observa que el material base no contiene ningún tipo de formación de nanoestructuras. Se realizó la micrografía SEM a diferentes aumentos (20000X, 50000X y 100000X) en la cara frontal y lateral de las probetas, para el análisis el área de observación es cerca del filo de la cara lateral para obtener mejores resultados.

4.3.1.1 Caracterización de nanoestructuras de TiO_2 a 15V-1M H_3PO_4 +0.2%wt HF – 60min.



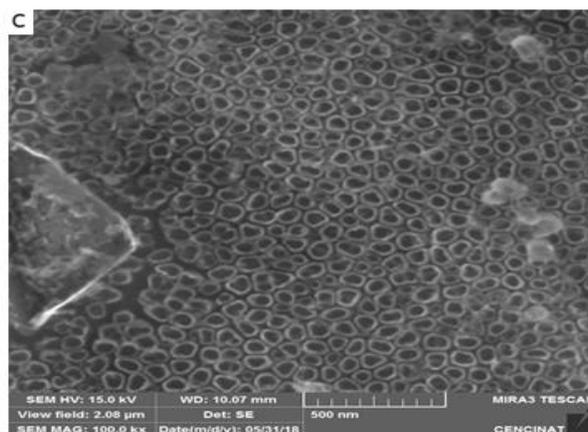
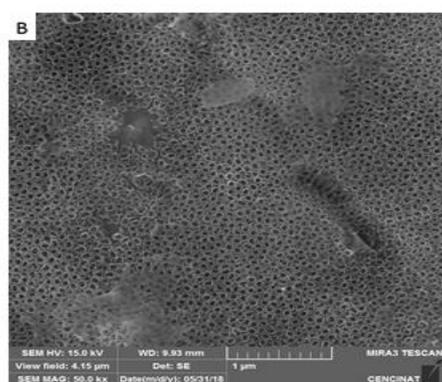
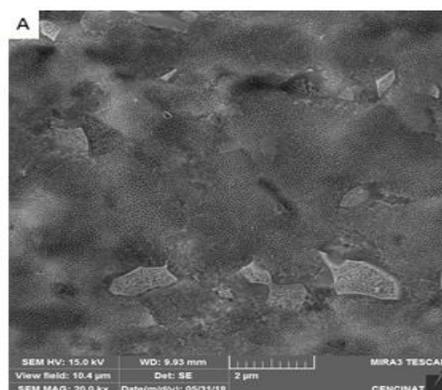


Figura 41 Micrografía SEM muestra A (Frontal) a 15V-1M H₃PO₄+0.2% wt HF – 60 min
a)20000X, b)50000X y c)100000X.



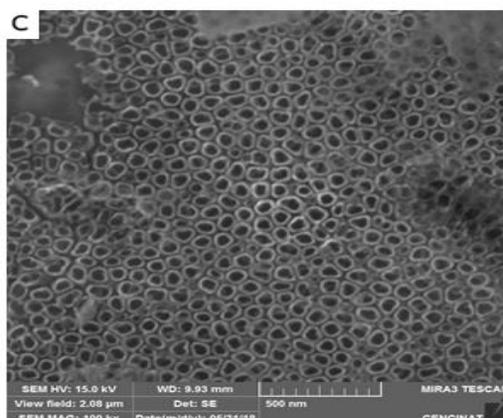


Figura 42 Micrografía SEM muestra A (Lateral) a 15V-1M $H_3PO_4+0.2\%$ wt HF – 60 min. a)20000X, b)50000X y c)100000X.

En la figura 41 y 42 se obtienen los resultados del SEM en la cara frontal y lateral respectivamente donde se observa la formación de nanoestructuras de TiO_2 como lo reporta (Muñoz A. M., 2017).

Se observa que las nanoestructuras no son del todo homogéneas ya que existen lugares donde se presentan impurezas del proceso.

Para sacar una estadística final de la muestra A1 se toma en cuenta tanto la cara frontal y lateral

Tabla 9

Resultados del diámetro de las nanoestructuras de TiO_2 de la muestra A1 15V-1M $H_3PO_4+0.2\%$ wt HF – 60 min.

DIÁMETRO (nm)	
Media	50.43
Mediana	51.14
Moda	51.78
Desviación estándar	5.53
Mínimo	38.21

Máximo	62.30
Cuenta	70.00

Para sacar una estadística final de la muestra A2 se toma en cuenta tanto la cara frontal y lateral

Tabla 10

Resultados del diámetro de las nanoestructuras de TiO₂ de la muestra A2 15V-1M H₃PO₄+0.2%wt HF – 60 min.

DIÁMETRO (nm)	
Media	50.96
Mediana	51.54
Moda	52.78
Desviación estándar	5.52
Mínimo	36.78
Máximo	61.73
Cuenta	70.00

Para obtener el resultado final de la probeta A obtenemos el promedio de los resultados obtenidos de las probetas A1 y A2.

Tabla 11

Resultados del diámetro de las nanoestructuras de TiO₂ de la muestra A 15V-1M H₃PO₄+0.2%wt HF – 60 min.

DIÁMETRO (nm)	
Media	50.70
Mediana	51.34
Moda	52.28
Desviación estándar	5.53
Mínimo	37.49
Máximo	62.01
Cuenta	140.00

Tabla 12

Tabla de frecuencias de la muestra A 15V-1M H₃PO₄+0.2%wt HF – 60 min.

<i>Clase</i>	<i>Frecuencia</i>	<i>%</i>
35,95	1	0,71%
38,47	3	2,86%
40,98	4	5,71%
43,50	7	10,71%
46,01	15	21,43%
48,52	11	29,29%
51,04	27	48,57%
53,55	29	69,29%
56,06	23	85,71%
58,58	10	92,86%
61,09	7	97,86%
y mayor...	3	100,00%

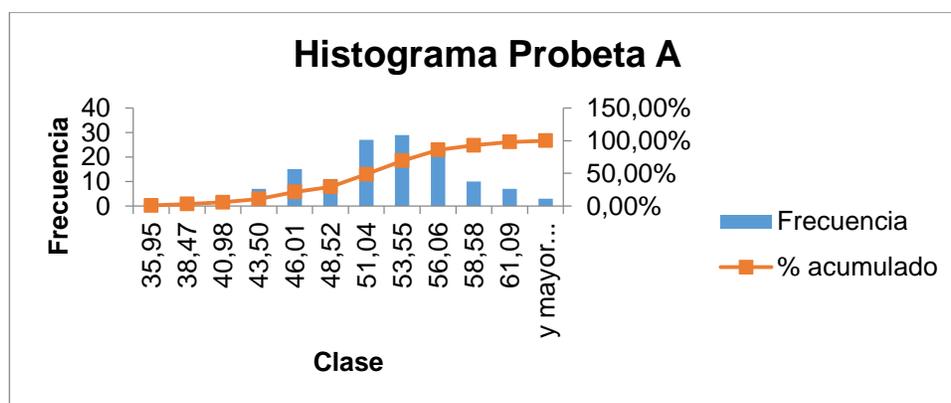
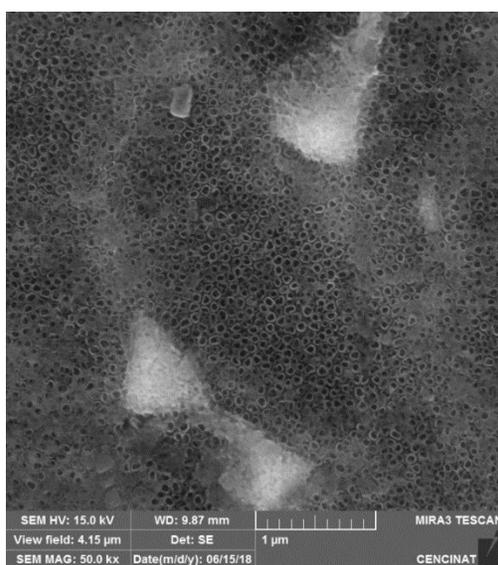
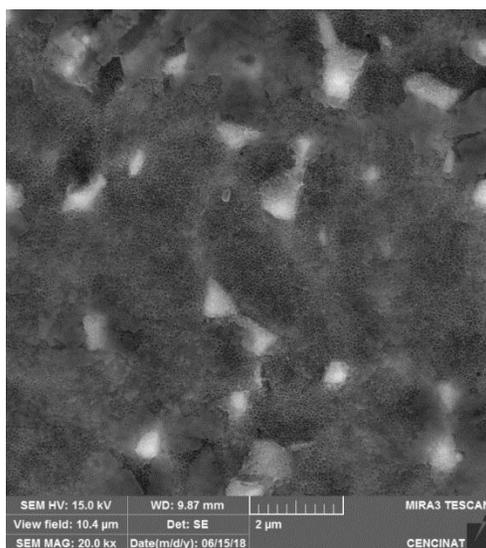


Figura 43 Histograma Frecuencia Vs Clase Probeta A

Mediante el análisis estadístico realizado se puede observar la uniformidad de las nanoestructuras formadas ya que los valores de la mediana y la moda son semejantes. Los diámetros de las nanoestructuras se representan con la siguiente ecuación:

$$D_{\text{nanoestructuras}} = 50,70 \pm 5,53 \text{ nm}$$

4.3.1.2 Caracterización de nanoestructuras de TiO_2 a $15\text{V}-1\text{M H}_3\text{PO}_4+0.2\%\text{wt HF} - 30\text{min.}$



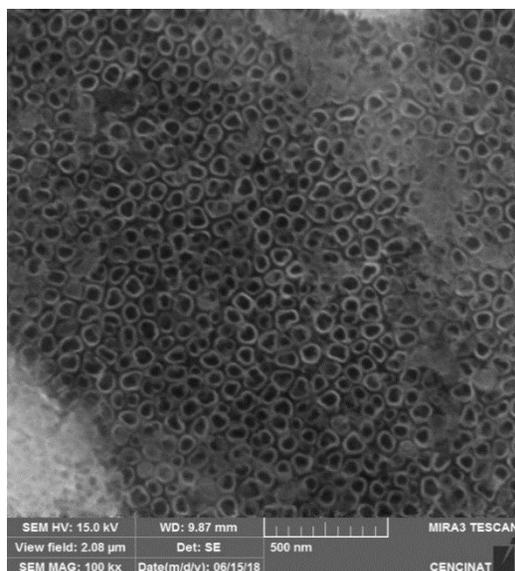
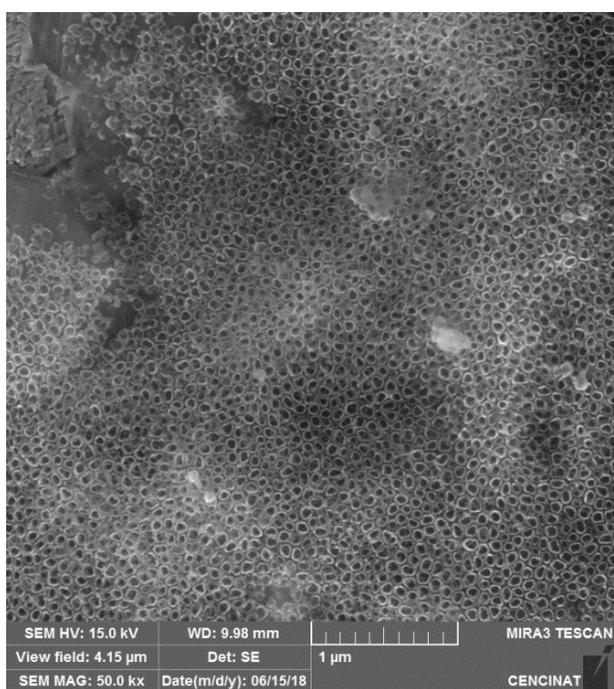


Figura 44 Micrografía SEM muestra B (Frontal) a 15V-1M H_3PO_4 +0.2%wt HF – 30 min. 20000X, 50000X y 100000X.



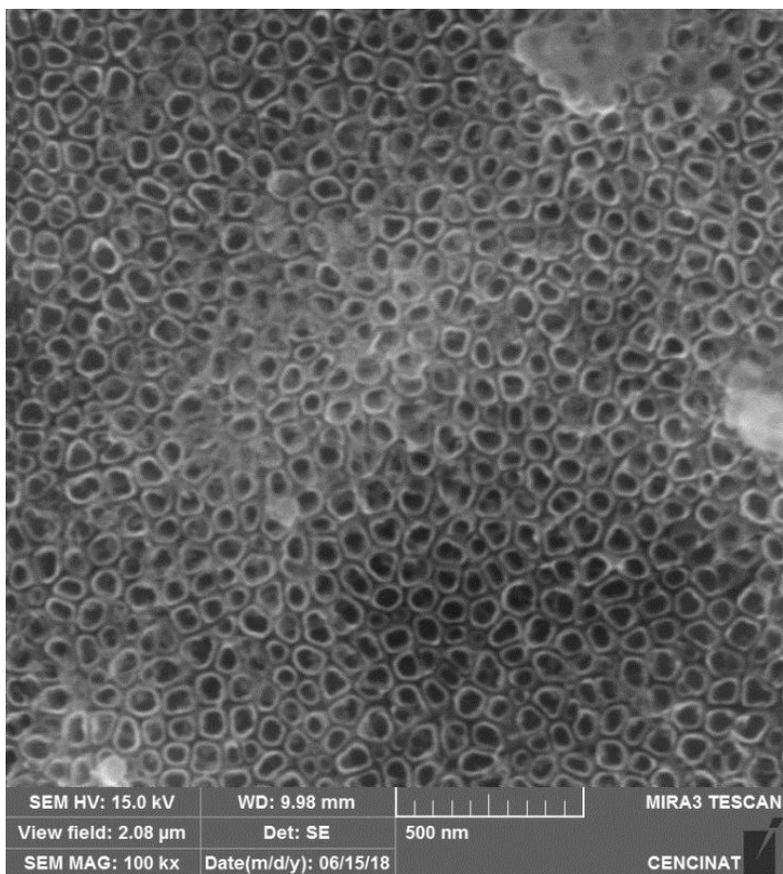


Figura 45 Micrografía SEM muestra B (Lateral) a 15V-1M H₃PO₄+0.2% wt HF – 30 min.
a)20000X, b)50000X y c)100000X.

En la figura 44 y 45 se obtienen los resultados del SEM en la cara frontal y lateral respectivamente donde se observa la incidencia que tiene el nivel de la solución; en la cara lateral se presenta una mejor homogeneidad de las nanoestructuras, a comparación de la cara frontal donde se puede observar manchas blancas que son residuos por el proceso de anodizado.

Tabla 13

Tabla de Resultados del diámetro de las nanoestructuras de TiO₂ de la muestra B1 15V-1M H₃PO₄+0.2%wt HF – 30 min.

DIÁMETRO (nm)	
Media	51.44
Mediana	49.95
Moda	48.23
Desviación estándar	6.45
Mínimo	40.66
Máximo	66.72
Cuenta	70.00

Tabla 14

Tabla de Resultados del diámetro de las nanoestructuras de TiO₂ de la muestra B2 15V-1M H₃PO₄+0.2%wt HF – 30 min.

DIÁMETRO (nm)	
Media	50.61
Mediana	50.28
Moda	52.56
Desviación estándar	5.91
Mínimo	40.01
Máximo	63.57
Cuenta	70.00

Tabla 15

Tabla de Resultados del diámetro de las nanoestructuras de TiO₂ de la muestra B 15V-1M H₃PO₄+0.2%wt HF – 30 min.

DIÁMETRO (nm)	
Media	51.03
Mediana	50.11
Moda	50.40
Desviación estándar	6.18
Mínimo	40.34

Máximo	65.15
Cuenta	140.00

Tabla 16

Tabla de frecuencias de la muestra B 15V-1M H₃PO₄+0.2%wt HF – 30 min.

<i>Clase</i>	<i>Frecuencia</i>	<i>%</i>
37,23	2	1,44%
40,63	3	3,60%
44,04	8	9,35%
47,45	31	31,65%
50,85	31	53,96%
54,26	26	72,66%
57,67	17	84,89%
61,07	13	94,24%
64,48	2	95,68%
67,89	5	99,28%
71,29	0	99,28%
y mayor...	1	100,00%

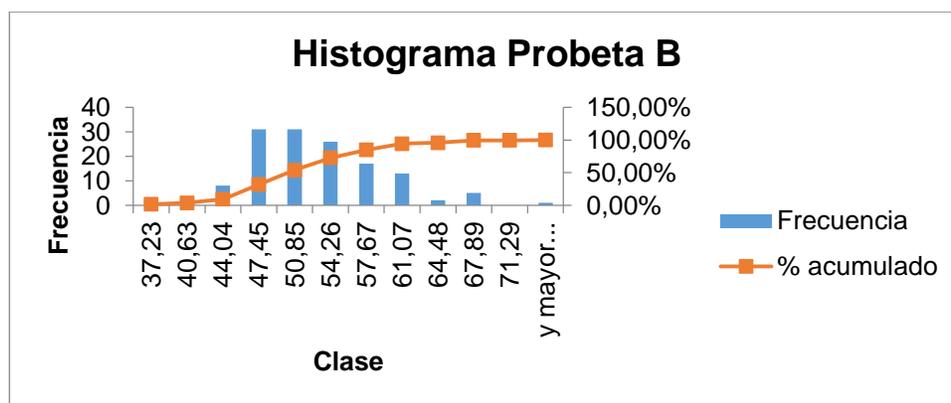
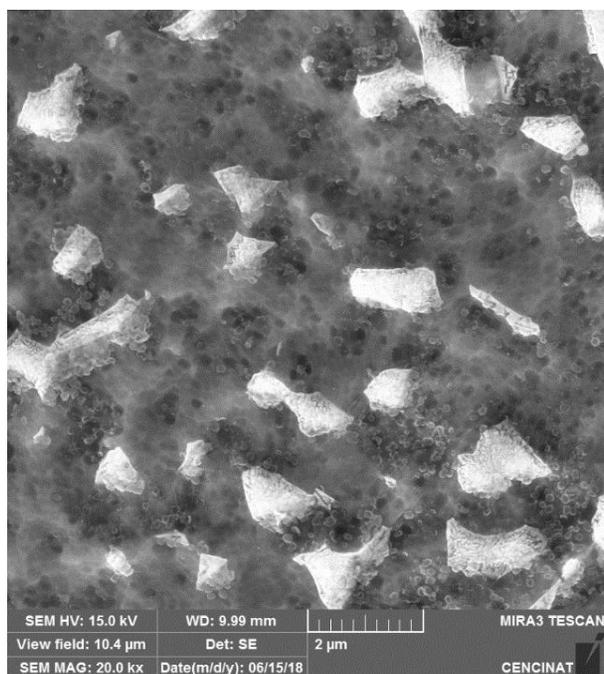


Figura 46 Histograma Frecuencia Vs Clase Probeta B

Mediante análisis estadístico realizado se puede observar la uniformidad de las nanoestructuras formadas ya que los valores de la mediana y la moda son semejantes. Los diámetros de las nanoestructuras se representan con la siguiente ecuación:

$$D_{\text{nanoestructuras}} = 51,03 \pm 6,18 \text{ nm}$$

4.3.1.3 Caracterización de nanoestructuras de TiO_2 a 30 V-1M H_3PO_4 +0.2%wt HF – 30min.



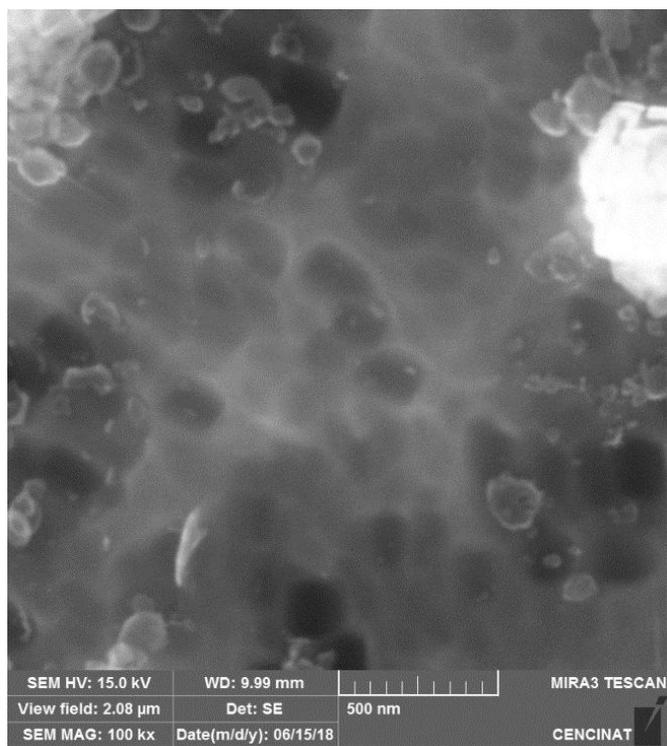
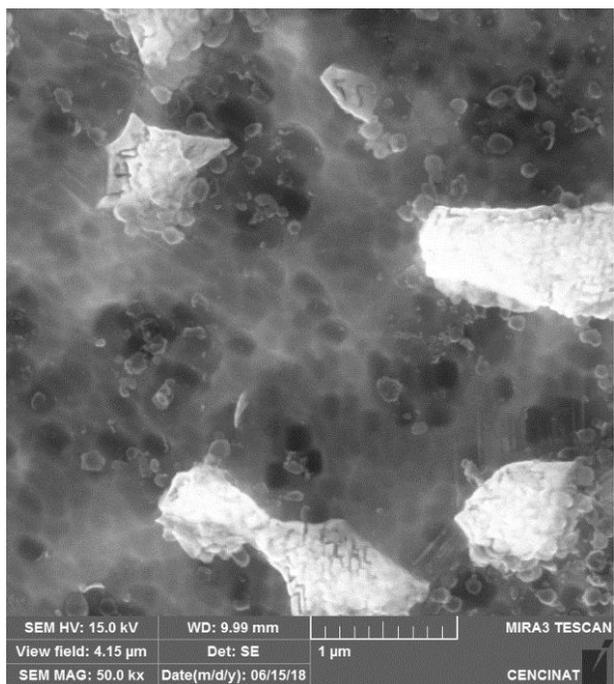
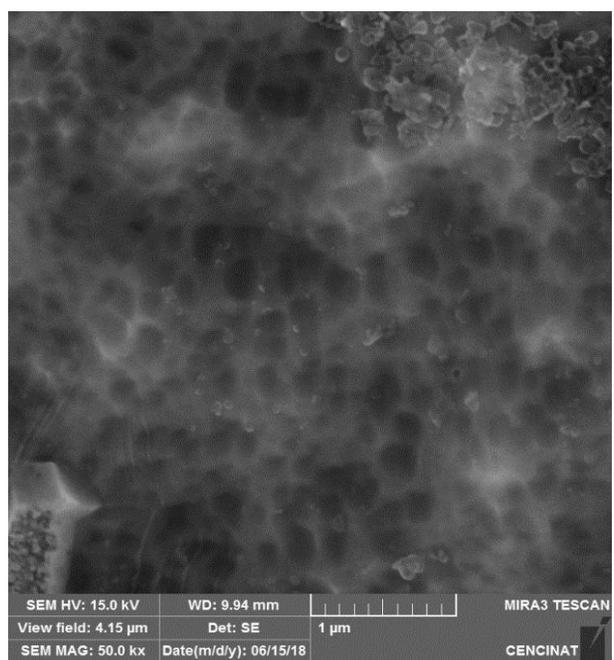
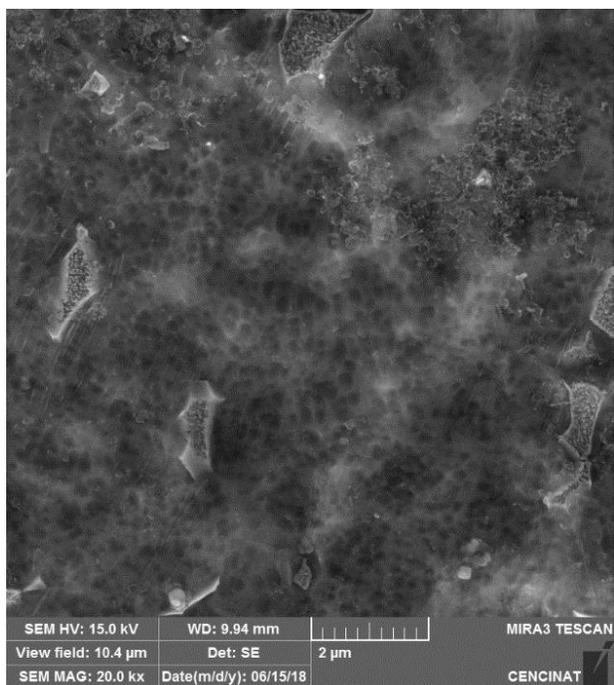


Figura 47 Micrografía SEM muestra C (Frontal) a 30V-1M H₃PO₄+0.2% wt HF – 30 min.
20000X, 50000X)100000X.



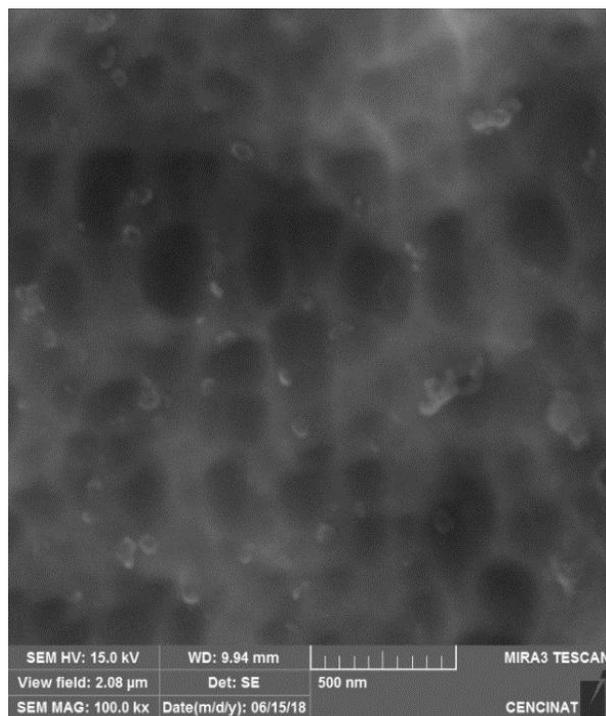
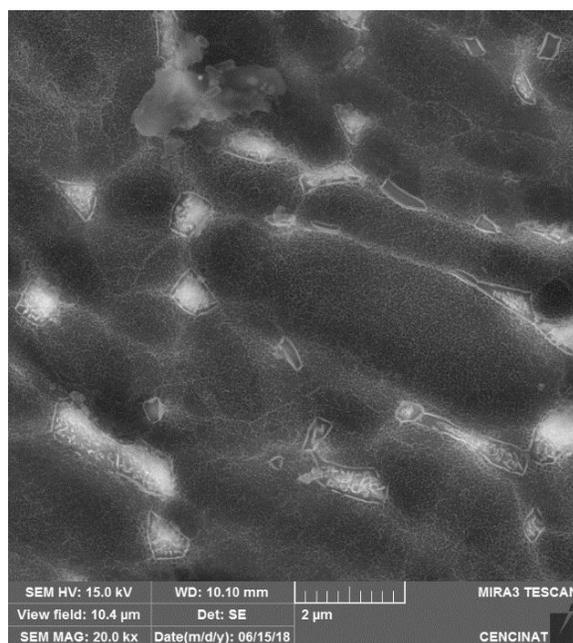


Figura 48 Micrografía SEM muestra C (Lateral) a 30V-1M H₃PO₄+0.2% wt HF – 30 min. 20000X, 50000X y 100000X.

4.3.1.4 Caracterización de nanoestructuras de TiO₂ a 30 V-1M H₃PO₄+0.2%wt HF – 60min.



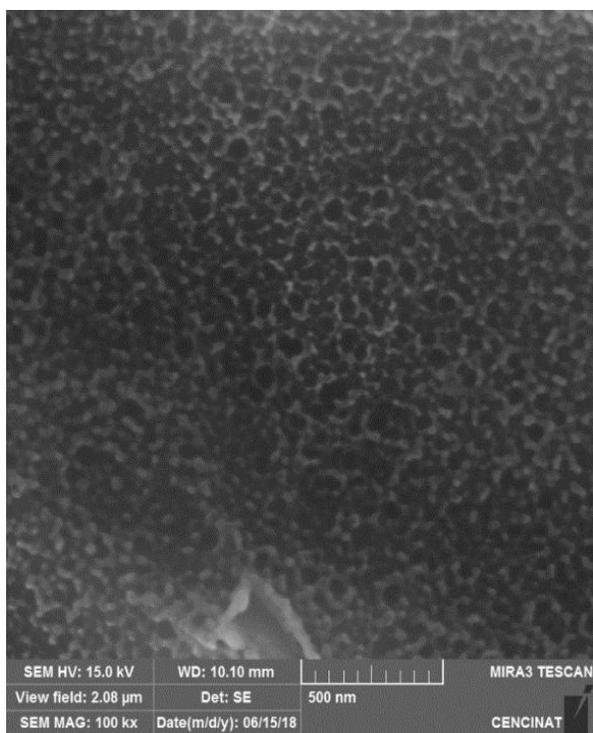
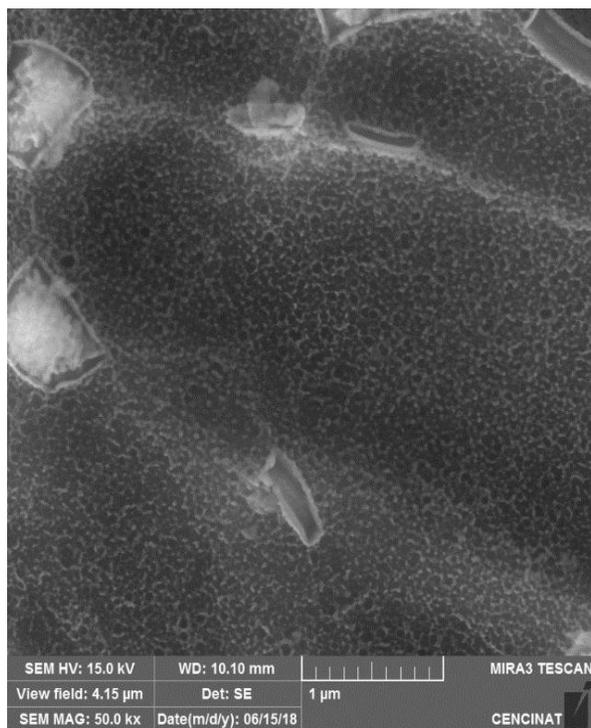
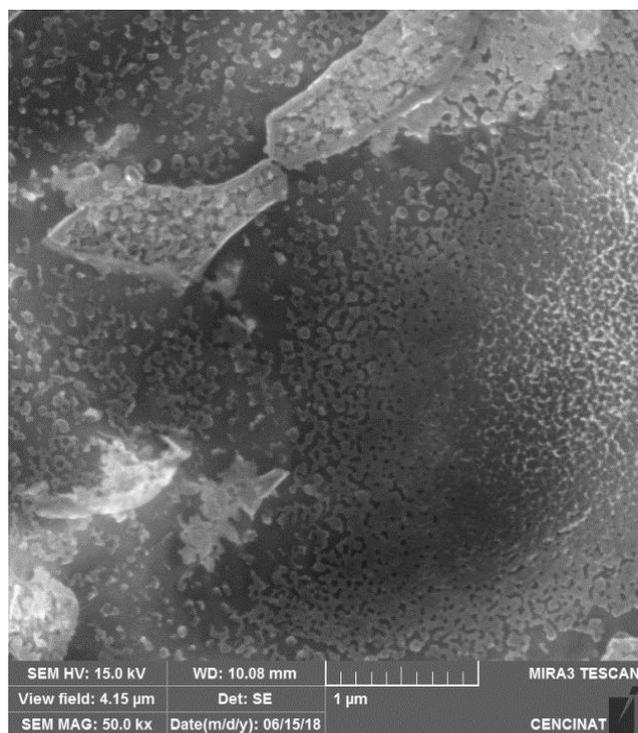
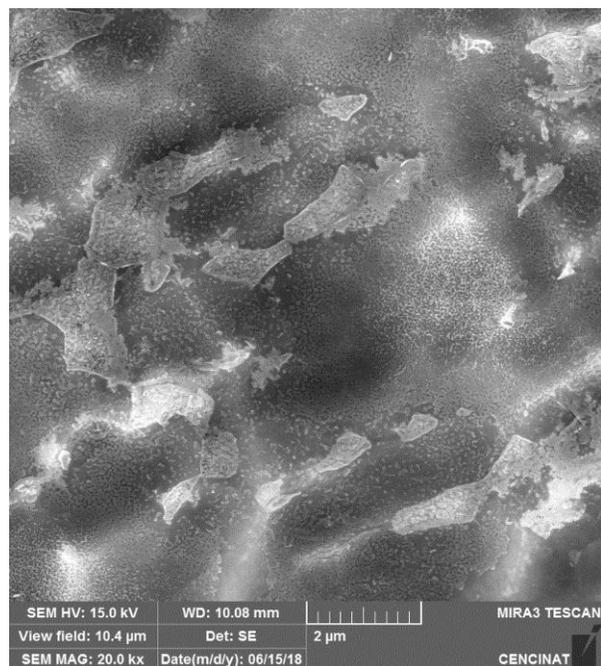


Figura 49 Micrografía SEM muestra D (Frontal) a 30V-1M H₃PO₄+0.2% wt HF – 60 min.
20000X, 50000X y 100000X.



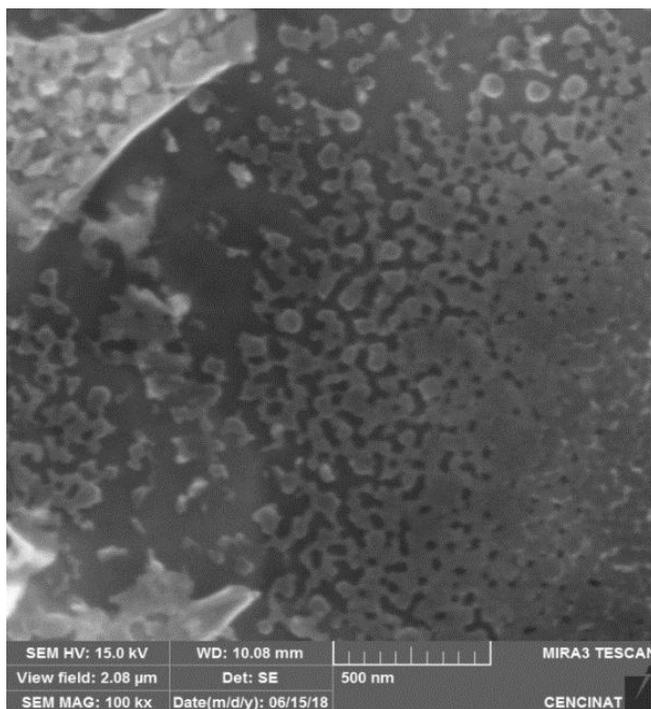
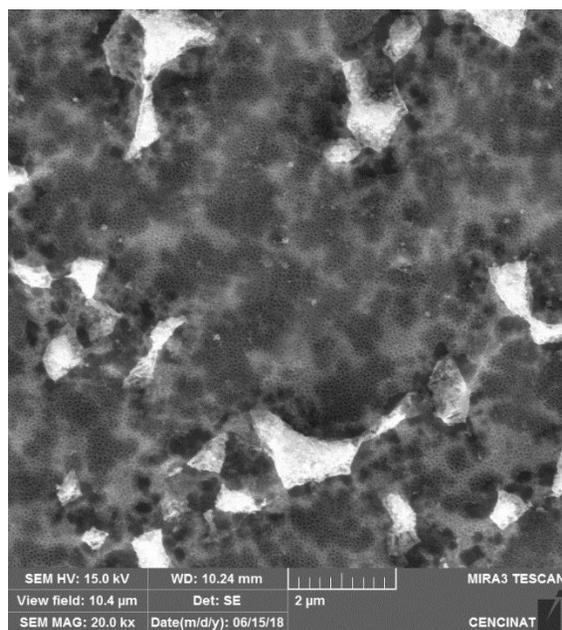


Figura 50 Micrografía SEM muestra D (Lateral) a 30V-1M H₃P0₄+0.2% wt HF – 60 min. 20000X, 50000X y 100000X.

4.3.1.5 Caracterización de nanoestructuras de TiO₂ a 15 V-1M H₃P0₄+0.5%wt HF – 60min.



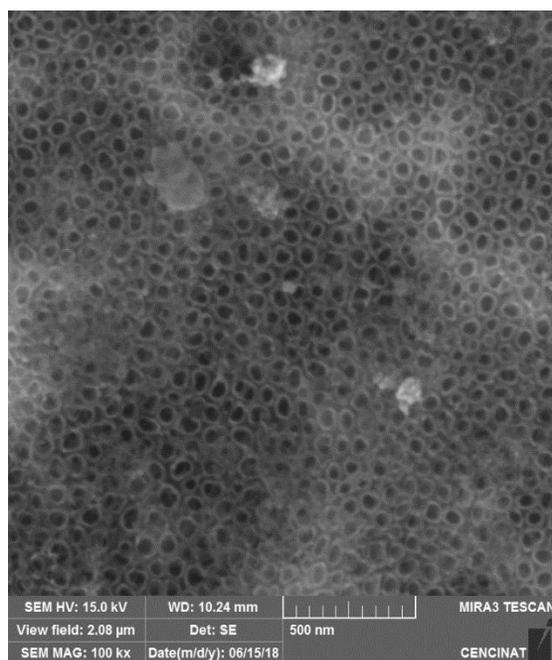
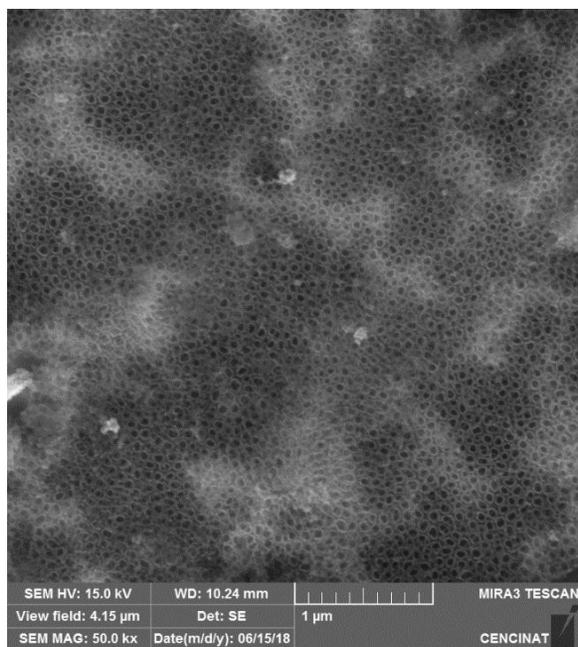
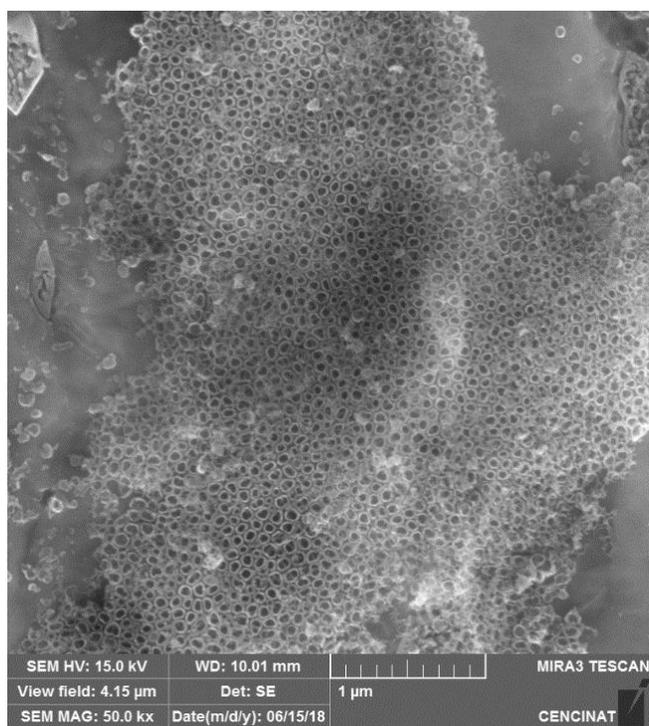
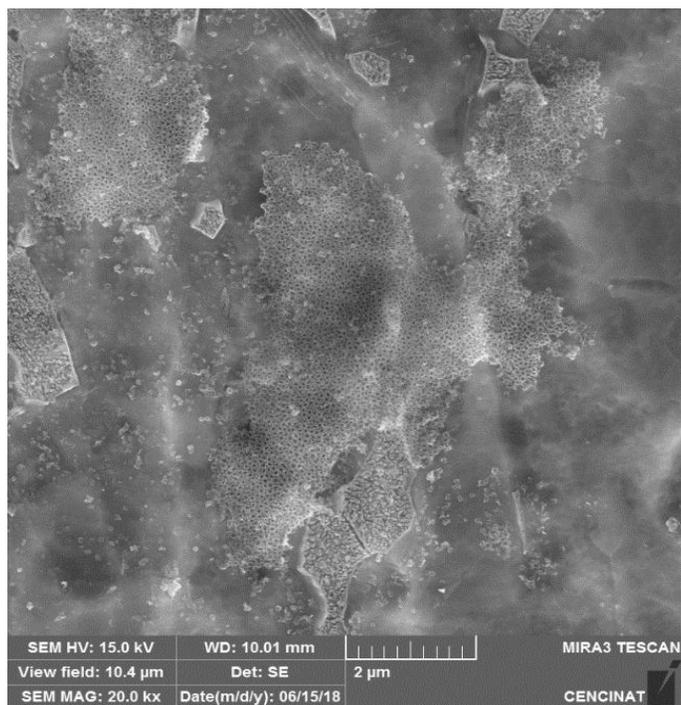


Figura 51 Micrografía SEM muestra E (Frontal) a 15V-1M H_3PO_4 +0.5% wt HF – 60 min. 20000X, 50000X y 100000X.



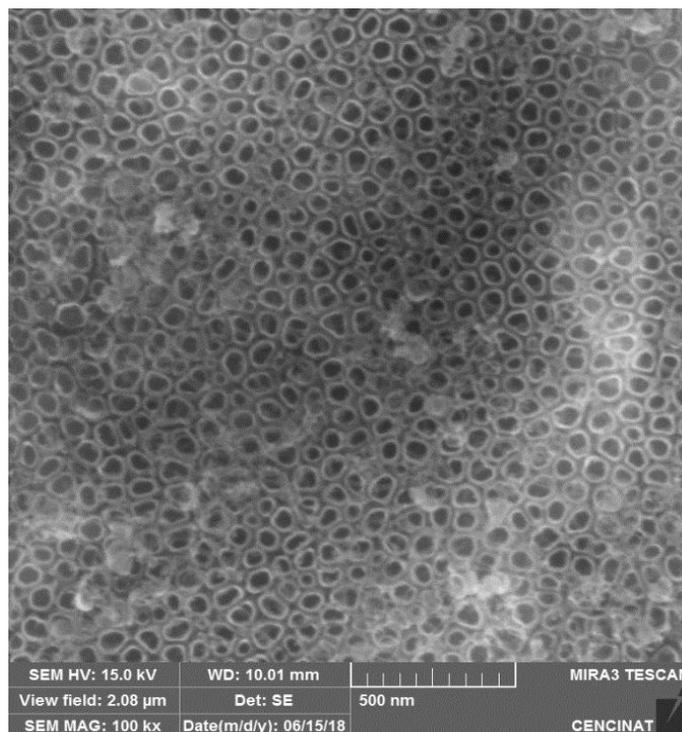


Figura 52 Micrografía SEM muestra E (Lateral) a 15V-1M H_3PO_4 +0.5% wt HF – 60 min. 20000X, 50000X y 100000X.

En la figura 51 se observa cómo se presenta impurezas o residuos en la formación de las nanoestructuras esto se debe a que la probeta no estuvo en su totalidad en contacto con el electrolito a diferencia de la figura 52 donde no se observa estos residuos. Otra causa puede ser que la probeta estaba con impurezas.

Tabla 17

Resultados del diámetro de la muestra de las nanoestructuras de TiO_2 E1 15V-1M H_3PO_4 +0.5%wt HF – 60 min.

<i>DIÁMETRO (nm)</i>	
Media	46.02
Mediana	45.87
Moda	43.01
Desviación estándar	5.35
Mínimo	36.34
Máximo	55.94
Cuenta	70.00

Tabla 18

Resultados del diámetro de las nanoestructuras de TiO_2 la muestra E2 15V-1M $\text{H}_3\text{PO}_4+0.5\% \text{wt}$ HF – 60 min.

<i>DIÁMETRO (nm)</i>	
Media	48.06
Mediana	48.77
Moda	49.55
Desviación estándar	5.28
Mínimo	36.53
Máximo	60.74
Cuenta	70.00

Para obtener el resultado final de la probeta E obtenemos el promedio de los resultados obtenidos de las probetas E1 y E2.

Tabla 19

Resultados del diámetro de las nanoestructuras de TiO_2 de la muestra E 15V-1M $\text{H}_3\text{PO}_4+0.5\% \text{wt}$ HF – 60 min.

<i>DIÁMETRO (nm)</i>	
Media	47.04
Mediana	47.32
Moda	46.28
Desviación estándar	5.31
Mínimo	36.43
Máximo	58.34
Cuenta	140.00

Tabla 20

Frecuencias de la muestra E 15V-1M $\text{H}_3\text{PO}_4+0.5\% \text{wt}$ HF – 60 min.

<i>Clase</i>	<i>Frecuencia</i>	<i>% acumulado</i>
35,70	1	0,72%
38,14	11	8,63%

40,58	13	17,99%
43,03	9	24,46%
45,47	13	33,81%
47,91	26	52,52%
50,36	28	72,66%
52,80	21	87,77%
55,24	7	92,81%
57,69	8	98,56%
60,13	1	99,28%
y mayor...	1	100,00%

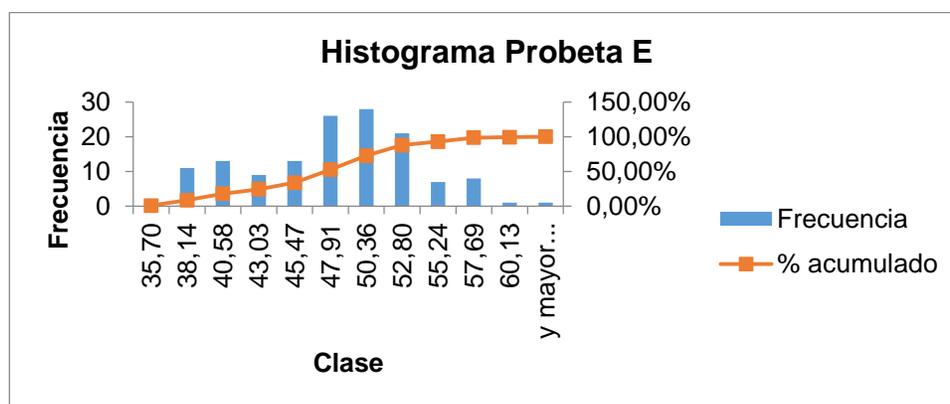


Figura 53 Histograma Frecuencia Vs Clase Probeta E

Mediante el análisis estadístico realizado se observa la uniformidad de las nanoestructuras formadas ya que el valor de la mediana y la moda se asemejan. y que los diámetros de las nanoestructuras están representados por la siguiente ecuación

$$D_{\text{nanoestructuras}} = 47,04 \pm 5,31 \text{ nm}$$

4.3.1.6 Caracterización de nanoestructuras de TiO₂ a 15 V-1M H₃P0₄+0.5%wt HF – 30min.

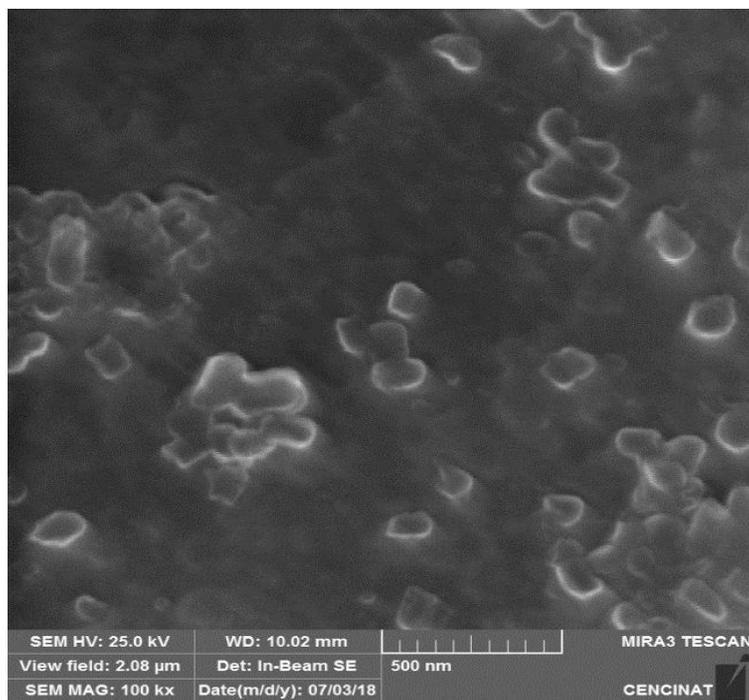
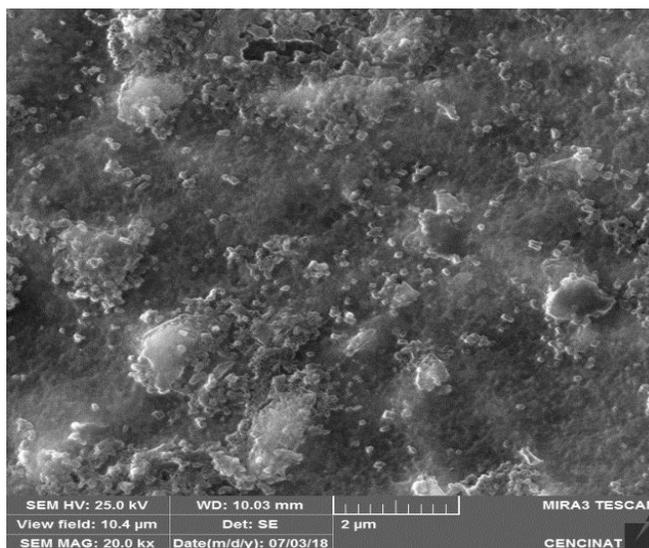


Figura 54 Micrografía SEM muestra F (Frontal) a 15V-1M H₃P0₄+0.5%wt HF – 30 min.

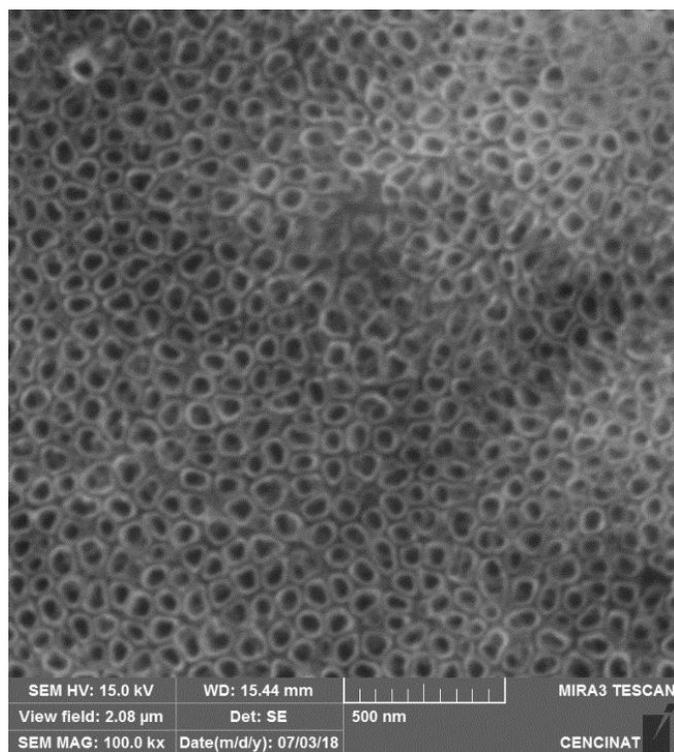
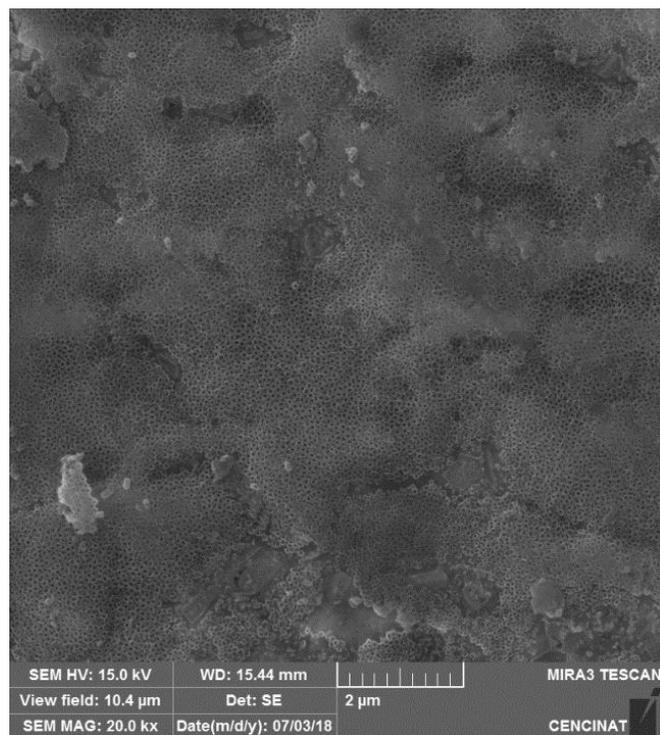


Figura 55 Micrografía SEM muestra F (Lateral) a 15V-1M H_3PO_4 +0.5% wt HF – 30 min.

En la figura 54 se observa que no existe formación de nanoestructuras, una de las posibles causas puede ser que la probeta no estuvo totalmente sumergida en el electrolito lo cual provocó que no exista una buena conducción de corriente, al contrario de la cara lateral que estuvo sumergida completamente en el electrolito y la cual presenta formación de nanoestructuras.

Tabla 21

Resultados del diámetro de las nanoestructuras de TiO₂ de la muestra F1 (Lateral). 15V-1M H₃PO₄+0.5%wt HF – 30 min.

DIÁMETRO (nm)	
Media	51.06
Mediana	51.39
Moda	58.58
Desviación estándar	7.42
Mínimo	37.23
Máximo	67.02
Cuenta	35.00

Tabla 22

Resultados del diámetro de las nanoestructuras de TiO₂ de la muestra F2 (Lateral). 15V-1M H₃PO₄+0.5%wt HF – 30 min.

DIÁMETRO (nm)	
Media	49.72
Mediana	49.85
Moda	47.85
Desviación	3.27
Mínimo	36.60
Máximo	54.56
Cuenta	35.00

Tabla 23

Resultados del diámetro de las nanoestructuras de TiO₂ de la muestra F 15V-1M H₃PO₄+0.5%wt HF – 30 min.

DIÁMETRO (nm)	
Media	50.39
Mediana	50.62

Moda	53.22
Desviación estándar	5.34
Mínimo	36.91
Máximo	60.79
Cuenta	70.00

Tabla 24

Frecuencias de la muestra F 15V-1M H₃PO₄+0.5%wt HF – 30 min.

Clase	Frecuencia	% acumulado
36.60	1	1.43%
40.40	6	10.00%
44.20	1	11.43%
48.01	9	24.29%
51.81	27	62.86%
55.61	17	87.14%
59.42	6	95.71%
63.22	1	97.14%
y mayor...	2	100.00%

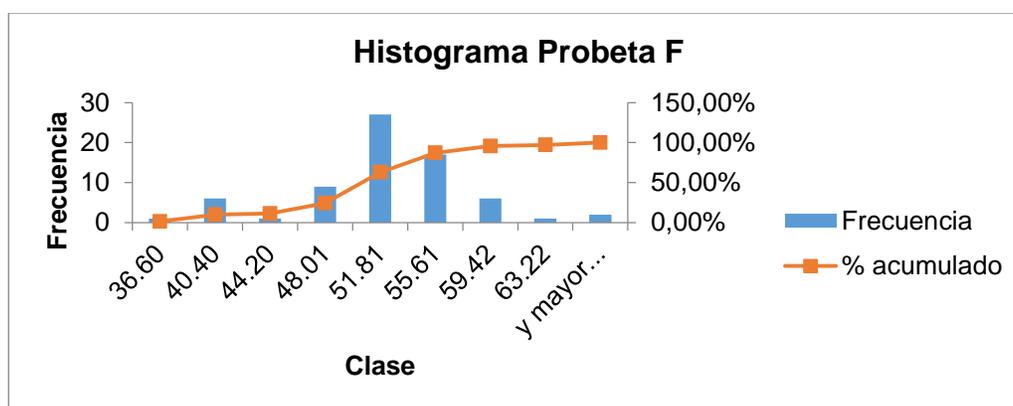


Figura 56 Histograma Frecuencia Vs Clase Probeta F.

Se observa que la media y la mediana varían muy poco, esta probeta se diferencia de las otras en que su moda no se asemeja a su mediana ni a su media, lo cual nos sugiere que sus datos son bastantes dispersos.

$$D_{\text{nanoestructuras}} = 50,39 \pm 5,34 \text{ nm}$$

4.3.1.7 Caracterización de nanoestructuras de TiO_2 a 30 V-1M H_3PO_4 +0.5%wt HF – 30min.

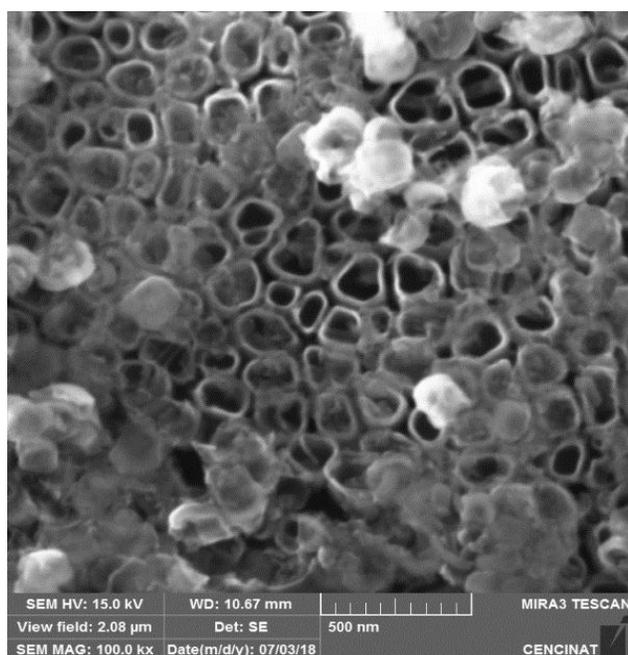
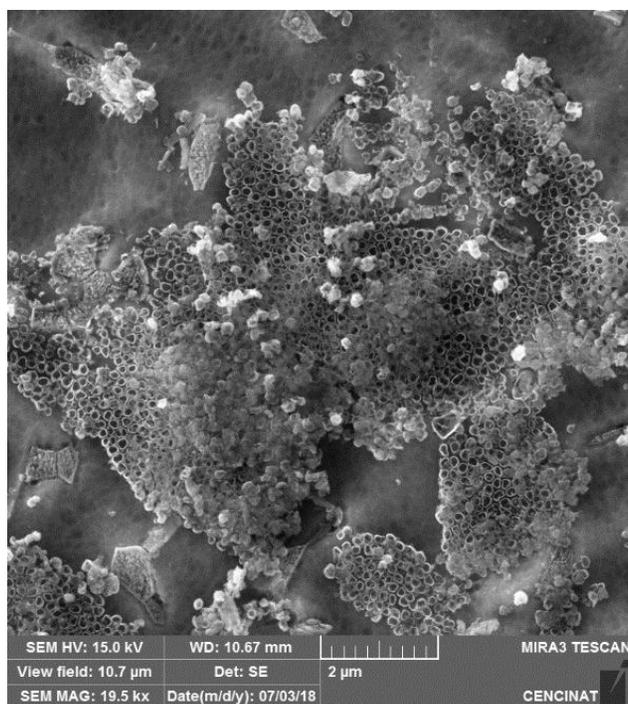
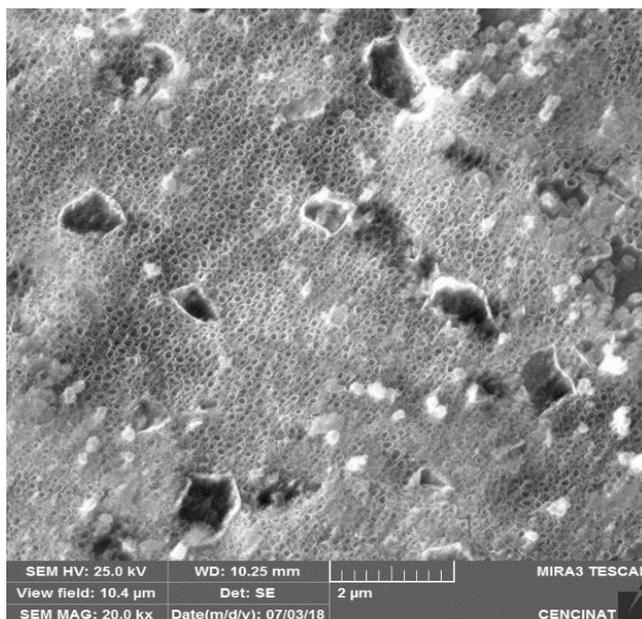


Figura 57 Micrografía SEM muestra G a 30V-1M H₃PO₄+0.5%wt HF – 30 min.

En la figura 57 se observa que la formación de nanoestructuras no es homogénea y las nanoestructuras presentan residuos, la forma de las nanoestructuras varían de tamaño y no presentan una circularidad uniforme.

4.3.1.8 Caracterización de nanoestructuras de TiO₂ a 30 V-1M H₃PO₄+0.5%wt HF – 60min.



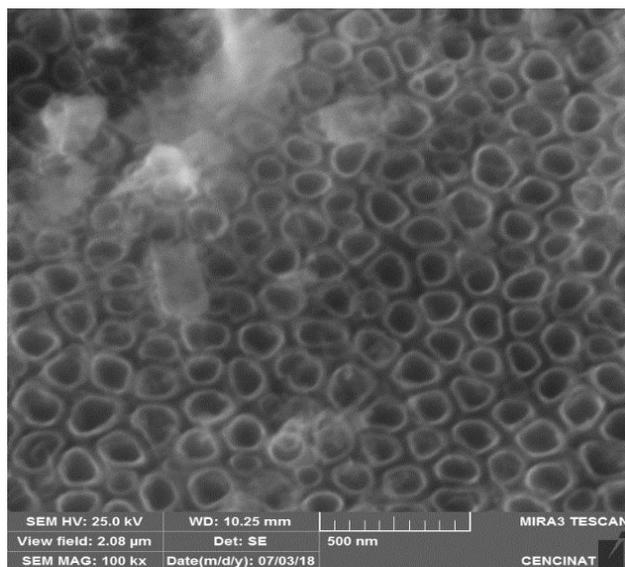
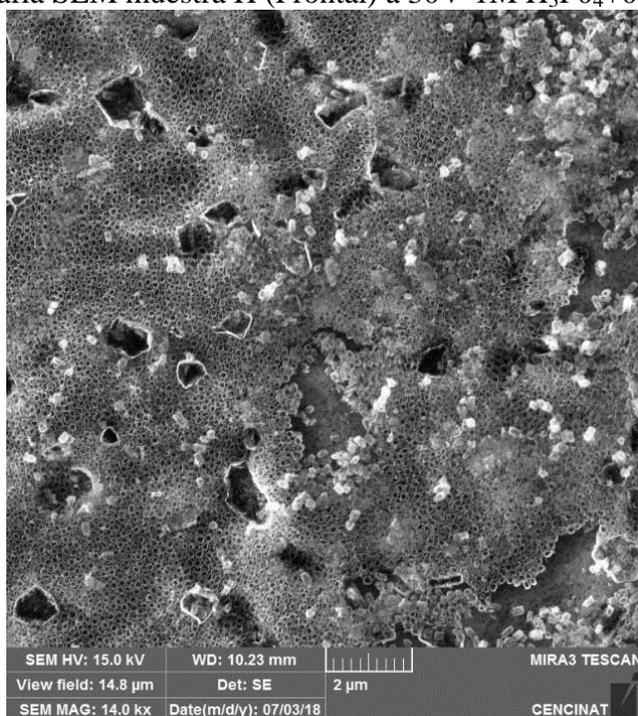


Figura 58 Micrografía SEM muestra H (Frontal) a 30V-1M H_3PO_4 +0.5% wt HF – 60 min.



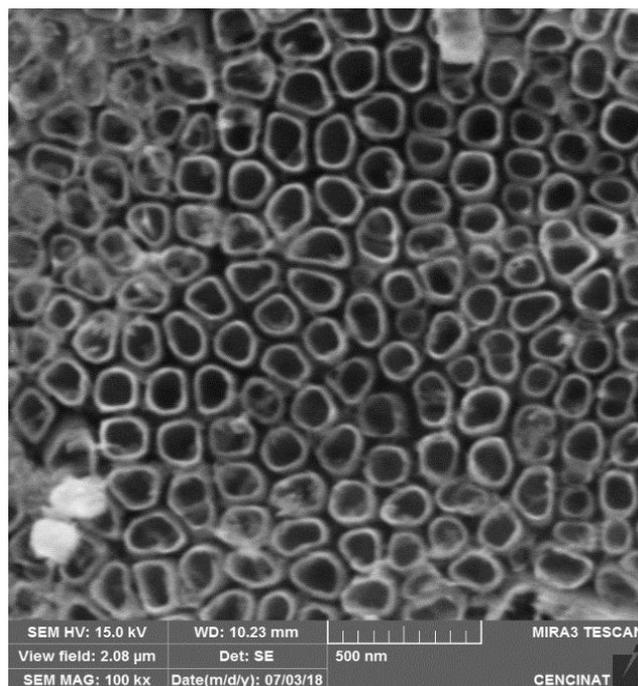


Figura 59 Micrografía SEM muestra H (Lateral) a 30V-1M $H_3PO_4+0.5\% \text{ wt HF}$ – 60 min.

Tabla 25

Resultados del diámetro de las nanoestructuras de TiO_2 de la muestra H1 30V-1M $H_3PO_4+0.5\% \text{ wt HF}$ – 60 min.

DIÁMETRO (nm)	
Media	96.01
Mediana	98.86
Moda	#N/A
Desviación estándar	13.69
Mínimo	54.25
Máximo	116.44
Cuenta	70.00

Tabla 26

Resultados del diámetro de las nanoestructuras de TiO_2 de la muestra H2 30V-1M $H_3PO_4+0.5\% \text{ wt HF}$ – 60 min.

DIÁMETRO (nm)	
Media	97.55

Mediana	99.72
Moda	#N/A
Desviación	15.13
Mínimo	45.76
Máximo	118.67
Cuenta	70.00

Tabla 27

Resultados del diámetro de las nanoestructuras de TiO₂ de la muestra H 30V-1M H₃PO₄+0.5%wt HF – 60 min.

DIÁMETRO (nm)	
Media	96.78
Mediana	99.29
Moda	#N/A
Desviación estándar	14.41
Mínimo	50.00
Máximo	117.56
Cuenta	140.00

Tabla 28

Frecuencias de la muestra H 30V-1M H₃PO₄+0.5%wt HF – 60 min.

Clase	Frecuencia	% acumulado
40,92	1	0,72%
48,58	3	2,88%
56,24	2	4,32%
63,91	1	5,04%
71,57	1	5,76%
79,24	3	7,91%
86,90	12	16,55%
94,57	26	35,25%
102,23	39	63,31%
109,89	29	84,17%
117,56	18	97,12%
y mayor...	4	100,00%

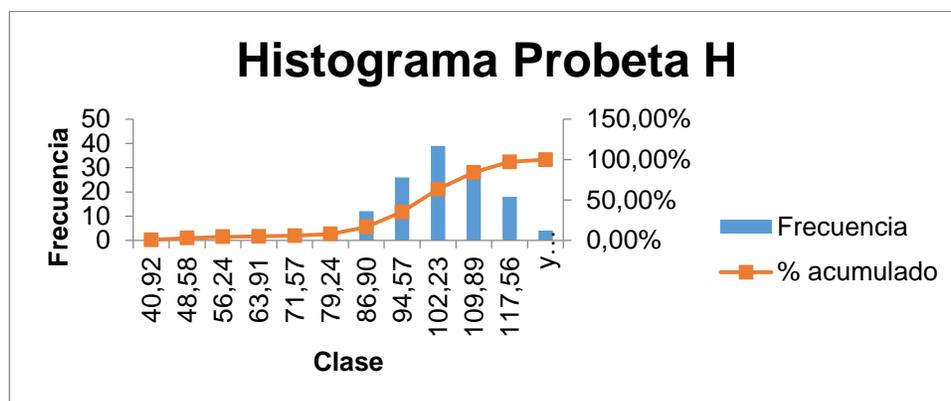


Figura 60 Histograma Frecuencia Vs Clase Probeta H.

Mediante el análisis estadístico se observa que el diámetro de las nanoestructuras no es uniforme ya que no existe moda y sus datos son muy dispersos, la media del diámetro de las nanoestructuras es 96,78 nm y su desviación estándar es de 14,41 con lo cual el diámetro de las nanoestructuras viene dado por la siguiente ecuación

$$D_{nanoestructuras} = 96,78 \pm 14,41 \text{ nm}$$

Esta dispersión se la puede atribuir a que un voltaje alto produce que el enlace Ti-O se debilite generando así una estructura de óxido poroso como lo reporta (Muñoz A. M., 2017).

A continuación, se presenta los diámetros de las nanoestructuras formadas.

Tabla 29

Diámetros de las nanoestructuras de TiO₂ de las probetas anodizadas.

PROBETA	DIÁMETRO DE LAS	MODA
A	50,70±5,53	52,28
B	51,03±6,18	50,40
C	N/A	N/A

D	N/A	N/A
E	47,04±5,31	46,28
F	50,39±5,34	53,22
G	N/A	N/A
H	96,78±5,34	N/A

4.3.2 Caracterización superficial microscopio de fuerza atómica (AFM).

El área de estudio es de $25\mu\text{m}^2$, el lugar donde se realiza el análisis es cerca del filo de la cara lateral para obtener mejores resultados.

4.3.2.1 Muestra A -15V- 1M H_3PO_4 +0.2%wt HF-60 min.

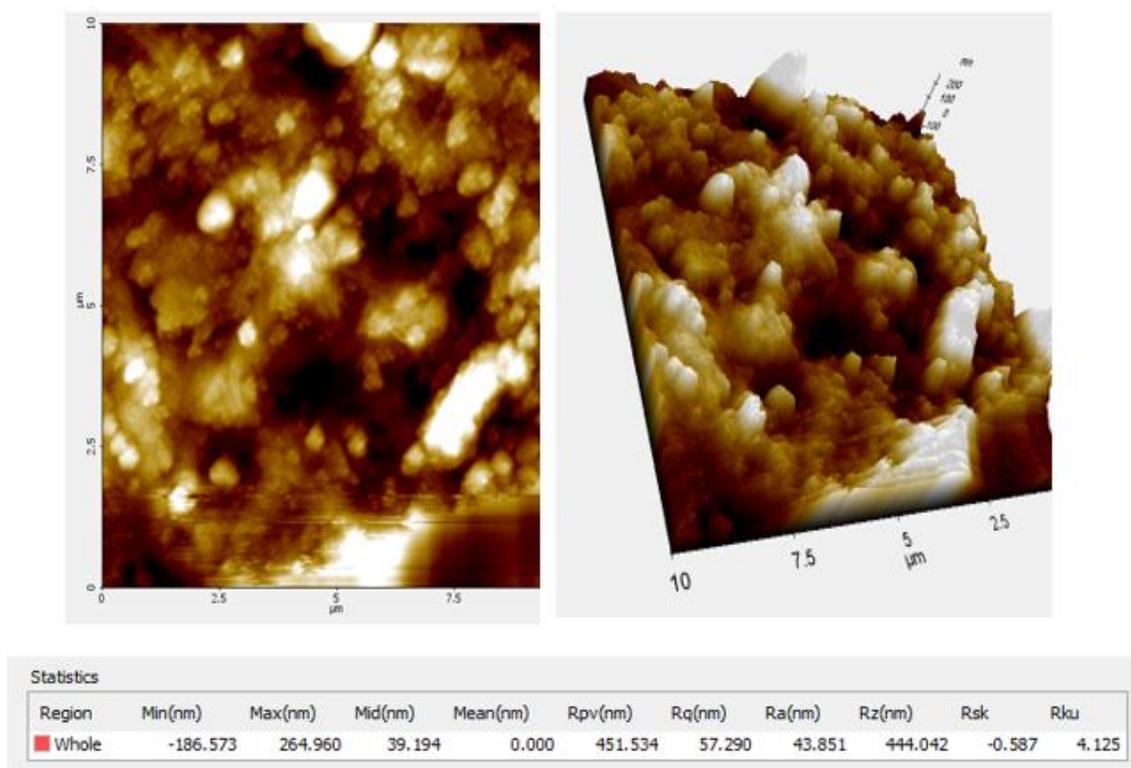


Figura 61 Topografía de la superficie frontal de la muestra A mediante AFM a 15V-1M H_3PO_4 +0.2%wt HF – 60 min.

Con respecto a la superficie rugosa de las nanoestructuras los resultados del análisis de la sección transversal mediante el microscopio de fuerza atómica indica que la profundidad se encuentra en un promedio de 39,194 nm, la altura de las rugosidades en un promedio de 444,042 nm y la rugosidad de 43,851 nm.

4.3.2.2 Muestra B -15V- 1M H₃PO₄+0.2%wt HF-30 min.

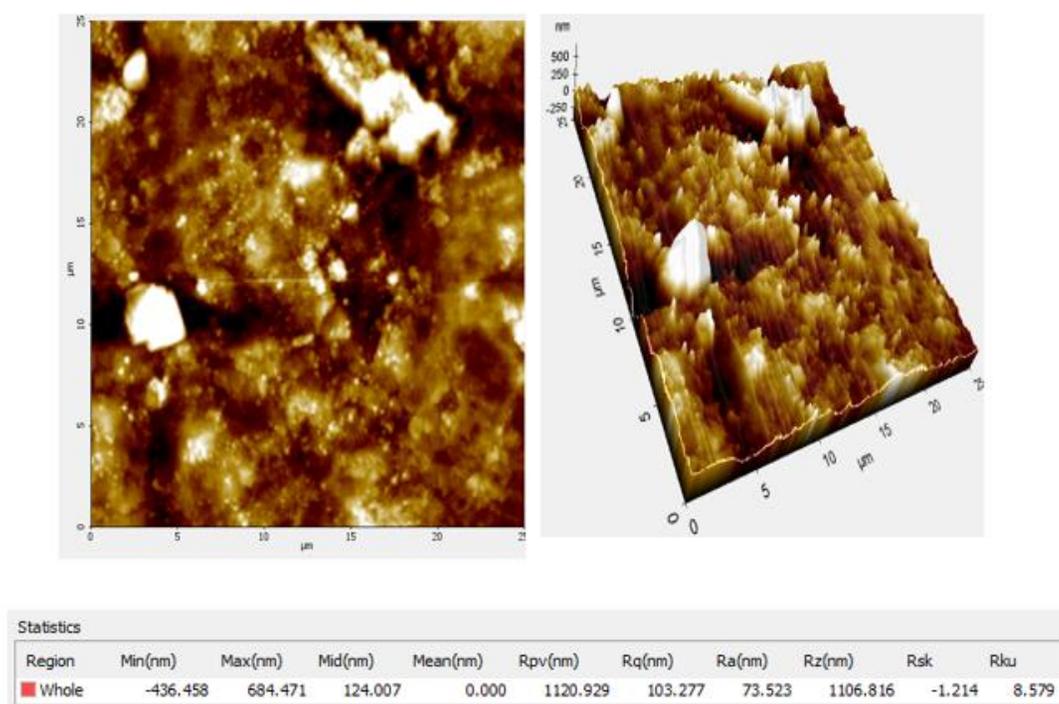


Figura 62 Topografía de la superficie frontal de la muestra B mediante AFM a 15V-1M H₃PO₄+0.2% wt HF – 30 min.

Con respecto a la superficie rugosa de las nanoestructuras los resultados del análisis de la sección transversal mediante el microscopio de fuerza atómica (AFM) indica que la profundidad se encuentra en un promedio de 124,007 nm, la altura de las rugosidades en un promedio de 1106,816 nm y la rugosidad de 73,523 nm.

4.3.2.3 Muestra C-30V- 1M H₃PO₄+0.2%wt HF-30 min.

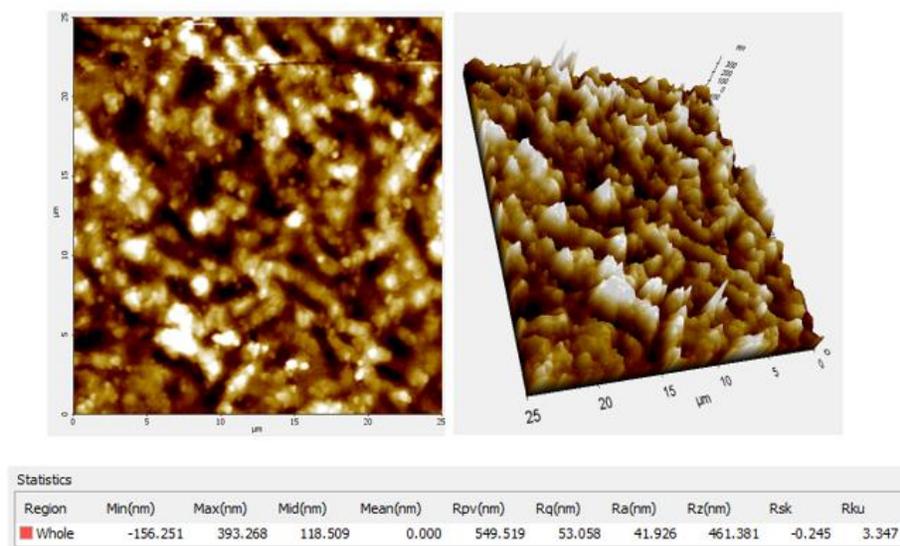


Figura 63 Topografía de la superficie frontal de la muestra C mediante AFM a 30V-1M H₃PO₄+0.2%wt HF – 30 min.

Mediante el análisis realizado en el microscopio de fuerza atómica (AFM) se observa la profundidad que se encuentra en un promedio de 118,509nm, la altura de las rugosidades en un promedio de 461,381 nm y la rugosidad en un valor de 53,058 nm.

4.3.2.4 Muestra D-30V- 1M H₃PO₄+0.2%wt HF-60 min.

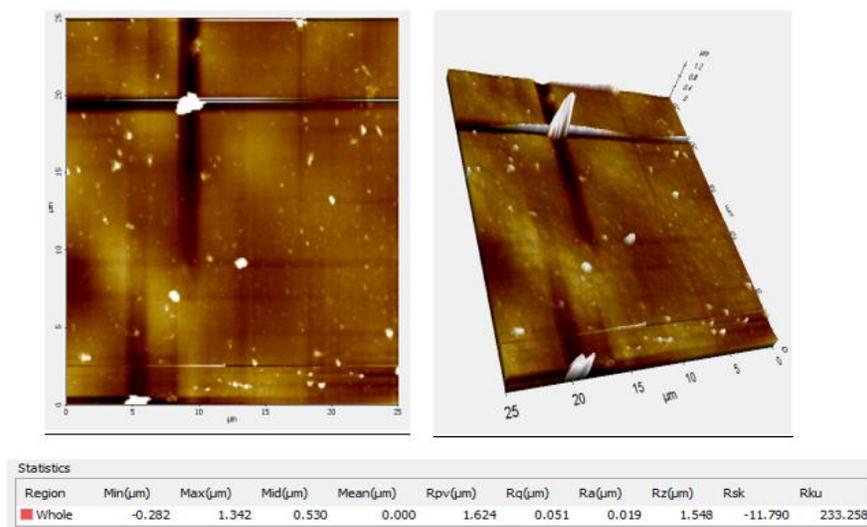


Figura 64 Topografía de la superficie frontal de la muestra D mediante AFM a 30V-1M H₃PO₄+0.2%wt HF – 60 min.

En el análisis mediante el AFM de la probeta D se observa que no existe ninguna formación de nanoestructuras lo cual coincide con el análisis realizado con el SEM.

4.3.2.5 Muestra E-15V- 1M H₃PO₄+0.5%wt HF-60 min.

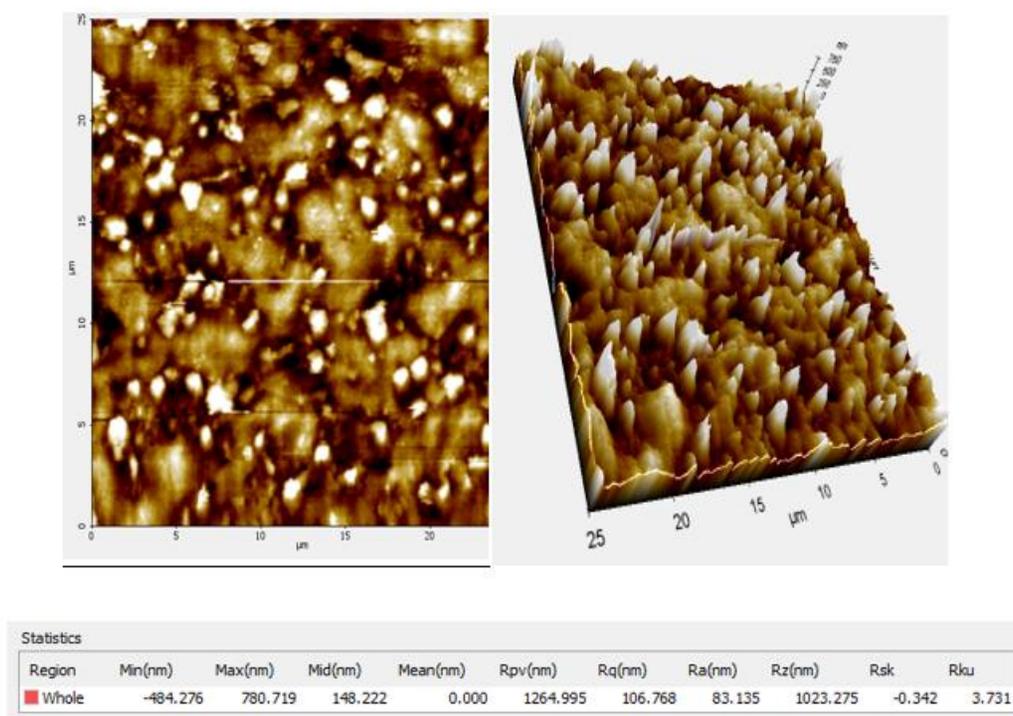


Figura 65 Topografía de la superficie frontal de la muestra E mediante AFM a 15V-1M H₃PO₄+0.5%wt HF – 60 min.

Los resultados del análisis del microscopio AFM nos muestra la rugosidad de las nanoestructuras los cuales nos indican que la profundidad promedio es de 148.22 nm, la altura de las rugosidades es de 1023,275 nm y la rugosidad es de 83,135 nm.

4.3.2.6 Muestra F-15V- 1M H₃PO₄+0.5%wt HF-30 min.

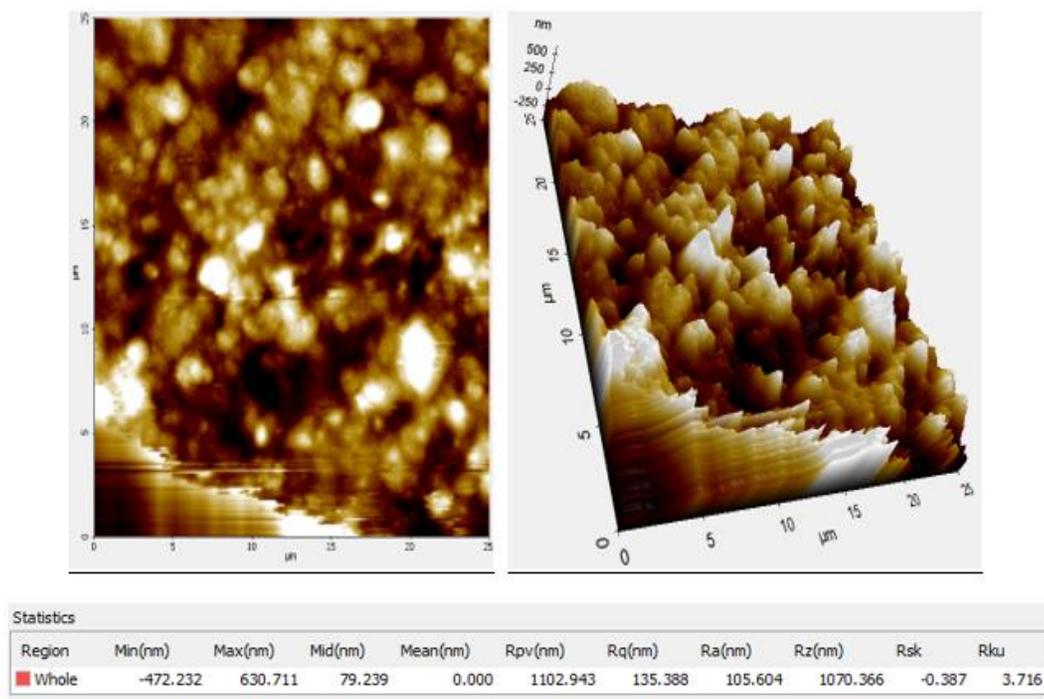


Figura 66 Topografía de la superficie frontal de la muestra F mediante AFM a 15V-1M H₃PO₄+0.5%wt HF – 30 min.

Los resultados del análisis del microscopio AFM nos muestra la rugosidad de las nanoestructuras los cuales nos indican que la profundidad promedio es de 79,239 nm, la altura de las rugosidades es de 1070,366 nm y la rugosidad es de 105,604 nm.

4.3.2.7 Muestra G-30V- 1M H₃PO₄+0.5%wt HF-30 min.

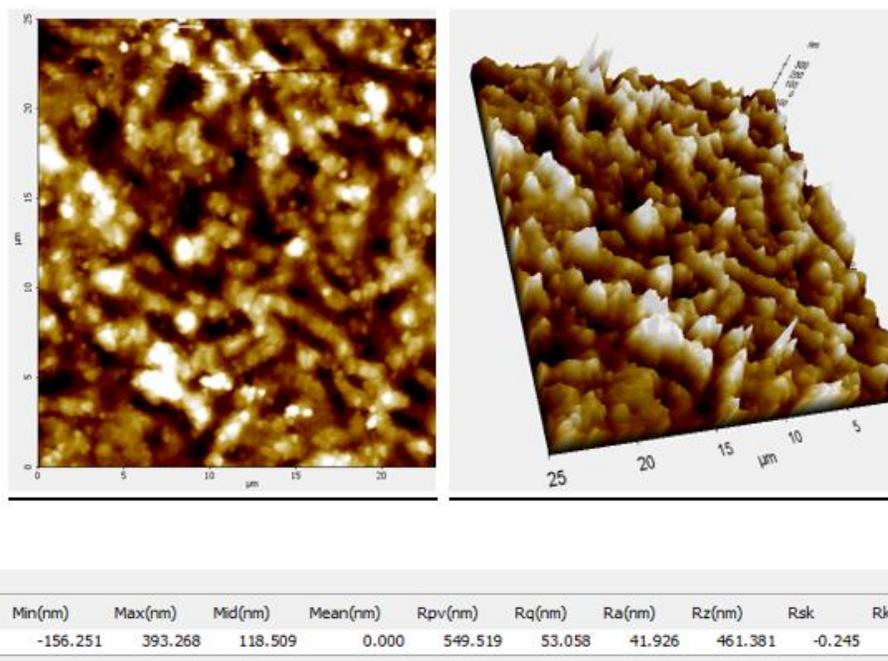


Figura 67 Topografía de la superficie frontal de la muestra G mediante AFM a 30V-1M H₃PO₄+0.5%wt HF – 30 min.

Los resultados del análisis del microscopio AFM nos muestra la rugosidad de las nanoestructuras los cuales nos indican que la profundidad promedio es de 118,509 nm, la altura de las rugosidades es de 461,381 nm y la rugosidad es de 41,926 nm.

4.3.2.8 Muestra G-30V- 1M H₃PO₄+0.5%wt HF-60 min.

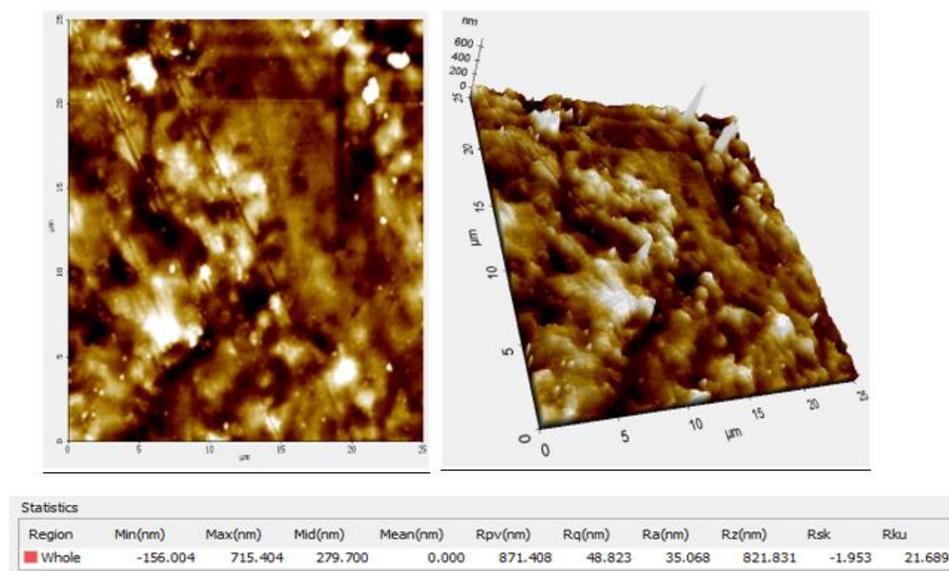


Figura 68 Topografía de la superficie frontal de la muestra H mediante AFM a 30V-1M H₃PO₄+0.5%wt HF – 60 min.

Los resultados del análisis del microscopio AFM nos muestra la rugosidad de las nanoestructuras los cuales nos indican que la profundidad promedio es de 279,700 nm, la altura de las rugosidades es de 821,83 nm y la rugosidad es de 35,068 nm.

4.4 Caracterización electroquímica

La caracterización electroquímica permite determinar el potencial y la intensidad de corrosión mediante extrapolación de las pendientes de Tafel a partir de las curvas obtenidas. El área de trabajo para la parte experimental es de 0,7 cm² este dato se lo utiliza para hallar la densidad de corriente, mediante estos datos y con el método de la resistencia a la polarización

lineal descrito en el capítulo 2 se hallará la velocidad de corrosión para cada una de las probetas, se establecerá así la mejor combinación de parámetros.

Para calcular la velocidad de corrosión se aplicará el método de la resistencia a la polarización lineal descrito en el capítulo 2, los valores de las constantes de Tafel anódica y catódica son ($\beta_a = \beta_c = 0.3V/década$)

Donde la constante de proporcionalidad es:

$$B = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3 (\beta_a + \beta_c)}$$

$$B = \frac{0,3 * 0,3}{2.3 (0,3 + 0,3)}$$

$$B = 0,0652 V$$

Para el cálculo del equivalente químico vamos a tomar los datos de información de la composición química (fracción de masa) que se encuentra en el anexo A dado por el proveedor los cuales se resumen en la siguiente tabla.

Tabla 30
Datos químicos de la aleación Ti₆Al₄V

<i>Componente</i>	<i>Fracción de masa(gramos)</i>	<i>Intercambio de electrones.</i>	<i>Peso atómico(gramos/mol)</i>
Titanio (Ti)	89,8	4	47,86
Aluminio (Al)	6,14	3	26,98
Vanadio(V)	4,06	5	50,94

$$PE = N_{EQ}^{-1}$$

$$N_{EQ} = \sum \left(\frac{f_i n_i}{a_i} \right)$$

$$N_{EQ} = \left(\frac{6,14 * 3}{26,98} \right) + \left(\frac{4,06 * 5}{50,94} \right) + \left(\frac{89,8 * 4}{47,86} \right)$$

$$N_{EQ} = 8,58$$

$$PE = 0,1164$$

Para hallar la resistencia a la polarización (R_p) se linealiza las curvas de polarización presentadas a continuación, hasta obtener un valor de pendiente. Para una correcta linealización se parte desde donde cambio de zona anódica a catódica y se desplaza 0,12 mV para comenzar la linealización.

4.4.1 Caracterización electroquímica a 15V-1M H_3PO_4 +0.2%wt HF – 60 min.

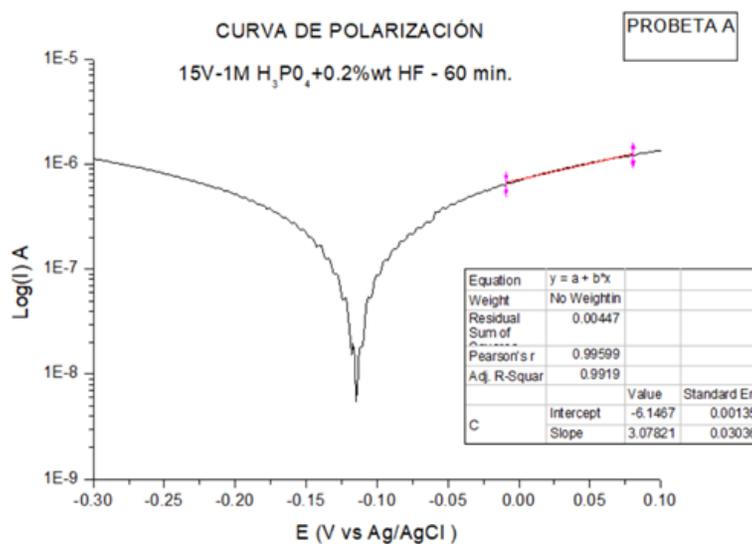


Figura 69 Resistencia a la polarización lineal muestra A 15V-1M H_3PO_4 +0.2%wt HF – 60 min.

4.4.2 Caracterización electroquímica a 15V-1M H₃PO₄+0.2%wt HF – 30 min.

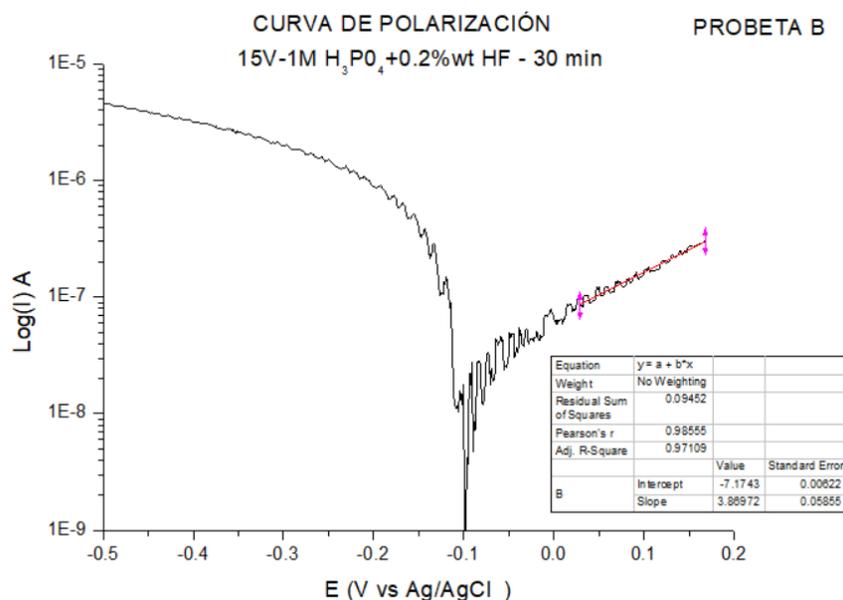


Figura 70 Resistencia a la polarización lineal muestra B 15V-1M H₃PO₄+0.2%wt HF – 30 min.

4.4.3 Caracterización electroquímica a 30V-1M H₃PO₄+0.2%wt HF – 30 min.

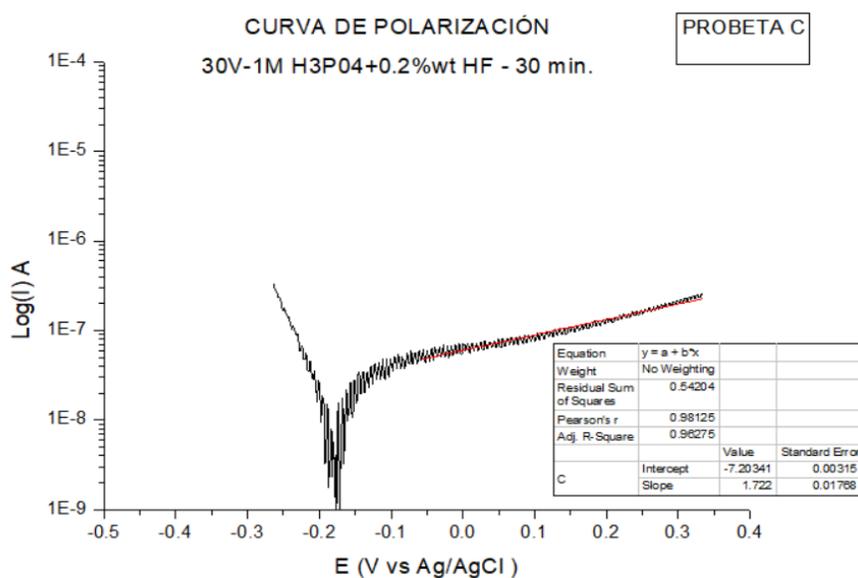


Figura 71 Resistencia a la polarización lineal muestra C 30V-1M H₃PO₄+0.2%wt HF – 30 min.

4.4.4 Caracterización electroquímica a 30V-1M H₃PO₄+0.2%wt HF – 60 min.

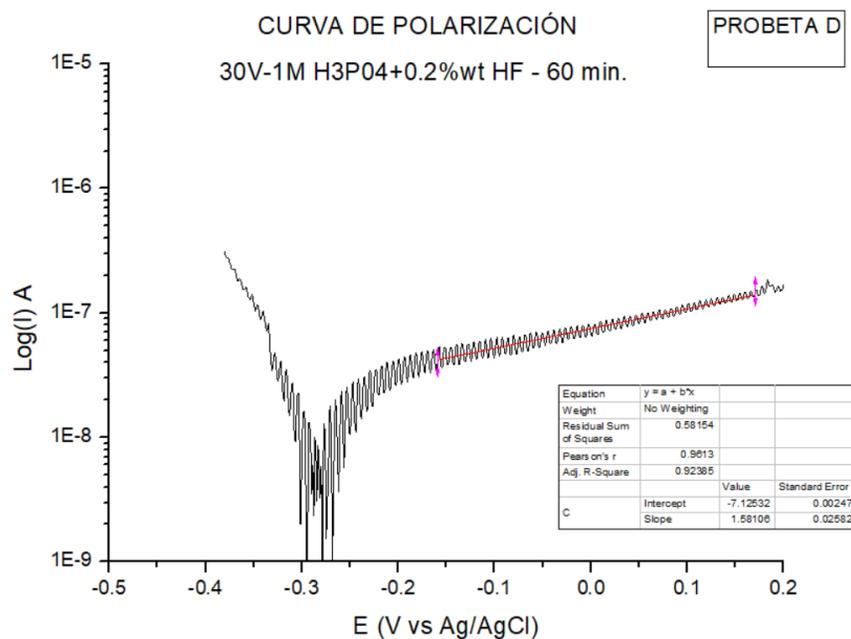


Figura 72 Resistencia a la polarización lineal muestra D 30V-1M H₃PO₄+0.2%wt HF – 60 min.

4.4.5 Caracterización electroquímica a 15V-1M H₃PO₄+0.5%wt HF – 60 min.

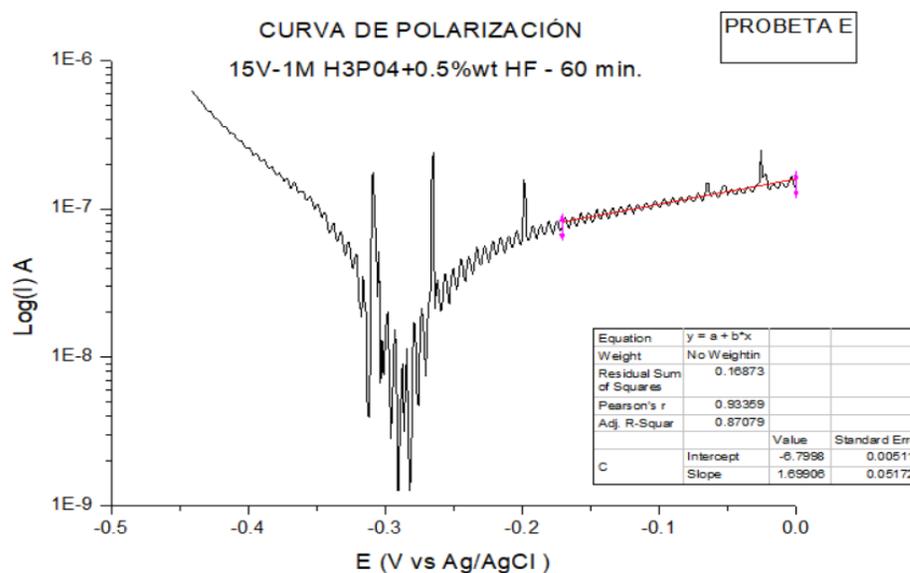


Figura 73 Resistencia a la polarización lineal muestra E 15V-1M H₃PO₄+0.5%wt HF – 60 min.

4.4.6 Caracterización electroquímica a 15V-1M H₃P0₄+0.5%wt HF – 30 min.

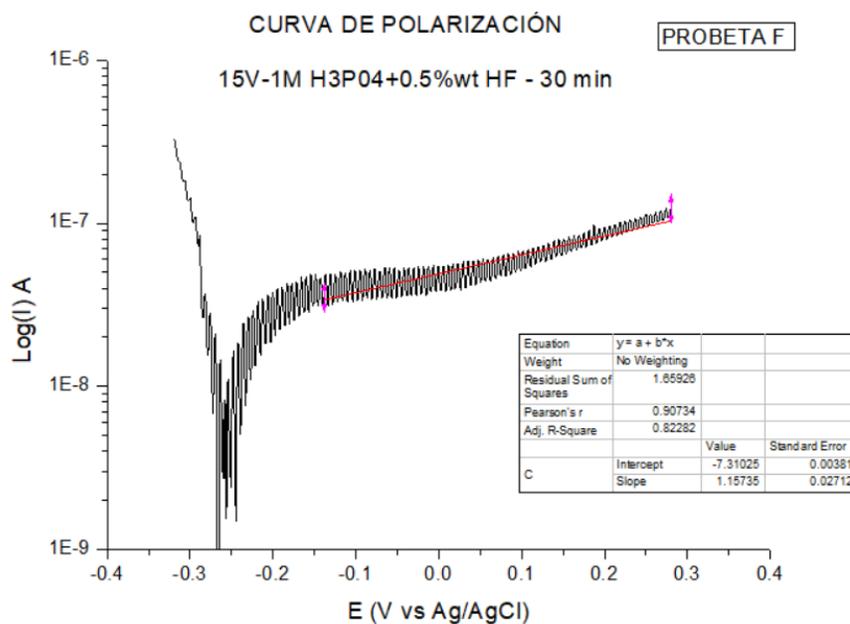


Figura 74 Resistencia a la polarización lineal muestra F 15V-1M H₃P0₄+0.5% wt HF – 30 min.

4.4.7 Caracterización electroquímica a 30V-1M H₃P0₄+0.5%wt HF – 30 min.

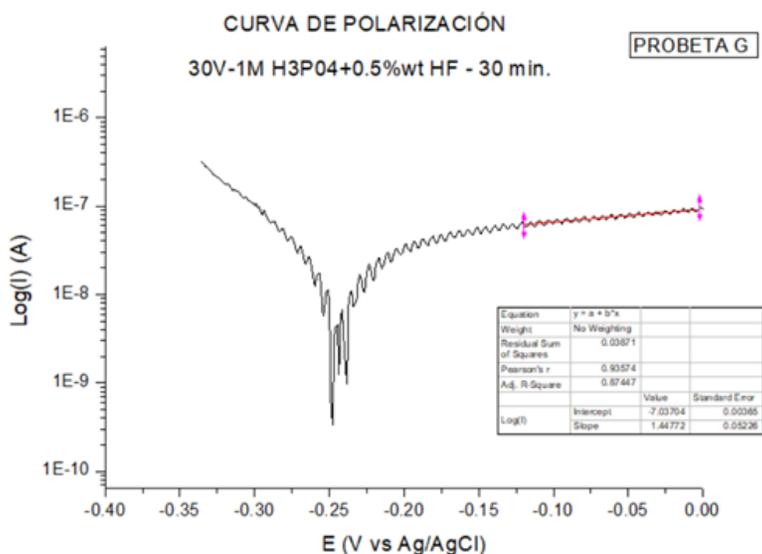


Figura 75 Resistencia a la polarización lineal muestra G 30V-1M H₃P0₄+0.5%wt HF – 60 min.

4.4.8 Caracterización electroquímica a 30V-1M H₃PO₄+0.5%wt HF – 60 min.

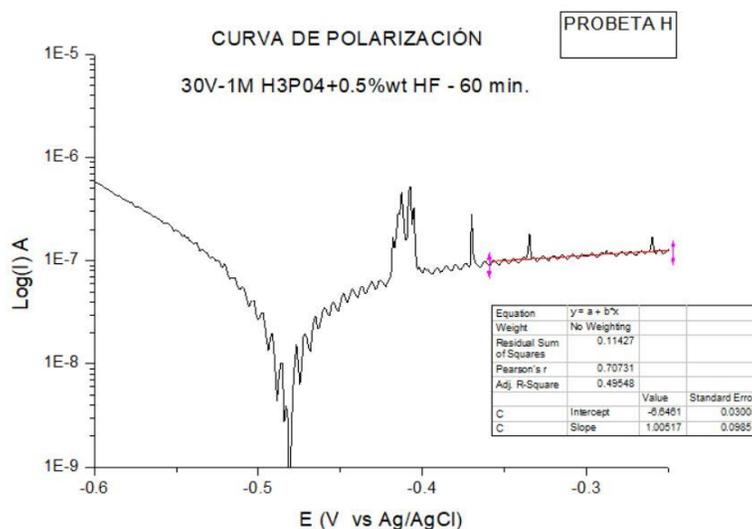


Figura 76 Resistencia a la polarización lineal muestra H 30V-1M H₃PO₄+0.5%wt HF – 60 min.

Los datos de la resistencia a la polarización lineal de cada grafica se resumen en la siguiente tabla.

Tabla 31

Datos de la resistencia a la polarización lineal

Muestra	Resistencia a la polarización lineal (Rp) Ω-cm ²
A	0,99
B	0,97
C	0,96
D	0,92
E	0,87
F	0,82
G	0,87
H	0,62

Para hallar la densidad de corrosión se utiliza la formula descrita en el capítulo 2

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p}$$

Donde la constante de proporcionalidad $B=0,652$ V, en la tabla siguiente se muestran los resultados de la densidad de corrosión para las probetas.

Tabla 32

Datos de la densidad de corrosión.

Muestra	Icorr(A/cm ²)
<i>A</i>	0,0657
<i>B</i>	0,0671
<i>C</i>	0,0677
<i>D</i>	0,0706
<i>E</i>	0,0749
<i>F</i>	0,0792
<i>G</i>	0,0746
<i>H</i>	0,1052

Finalmente se encuentra la velocidad de corrosión la cual se calcula con la siguiente formula

$$V_{corr} = 0.129 * \frac{PE}{D} * i_{corr}$$

Tabla 33

Datos de la densidad de corrosión.

Muestra	Vcorr(mpy)
<i>A</i>	0,0002233
<i>B</i>	0,0002281
<i>C</i>	0,0002301
<i>D</i>	0,0002398
<i>E</i>	0,0002544
<i>F</i>	0,0002692
<i>G</i>	0,0002533
<i>H</i>	0,0003573

4.5 Microdureza

Tabla 34

MICRODUREZA VICKERS(HV)
383,2
379,7
373,8
360
PROMEDIO =374,18

Resultados de microdureza (VH) de la aleación Ti₆Al₄V sin tratar.

Tabla 35

MICRODUREZA ROCKWELL EQUIVALENTE (HRC)
40.60
40,23
39,60
38.14
PROMEDIO =39,64

Resultados de microdureza (HRC) de la aleación Ti₆Al₄V sin tratar.

Tabla 36

Resultados de microdureza (VH) de la probeta A.

MICRODUREZA VICKERS(HV)
373,9
374,5
375,6
372,9
PROMEDIO =374,23

Tabla 37*Resultados de microdureza (HRC) de la probeta A*

MICRODUREZA ROCKWELL EQUIVALENTE (HRC)
39,61
39.67
39,79
39,50
PROMEDIO =39,64

Mediante los resultados de la medición de la microdureza se observa que los valores de la microdureza no han variado entre el material sin tratar y la probeta A anodizada a 15V 1M- H_3PO_4 +0,2wt HF.

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 Conclusiones

- Se cumplió con el objetivo, desarrollar y caracterizar nanoestructuras de TiO_2 , empleando la técnica de anodización electroquímica y se observó como los parámetros de voltaje, tiempo, y composición del baño influyen en su morfología y comportamiento electroquímico. Se obtuvo formación de nanotubos de TiO_2 de 47,04 a 51,03 nm de diámetro interno y nanoporos de diámetro de 96,78 nm.
- Mediante los análisis SEM, AFM y caracterización electroquímica se estableció los parámetros óptimos para la formación de nanoestructuras de TiO_2 obteniendo que la mejor combinación de parámetros es la de la probeta A la cual fue anodizada a 15 voltios en un tiempo de 60 min y con una composición de baño de 1M H_3PO_4 +0.2%wt HF, esta presentó formación de nanotubos de 50,70 nm y una velocidad de corrosión de 2,24E-4 mpy.
- Con las micrografías obtenidas mediante el análisis SEM se concluye que en las probetas A ,B,E y F se desarrollaron nanoestructuras de TiO_2 debido a que la velocidad de disolución del óxido es estable ya que el voltaje para las probetas mencionadas anteriormente es de 15 voltios ;las probetas C y D las cuales fueron anodizadas a un voltaje de 30 voltios, no presentan formación de nanoestructuras de TiO_2 esto se debe a que un aumento en voltaje significa un aumento en la velocidad de disolución del óxido lo

cual ocasiona que las nanoestructuras se consuman. Para lograr la formación de nanoestructuras a voltajes altos es necesario aumentar el tiempo de anodizado.

- En la probeta A cuyos parámetros de anodizados es 15V a 60 minutos con concentración de ácido fluorhídrico 0.2% presenta una densidad de corrosión de 0.0657 A/cm^2 . Mientras en la probeta E cuya concentración es 0.5% HF e iguales parámetros de anodizado presenta una densidad de corrosión de 0.0749 A/cm^2 . Con lo que podemos concluir que un aumento de concentración de ácido fluorhídrico HF influye en la densidad de corrosión; a mayor concentración, mayor densidad de corrosión; y esto a su vez en la velocidad de corrosión.
- El voltaje es un parámetro que influye directamente en los diámetros de las nanoestructuras, como se puede evidenciar en las probetas E y H ya que con la misma composición de baño y al mismo tiempo de anodizado, pero diferente voltaje 15 y 30 voltios respectivamente, el diámetro de la probeta E es de 47,04 nm y el diámetro de la probeta H es de 96,78 nm. Por lo que se puede concluir que, a mayor voltaje, se obtienen mayores diámetros de nanoestructuras.
- Mediante las micrografías obtenidas por el análisis SEM se puede concluir que a menor voltaje existe una distribución ordenada y homogénea de nanoestructuras, mientras que a mayor voltaje las nanoestructuras presentan una formación irregular. Como se evidencia en las probetas A y H respectivamente.
- Se concluye que la capa de óxido de titanio formada mediante el proceso de anodizado produce un decremento en la densidad de corriente de corrosión debido a la baja conductividad del óxido metálico, esto se puede evidenciar en la probeta B cuya altura de

rugosidad es de 1106.81 nm a diferencia de la probeta D la cual no presentó ninguna formación de nanoestructuras.

- Los mejores resultados de la homogeneidad de las nanoestructuras formadas se presentan en las caras laterales de las probetas analizadas, esto se debe a que la cara lateral tuvo un mejor contacto con el medio electrolítico a diferencia de la cara frontal.
- Según un estudio realizado por (Muñoz A. M., 2017) la velocidad de corrosión de aleación $Ti_6Al_4V_1$ es de 0.0035 mpy. Mientras que la menor velocidad de corrosión de las probetas anodizadas llega a 0.00022 mpy la cual se presenta en la probeta A con los parámetros 15V 0.2%wt HF a 60 minutos.

5.2 Recomendaciones

- Es importante que exista una correcta conducción de electricidad hacia la probeta ensayada ya que de esto depende la formación de nanoestructuras.
- Antes de realizar el proceso de anodizado es necesario utilizar una solución decapante ya que éste ayuda a eliminar las impurezas del material base, beneficiando a la formación de nanoestructuras.
- Se puede realizar el estudio de la formación de nanoestructuras con sales de fluoruros en lugar de ácido fluorhídrico ya que éste presenta limitaciones en el proceso de anodizado por su condición altamente corrosiva.

- Se recomienda usar un medio protector para las pinzas que sostienen las probetas dentro de la solución de ácido fluorhídrico ya que ayudará a la correcta conducción de electricidad sin afectar a las muestras ensayadas.
- Para la medición de la microdureza de las probetas anodizadas es necesario un equipo de mayor alcance ya que el espesor de la capa de óxido formado se encuentra a nivel nanométrico.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- Alvarez, A. (1976). Recopilación de apuntes sobre corrosión. Caracas: Universidad Central de Venezuela.
- Anderson, S. (2016). Biofuncionalización de Ti6Al4V mediante crecimiento de nanoestructuras de TiO₂ con contenido de calcio y fósforo. *Revista Materia*, 607-614.
- Boyer, R. (2003). Material Properties Handbook: Titanium Alloys, ASM International, Materials Park.
- Chung, R. (2009). Effects of titanium addition on microstructure and wear resistance of hypereutectic high chromium cast iron Fe-25wt % Cr-4wt. %C.
- Clavijo, J. (2013). Caracterización de materiales a través de medidas de microscopía electrónica de barrido (SEM).
- Concha Guzmán, M. &. (2010). Crecimiento de nanoestructuras de TiO₂ obtenidas a bajo potencial por reacción anódica en soluciones ácidas H₂SO₄/HF.. *Red de Revistas Científicas de América Latina y el Caribe, España y Portugal*, 183-187.
- Correa, R. (2014). Comportamiento microestructural de una aleación TI-6 AL-4V empleada en pulpa lixiviada. La Habana .
- Corte, D. E. (s.f.). Obtención de Curvas Galvanostáticas y Ensayos de Resistencia a la Polarización en Varillas de Construcción ASTM A 42 en Solución de Agua al 3.5% de Cloruro de Sodio. *Revista Tecnológica ESPOL*.

Delgado.J. (s.f.). "Estudio de la influencia sobre la microestructura y las propiedades mecánicas de la altura de fabricación para la aleación Ti6Al4V Eli procesada mediante la tecnología aditiva Electron Beam Melting' .

Gregorio-Vázquez, L. (2012). Formación De nanoestructuras porosas de Tio2 mediante la exposición en soluciones De HF-H₂O aplicando la técnica electroquímica De anodización. Tabasco - México .

Huang, J.-Y. (2013). Fabrication, Modification and Emerging Applications of TiO₂ Nanotube Arrays by Electrochemical Synthesis: A Review, International Journal of Photoenergy. *Journal of Constructional Steel Research*, 1415-1428.

Huang, Y., & Chien, K. (2001). The formability limitation of the hole-flanging process. *Journal of Materials Processing Technology* 117, 43-51.

J. VALENTÍ, J. P. (2004). Anodización del titanio para la mejora ante la degradación química de material quirúrgico. *Biomecánica*, 24-30.

Khataee, A. (2012). *Nanostructure Titanium Dioxide Materials*".

Liu, G. (2012). *Progress on free-standing and flow-through TiO₂: nanotube membranes, Solar Energy Materials and Solar cells*.

- López, J. M. (2015). *Funcionalización superficial de aleaciones de titanio mediante anodizado para aplicaciones biomédicas*. Madrid.
- Macak J.M, H. (2007). *TiO₂ nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications*.
- Muñoz, A. M. (2017). *Desarrollo de nanoestructuras de TiO₂ sobre la aleación ti6al4v para aplicaciones biomédicas*. Baranquilla.
- Muñoz, C. A. (2008). *Implantación iónica por plasma en titanio y aceros inoxidable usados en prótesis e instrumental médico*. Toluca.
- Poulumi, R. (2011). *TiO₂ Nanotubes: Synthesis and Applications, Angewandte Chemie International Edition, Vol. 50*.
- Quiroz, H. P. (2014). *Preparación y estudio de las propiedades estructurales, ópticas y morfológicas de nanotubos de TiO₂ para su aplicación en sensores ópticos*. Bogotá.
- Regonini, D. (2013). *A review of growth mechanism, structure and crystallinity of anodized TiO₂: nanotubes, Materials Science and Engineering*.
- Rosales, A. (2010). *"Materiales para Fotocatálisis y Electrofotocatálisis"*. Tesis de licenciatura.
- S. Bauer, S. K. (2006). *Electrochem. Commun.*
- SALINAS, J. J. (2015). *Diseño de una planta piloto para el anodizado de aleaciones de titanio*. Valencia .
- Salinas, Q. C. (s.f.). *Conceptos básicos de la corrosión*. *Ingenio libre de la universidad libre.*, 29-32.

Sun, L. (2009). *Journal of Electrochemical Chemistry*.

Yasuda, K. (2007). *Mechanistic Aspects of the Self-organization Process for Oxide Nanotube Formation on Valve Metals, journal of The Electrochemical Society*.