

# Ingeniería de materiales

## Una Mirada a los Procesos de Modificación Superficial

### Caso: Aleaciones de Titanio

**María de las Mercedes Cely Bautista** (Tunja, Boyacá, Colombia, 1972).

Doctor en Ingeniería y Ciencia de los Materiales (Universidad Nacional de Colombia - Sede Medellín) - Ingeniero Metalúrgico (Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia).

Ha publicado artículos en revistas especializadas nacionales e internacionales.

Pertenece al grupo de Investigación en Gestión Eficiente de Energía – Kaí (Universidad del Atlántico).

[mariacely@mail.uniatlantico.edu.co](mailto:mariacely@mail.uniatlantico.edu.co)

**José Luis Trisancho Reyes** (Bucaramanga, Santander, Colombia, 1969).

Doctor en Ciencia de Materiales (Centro de Investigación en Materiales Avanzados CIMAV S en C – México) Ingeniero Metalúrgico (Universidad Industrial de Santander – UIS)

Docente Planta Tiempo Completo en la categoría Titular. Facultad de Ingeniería Mecánica

Ha publicado artículos en revistas especializadas nacionales e internacionales.

Pertenece al grupo de Investigación en Materiales Avanzados (GIMAV – UTP)

[josetris@utp.edu.co](mailto:josetris@utp.edu.co)

**Andrea Lucía Muñoz Mizuno** (Barranquilla, Atlántico, Colombia, 1993).

Magister en Ingeniería - Materiales y Procesos (Universidad Nacional de Colombia- Sede Medellín) - Ingeniera de Materiales (Universidad Autónoma del Caribe).

Ha publicado artículos en revistas especializadas nacionales e internacionales.

Pertenece al Instituto de Minerales CIMEX (Universidad Nacional de Colombia- Sede Medellín).

[andreamunozmizuno@gmail.com](mailto:andreamunozmizuno@gmail.com)

**Grey Cecilia Castellar Ortega** (Barranquilla, Atlántico, Colombia, 1970).

Magíster en Ciencias Químicas (Universidad Nacional de Colombia- Sede Bogotá) - Ingeniero Químico (Universidad del Atlántico).

Ha publicado artículos en revistas especializadas nacionales e internacionales.

Pertenece al grupo de Investigación Interdisciplinario en Ciencias Básicas (Universidad Autónoma del Caribe) y al grupo de Investigación en Biotecnología de Microalgas, Físicoquímica Aplicada y Estudios Ambientales (Universidad del Atlántico).

[grey.castellar@uac.edu.co](mailto:grey.castellar@uac.edu.co)

**Franz Julio Quesada Tatis** (Barranquilla, Atlántico, Colombia, 1957).

Magíster en Materiales y Procesos (Universidad Nacional-Sede Bogotá)- Ingeniero Mecánico, (Universidad del Norte).

Ha publicado artículos en revistas especializadas nacionales e internacionales.

Pertenece al grupo de Investigación en Materiales, Procesos y Tecnologías de Producción (IMTEF) (Universidad Autónoma del Caribe).

[franz.quesada@uac.edu.co](mailto:franz.quesada@uac.edu.co)

La Editorial de la Universidad Tecnológica de Pereira tiene como política la divulgación del saber científico, técnico y humanístico para fomentar la cultura escrita a través de libros y revistas científicas especializadas.

Las colecciones de este proyecto son: Trabajos de Investigación, Ensayos, Textos Académicos y Tesis Laureadas.

Este libro pertenece a la Colección Tesis Laureadas.

# **Ingeniería de materiales**

## **Una Mirada a los Procesos de**

### **Modificación Superficial**

#### **Caso: Aleaciones de Titanio**

María Mercedes Cely Bautista  
José Luís Trisancho Reyes  
Andrea Muñoz Mizuno  
Grey Castellar Ortega  
Franz Quesada Tatis



Universidad Tecnológica  
de Pereira

Colección Ensayos  
Facultad de Ingenierías  
2020

Ingeniería de materiales : Una mirada a los procesos de  
Modificación superficial. Caso aleaciones de titanio /  
María Mercedes Cely Bautista y otros. -- Pereira : Editorial  
Universidad Tecnológica de Pereira, 2020.  
148 páginas. -- (Colección Ensayos).

ISBN: 978-958-722-476-4  
e-ISBN: 978-958-722-477-1

1. Aleaciones de titanio 2. Ingeniería de materiales 3.  
Titanio – Propiedades químicas 4. Titanio – Propiedades físicas  
5. Compuestos de metales de transición 6. Oxidación

CDD. 620.1

### **Autores**

© María de las Mercedes Cely Bautista

© José Luis Tristancho Reyes

© Andrea Lucía Muñoz Mizuno

© Grey Cecilia Castellar Ortega

© Franz Julio Quesada Tatis

**Universidad Tecnológica de Pereira**

**Pereira, Colombia**

### **Universidad Tecnológica de Pereira**

Vicerrectoría de Investigaciones, Innovación y Extensión

Editorial Universidad Tecnológica de Pereira

Pereira, Colombia

### **Coordinador editorial:**

Luis Miguel Vargas Valencia

luismvargas@utp.edu.co

Teléfono 313 7381

Edificio 9, Biblioteca Central “Jorge Roa Martínez”

Cra. 27 No. 10-02 Los Álamos, Pereira, Colombia

www.utp.edu.co

Montaje y producción:

David Restrepo Suarez.

Universidad Tecnológica de Pereira

## *Dedicatoria*

*Dedicado a mi familia, el motor de mi vida y  
a todas aquellas mujeres que hacen de la  
ingeniería algo diferente.*

*M.M.C.B.*

*A mis padres José y Ligia,  
a mi hermano José Luis,  
por su apoyo y amor incondicional*

*A.M.M*

*A ti Señor por no dejar de bendecirme,  
a mi hermosa familia y a las verdaderas  
amistades, nobles y desinteresadas.*

*G.C.O*

# CONTENIDO

<b>PRÓLOGO.....</b>	<b>9</b>
<b>CAPÍTULO UNO .....</b>	<b>11</b>
<b>1. TITANIO Y SUS ALEACIONES .....</b>	<b>12</b>
1.1 INTRODUCCIÓN .....	12
1.2 CONCEPTOS BÁSICOS .....	13
1.2.1 Propiedades Químicas.....	14
1.2.2 Procesamiento .....	16
1.3 .....	
<b>CLASIFICACIÓN Y MICROESTRUCTURAS DE LAS ALEACIONES</b>	
<b>DE TITANIO.....</b>	<b>17</b>
1.3.1 Aleación Ti6Al4V .....	20
1.3.2 Influencia de los Elementos Estabilizadores.....	23
<b>1.4 APLICACIONES BIOMÉDICAS DE LAS ALEACIONES DE</b>	
<b>TITANIO .....</b>	<b>25</b>
1.5 DIÓXIDO DE TITANIO .....	28
<b>REFERENCIAS.....</b>	<b>31</b>
<b>CAPÍTULO DOS.....</b>	<b>34</b>
<b>2. INGENIERÍA DE SUPERFICIES.....</b>	<b>35</b>
2.1 INTRODUCCIÓN .....	35
2.2 FUNDAMENTOS DE LA INGENIERÍA DE SUPERFICIES.....	36
2.3 MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DEL TITANIO .....	37
2.3.1 Naturaleza de las Superficies .....	43
2.4 ANODIZADO .....	45
2.4.1 Conceptos Básicos .....	45
2.4.2 Tipos de Anodizado .....	45
2.4.3 Efecto de Parámetros.....	47
2.4.4 Reacciones en el Anodizado/ Análisis de las películas de óxido .....	48
2.5 OXIDACIÓN TÉRMICA.....	51
2.5.1 Introducción.....	51
2.5.2 Cinética de la oxidación.....	52
2.5.3 Formación de la película de óxido.....	54
2.6 ESTUDIO DE CASO.....	57
<b>REFERENCIAS.....</b>	<b>62</b>
<b>CAPÍTULO TRES .....</b>	<b>68</b>
<b>3. GENERACIÓN DE NANOESTRUCTURAS .....</b>	<b>69</b>
3.1 FUNDAMENTOS BÁSICOS.....	70
3.2 DESARROLLO DE NANOESTRUCTURAS DE TiO.....	71
3.2.1 Tipos de Nanoestructuras.....	71
3.2.2 Formación de Nanotubos .....	74
3.2.3 Efecto de los parámetros del proceso de formación de	
nanoestructuras .....	78
3.2.4 Nanoestructuras en la salud .....	79
3.3 CARACTERIZACIÓN DE NANOESTRUCTURAS .....	81
3.3.1 Microscopía Electrónica de Barrido.....	81

3.3.2 Difracción de Rayos X.....	83
3.3.3 Mojabilidad.....	85
3.3.4 Técnicas Electroquímicas.....	86
<b>REFERENCIAS.....</b>	<b>94</b>
<b>CAPÍTULO CUATRO .....</b>	<b>99</b>
<b>4. CORROSIÓN EN ALEACIONES DE TITANIO .....</b>	<b>99</b>
4.1 INTRODUCCIÓN .....	99
4.2 CONCEPTOS BÁSICOS .....	100
4.3 PROCESOS ELECTROQUÍMICOS .....	102
4.4 TERMODINÁMICA DE LA CORROSIÓN.....	103
4.4.1 Diagramas de Pourbaix.....	103
4.5 CINÉTICA DE LOS PROCESOS DE CORROSIÓN .....	107
4.5.1 Polarización .....	107
4.5.2 Celda de polarización.....	107
4.5.3 Fenómenos de la polarización.....	108
4.5.4 Influencia de variables sobre la cinética de la corrosión.....	109
4.6 PASIVIDAD .....	110
4.6.1 Propiedades de las películas pasivas.....	111
4.7 EFECTO DE LA CORROSIÓN EN EL CUERPO HUMANO .....	112
4.8 RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN TITANIO Y SUS ALEACIONES .....	113
4.8.1 Resistencia al agua .....	114
4.8.2 Resistencia a los químicos .....	114
4.8.3 Resistencia al agrietamiento por el medio ambiente.....	115
4.8.4 Efectividad de los recubrimientos metálicos.....	115
4.9 EVALUACIÓN Y MONITOREO DE LA CORROSIÓN .....	116
4.10 CORROSIÓN EN NANOESTRUCTURAS .....	118
4.11 ESTUDIO DE CASO .....	119
<b>REFERENCIAS.....</b>	<b>123</b>
<b>CAPÍTULO CINCO .....</b>	<b>127</b>
<b>5. APLICACIONES - ALEACIONES DE TITANIO - LÍNEA ENERGÉTICA .....</b>	<b>128</b>
5.1 INTRODUCCIÓN.....	128
5.2 DESARROLLOS Y AVANCES EN LA LÍNEA ENERGÉTICA .....	128
<b>REFERENCIAS.....</b>	<b>138</b>

## FIGURAS

<b>Figura 1.1</b> Estructura cristalina del titanio. a) Hexagonal compacta y b) Cúbica de cuerpo centrado [9].	13
<b>Figura 1.2</b> Diagrama de fases del titanio [1].	19
<b>Figura 1.3</b> Microestructura de aleación de titanio fase $\alpha$ [22].	19
<b>Figura 1.4</b> Microestructura de aleación Ti fase $\beta$ [14].	20
<b>Figura 1.5.</b> Micrografías de la aleación Ti6Al4V-ELI a) Vista transversal Microscopio óptico 50X, b) Vista transversal, MEB 2000X [17]. (MEB= Microscopio electrónico de barrido)	21
<b>Figura 1.6</b> Influencia de los elementos aleantes en el titanio [9].	23
<b>Figura 1.7</b> Película de a)Ti y b) TiN [18].	24
<b>Figura 1.8</b> Morfología de recubrimientos de TiAlN por el método Sputtering reactivo r.f con relación de presión de 0.05 (izq.) y 0.1 (der.) [18].	25
<b>Figura 1.9</b> Implantes dentales, reemplazo de cadera.	26
<b>Figura 1.10</b> Diagrama de fase de aleación TiAl4V [22].	26
<b>Figura 1.11</b> Efecto de superelasticidad [22].	27
<b>Figura 1.12</b> Estructura en volumen de estructuras de anatasa y rutilo [25].	28
<b>Figura 1.13</b> Interfases en implantes con titanio como biomaterial.	30
<b>Figura 2.1</b> Diagrama de métodos de modificación superficial en aleaciones de titanio. Adaptada por autor de Liu et al [13]	41
<b>Figura 2.2</b> Vista superior de muestras anodizadas a 10mA/cm <sup>2</sup> , bajo procesos galvanostático, con variación de tiempos a)15 minutos y b)90 minutos. [32].	48
<b>Figura 2.3</b> Montaje típico de un proceso de anodizado [32].	49
<b>Figura 2.4</b> a) Vista superior y b) Vista de la sección transversal de las películas de óxido producido en muestras anodizadas sin rompimiento dieléctrico. 2000X [32].	50
<b>Figura 2.5</b> Esquema de las leyes cinéticas de oxidación [43].	54
<b>Figura 2.6</b> Formación de la película de óxido [45].	55
<b>Figura 2.7</b> Sección transversal de la película de óxido producida por a) Anodizado (AN), b) Anodizado + Oxidación térmica a 850°C en aleación de titanio Ti6Al4V.	56
<b>Figura 2.8</b> Vista de la sección transversal de las películas de óxido obtenidas en las muestras (a) OT- 650, (b) OT-750 y (c) OT-850 [50].	59
<b>Figura 2.9</b> Dureza y espesores de película de óxido obtenidos en función de la temperatura [50].	59
<b>Figura 2.10</b> Difractograma de rayos X de muestras de Ti6Al4V para un proceso continuo de calentamiento isotérmico desde temperatura ambiente hasta los 900°C [50].	60
<b>Figura 3.1</b> Representación de las estructuras de las diversas formas alotrópicas del carbono, a) diamante, b) nanotubo, c) fullereno, d) grafito y e) grafeno [6].	72
<b>Figura 3.2</b> Esquema de una celda electroquímica de dos electrodos empleada en los procesos de anodizado [18].	76
<b>Figura 3.3</b> Secuencia esquemática de diferentes etapas de la formación de la capa de nanotubos de TiO <sub>2</sub> [19].	77
<b>Figura 3.5</b> a) Esquema de las señales y funciones de un microscopio electrónico de barrido de superficies, b) La profundidad de campo es la capacidad que tiene el instrumento de mantener una imagen bien enfocada sobre cambios grandes de la topografía de la superficie del espécimen bajo estudio [29].	83



<b>Figura 3.6</b> Difracción por dos planos de una red periódica [29].....	84
<b>Figura 3.7</b> Curva para determinar la Resistencia a la polarización. [34]. .....	87
<b>Figura 3.8</b> Función lineal resultante de la reducción de la ecuación de Butler-Volmer a rangos de polarización pequeños [33].....	88
<b>Figura 3.9</b> Extrapolación de Tafel [34].....	90
<b>Figura 3.10</b> Curva característica de Tafel [33]. .....	91
<b>Figura 4.1</b> Elementos del proceso de corrosión. ....	102
<b>Figura 4.2</b> Diagrama de Pourbaix para agua a 25°C, mostrando la línea de oxígeno e hidrógeno y la zona de estabilidad del agua. ....	105
<b>Figura 4.4</b> Celda polarizada Cu – Zn. ....	108
<b>Figura 4.5</b> Diagrama de Propiedades de las películas pasivas. Adaptado de McCafferty [10] .....	111
<b>Figura 4.6</b> Mapa mental de los métodos de monitoreo de corrosión.....	117
<b>Figura 4.7</b> Curvas Potenciodinámicas para muestras oxidadas térmicamente a diferentes temperaturas [30].....	121

## TABLAS

<b>Tabla 1.1.</b> Características químicas del titanio [10].....	14
<b>Tabla 1.2.</b> Propiedades físicas del titanio [11].....	15
<b>Tabla 1.3</b> Clasificación de los cuatro grados del titanio comercialmente puro (CP) según la norma ASTM F67-06 [15].....	18
<b>Tabla 1.4</b> Elementos de aleación del titanio [14]. .....	18
<b>Tabla 1.5</b> Composición química del Ti6Al4V de acuerdo a diferentes normatividades [16]......	21
<b>Tabla 1.6.</b> ....	22
Comparación de las propiedades mecánicas de los 4 grados del Ti comercialmente puro y de la aleación Ti6Al4V [15]......	22
<b>Tabla 3.1</b> Métodos de modificación superficial [11] [9] .....	73
<b>Tabla 3.2</b> Métodos para la síntesis de dióxido de titanio [12]. ....	74



## PRÓLOGO

El titanio y sus aleaciones han sido ampliamente utilizadas, en el área aeroespacial, química, en el campo energético, en la industria biomédica entre otros, principalmente por sus características de resistencia mecánica, resistencia a la corrosión, alto grado de biocompatibilidad entre otros aspectos. Una de las propiedades mas importantes, es la generación natural de una película de óxido, estable y continua, altamente adherente sobre la superficie del mismo, con espesores del orden de 5 a 10 nm.

Por otro lado, la ingeniería de superficies es una alternativa importante, que no sólo nos permite generar una película de mayor espesor, con mejores propiedades, sino que además responde de manera positiva al comportamiento mecánico frente al material de contacto ya sea polímero, metal, compuesto o el mismo hueso cuando se aplica a sustituciones protésicas en sistemas biomédicos.

El libro describe así algunos de los procesos de modificación superficial, sus características y aplicaciones en diferentes áreas.

Otro aspecto importante, desarrollado en este libro, es el uso y aplicación de la nanotecnología; esta disciplina se interesa en entender el funcionamiento de los nanoobjetos o nanoestructuras con dimensiones inferiores a los 100 nm y las propiedades que tienen cuando se encuentran aislados o cuando se integran en materiales y dispositivos de mayor tamaño[1]. Es así como el desarrollo de nanotubos de óxidos de titanio, hacen parte de un estudio de caso, donde se evalúa no sólo las propiedades que estas partículas presentan sino además la forma y técnicas de evaluación utilizadas, debido al tamaño nanométrico que presentan.

La degradación de los materiales, por efecto de corrosión, ha sido un tema de gran importancia, debido a que puede conducir a la falla de infraestructura en plantas y máquinas,

las cuales ocasionan altos costos por reparación, pérdida o por contaminación, y posibles daños ambientales. En el caso de dispositivos biomédicos o equipos colocados en el cuerpo humano, estos se encuentran inmersos en un medio agresivo como es el fluido corporal, el cual puede generar degradación de estos dispositivos, exponiendo al paciente a algún tipo de reacción o infección afectando la morbilidad del mismo. Debido a estas características es primordial entender el proceso de corrosión, su cinética y termodinámica, alternativa de protección y bajo un estudio de caso ver cómo la modificación superficial mejora la resistencia a la corrosión de estos materiales.

Con el fin de abrir y reconocer nuevos campos de aplicación del titanio y sus aleaciones, el final se enfoca en la aplicaciones en el sector energético, reconociendo el impacto ambiental que actualmente se presenta en la generación de energía.

El desarrollo de este texto va dirigido a estudiantes y docentes, quienes desarrollen su interés en el estudio de materiales, como es el caso del titanio y sus aleaciones. De igual forma, se busca a partir de estudios de caso, analizar el efecto de la modificación superficial con la consecuente generación de alternativas para la mejora de sus propiedades mecánicas y además el desarrollo de nuevas aplicaciones en diferentes campos de la ingeniería.

**1**

**CAPÍTULO  
UNO**

# 1. TITANIO Y SUS ALEACIONES

## 1.1 INTRODUCCIÓN

El titanio es uno de los metales con mayor futuro en nuestra sociedad, tanto en el campo industrial como de la salud y es el cuarto metal más abundante después del aluminio, hierro y magnesio [1], en el campo industrial sobresalen las aplicaciones en el sector aeroespacial aunque con ciertas dificultades para su mecanizado[2], [3]; en el área de la arquitectura, una de sus mayores representaciones es el museo de Guggenheim en Bilbao, España, construido en titanio debido a su excelente resistencia a la corrosión y a sus ventajas en términos de procesos de manufactura, entre otras razones. Por otra parte, el titanio es utilizado en joyería, en el sector automotriz, en la industria de la moda, entre otras. El área biomédica ha sido uno de los grandes campos de aplicación de las aleaciones de titanio, por ejemplo, con los dispositivos para prótesis, válvulas cardíacas, prótesis para hueso, juntas articulares, implantes aplicaciones odontológicas entre otros. Desde los años 1930's, el uso del titanio para la fabricación de implantes ha sido reconocido, así como el caso del acero inoxidable, siendo este último aplicado solamente en implantes de uso temporal tales como placas y tornillos de osteosíntesis. Todas estas aplicaciones se deben entre otros a su resistencia a altas temperaturas, resistencia mecánica, resistencia a la fatiga, maquinabilidad, resistencia a la corrosión [4], [5] y biocompatibilidad [6], [7]. Por lo tanto, es importante tener un conocimiento básico de las propiedades y microestructuras para comprender las aplicaciones.

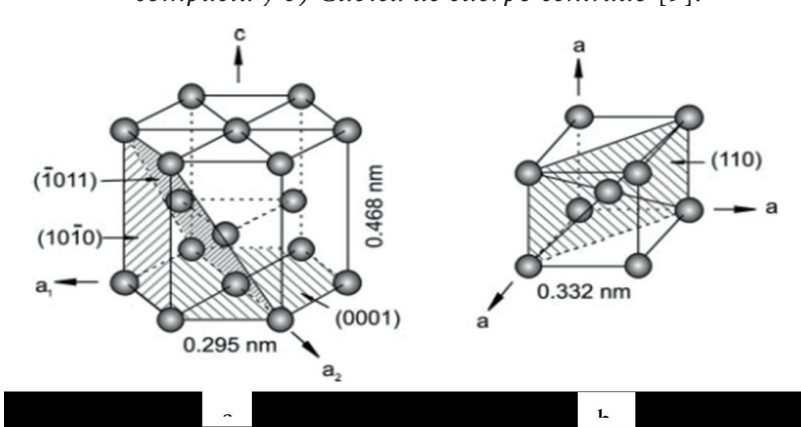
En este capítulo se describen aspectos como su estructura cristalina, propiedades físicas y químicas, algunas formas de procesamiento, los diferentes tipos de aleaciones, microestructuras y presentaciones comerciales.

## 1.2 CONCEPTOS BÁSICOS

El titanio es un elemento químico metálico (de transición, dado que tiene la tercera capa  $d$  incompleta), con número atómico 22, y pertenece al grupo 4 de la tabla química [8]. Es el noveno elemento más abundante de la naturaleza y está presente en distintos minerales, en rocas ígneas y en organismos animales y vegetales; se extrae principalmente del rutilo, metal de transición de estructura hexagonal presente en ciertas regiones como los Urales y en América.

La estructura cristalina del titanio en estado puro puede ser hexagonal compacta en estado alfa a temperaturas menores a  $882^{\circ}\text{C}$  y por encima de ella cúbica centrada en el cuerpo en estado beta, a partir de los  $1668^{\circ}\text{C}$  se encuentra en estado líquido. En la figura 1.1 muestra estas dos estructuras con las dimensiones de la celda unitaria y los planos de mayor densidad atómica.

**Figura 1.1** Estructura cristalina del titanio. a) Hexagonal compacta y b) Cúbica de cuerpo centrado [9].



En la tabla 1.1 se detallan algunas características del titanio, siendo su alto grado de biocompatibilidad para la aplicación en implantes, una de las razones para su uso en la medicina.

**Tabla 1.1.** *Características químicas del titanio* [10].

Características	
Configuración electrónica	[Ar]3d <sup>2</sup> 4s <sup>2</sup> (orbital d parcialmente lleno de electrones)
Valencia	variable: 2,3,4
Estado de oxidación	+4
Electronegatividad	1,5
Nivel de toxicidad	Bajo
Carcinogenicidad	Nivel 3
Biocompatibilidad	Alto resistencia a la corrosión.
Efectos ambientales	Negativos

El titanio presenta una baja densidad 4507 kg/m<sup>3</sup>, aproximadamente, el doble del aluminio 2700, pero menor que la del acero 7850 kg/m<sup>3</sup>. Lo anterior le da una gran ventaja sobre el acero especialmente al tener en cuenta su alta resistencia a la corrosión. Por otra parte, presenta una gran dureza y alta proporción resistencia mecánica-densidad; se dice que es la mayor entre los elementos metálicos. El Titanio presenta también un bajo módulo de elasticidad y baja ductilidad, características importantes en la aplicación de implantes o material quirúrgico (tornillos o material de osteosíntesis).

El titanio puro tiene una alta resistencia mecánica, es decir que presenta valores de resistencia a la tracción alrededor de los 24 kg/mm<sup>2</sup> para el grado 1 y hasta 55 kg/mm<sup>2</sup> para el grado 5, (el termino grado se refiere a los tipos de titanio) similar a los aceros de baja aleación dependiendo de las impurezas presentes y su cantidad. De todos modos, la resistencia varía dependiendo de los elementos aleantes, los cuales también modifican la ductilidad; es así como se encuentran aleaciones de titanio con resistencia a la tracción de 100 kg/mm<sup>2</sup> y ductilidad del 15%, finalmente presentan baja conductividad térmica, eléctrica y magnética [10].

### 1.2.1 Propiedades Químicas

El titanio presenta un alto punto de fusión lo mismo que el punto de ebullición, 1668°C y 3660°C respectivamente. Al igual que el aluminio se auto pasiva (es decir genera una



película protectora de manera natural) y es altamente resistente a la corrosión, especialmente a ácidos minerales y orgánicos, al agua de mar, al ácido clorhídrico, al ácido sulfúrico diluido y a soluciones de cloro, pero con una alta reactividad química a altas temperaturas. No obstante, el titanio muestra una alta reactividad con elementos como el oxígeno, el nitrógeno, el hidrógeno y el carbono. Esta reactividad tiene una fuerte dependencia con la temperatura, mostrando un crecimiento exponencial a elevadas temperaturas; reacciona con el oxígeno a 1200°C y con el aire a 610°C formando dióxido de titanio. Por otra parte, también presenta una excelente biocompatibilidad, la cual, en combinación con la relación resistencia-densidad, lo convierten en un material idóneo para la fabricación de prótesis articulares y otras aplicaciones en el área de la medicina.

La tabla 1.2 resume algunas de las características físicas y químicas del titanio.

**Tabla 1.2.** *Propiedades físicas del titanio* [11].

Número atómico	22
Estructura cristalina	$\alpha$ (HCP) para $T < 882^\circ\text{C}$ $\beta$ (BCC) para $T > 882^\circ\text{C}$
Parámetros de red cristalina	$\alpha$ : $a=0.295\text{ nm}$ ; $c=0.468\text{ nm}$ $\beta$ : $a=0.332\text{ nm}$ (a $900^\circ\text{C}$ )
Temperatura de transición $\alpha$ - $\beta$	$882 \pm 2^\circ\text{C}$
Densidad	Fase $\alpha$ ( $20^\circ\text{C}$ ): $4.51\text{ g/cm}^3$ Fase $\beta$ ( $885^\circ\text{C}$ ): $4.35\text{ g/cm}^3$
Capacidad calorífica	$523\text{ J/kg}^\circ\text{C}$
Conductividad térmica	$17\text{ W/m}^\circ\text{C}$
Coefficiente de expansión térmica (a $20^\circ\text{C}$ )	$8.41 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$
Conductividad eléctrica (relativa al cobre)	0.031
Resistividad eléctrica	$0.0026\ \Omega\cdot\text{m}$
Susceptibilidad magnética (K)	$1.25 \times 10^{-6}$

\*HCP: hexagonal compacta; BCC: cúbica centrada en el cuerpo.

### 1.2.2 Procesamiento

El titanio, como la gran mayoría de los materiales, puede ser procesado por fundición, mecanizado, electro maquinado, forjado, adhesión, pulvimetalurgia, soldadura, deformación plástica entre otros.

Dentro de los procesos de fundición tenemos la fundición por precisión, fundición centrífuga, fundición por gravedad. En algunos procesos de fundición, se presentan problemas de porosidad y contaminación, especialmente con el oxígeno, cavidades por contracciones; todo lo anterior puede ocasionar fragilidad, durezas variables en la fundición, disminución en la ductilidad y en la resistencia a la fatiga. Para mejorar estos problemas de eliminar las impurezas y homogenizar la composición, las aleaciones de titanio son fundidas y posteriormente refundidas en vacío [12].

El titanio y sus aleaciones en lo referente a los procesos de deformación plástica pueden ser trabajados en caliente y en frío. Por ejemplo, para procesos de trabajo en caliente, el titanio puro se trabaja entre 300°C y 500°C y las aleaciones entre 400°C y 700°C; En procesos como la forja y la extrusión se puede trabajar entre 800°C y 1000°C; se busca evitar mayores temperaturas debido a su alta reactividad, donde el oxígeno se difunde rápidamente causando fragilidad, para controlar esto se requiere una atmósfera inerte o trabajar en vacío. En los procesos de trabajo en frío, responde muy bien al endurecimiento, siendo importante utilizar bajas velocidades de deformación en el caso de espesores gruesos de modo que se eviten problemas de acritud [1].

En cuanto a los procesos de soldadura, se utiliza principalmente el proceso TIG, electroresistencia y por plasma [12]; se utilizan tres tipos de soldadura: soldadura a base de aluminio, a base de plata y soldadura eutéctica. Los procesos de soldadura junto con los de fundición, son de los procesos más problemáticos debido al alto punto de fusión del titanio y a su alta reactividad con el oxígeno.

En el mecanizado, se presentan problemas de desgaste excesivo de las herramientas por las altas temperaturas en la zona de corte debido a baja conductividad térmica del titanio, además, como se dan áreas de contacto entre la viruta y la herramienta, generan altas cargas termomecánicas; otros factores que producen desgaste en las herramientas son vibraciones por la viruta segmentada y reacciones químicas entre la viruta y la herramienta. Para minimizar los anteriores efectos se utilizan herramientas muy afiladas, bajas velocidades de corte, avance grande y mucha cantidad de refrigerante [12].

### 1.3 CLASIFICACIÓN Y MICROESTRUCTURAS DE LAS ALEACIONES DE TITANIO

El titanio presenta polimorfismo con una estructura hexagonal compacta (fase  $\alpha$ ) que sufre una transformación alotrópica a 882°C, pasando a una estructura cúbica centrada en el cuerpo (fase  $\beta$ ). Esta transformación le brinda la posibilidad de formar aleaciones con microestructuras del tipo  $\alpha$ , tipo  $\beta$ , o  $(\alpha+\beta)$ , dependiendo de los aleantes estabilizadores de alguna de las dos fases.

Según lo anterior, existen tres clasificaciones posibles para las aleaciones de titanio: aleaciones tipo  $\alpha$ , también llamadas casi- $\alpha$ , las aleaciones tipo  $\beta$  o casi- $\beta$ , y las aleaciones  $\alpha+\beta$ , denominadas así por la microestructura que presentan a temperatura ambiente [13], [14].

El titanio se puede encontrar como:

- Titanio puro.
- Titanio comercialmente puro.
- Titanio  $\alpha$ .
- Titanio  $\beta$ .
- Titanio  $\alpha+\beta$ .
- Películas delgadas.

En estado puro es altamente reactivo, por lo que comercialmente se encuentra con porcentajes de titanio alrededor de 98,6% a 99,5% y son llamados titanio comercialmente puro, aleados en pequeñas proporciones con nitrógeno, carbono, hidrógeno, hierro y oxígeno. Son designados por la ASTM por grados del 1 al 4, ver tabla 1.3.

**Tabla 1.3** Clasificación de los cuatro grados del titanio comercialmente puro (CP) según la norma ASTM F67-06 [15].

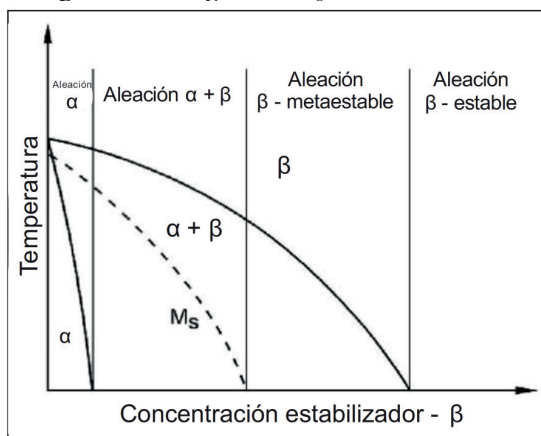
	Composición (wt %)					
	N	C	O	Fe	H	Ti
Grado 1 UNS R50250	0.03	0.08	0.18	0.20	0.015	Bal.
Grado 2 UNS R50250	0.03	0.08	0.25	0.30	0.015	Bal.
Grado 3 UNS R50250	0.05	0.08	0.35	0.30	0.015	Bal.
Grado 4 UNS R50250	0.05	0.08	0.40	0.50	0.015	Bal.

La figura 4 muestra los elementos aleantes, los cuales modifican las temperaturas de transformación, estos elementos se clasifican en estabilizadores  $\alpha$  que elevan las temperaturas de transformación y estabilizadores  $\beta$  que la descenden. La figura 1.2 presenta un diagrama de fases, donde se observa la situación de las diferentes aleaciones en función del porcentaje de elementos estabilizadores.

**Tabla 1.4** Elementos de aleación del titanio [14].

Elemento de aleación	% en peso (approx)	Efecto
Aluminio	2-7	$\alpha$ -estabilizador
Estaño	2-6	$\alpha$ -estabilizador
Vanadio	2-20	$\beta$ -estabilizador
Molibdeno	2-20	$\beta$ -estabilizador
Cromo	2-12	$\beta$ -estabilizador
Cobre	2-6	$\beta$ -estabilizador
Circonio	2-8	Fortalece $\alpha$ y $\beta$
Silicio	0.05 - 1	Mejora resistencia a fluencia

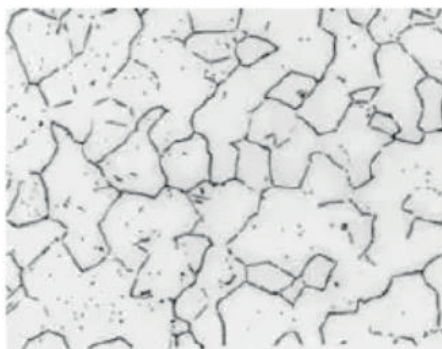
**Figura 1.2** Diagrama de fases del titanio [1].



Entre los elementos estabilizadores  $\alpha$  el aluminio es el más representativo, el cual presenta una gran solubilidad y aumenta ligeramente la resistencia a temperatura ambiente manteniéndolo a temperatura elevada. Otros elementos pertenecientes a esta categoría son el oxígeno, estaño, galio y germanio.

Las principales características de estas aleaciones tipo alfa son: estabilidad térmica hasta los 550°C, resistencia mecánica aceptable a altas temperaturas, excelente resistencia a la corrosión, buena fluencia y fácil de soldar. La figura 1.3 muestra la microestructura de aleación de titanio fase  $\alpha$ , con grano acicular fino producto de un enfriamiento rápido.

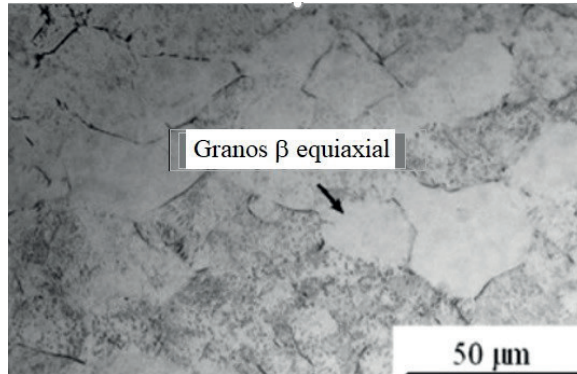
**Figura 1.3** Microestructura de aleación de titanio fase  $\alpha$  [22].



Los estabilizadores  $\beta$  como el manganeso, cromo, hierro, molibdeno y niobio descienden la temperatura de transformación de  $\alpha$  a  $\beta$ . Se consiguen mejores propiedades con procesos de envejecimiento, en donde se logra la precipitación de partículas finas de fase  $\alpha$  en la fase  $\beta$ . Estas aleaciones se pueden trabajar en frío en estado recocido y se tratan térmicamente para mejorar su resistencia, presentan mejor comportamiento a la fatiga y a la corrosión.

En la figura 1.4 se muestra una aleación Ti17 con granos  $\beta$  equiaxiales.

**Figura 1.4** *Microestructura de aleación Ti fase  $\beta$*  [14].



Las aleaciones  $\alpha + \beta$  están formadas por elementos estabilizadores  $\alpha$  y  $\beta$  presentando una microestructura mixta obteniendo buenas propiedades mecánicas. La aleación Ti6Al4V se encuentra dentro de esta clasificación y representa más del 50% de todas las aleaciones en uso.

### 1.3.1 Aleación Ti6Al4V

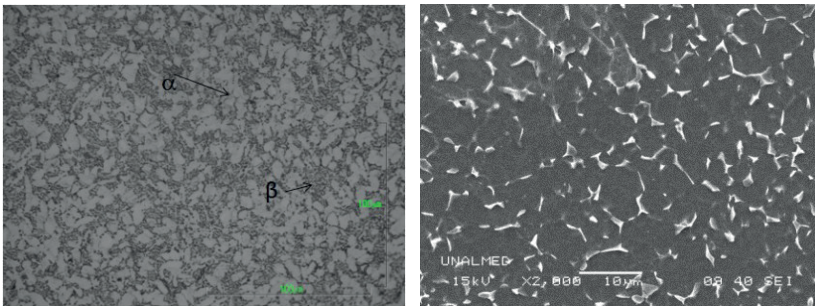
El Ti6Al4V es la aleación de titanio de uso más común, su composición varía de acuerdo con el fabricante y de la norma que se use como referencia, tal y como se observa en la tabla 1.5.

**Tabla 1.5** Composición química del Ti6Al4V de acuerdo a diferentes normatividades [16].

Designación	Composición (wt %)							
	Al	V	Fe	C	O	N	H	Ti
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.

La microestructura de la aleación Ti6Al4V es mostrada en la Fig.1.5, donde se muestra sus fases alfa + beta. Se observan granos equiaxiales de fase  $\alpha$  (zonas claras) y la fase  $\beta$  (zonas oscuras) rodeando a la fase  $\alpha$ .

**Figura 1.5.** Micrografías de la aleación Ti6Al4V-ELI a) Vista transversal Microscopio óptico 50X, b) Vista transversal, MEB 2000X [17]. (MEB= Microscopio electrónico de barrido)



La aleación Ti6Al4V presenta diferentes tipos de microestructuras como laminar, equiaxial y martensítica. Los elementos aleantes como el caso del aluminio tiende a estabilizar la fase  $\alpha$  e incrementa la temperatura de transformación de  $\alpha$  a  $\beta$ , mientras que el vanadio estabiliza la fase  $\beta$ , bajando la temperatura de transformación de  $\alpha$  a  $\beta$ . Las microestructuras fase  $\alpha$  tiene una microestructura monofásica, que promueve una buena soldabilidad y resistencia a la oxidación.

Los parámetros de red para la fase  $\alpha$  son  $a=2.925 \text{ \AA}$ ,  $c=4.67 \text{ \AA}$ , estos parámetros pueden variar dependiendo de la composición de la fase. Para el caso de la fase  $\beta$  el parámetro de red es  $a=3,19 \text{ \AA}$ .

Las aleaciones de titanio pueden tener una importante anisotropía de propiedades, posiblemente a la inherente anisotropía de su estructura cristalina hexagonal de la fase  $\alpha$  [9].

La aleación Ti6Al4V es usada en implantes ortopédicos en su especificación de contenido extra bajo de intersticiales (Extra Low Interstitial – ELI), manteniendo en valores muy reducidos la concentración de oxígeno para evitar la fragilización y aumentar la resistencia y la ductilidad.

Las propiedades mecánicas del titanio resultan de mucha importancia, especialmente en la mayoría de las aplicaciones médicas. En la tabla 1.6 se muestra la comparación de las propiedades mecánicas de los 4 grados de titanio puro y de la aleación Ti6Al4V, allí se observa que el titanio grado 4, tiene una alta resistencia debido a su alto contenido de impurezas, pero que de igual forma reduce significativamente la ductilidad.

**Tabla 1.6.**

*Comparación de las propiedades mecánicas de los 4 grados del Ti comercialmente puro y de la aleación Ti6Al4V [15].*

Propiedades	Grado 1	Grado 2	Grado 3	Grado 4	Ti6Al4V
Resistencia a la tracción (MPa)	240	345	450	550	860
Límite elástico (0.2%) (MPa)	170	275	380	485	795
Elongación (%)	24	20	18	15	10
Reducción de área (%)	30	30	30	25	25

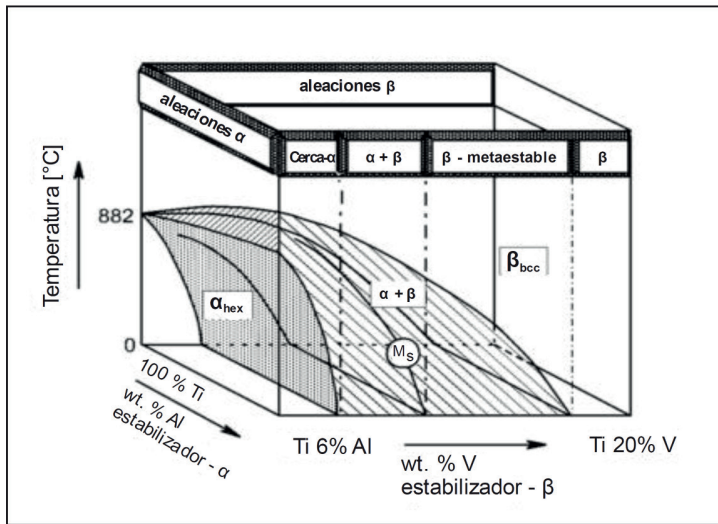
En términos de la resistencia específica (resistencia/densidad), la aleación Ti6Al4V excede a la mayoría de los materiales para implantes. Adicionalmente, el titanio tiene una resistencia al corte muy baja, lo cual limita su aplicabilidad para la fabricación de tornillos, placas óseas y aplicaciones similares. Otro aspecto en el caso de las aleaciones de titanio es su baja resistencia al desgaste, lo que dificulta su uso en aplicaciones biomédicas cuando los materiales son sometidos a fricción, debido a esto se han desarrollado una serie de tratamientos superficiales con el fin de minimizar este efecto.



### 1.3.2 Influencia de los Elementos Estabilizadores

En la figura 1.6, se resume la influencia de los estabilizadores  $\alpha$  y  $\beta$  en las propiedades, siendo los estabilizadores  $\alpha$  de gran importancia en las propiedades de resistencia a la corrosión, soldabilidad y resistencia a la fluencia y los estabilizadores  $\beta$  en la resistencia a la tracción, conformabilidad y respuesta a los tratamientos térmicos.

**Figura 1.6** Influencia de los elementos aleantes en el titanio [9].



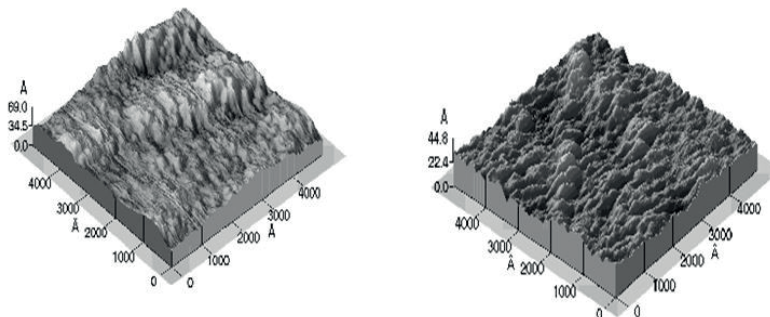
La aleación del titanio en forma sustitucional con elementos que tienen radios atómicos similares a él como el hierro, aluminio, vanadio, molibdeno y en forma intersticial con elementos de radio atómico menor como el oxígeno, carbono y nitrógeno, permite el desarrollo de nuevas estructuras que responden y mejoran las propiedades mecánicas de este tipo de materiales.

En el caso de las aleaciones sustitucionales, puede darse el caso de solubilidad total en fases alfa y beta como el zirconio, solubilidad total en fase beta, pero parcial en fase alfa como el molibdeno, solubilidad parcial en ambas fases como el vanadio, hierro, molibdeno y aluminio.

Se presentan situaciones de altas exigencias ya sean mecánicas, químicas, entre otras, donde las propiedades de las aleaciones de titanio referenciadas no son suficientes; ejemplo de esto se presenta en elementos mecánicos sometidos a altas cargas, altas temperaturas, corrosión y desgaste superficial causado por el flujo plástico. Para ello se requieren propiedades muy particulares que se obtienen por procesos especiales (como procesos asistidos por plasma, ejemplo: PVD y CVD), lográndose materiales con variedad de composición desde metales y aleaciones hasta cerámicos en forma de películas. Para el caso del titanio se obtienen óxidos de titanio ( $\text{TiO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ), carburo de titanio, nitruro de titanio, nitruro de titanio y aluminio; dichas películas presentan características especiales como: tamaño de granos y espesor de películas a nivel de nanómetros, durezas elevadas, por ejemplo, de 3000 HV.

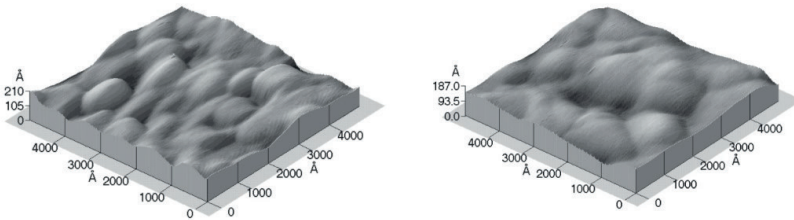
En la figura 1.7a se observa un recubrimiento de Ti obtenido por el proceso de deposición física por vapor con tamaño de grano de 38 nm, rugosidad de  $0,6 \mu\text{m}$  y espesor de película de 95 nm y en la figura 1.7b se tiene un recubrimiento de TiN con tamaño de grano de 38 nm, rugosidad de  $0,3 \mu\text{m}$  y espesor de película de 75 nm.

**Figura 1.7 Película de a)Ti y b) TiN [18].**



En la figura 1.8 se observa el efecto de la presión en la rugosidad para el recubrimiento de TiAlN obtenido por proceso PVD, en donde ésta disminuye al aumentar la presión.

**Figura 1.8** Morfología de recubrimientos de TiAlN por el método Sputtering reactivo r.f con relación de presión de 0.05 (izq.) y 0.1 (der.) [18].



#### 1.4 APLICACIONES BIOMÉDICAS DE LAS ALEACIONES DE TITANIO

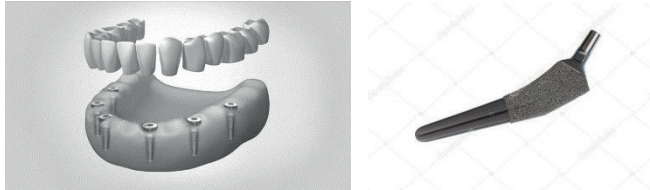
Hoy en día, se encuentran a disposición de la medicina, para el desarrollo de dispositivos médicos, diferentes tipos de biomateriales cerámicos, poliméricos, metálicos y compuestos; dentro de los materiales metálicos y compuestos. Llama la atención, en la última década, el uso de aceros inoxidables de la serie 300, aleaciones cobalto cromo, y el titanio y sus aleaciones.

En lo que respecta al titanio y sus aleaciones, una de sus principales ventajas es su bajo peso específico ( $4.5 \text{ g/cm}^3$ ), las buenas propiedades mecánicas como la resistencia a la tensión, resistencia a la corrosión, resistencia al desgaste y en especial su excelente compatibilidad biológica, por lo tanto, son buenos candidatos para aplicaciones de implantes. Este tipo de materiales, no se aconseja utilizarlo en situaciones en donde esté sometido a fuerzas cortantes por su baja resistencia al corte. Dentro de las aplicaciones del titanio en la medicina tenemos, reemplazo de partes dañadas o enfermas, como por ejemplo: placas óseas, reemplazo de articulaciones, válvulas del corazón, marcapasos entre otros [19].

El titanio y sus aleaciones son utilizados desde hace aproximadamente 80 años como material biomédico, especialmente el titanio puro y la aleación Ti-6Al-4V. La figura

9 muestra el uso en aplicaciones dentales, donde se usa el titanio comercialmente puro y el caso de implantes de cadera donde se usa la aleación Ti-6Al-4V[20].

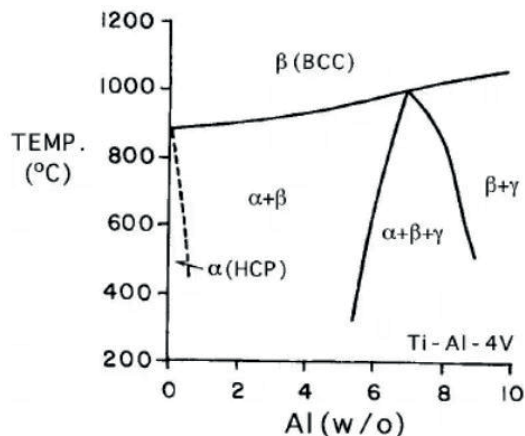
**Figura 1.9** *Implantes dentales, reemplazo de cadera.*



**Fuente:** <http://www.centredentalabac.com/implantes-dentales-en-terrasa-de-ultima-generacion/>

La adición del aluminio como estabilizador de la fase  $\alpha$  (Ver Fig.1.10), mejora algunas propiedades mecánicas en el desarrollo de este tipo de aleaciones. Su aplicación en implantes se fundamenta en una alta resistencia a la tensión y a la fluencia, 860 MPa y 795 respectivamente, muy superior a la gran mayoría de los aceros; además, presentan una alta relación resistencia a la fluencia/ densidad; entre las aleaciones del titanio en aplicaciones dentales tenemos Ti-6Al-7Nb, Ti-6Al-4V, Ti-13Cu-4.5Ni, Ti-25Pd-5Cr y Ti-20Cr-0.2Si; para implantes permanentes las aleaciones Ti-6Al-7Nb, Ti-13Nb-13Zr y Ti-12Mo-6Zr [21].

**Figura 1.10** *Diagrama de fase de aleación TiAl4V [22].*

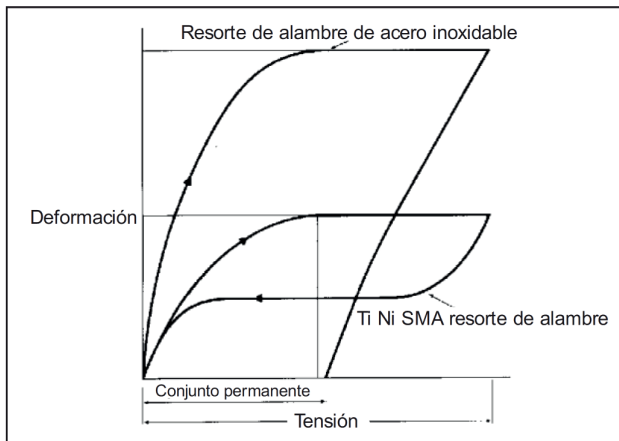


En productos sanitarios como sillas de ruedas, miembros artificiales, piernas artificiales se utilizan aleaciones como Ti-4.2Fe-6.9Cr (TFC) and Ti-4Fe- 6.7Cr-3Al debido a su excelente compatibilidad y naturaleza no alérgica [23].

Recientemente se han desarrollado investigaciones referentes a nanoestructuras del titanio para aplicaciones biomédicas, especialmente en implantes para determinar la influencia de las características superficiales (rugosidad, topografía y composición química) en la adherencia [21].

Las aleaciones de NiTi (llamadas Nitinol por su contenido de Níquel y Titanio), son utilizadas debido al efecto de memoria de forma y a la superelasticidad, como se muestra en la figura 1.11, en el caso del efecto de memoria de forma, el material puede recuperar su forma después que es deformado plásticamente; y en la superelasticidad, los esfuerzos no se incrementan con el aumento de las deformaciones después de superar la zona elástica y recuperando su forma original al eliminar las cargas, lo cual no sucede con los materiales metálicos (Figura 1.11); dentro de las aplicaciones está el *stent*, grapas ortopédicas, retenedores en ortodoncia, músculos artificiales entre otros.

**Figura 1.11** Efecto de superelasticidad [22].



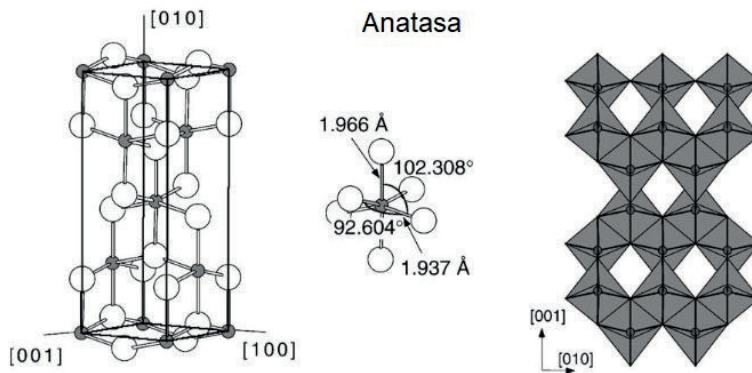
## 1.5 DIÓXIDO DE TITANIO

El titanio es un metal altamente reactivo cuando es expuesto a la atmósfera y presenta una fuerte afinidad con el oxígeno formando una capa de óxido, siendo el primer óxido en formarse el monóxido de titanio y pasando después por  $Ti_6O$ ,  $Ti_3O$ ,  $Ti_2O$ ,  $TiO$ ,  $Ti_2O_3$ ,  $Ti_3O_5$  hasta el dióxido de titanio  $TiO_2$ , el cual se adhiere fuertemente a la superficie del sustrato de titanio.

El dióxido de titanio cristaliza en 3 estructuras principales como son: rutilo, anatasa como estructuras tetragonales y brokita como estructura romboédrica; la fase anatasa y broquita son metaestables, mientras que el rutilo es la única fase estable.

El rutilo y la anatasa se caracterizan por un arreglo cristalino de seis átomos de oxígeno por uno de titanio en una estructura octaédrica distorsionada, en donde cada estructura posee una conformación distinta de su celda, tal como se muestra en la Figura 1.12 [24].

**Figura 1.12** Estructura en volumen de estructuras de anatasa y rutilo [25].



Las dimensiones de la celda unitaria de rutilo son:  $a = b = 4587 \text{ \AA}$ ,  $c = 2.953 \text{ \AA}$  y para la anatasa:  $a = b = 3.782 \text{ \AA}$ ,  $c = 9.502 \text{ \AA}$  [25]. Los 3 planos de rutilo que más inciden en el comportamiento de

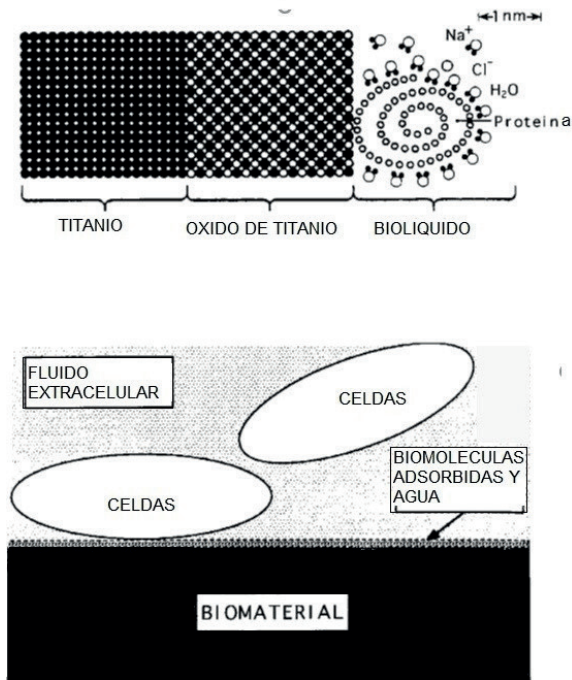
este son, la superficie (110), (001) y (100), siendo el plano (110) el más estable con la energía superficial más baja, mientras que el plano (001) es el de energía más alta; para el caso de la anatasa, el plano (101) es el que tiene más baja energía superficial, aún menor que la del rutilo.

La fase rutilo es más densa que la anatasa, con densidades del orden de  $4,240 \text{ g/cm}^3$  y  $3,830 \text{ g/cm}^3$  respectivamente, lo que como consecuencia causa que las estructuras presenten propiedades distintas. La estructura anatasa podría transformarse rutilo a altas temperaturas debido al rompimiento de los enlaces de  $\text{TiO}_2$  permitiendo un reacomodo del octaedro, generando una disminución en el volumen y la aparición de dicha fase. El rutilo es la fase más estable a distintas temperaturas debido a que presenta menor energía libre de formación. Sin embargo, la transformación de fase también se puede presentar por imperfecciones en la red cristalina como la debilidad de algunos enlaces, impurezas y variación de la atmósfera exterior [25].

Otra de las propiedades físicas importantes es su alta constante dieléctrica, la cual se traduce en elevadas fuerzas de Van der Waals relativa a los otros óxidos lo que le da la fuerte adherencia al sustrato de titanio, generando una buena resistencia al ataque químico.

Por lo tanto, el titanio se usa como biomaterial debido a su alta resistencia a la corrosión por la formación de una capa de óxido, como es el caso del dióxido de titanio  $\text{TiO}_2$ , el cual es un producto de reacción estable; pero al estar en contacto con moléculas de agua, iones disueltos y proteínas, se desprenden partículas de óxido formando celdas que se depositan alrededor del implante, lo cual afecta su desempeño (Figura 1.13).

**Figura 1.13** *Interfases en implantes con titanio como biomaterial.*



Fuente: Adaptada de [22].

El dióxido de titanio es utilizado en celdas solares para la generación de energía, como pigmentos en pinturas y cosméticos, como recubrimientos protectores de la oxidación y recubrimientos ópticos, en la salud en los implantes de huesos y se están realizando estudios para aplicaciones en baterías de Litio [25]. La resistencia de este óxido es importante en ácidos como el crómico, ácido hipocloroso los cuales no afectan significativamente el metal. Los ácidos presenta condiciones de potenciales más negativos a  $-0.7$  V SCE con temperaturas mayores a  $80^{\circ}C$ , condiciones que favorecen las condiciones del material [24].



## REFERENCIAS

- [1] G. Lütjering and J. Williams, *Titanium*, Second edi. New York, 2007.
- [2] D. Rodríguez, “Obtención de capas de nitruro de titanio por tratamientos termoquímicos en Titanio y Ti6Al4V y caracterización de las propiedades para aplicaciones biomédicas.” Universitat Politècnica de Catalunya, 1999.
- [3] A. Mouritz, “Introducción a los Materiales Aeroespaciales”, Woodhead Publ. Ltd, vol. (ISBN 9871, 2012).
- [4] A. S. Mogoda, Y. H. Ahmad, and W. A. Badawy, “Corrosion Behaviour of Ti-6Al-4V Alloy in Concentrated Hydrochloric and Sulphuric Acids”, *J. Appl. Electrochem.*, vol. 34, no. 9, pp. 873–878, Sep. 2004.
- [5] R. Hsu, C. Yang, C. Huang, and Y. Chen, “Investigation on the corrosion behavior of Ti-6Al-4V implant alloy by electrochemical techniques”, *Mater. Chem. Phys.*, vol. 86, no. 2–3, pp. 269–278, Aug. 2004.
- [6] S. Assis, S. Wolyneć, and I. Costa, “Corrosion characterization of titanium alloys by electrochemical techniques”, *Electrochim. Acta*, vol. 51, no. 8–9, pp. 1815–1819, Jan. 2006.
- [7] K.-H. Kim et al., “Preparation and characterization of anodized titanium surfaces and their effect on osteoblast responses”, *J. Oral Implantol.*, vol. 32, no. 1, pp. 8–13, Jan. 2006.
- [8] W. Smith and J. Hashemi, *Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales*. Mexico: Mc Graw Hill, 2007.
- [9] C. Leyens and M. Peters, *Titanium and Titanium Alloys*. Weinheim: Wiley-VCH, 2003.
- [10] D. Brunette, P. Tengvall, and M. Textor, *Titanium in medicine*. Heidelberg: Springer-Verlag Berlin, 2001.
- [11] K. Das, S. Bose, and A. Bandyopadhyay, “Surface modifications and cell-materials interactions with anodized Ti”, *Acta Biomater.*, vol. 3, no. 4, pp. 573–85, Jul. 2007.

- [12] Y. Oshida and Y. Guven, “10 – Biocompatible coatings for metallic biomaterials”, in *Surface Coating and Modification of Metallic Biomaterials*, 2015, pp. 287–343.
- [13] K. G. Budinski, “Tribological properties of titanium alloys”, *Wear*, vol. 151, pp. 203–217, 1991.
- [14] J. Vydehi, *Titanium Alloys-An atlas od structures and fracture features*. Boca-raton-Florida: Taylor & Francis group, 2006.
- [15] ASTM Norma, “F67-06. Standard Specification for Unalloyed Titanium, for Surgical Implant Applications”, ASTM Copyright., pp. 1–5, 2006.
- [16] D. Rodríguez, “Obtención de capas de nitruro de titanio por tratamientos termoquímicos en Titanio y Ti6Al4V y caracterización de las propiedades para aplicaciones biomédicas”, Universidad Politecnica de Cataluña, 1999.
- [17] M. Cely, “Efecto de la Modificación Superficial de la aleación Ti6Al4V en condición de contacto lubricado con polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE),” Universidad Nacional de Colombia, 2013.
- [18] F. Quesada and A. Meriño, “Recubrimientos de TiAlN sobre ASTM A36 por el proceso de sputtering reactivo rf”, *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia*, vol. 37, pp. 107–114, 2006.
- [19] M. Comín et al., “Biomateriales para las sustituciones protésicas,” in *Biomecánica articular y sustituciones protésicas*, Valencia: Instituto de Biomecánica de Valencia, 1998, pp. 1–643.
- [20] D. Brunnete, *titanio in medicine*. Springer-Verlag Berlin, 2001,pp 1005.
- [21] M. Kulkarni, A. Mazare, E. Gongadze, Š. Perutkova, and V. Kralj-igli, “Titanium nanostructures for biomedical applications,” *Nanotechnology*, vol. 26, no. 062002, p. 18, 2015.
- [22] J. D. Park, J. B.,Bronzino, *Biomaterials, Principles and Applications*. CRC Press, Boca Ratón, FL, 2000. 2000.
- [23] M. Geetha, A. K. Singh, R. Asokamani, and A. K. Gogia, “Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic

- implants – A review,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 54, no. 3, pp. 397–425, May 2009.
- [24] L. Gonzalez, “Síntesis sonoquímica de  $\text{TiO}_2$  y estudio de sus propiedades optoelectrónicas,” Instituto Politécnico Nacional, 2009.
- [25] U. Diebold, “The surface science of titanium dioxide,” *Surf. Sci. Rep.*, vol. 48, no. 5–8, pp. 53–229, Jan. 2003.
- [26] K. R. Trethewey and J. Chamberlain, *Corrosion for Science and Engineering*. Singapore: Longman Scientific & Technical, 1995.

**2**

**CAPÍTULO  
DOS**

## 2. INGENIERÍA DE SUPERFICIES

### 2.1 INTRODUCCIÓN

El uso de biomateriales metálicos ha sido de alto impacto desde el siglo XIX, no obstante, debido a las necesidades del medio, las exigencias de fabricación hoy en día son cada vez mayores. Cuando hablamos de aplicaciones biomédicas es importante conocer la relación que existe con los tejidos desde el punto de vista de la resistencia mecánica, propiedades a la fatiga, interacción química y electroquímica, además de su grado de estabilidad y biocompatibilidad, evitando cualquier tipo de reacción alérgica o tóxica [1]. Son muchas las clasificaciones que este tipo de materiales tiene dependiendo del tipo de material, modo de obtención, tiempo de permanencia dentro del cuerpo, tipo de tejido que se desee reemplazar, del tipo de contacto entre otros.

Se ha presentado la utilización de biomateriales, tales como aleaciones a base de cobalto, aceros inoxidable austeníticos 316L, Ti, en diferentes aplicaciones biomédicas, ya sea como biomaterial temporal (tornillos o clavos intramodulares) o permanentes (como el caso de implante total de cadera). Por otra parte, aleaciones de magnesio, aleaciones con memoria de forma (NiTi) y tantalio son alternativas interesantes actualmente en el mercado.

Por otro lado, una característica importante en el caso de biomateriales permanentes es asegurar un período largo sin rechazo, lo que incluye tener propiedades como excelente biocompatibilidad, alta resistencia al desgaste y a la corrosión, buenas propiedades mecánicas y oseointegración, manteniendo en lo posible características muy similares a los huesos y tejidos del cuerpo humano [2].

La relación que los metales puedan tener con otro tipo de biomateriales poliméricos, cerámicos o compuestos, define algunos comportamientos de este tipo de pares tribológicos.

La ingeniería de superficies es una alternativa importante, ya que no solo nos permite generar una película que mejore las propiedades del material, sino que además responde de manera positiva al comportamiento frente al material de contacto ya sea polímero, metal, compuesto o el mismo hueso cuando se aplica a sustituciones protésicas.

## 2.2 FUNDAMENTOS DE LA INGENIERÍA DE SUPERFICIES

La ingeniería de superficies incluye una serie de procesos y tratamientos superficiales orientados a mejorar las características iniciales de un material.

La ingeniería de superficies esta definida por el ASM International como “Tratamiento de las superficies y regiones cercanas al material permitiendo a la superficie desarrollar funciones que son distintivas de las funciones demandadas desde el material como substrato”. Las características que pueden ser mejoradas en un material se pueden obtener a partir de procesos químicos, mecánicos, metalúrgicos o por recubrimiento; características como resistencia a la corrosión, resistencia al desgaste, biocompatibilidad, adhesión celular, reducción de la fricción, mejoramiento de las propiedades eléctricas, entre otros, son mejorados mediante estos procesos, convirtiéndolos en lo que llamamos los materiales inteligentes [3].

Las características de un material se relacionan no sólo por las características del substrato sino también por el efecto generado por la modificación superficial, generando así cambios tanto superficiales como en volumen del material, según sea el caso. Sin embargo, los tratamientos superficiales siguen siendo una alternativa en la reducción de costos de este tipos de materiales.

En el desarrollo de dispositivos ingenieriles utilizados en diferentes aplicaciones ya sean aeronáuticas, deportivas, mecánicas o en especial en aplicaciones biomédicas, es importante revisara las características del producto inicial, determinando la facilidad en el uso y aplicación.

Para el caso de dispositivos médicos el material es sometido a condiciones biológicas del medio y su reacción con este determina un factor importante en la vida útil del material. La reacción del material en su superficie se ha convertido en un tema de mucho interés, pues a partir de la reacción substrato-medio o substrato-película se definen varias características del comportamiento del material.

La ingeniería de superficies en sus procesos de modificación superficial aplicado a dispositivos biomédicos, permite tanto el mejoramiento de superficies, sino además la posibilidad de recuperación de los mismos, mediante el estudio de interacciones que se presentan en las superficies de ciertos tipos de materiales, como en este caso, las aleaciones de titanio. Los materiales basados en titanio atraen mucho el interés debido a sus a características de resistencia a la corrosión, mejores propiedades mecánicas, bajo módulo elástico y excelente biocompatibilidad comparado con otros materiales como las aleaciones Co-Cr y aceros inoxidable. El desarrollo de técnica de modificación superficial permiten aumentar la bioactividad de las superficies de Ti y además mejoran su comportamiento a la corrosión, especialmente por el ambiente agresivo que se presentta dentro del cuerpo humano [4].

### 2.3 MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DEL TITANIO

Las aplicaciones del titanio en el área médica, quirúrgica, dispositivos dentales entre otros, tiene sus inicios desde finales de la segunda guerra mundial debido a las altas exigencias demandadas en el área aeroespacial y militar. El uso de las aleaciones de titanio se incrementa como biomaterial especialmente en la aplicación

de componentes biomédicos (vástagos, clavos, prótesis de cadera, etc.), debido a su bajo módulo elástico, resistencia a la corrosión y biocompatibilidad comparado a las aleaciones basadas en cobalto [5], [6]. Una aplicación que tomó gran importancia fue la ortopedia con la generación de implantes articulares; fue Charnley uno de los pioneros en la creación e implementación de implantes de cadera, alternativa de recuperación en pacientes que por diferentes causas perdieron la movilidad de esta articulación [7].

Los eventos que suceden después de la implantación de un componente metálico dentro del organismo incluyen interacciones entre el entorno biológico y la superficie del material artificial, el inicio de las reacciones biológicas, así como los modos de respuesta particulares escogidos por el cuerpo. La superficie del material juega un papel extremadamente importante en la respuesta del entorno biológico a los dispositivos médicos artificiales. En los implantes de titanio, el proceso normal del material conduce a una capa superficial oxidada, de bajo espesor, que se deforma plásticamente, no uniforme y que en contacto con otro material puede desprenderse, liberando partículas al medio. Otra razón importante para la realización de modificación de la superficie de titanio para dispositivos médicos es que las propiedades superficiales específicas son diferentes según sea el sitio de localización, por ejemplo, con el fin de lograr la integración biológica, es necesario tener una buena conformabilidad hueso; también se requiere una buena resistencia al desgaste y a la corrosión.

Por otra parte, aunque el titanio responde muy bien a las diferentes propiedades mecánicas, se ha encontrado que este material presenta un pobre comportamiento tribológico, lo cual ha sido una barrera para diferentes aplicaciones biomédicas que requieren de estas propiedades. Estas características tribológicas no deseables de la aleación de Ti, se deben entre otros a:



- Baja resistencia al desgaste del titanio causada por una baja relación  $c/a$  (constantes de red) como un metal de estructura hexagonal compacta;
- Los sistemas de deslizamiento producen resistencia al corte muy bajos y un alto coeficiente de fricción,
- Bajo endurecimiento por trabajo,

Baja resistencia ejercida por la capa de óxido que se forma de manera natural sobre su superficie entre otros [8], [9], [10];

Además, la oxidación y la resistencia a la corrosión del titanio y sus aleaciones son excelentes a temperaturas relativamente bajas, no obstante, a temperaturas alrededor de los 430°C y más dependiendo del tiempo de exposición, el oxígeno es absorbido por el sustrato causando fragilización.

La creciente demanda de los componentes modulares y la necesidad de mejorar sus características de resistencia al desgaste y a la abrasión, han hecho de los procesos de modificación superficial una alternativa para mejorar estas propiedades de la aleación de titanio.

Cuando el titanio es expuesto al aire, se forma una pequeña película de óxido de titanio, con el fin de proteger la superficie del mismo, esta película está en el orden de los 5 – 10 nm, detritopero muchas veces cuando la superficie está en contacto con otra superficie -generándose algún tipo de fricción- esta película se desprende formando una especie de detritos que afecta las condiciones de funcionamiento de los implantes biomédicos. Por otra parte, según S. Minagar y otros, encontró que la película de óxido puede estar compuesta de  $TiO$ , una capa intermedia de  $Ti_2O_3$  y una capa externa de  $TiO_2$ ; estas capas externas no son muy compatibles con el hueso lo que ocasiona pérdidas y no se recomienda para tiempos prolongados dentro del organismo [11]. Por lo anterior, el desarrollo de procesos de modificación superficial, ha sido una alternativa, que ha permitido el desarrollo de diferentes tipos de películas como tipo

barrera, tipo poro, tubular etc, que pueden estar desde el orden de los nanómetros hasta el orden de los micrómetros según sea el caso y que presentan mejores propiedades que las películas formadas naturalmente.

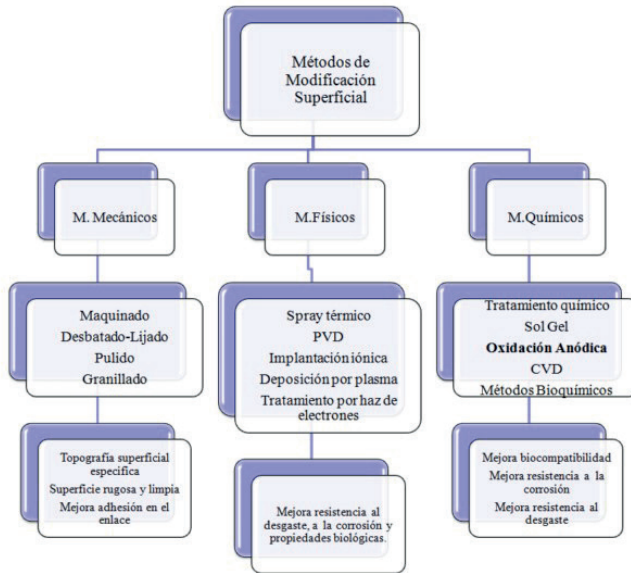
Para el caso del titanio y sus aleaciones, los métodos de modificación superficial han permitido que se mejore las propiedades de estos tales como conductividad o bioactividad, además de su resistencia a la corrosión y al desgaste, entre otros. Para ello se han empleado varias técnicas y métodos, entre ellos se cuentan los métodos mecánicos, químicos, físicos y algunos que se relacionan a la adición de elementos como el caso de la nitruración por plasma de recubrimientos con hidroxapatita.

La figura 2.1 muestra en resumen los tratamientos y procesos de modificación superficial aplicados al titanio y sus aleaciones. El objetivo de los métodos mecánicos es obtener una topografía y rugosidad superficial específica, removiendo la contaminación superficial y mejorando la adhesión; métodos como el desbaste, pulido, maquinado y blasting se cuentan entre ellos.

En lo que corresponde a los métodos químicos, se incluyen tratamientos electroquímicos (oxidación anódica), sol gel, deposición química de vapor (CVD) y modificación bioquímica, los resultados se observan por la reacción que ocurre entre la interfase del metal y la solución.

En el proceso de deposición por vapor también hay una serie de reacciones químicas entre la fase del gas y la superficie de la muestra. La oxidación electrolítica por plasma (PEO) [12], aplicada con éxito en aleaciones de titanio, comparada con las películas delgadas depositadas por PVD, el tratamiento PEO muestra una reducción significativa tanto de la fricción como del desgaste, mostrando un adecuado desempeño del par deslizante aún bajo valores altos de carga.

**Figura 2.1** Diagrama de métodos de modificación superficial en aleaciones de titanio. Adaptada por autor de Liu et al [13]



La nitruración, implantación iónica, tratamientos térmicos, PVD, proyección térmica, todos ellos métodos físicos, contribuyen de alguna manera en la mejora de las propiedades tribológicas de las aleaciones de titanio [13], [14]. Estos tratamientos generan una película de óxido sobre la superficie de la aleación que sirve de barrera protectora que mejora sus propiedades mecánicas, biológicas o de biocompatibilidad.

Dentro de los métodos al vacío, los cuales se caracterizan por un mayor control de las condiciones de procesamiento especialmente en lo que refiere a limpieza se encuentran: el tratamiento de descarga luminiscente -llamado también tratamiento por plasma- y la implantación iónica [15], por otra parte, en los últimos años, debido a la necesidad de atender características de los diferentes procesos como es el caso de temperatura, presión dentro del reactor, gases de asistencia, tipo de corriente, fuente de alimentación, entre otros; hoy los procesos de simulación son una gran alternativa. A partir del desarrollo de modelos matemáticos, basados en tiempo real, se buscan procesos más eficientes y que optimicen la capacidad de los mismos [16].

Los procesos de modificación superficial presentan una diferencia entre el espesor y calidad de la película de óxido, así como las propiedades inherentes a esta. Generalmente los procesos mecánicos sólo limpian y preparan la superficie para el proceso de generación de la película, empero, en estudios desarrollados por Larsson y otros se encontró que de la combinación de estos tratamientos con procesos de anodizado, es posible generar películas con una mayor rugosidad, lo que permite una mejor adherencia y respuesta del hueso en contacto con el implante [17].

Según Asri y otros [2] los procesos de deposición de recubrimientos sobre una superficie han sido una alternativa para mejorar la oseointegración y citocompatibilidad sanguínea. Esta adición de recubrimiento ayuda a prevenir la oxidación o degradación del material y minimiza la liberación de iones. El tratamiento de pasivación da como resultado una superficie oxidada más densa y uniforme, altamente recomendado para su uso en dispositivos médicos, ya que aumenta la resistencia a la corrosión y disminuye la liberación de iones generados por las bajas concentraciones de oxígeno, proteínas e iones inorgánicos disueltos en el fluido, que aceleran la difusión nociva de estos. Estos procesos de pasividad de este tipo de películas puede ser mejorada cambiando las características morfológicas, de espesor, composición química entre otros a partir del uso de diferentes tratamientos [18]. Estos tratamientos se dividen en dos: el generado por inmersión en ácidos fuertes y el desarrollado por medio de tratamientos térmicos.

Trabajos desarrollados sobre anodizado [19]–[21], demuestran la formación de una capa pasiva de óxido que se comporta como un sólido denso que posee una alta resistencia a la corrosión. Esta capa está compuesta de óxidos tipo rutilo o anatasa los cuales presentan un comportamiento fotocatalítico, superhidrofílico y con propiedades biocompatibles, empero, sus propiedades tribológicas son bajas [22]. Por otra parte, los procesos de oxidación térmica han sido una alternativa pues mejoran la

resistencia a la fatiga de los recubrimientos y disminuyen el daño tanto por desgaste adhesivo como abrasivo que son típicamente altos en este tipo de aleaciones [23]–[25].

Otros procesos actualmente utilizados son de gran interés pues abarca desde recubrimientos bioactivos únicos hasta recubrimientos híbridos bioactivos, que han llamado mucho la atención al químico, al físico y al científico. El procesamiento híbrido de recubrimientos orgánicos inorgánicos normalmente se lleva a cabo a través de reacciones de hidrólisis y condensación en presencia de silanos modificados orgánicamente con precursores de alcóxido tradicionales usando el método sol-gel. Se ha demostrado que al combinar materiales orgánicos e inorgánicos para recubrimientos, estos podrían proporcionar una excelente capa, con mayor resistencia a la corrosión comparado a los substratos metálicos [26].

### 2.3.1 Naturaleza de las Superficies

Los materiales pueden ser divididos dentro de 4 grupos: metales, cerámicos, polímero y compuestos. Los metales y cerámicos difieren por el tipo de enlace, en el caso de metales presenta enlaces no direccionados, donde los electrones se pueden mover libremente entre los átomos, mientras que los cerámicos son materiales inorgánicos con enlaces iónicos y covalentes, los cuales incluyen óxidos, carburos, nitruros, grafito, cementos y concretos.

El enlace atómico del cerámico es estable con alto punto de fusión y alta estabilidad química [27].

Los sólidos pueden distinguirse dependiendo de su estructura amorfa o cristalina, donde se presenta que las estructuras cristalinas están formadas por átomos o moléculas que se ordenan por si mismas en patrones tridimensionales, mientras que estructuras amorfas se forman en redes tridimensionales irregulares. Las estructuras amorfas son metaestables, es por

eso que su estado es de no equilibrio y se pueden producir por diferentes métodos por enfriamiento del metal líquido de manera supremamente rápida. Las propiedades de los materiales están influenciadas por la estructura cristalina, tamaño y forma de la orientación así como la composición química de los granos [27].

La interacción entre dos superficies, ya sean sólido-sólido, sólido-líquido, sólido-gases es un proceso complejo que va a depender de la naturaleza de las superficies, método de modificación, el tipo de preparación superficial o del medio en el cual se encuentre. Este tipo de contacto va a definir su comportamiento con respecto a propiedades como fricción, desgaste, área real de contacto, entre otras. Las superficies en general presentan diferentes comportamientos, ya sea por el proceso de obtención, procesos de deformación, por el comportamiento químico que presentan, por el tipo y profundidad de las capas superficiales entre otras. Muchas de las superficies son químicamente reactivas, es por esto que a excepción de los metales nobles muchos de los metales y aleaciones forman películas de óxido sobre su superficie en contacto con el aire y en otros ambientes como el caso de películas de nitruros, sulfuros y cloruros [28].

Muchas de las propiedades extrínsecas de las superficies de los materiales tales como mojabilidad, tensión superficial, energía libre de superficie, se generan debido a la reactividad química de las superficies y que definen su capacidad de absorción de la superficie y el grado de reacción e interacción superficial presente entre ellas [28]. El tipo de película formada a partir de este tipo de interacciones definen de por sí su geometría, espesor, estructura, entre otros, características que concretan el comportamiento de la superficie con el medio en contacto con el que se encuentre.

La siguiente sección se enfoca en dos procesos principales de modificación superficial, el anodizado y la oxidación térmica aplicados a aleaciones del titanio, debido a la incidencia que estos procesos tienen en el desarrollo de materiales para aplicaciones biomédicas.

## 2.4 ANODIZADO

### 2.4.1 Conceptos Básicos

La técnica de anodizado es el proceso electroquímico donde se busca obtener el crecimiento de una capa de óxido sobre la superficie de un metal, mediante la polarización anódica en un medio electrolítico apropiado. La obtención de dicha película de óxido se puede lograr con la aplicación de dicha técnica en un variado grupo de metales como, vanadio, titanio, aluminio, cromo, cobre, zinc, hierro, níquel, etc.

Lo que en realidad se busca con la aplicación de este método de modificación superficial de dichos metales es obtener mayor resistencia, durabilidad del material, una capa protectora, mayor resistencia a la abrasión, dependiendo del espesor de la película de óxido formada, y las características de esta y que se obtiene de conectar el metal como ánodo en un circuito electrolítico.

Para obtener en el titanio, el crecimiento de una película de óxido más amplia y que le aporte mejores características, puede ser utilizado el proceso de anodizado, donde se utiliza el oxígeno que se obtiene de la disociación electrolítica del agua, y que se usa para oxidar el ánodo. Para lograr una cobertura total del ánodo, este tipo de proceso electrolítico requiere tener un cátodo de casi el doble del área del primero (ánodo), lo que garantiza la producción de una capa homogénea en todo el volumen del material sometido.

### 2.4.2 Tipos de Anodizado

Como se dijo anteriormente uno de los métodos para la generación, de manera artificial, de una película de óxido, es mediante procesos de anodizado. La generación de películas de óxido con características importantes para las aleaciones de titanio, se pueden generar mediante procesos químicos o electrolíticos de manera diferente mediante dos formas.

En el primer caso, es cuando el electrolito no genera una acción disolvente sobre la película y se forma una película adherente, no conductora impidiendo el paso de corriente hacia el ánodo. El proceso electrolítico se pueden generar de diferentes formas, mediante proceso potencioestático y galvanostáticos, en el primero este es controlado por el voltaje y en el segundo es controlado por la densidad de corriente. En el caso de procesos potencioestáticos, se generan películas de gran espesor con granos homogéneos y en procesos galvanostáticos se producen granos heterogéneos, y se facilita para la formación de películas tipo barrera [29].

En el segundo caso, se presenta cuando el electrolito tiene acción disolvente, el metal mismo se disuelve y los productos de reacción son solubles en el electrolito, teniendo como consecuencia la no generación de la película de óxido [29].

Otro caso importante es el caso del aluminio donde se presenta dos tipos de anodizado, el primero donde se utiliza un baño químico a base de ácido crómico que se usa comúnmente para aplicaciones que requieren un revestimiento delgado, de protección y un alto nivel de resistencia a la corrosión; en el proceso se forma una película muy adherente no conductora, hasta que su resistencia eléctrica es tan alta que no permite la circulación de la corriente hacia el ánodo. En el segundo, se presenta un proceso más común y accesible donde se utiliza una amplia variedad de aplicaciones y permite a las piezas protegidas, ser teñidas en prácticamente cualquier color. Se basa en un baño químico de ácido sulfúrico, aquí los electrolitos cumplen una acción disolvente sobre la película de óxido formada, el metal se disuelve, haciendo los productos de reacción solubles en el electrolito, evitando la formación de una capa de óxido, como se explicó antes, en este tipo de anodizado los electrolitos más comunes son bases diluidas o ácidos, como ácido fosfórico, hidróxido de sodio, ácido sulfúrico, ácido acético [30].



### 2.4.3 Efecto de Parámetros

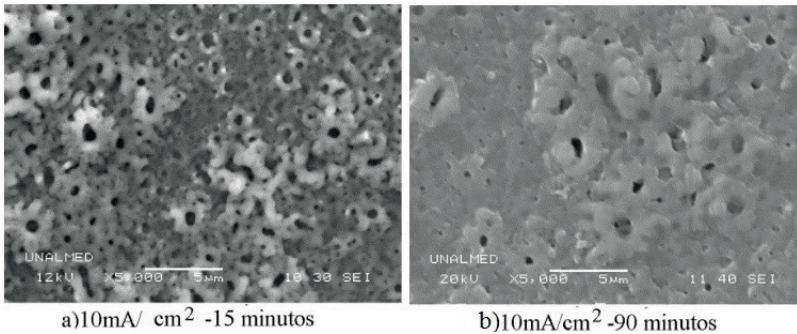
Hay que tener en cuenta que, en el desarrollo del proceso de oxidación en el ánodo, las características del material, la temperatura, la concentración del electrolito, la densidad de corriente entre otras, pueden producir variaciones, regulando el potencial anódico.

En el proceso de anodizado, se presentan variables que afectan las características de la capa de óxido que se busca obtener:

- a. El voltaje: Los valores en el voltaje pueden variar entre 15V hasta 380V, y temperaturas entre los 25°C hasta los 80°C. Al iniciar el anodizado, la densidad de corriente inicia con valores muy altos, que disminuyen rápidamente hasta ser constantes, este efecto determina la velocidad de crecimiento de la capa de óxido, muy alta al inicio, y va disminuyendo hasta llegar a ser casi imperceptible. Otro aspecto para evaluar es que, al someter el material al proceso de anodizado, el oxígeno reacciona con el material formando una película envolvente transparente de óxido, la cual aumenta con el incremento de voltaje, generando un color determinado sobre la superficie del material empleado.
  
- b. La concentración del electrolito: El medio que proporciona la conductividad para la movilidad de los iones y su respectivo movimiento es el electrolito; por lo tanto a mayor concentración del electrolito, será mayor la conductividad y movilidad de los iones a sus respectivos polos [29]. La alta concentración del electrolito en esta caso de  $H_3PO_4$  mostró un aumento de la adhesión celular, microrugosidad y mojabilidad, según lo mostrado por Woo Park y otros [31].

- c. Tiempo de exposición: este puede variar de segundos a minutos, según otras variables o condiciones como el voltaje, densidad de corriente, temperatura, o el tipo de electrolito que se vaya a utilizar ya sea ácido o básico. Un ejemplo de la variación del tiempo se presenta en la Figura 2.2, donde se muestra el efecto del tamaño de poro de la superficie, presentando un aumento de este con el tiempo de exposición, de 0.3 mm a 1.0 mm respectivamente. Por otra parte, la variación del tiempo del anodizado y su exposición al calor pueden generar variaciones en la intensidad de los colores, porque la diferencia de los colores lo determina exclusivamente el voltaje utilizado.

**Figura 2.2** Vista superior de muestras anodizadas a  $10\text{mA}/\text{cm}^2$ , bajo procesos galvanostático, con variación de tiempos a) 15 minutos y b) 90 minutos. [32].

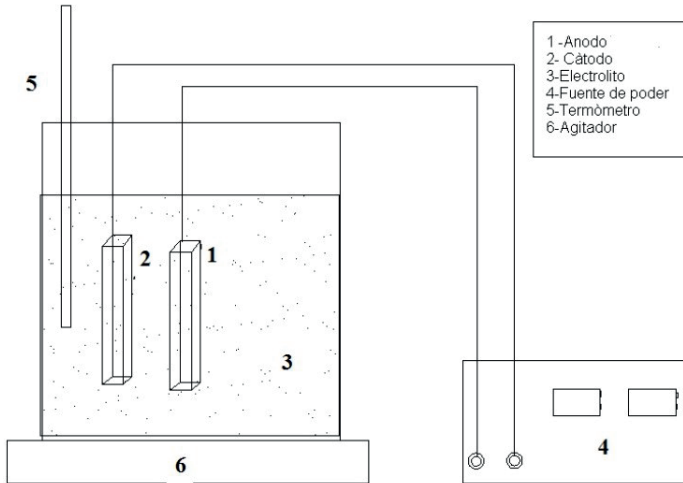


#### 2.4.4 Reacciones en el Anodizado/ Análisis de las películas de óxido

Las propiedades químicas y estructurales pueden ser variadas en un amplio rango alterando parámetros como potencial, composición del electrolito, temperatura y corriente. La figura 2.3 muestra un esquema del proceso de anodizado, como se muestra en las siguientes reacciones:

$2H_2O \rightarrow 2O^{2-} + 4H^+$  iones de oxígeno reaccionan con el Ti, para formar óxido  
 $2H_2O \rightarrow 2O_2(gas) + 4H^+ + 4e^-$  gas de  $O_2$  se pega a la superficie del electrodo  
En ambas intercaras:  $Ti^{+4} + 2O^{2-} \rightarrow TiO_2 + 2e^-$

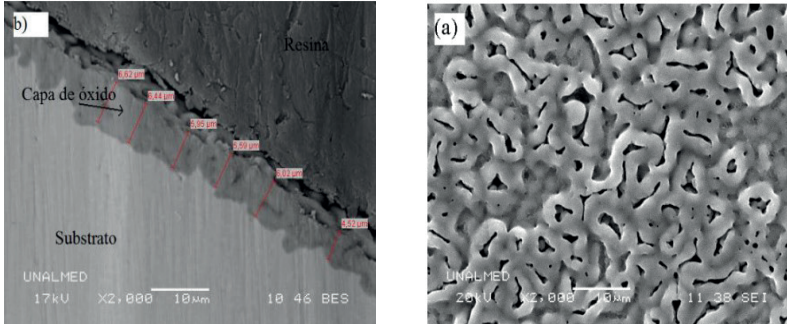
**Figura 2.3** Montaje típico de un proceso de anodizado [32].



Los iones de oxígeno y de titanio formados en estas reacciones son conducidos a través del electrolito por el campo eléctrico, resultando en la formación de una película de óxido.

Cuando el campo eléctrico es lo suficientemente alto, los iones son conducidos a través del óxido por el flujo de corriente, haciendo crecer el espesor de la película. El espesor del óxido depende del voltaje, entonces, si el proceso es llevado a cabo por encima del voltaje de rompimiento, el óxido no será lo suficientemente resistivo al flujo de corriente, en este caso ocurre una sobregeneración de gases produciendo pequeñas descargas (“chispas”), lo que genera una película menos uniforme y más porosa. Este tipo de morfología es mostrado en la figura 2.4. Cuando el voltaje no sobrepasa el voltaje de rompimiento dieléctrico, la morfología es más uniforme, como lo muestra Cely [32], donde se obtuvieron anodizados con estas características, con formación de canales y tamaño de poro del orden de 1 y 2  $\mu m$  y con espesores de película del orden de las 5  $\mu m$  (Figura 2.4).

**Figura 2.4** a) Vista superior y b) Vista de la sección transversal de las películas de óxido producido en muestras anodizadas sin rompimiento dieléctrico. 2000X [32].



La capa formada al aire, sobre la superficie del titanio, normalmente es  $\text{TiO}_2$ , con una graduación diferente desde  $\text{TiO}$  hasta  $\text{Ti}_7\text{O}_{12}$ , las cuales permiten una protección superficial que protegen de la corrosión y que permite la aplicación en diferentes áreas de la industria, así como también es el responsable del comportamiento biocompatible de este material. Las propiedades de estas capas, son deducidas a partir de sus fases cristalinas: anatasa, rutilo y brookita, pero no necesariamente corresponden a las formadas de manera natural. Una característica de este tipo de estructuras amorfas es la incorporación de iones del electrolito facilitando la generación de una doble capa en la interfase entre el electrolito y el óxido [33], [34].

Dentro de las propiedades de este tipo de capas, se encuentra que presentan un bajo nivel de conductividad eléctrica, una alta resistencia a la corrosión y un comportamiento termodinámicamente estable a pH fisiológico. Por otra parte, las propiedades relacionadas con la morfología superficial, composición química y estructura cristalina tendrán una fuerte influencia en la interacción del implante con el medio. Según Afshar y colaboradores, encontraron que las películas formadas en soluciones base fosfato fueron películas amorfas y de

baja porosidad [35], este efecto también fue evidenciado por Narayanan y otros, quienes analizaron que el incremento de fósforo es el responsable de este tipo de morfología, mientras que películas con baja concentración de P, puede presentar estructuras cristalinas en su superficie, de igual forma la acción de formación/disolución del óxido por acción del electrolito utilizado puede generar películas de mayor espesor [21], [33], [36].

La calidad de la superficie de anodizado se evalúa a partir de su rugosidad y dependerá del método aplicado para la formación del óxido [6], [37], [38], además se ha encontrado que un incremento de la rugosidad favorece el desarrollo biológico de los implantes, así como la incorporación de iones de Ca y P dentro de la superficie.

## 2.5 OXIDACIÓN TÉRMICA

### 2.5.1 Introducción

Es sabido que el titanio y sus aleaciones poseen importantes propiedades que lo convierten en un excelente material para ser utilizado como bioimplante. Una de las características, es la capacidad de este material, de producir de forma natural una película de óxido estable sobre su superficie, ofreciendo buenas propiedades con respecto a la resistencia a la corrosión principalmente. La calidad de la película formada (5-10 nm) sobre la superficie presenta un pobre comportamiento mecánico y debido a tensiones de corte bajas puede fracturarse, generando liberación de partículas al medio, aflojamiento y en muchos casos falla del implante [39].

Por otra parte, la liberación de iones generada por fricción pueda causar reacciones adversas, lo que limita el uso de esta aleación para superficies articuladas. Una de las maneras de minimizar este efecto son los procesos de modificación

superficial, enunciada por varios autores[13], [40], [41], los cuales han permitido mejorar las propiedades mecánicas sin alterar las condiciones del implante.

Una forma económica y fácil de generar una película de óxido sobre el material es el proceso de oxidación térmica el cual tiene como objetivo generar películas gruesas de óxido, cristalinas y compuestas principalmente por rutilo, lo que mejora no sólo su dureza, sino además la resistencia al desgaste.

Los tratamientos de oxidación térmica tienden a mejorar las características superficiales del titanio y sus aleaciones. La oxidación a temperaturas por encima de los 200°C promueve el desarrollo de películas de óxido cristalinas; el incremento de temperatura induce a la formación de una película gruesa acompañada con una disolución de oxígeno debajo de esta.

Las transformaciones generadas desde bajas a altas temperaturas empiezan a generar una serie de óxidos tipo TiO<sub>x</sub> tales como anatasa y rutilo, cada uno de ellos con características diferentes sobre la superficie.

### 2.5.2 Cinética de la oxidación

Cuando un metal entra en contacto con el oxígeno, el resultado de esto es la formación de un óxido de este mismo metal. Si este óxido resultante no es volátil, puede servir como capa protectora para el mismo metal. La velocidad de crecimiento de esta capa de óxido depende principalmente de las propiedades del metal y del óxido formado, así como de la temperatura a la que se genere la oxidación. Con el estudio de la cinética de la oxidación, se puede conocer la rapidez con la que se realiza la oxidación y los mecanismos por los cuales se oxida un determinado metal.

En general, en los metales la oxidación se lleva a cabo a grandes velocidades en las primeras etapas, debido al contacto

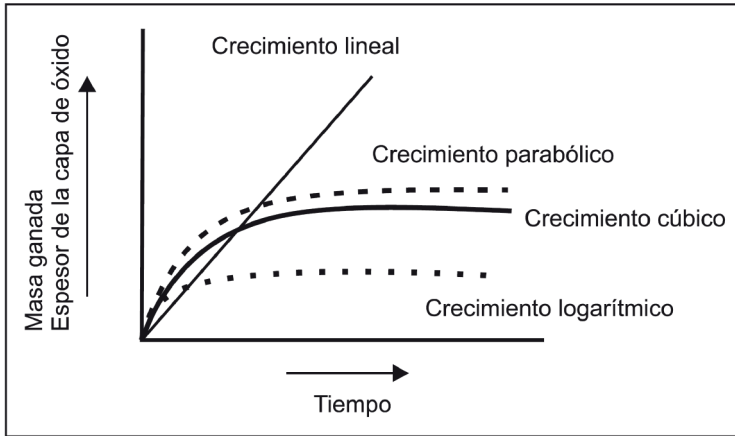
directo con el aire. A medida que crece la capa de óxido, la velocidad de oxidación se hace más lenta, debido a que esta aísla al metal del óxido.

Los procesos a alta temperatura en el titanio limitan el uso de este material debido a la alta sensibilidad del oxígeno. La disolución del oxígeno en las aleaciones conduce a la generación de capas ricas en oxígeno (capas frágiles) que afectan las propiedades mecánicas de este tipo de aleaciones. Por otra parte, aunque este tipo de películas protegen al material de su interacción con el medio, hoy en día se sigue evaluando la baja ductilidad de estos recubrimientos, su baja fuerza de adhesión, problemas de interdifusión entre otros [42].

La formación y crecimiento del óxido varía con la temperatura y el tiempo de exposición a los gases o reactivos, dependiendo de esto, existen cuatro tipos de comportamientos cinéticos de formación de óxidos: parabólico, logarítmico, lineal y cúbico [43].

La figura 2.5 muestra las leyes cinéticas de la oxidación, para el caso de la ley parabólica y cúbica representa que la rapidez del movimiento es inversamente proporcional al espesor del óxido, además se asume que la capa de óxido es uniforme, continua y que presenta una fase simple. Este comportamiento es característico de la oxidación que se da en medio ambiente. Para la ley logarítmica, esta presenta rápido crecimiento durante el inicio de la oxidación y disminución de la velocidad de crecimiento a medida que aumenta el tiempo de exposición; se observa cuando el metal es expuesto entre temperatura ambiente y temperaturas alrededor de los 500°C. Por último, en la ley lineal la velocidad de crecimiento del óxido es independiente del espesor, en esta condición el material no es apto para ambientes a altas temperaturas o ambientes muy agresivos debido a que la capa formada es no protectora.

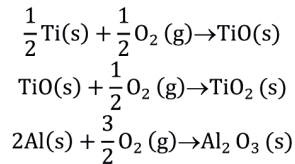
**Figura 2.5** Esquema de las leyes cinéticas de oxidación [43].



Según Minghuit y otros [42], se encontró que recubrimientos de vidrio bajaron la velocidad de oxidación del material, disminuyendo la fragilidad de la película de óxido y un mayor rendimiento por el comportamiento que presenta, esto comparado con el material sin tratamiento.

### 2.5.3 Formación de la película de óxido

Cuando se genera un proceso de oxidación térmica sobre la superficie de la aleación de titanio se generan algunas reacciones como:



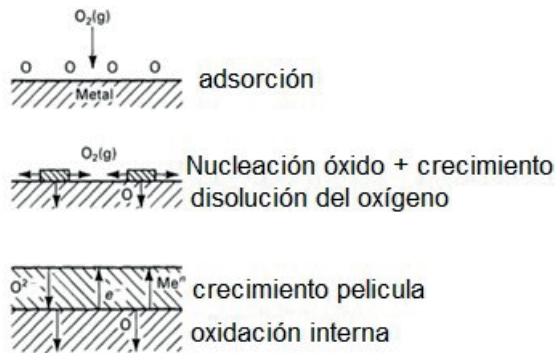
Según estas reacciones, la afinidad del titanio con el oxígeno (TiO) es de -28.27 eV, valores similares a la formación de compuesto de aluminio y oxígeno (-30.0 eV), por consiguiente, el compuesto TiO es muy inestable debido a la presencia de una vacancia aniónica. Para el caso del TiO<sub>2</sub> la afinidad del Ti



y el oxígeno es de  $-54.99\text{eV}$ , es por esto que es más factible su aparición, haciendo que el monóxido se oxide más rápidamente al dióxido [44].

El proceso de formación de la película de óxido se genera en varias etapas que incluyen la adsorción del oxígeno en la superficie, la nucleación del óxido, el crecimiento lateral de los núcleos y la formación de una película compacta de óxido. La figura 2.6 muestra el proceso de crecimiento de la película de óxido.

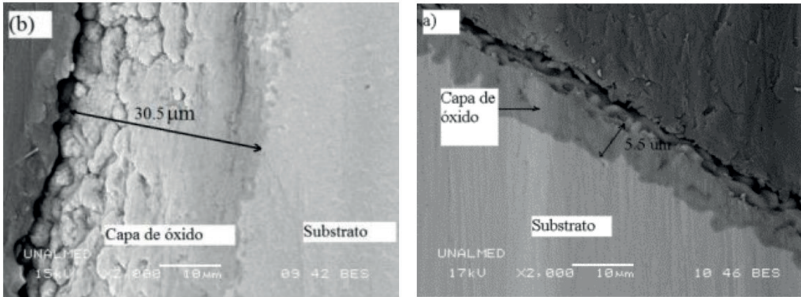
**Figura 2.6** Formación de la película de óxido [45].



La formación de la película de óxido cubre completamente la superficie limitando el contacto del material base con la atmósfera y favoreciendo la oxidación del metal.

Según Jingjie Dai y colaboradores [44], el titanio puro, a menor temperatura y en atmósfera oxidante, forma una película compacta que cubre la superficie y sigue la ley parabólica debido a la menor velocidad de difusión del oxígeno; no obstante, a altas temperaturas la película de óxido se vuelve porosa y la velocidad de difusión del oxígeno aumenta, difundándose en la superficie y las grietas de los óxidos disminuyendo así la fuerza de unión entre las capas de óxido y el sustrato, siguiendo así la Ley lineal. La figura 2.7, muestra la formación de películas de óxido sobre aleación Ti6Al4V bajo de proceso de anodizado y procesos combinado de anodizado y oxidación térmica.

**Figura 2.7** Sección transversal de la película de óxido producida por a) Anodizado (AN), b) Anodizado + Oxidación térmica a 850°C en aleación de titanio Ti6Al4V.



Fuente: Reproducción con permiso de [32].

#### 2.5.4 Película de Óxido tipo $\text{TiO}_2$

El óxido de titanio  $\text{TiO}_2$  es un material cerámico que en su estructura presenta polimorfismo en tres fases diferentes a saber: anatasa, rutilo y broquita, las cuales con la misma composición presentan diferentes propiedades físicas y mecánicas. Las fases anatasa y broquita son metaestables y se transforman a rutilo de manera irreversible por calentamiento [46]; el rutilo es la única fase estable con características cristalinas en comparación con anatasa y broquita.

Cuando se presenta la transición de la fase de anatasa a rutilo, la celda unitaria de la anatasa se expande, lo que se interpreta como una transformación distorsional. Este hecho es importante teniendo en cuenta que entre 600°C y 700°C se presenta la transición de anatasa a rutilo; en este caso los enlaces de  $\text{TiO}_2$  se rompen, permitiendo un reacomodo del octaedro Ti-O, generando así una disminución en el volumen y la aparición de la fase rutilo. Algunos autores definen que este proceso y la velocidad de crecimiento de los cristales de rutilo están definidos por el número de sitios potenciales de nucleación y por la energía de deformación asociada con la formación de núcleos [47]. La deformación de la red en la fase anatasa, disminuye con el incremento de temperatura y el crecimiento del cristal.

La transformación de anatasa a rutilo es espontánea en un amplio rango de temperaturas, lo que indica que la energía libre del rutilo es menor que la de la anatasa. En este caso se pueden encontrar algunos aspectos con potencial para mejorar las propiedades de superficie del material [48], tales como:

- Se reduce el volumen específico, aumentando la densidad de empaquetamiento del rutilo.
- Se presenta un aumento de dureza.
- El plano basal de la estructura, comienza a tener una menor separación y otros planos compiten con ellos para el proceso de deslizamiento, es así como el número de sistemas de deslizamiento incrementa y la ductilidad del material se ve afectada de manera favorable.

Otro aspecto importante en la formación del óxido radica en la velocidad y tiempo de enfriamiento los cuales son factores que definen las características de la película de óxido.

Es así como enfriamientos muy rápidos pueden generar películas frágiles y de baja resistencia, de manera que una combinación adecuada de estos parámetros puede generar recubrimientos más duros, resistentes, de alta adhesión y compuestos principalmente de rutilo, debido a que esta estructura es más resistente al ataque de ácidos comparada con la anatasa [49].

## 2.6 ESTUDIO DE CASO

Siendo la oxidación térmica uno de los procesos de modificación superficial, es importante analizar algunas experiencias a partir de un estudio de caso, soportado en la investigación de Pinilla y otros [50].

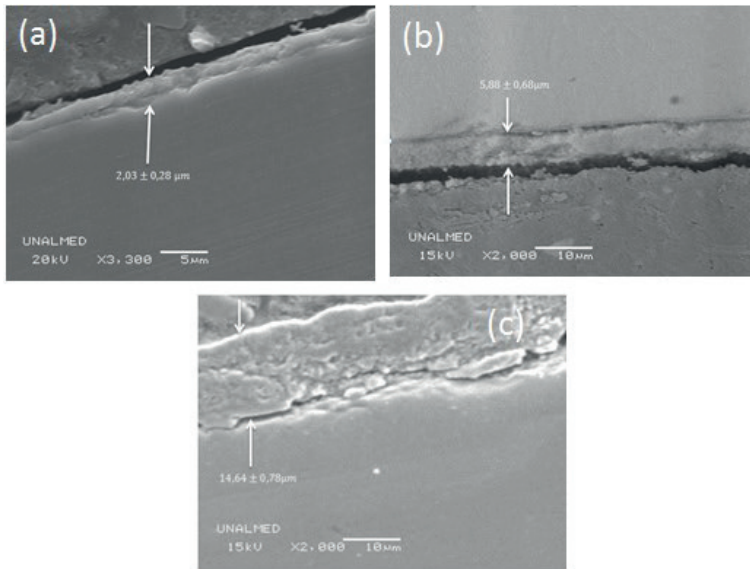
El estudio de caso analizó el proceso de oxidación térmica aplicado a una muestra de aleación de titanio Ti6Al4V, en un rango de temperaturas entre 450°C y 850°C por espacio de 2 horas, con enfriamiento lento dentro del horno y un proceso continuo desde temperatura ambiente hasta 900°C. Se observó el efecto de temperatura en el espesor de película y la morfología superficial analizada mediante Microscopía electrónica de barrido, Difracción de rayos X y Análisis de dureza.

El titanio es un material utilizado en muchos campos de la industria [51],[52],[53],[54]. A pesar de sus amplias aplicaciones presenta problemas debido a su baja resistencia al desgaste, lo que hace necesario la aplicación de tratamientos como la oxidación térmica, que permitan mejorar las características mecánicas y tribológicas de este tipo de materiales [13], [55].

Este tratamiento de modificación superficial le da al titanio una mayor resistencia al desgaste con un menor costo en comparación con otros procedimientos como el anodizado, o recubrimiento PVD (Chemical Vapor Deposition) entre otros [56], [39], [57], [58]. El tratamiento térmico aplicado generó una película de óxido del tipo TiO<sub>x</sub>, con estructuras cristalinas como Rutilo y estructuras amorfas como anatasa y TiO<sub>3</sub>.

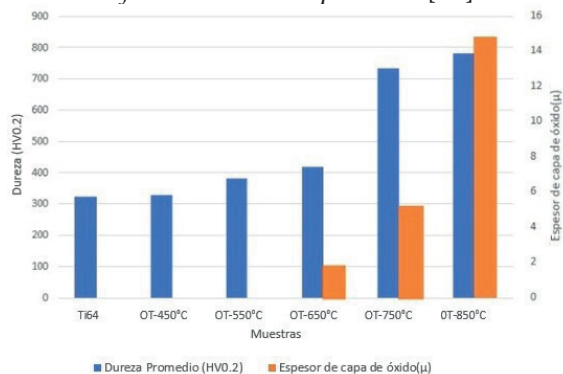
La figura 2.8 muestra la vista de la sección transversal de la película de óxido formada en muestras oxidadas térmicamente a 650°C, 750°C y 850°C, encontrándose espesores de  $2.03 \pm 0.28 \mu\text{m}$ ,  $5.88 \pm 0.68 \mu\text{m}$  y  $14.64 \pm 0.78 \mu\text{m}$  respectivamente. Se mostró un desprendimiento de película a los 850°C, esto debido a la diferencia de coeficientes de dilatación térmica entre el material base (Ti6Al4V) y el óxido formado en la superficie. Por otra parte, Jamesh y otros [55][59] pudieron mostrar que esto puede ser corregido con tiempos de enfriamiento prolongados.

**Figura 2.8** Vista de la sección transversal de las películas de óxido obtenidas en las muestras (a) OT- 650, (b) OT-750 y (c) OT-850 [50].



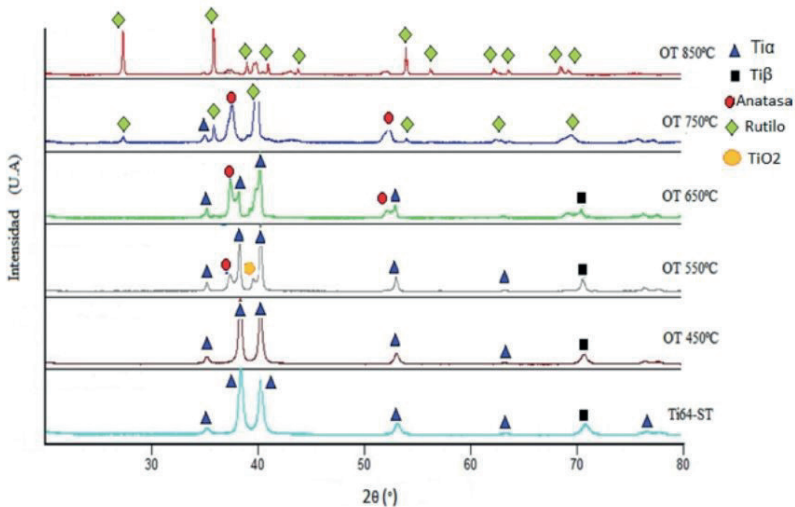
Otro de los aspectos importantes en los procesos de oxidación térmica aplicado al titanio y la aleación Ti6Al4V, es el aumento de la dureza debido a la formación de una película cerámica ( $\text{TiO}_2$ ). La figura 2.9 muestra el efecto de la temperatura de tratamiento con respecto a la dureza, por ejemplo, muestras a  $850^\circ\text{C}$  con valores de  $781,2 \text{ HV}_{0,2}$ , indicaron un incremento del 41% con respecto al material base Ti6Al4V ( $324 \text{ HV}_{0,2}$ ).

**Figura 2.9** Dureza y espesores de película de óxido obtenidos en función de la temperatura [50].



La figura 2.10 muestra el difractograma del material base comparado al material tratado térmicamente donde el tratamiento se hizo mediante un proceso continuo de calentamiento desde temperatura ambiente hasta los 900°C por espacio de dos horas. A partir de los 550°C se empiezan a observar las primeras transformaciones de fase, donde el primer pico de anatasa aparece en los ángulos de 37° y 39°. El pico a 37° aumentará su intensidad hasta los 750°C y hacia los 850°C se transformará en rutilo. La intensidad de los picos para la estructura de rutilo aumentará, con el incremento de temperatura. Cuando el material ha alcanzado los 850°C, solo se encontrará rutilo en toda la superficie. Cabe resaltar, la similitud con estudios desarrollados por otros autores como Kumar, Ebrahimi y Aniolek [39], [58], [59], en la presencia de estructuras cristalinas y amorfas como rutilo y anatasa y las temperaturas a las cuales se presentan.

**Figura 2.10** Difractograma de rayos X de muestras de Ti6Al4V para un proceso continuo de calentamiento isotérmico desde temperatura ambiente hasta los 900°C [50].



Estudios desarrollados por Bloyce, Hasan y otros [60],[25] encontraron que no solo, la oxidación térmica mejora las propiedades de dureza y resistencia, sino que además le da un valor agregado con la mejora en la resistencia a la corrosión, por encima de los 600°C.

Se concluye de este estudio de caso que los procesos de modificación superficial como la oxidación térmica puede generar un mejoramiento de propiedades en los relacionado a dureza y morfología superficial encontrada. Por último, la obtención de estructuras de cristalinas, como el rutilo, garantiza una película más estable y de mayor resistencia, favoreciendo la baja resistencia al desgaste de este tipo de aleaciones.

## REFERENCIAS

- [1] M. Comín *et al.*, “Biomateriales para las sustituciones protésicas”, in *Biomecánica articular y sustituciones protésicas*, Valencia: Instituto de Biomecánica de Valencia, 1998, pp. 1–643.
- [2] R. I. M. Asri *et al.*, “Corrosion and surface modification on biocompatible metals: A review,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 77, pp. 1261–1274, 2017.
- [3] J. . Davis, *Surface Engineering*. ASM International, 2008.
- [4] M. T. Mohammed, Z. A. Khan, and A. N. Siddiquee, “Surface Modifications of Titanium Materials for developing Corrosion Behavior in Human Body Environment: A Review,” *Procedia Mater. Sci.*, vol. 6, pp. 1610–1618, 2014.
- [5] I. Gurappa, “Characterization of different materials for corrosion resistance under simulated body fluid conditions,” *Mater. Charact.*, vol. 49, no. 1, pp. 73–79, Aug. 2002.
- [6] L. Le Guéhennec, A. Soueidan, P. Layrolle, and Y. Amouriq, “Surface treatments of titanium dental implants for rapid osseointegration.,” *Dent. Mater.*, vol. 23, no. 7, pp. 844–54, Jul. 2007.
- [7] Z. Jin, M. Stone, E. Ingham, and J. Fisher, “(v) Biotribology,” *Curr. Orthop.*, vol. 20, no. 1, pp. 32–40, Feb. 2006.
- [8] “ASM Handbook- Surface Engineering,” in *ASM Handbook- Vol 5*, united States, 1990.
- [9] K. G. Budinski, “Tribological properties of titanium alloys,” *Wear*, vol. 151, pp. 203–217, 1991.
- [10] H. Dong, “Potential of improving tribological performance of UHMWPE by engineering the Ti6Al4V counterfaces,” *Wear*, vol. 225–229, pp. 146–153, Apr. 1999.
- [11] S. Minagar, C. C. Berndt, J. Wang, E. Ivanova, and C. Wen, “A review of the application of anodization for the fabrication of nanotubes on metal implant surfaces,” *Acta Biomater.*, vol. 8, no. 8, pp. 2875–2888, 2012.



- [12] L. Ceschini, E. Lanzoni, and E. et. a. Martini, “Comparison of dry sliding friction and wear of Ti6Al4V alloy treated by plasma electrolytic oxidation and PVD coating,” *Wear*, vol. 264, pp. 88–95, 2008.
- [13] X. Liu, P. Chu, and C. Ding, “Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications,” *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 47, no. 3–4, pp. 49–121, Dec. 2004.
- [14] Y. Liu, D. Z. Yang, S. Y. He, and W. L. Wu, “Microstructure developed in the surface layer of Ti-6Al-4V alloy after sliding wear in vacuum,” *Mater. Charact.*, vol. 50, no. 4–5, pp. 275–279, Jun. 2003.
- [15] A. Vadiraj and M. Kamaraj, “Effect of surface treatments on fretting fatigue damage of biomedical titanium alloys,” *Tribol. Int.*, vol. 40, no. 1, pp. 82–88, Jan. 2007.
- [16] J. L. Míguez and L. Fernandes, “A critical review on the numerical simulation related Physical Vapour Deposition,” *Procedia Manuf.*, vol. 17, pp. 860–869, 2018.
- [17] C. Larsson *et al.*, “Bone response to surface-modified titanium implants: studies on the early tissue response to machined and electropolished implants with different oxide thicknesses,” *Biomaterials*, vol. 17, no. 6, pp. 605–16, Mar. 1996.
- [18] J. Zhao *et al.*, “Effect of surface passivation on corrosion resistance and antibacterial properties of Cu-bearing 316L stainless steel,” vol. 386, pp. 371–380, 2016.
- [19] E. Krasicka-Cydzik, “Gel-like layer development during formation of thin anodic films on titanium in phosphoric acid solutions,” *Corros. Sci.*, vol. 46, no. 10, pp. 2487–2502, Oct. 2004.
- [20] S. Vangils, “Colour properties of barrier anodic oxide films on aluminium and titanium studied with total reflectance and spectroscopic ellipsometry,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 185, no. 2–3, pp. 303–310, Jul. 2004.
- [21] R. Narayanan and S. K. Seshadri, “Phosphoric acid anodization of Ti–6Al–4V – Structural and corrosion aspects,” *Corros. Sci.*, vol. 49, no. 2, pp. 542–558, Feb. 2007.

- [22] M. V Diamanti, M. Ormellese, E. Marin, a Lanzutti, a Mele, and M. P. Pedefferri, “Anodic titanium oxide as immobilized photocatalyst in UV or visible light devices.” *J. Hazard. Mater.*, vol. 186, no. 2–3, pp. 2103–9, Feb. 2011.
- [23] A. Biswas and J. Dutta Majumdar, “Surface characterization and mechanical property evaluation of thermally oxidized Ti-6Al-4V,” *Mater. Charact.*, vol. 60, no. 6, pp. 513–518, Jun. 2009.
- [24] A. Biswas, I. Manna, U. K. Chatterjee, U. Bhattacharyya, and D. J. Majumdar, “Evaluation of electrochemical properties of thermally oxidised Ti–6Al–4V for bioimplant application,” *Surf. Eng.*, vol. 25, no. 2, pp. 141–145, Feb. 2009.
- [25] H. Güteryüz and H. Cimenoglu, “Effect of thermal oxidation on corrosion and corrosion – wear behaviour of a Ti – 6Al – 4V alloy,” *Biomaterials*, vol. 25, pp. 3325–3333, 2004.
- [26] Y. T. Caballero, E. A. Rondón, L. Rueda, C. A. Hernández Barrios, A. Coy, and F. Viejo, “Corrosion resistance of multilayer hybrid sol-gel coatings deposited on the AISI 316L austenitic stainless steel,” *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 687, p. 012014, 2016.
- [27] K. Zum Garh, *Microstructure and wear of materials*. Amsterdam: Elsevier Science B.V., 1987.
- [28] B. Bhushan, *Principles and applications of Tribology*, John Wiley. United States of America, 1999.
- [29] D. Espinosa and M. Jaimes, “Anodizado de Aleaciones de Titanio (Ti6Al4V), ELI, Utilizados en la Fabricación de Implantes,” Universidad Industrial de Santander, 2006.
- [30] M. Saeedikhani, M. Javidi, and S. Vafakhah, “Anodising of 2024-T3 aluminium alloy in electrolyte of sulphuric – boric – phosphoric mixed acid containing cerium salt as corrosion inhibitor,” *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 27, no. 3, pp. 711–721, 2017.
- [31] J.-W. Park, Y.-J. Kim, J.-H. Jang, T.-G. Kwon, Y.-C. Bae, and J.-Y. Suh, “Effects of phosphoric acid treatment of titanium surfaces on surface properties, osteoblast response and

- removal of torque forces,” *Acta Biomater.*, vol. 6, no. 4, pp. 1661–70, Apr. 2010.
- [32] M. Cely, “Efecto de la Modificación Superficial de la aleación Ti6Al4V en condición de contacto lubricado con polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE),” Universidad Nacional de Colombia, 2013.
- [33] S. Roessler, R. Zimmermann, D. Scharnweber, C. Werner, and H. Worch, “Characterization of oxide layers on Ti6Al4V and titanium by streaming potential and streaming current measurements,” *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, vol. 26, no. 4, pp. 387–395, Dec. 2002.
- [34] Y.-T. Sul *et al.*, “Characteristics of the surface oxides on turned and electrochemically oxidized pure titanium implants up to dielectric breakdown: the oxide thickness, micropore configurations, surface roughness, crystal structure and chemical composition,” *Biomaterials*, vol. 23, no. 2, pp. 491–501, Jan. 2002.
- [35] A. Afshar and M. Vaezi, “Evaluation of electrical breakdown of anodic films on titanium in phosphate-base solutions,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 186, no. 3, pp. 398–404, Sep. 2004.
- [36] C. Marino, E. M. De Oliveira, R. C. Rocha-, and S. R. Biaggio, “On the stability of thin-anodic-oxide films of titanium in acid phosphoric media,” *Corros. Sci.*, vol. 43, pp. 1465–1476, 2001.
- [37] N. Kuromoto, R. Simao, and G. Soares, “Titanium oxide films produced on commercially pure titanium by anodic oxidation with different voltages,” *Mater. Charact.*, vol. 58, no. 2, pp. 114–121, Feb. 2007.
- [38] R. Hsu, C. Yang, C. Huang, and Y. Chen, “Investigation on the corrosion behavior of Ti-6Al-4V implant alloy by electrochemical techniques,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 86, no. 2–3, pp. 269–278, Aug. 2004.
- [39] S. Kumar, T. S. N. Sankara Narayanan, S. Ganesh Sundara Raman, and S. K. Seshadri, “Thermal oxidation of Ti6Al4V alloy: Microstructural and electrochemical characterization,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 119, no. 1–2, pp. 337–346, Jan. 2010.

- [40] H. Jie, Q. Xu, L. Wei, and Y. L. Min, "Etching and heating treatment combined approach for superhydrophobic surface on brass substrates and the consequent corrosion resistance," *Corros. Sci.*, vol. 102, pp. 251–258, 2016.
- [41] S. Kumar, T. S. N. S. Narayanan, S. Ganesh Sundara Raman, and S. K. Seshadri, "Surface modification of CP-Ti to improve the fretting-corrosion resistance: Thermal oxidation vs. anodizing," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 30, no. 6, pp. 921–927, Jul. 2010.
- [42] M. Chen, W. Li, M. Shen, S. Zhu, and F. Wang, "Glass–ceramic coatings on titanium alloys for high temperature oxidation protection: Oxidation kinetics and microstructure," *Corros. Sci.*, vol. 74, pp. 178–186, Sep. 2013.
- [43] J. Vydehi, *Titanium Alloys-An atlas od structures and fracture features*. Boca-raton-Florida: Taylor & Francis group, 2006.
- [44] J. Dai, J. Zhu, C. Chen, and F. Weng, "High temperature oxidation behavior and research status of modifications on improving high temperature oxidation resistance of titanium alloys and titanium aluminides: A review," *J. Alloys Compd.*, vol. 685, pp. 784–798, 2016.
- [45] S. Izman *et al.*, "Surface Modification Techniques for Biomedical Grade of Titanium Alloys: Oxidation, Carburization and Ion Implantation Processes" 2006.
- [46] D. Mendoza-Anaya, P. Salas, C. Angeles-Chávez, R. Pérez-Hernández, and V. M. Castaño, "Caracterización microestructural y morfología de TiO<sub>2</sub> para aplicaciones termoluminiscentes," *Rev. Mex. Fis.*, vol. 50, no. SUPPL., pp. 12–16, 2004.
- [47] L. Gonzalez, "Síntesis sonoquímica de TiO<sub>2</sub> y estudio de sus propiedades optoelectrónicas." Instituto Politécnico Nacional, 2009.
- [48] U. Diebold, "The surface science of titanium dioxide" *Surf. Sci. Rep.*, vol. 48, no. 5–8, pp. 53–229, Jan. 2003.
- [49] D. Sivaramakrishna, Y. Brama, and Y. Sun, "Thick rutile layer on titanium for tribological applications," *Tribol. Int.*, vol. 40, no. 2, pp. 329–334, Feb. 2007.

- [50] O. Pinilla-Navarro, A. Siado-Guillen, M. M. Cely Bautista, I. Romero Mejía, and J. Jaramillo Colpas, “Microstructural characterization of titanium alloy Ti6Al4V thermally oxidized,” *Prospectiva*, vol. 16, no. 2, pp. 68–74, 2018.
- [51] C. Leyens and M. Peters, *Titanium an Titanium Alloys*. Weinheim: Wiley-VCH, 2003.
- [52] F. Gil and J. P. Estany, “Aplicaciones biomédicas del titanio v sus aleaciones,” p9, no. c, 1993.
- [53] J. D. Park, J. B.,Bronzino, *Biomaterials, Principles and Applications*. CRC Press, Boca Raton, FL, 2000. 2000.
- [54] G. Lütjering and J. Williams, *Titanium*, Second edi. New York, 2007.
- [55] M. Jamesh, T. S. N. Sankara Narayanan, and P. K. Chu, “Thermal oxidation of titanium: Evaluation of corrosion resistance as a function of cooling rate” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 138, no. 2–3, pp. 565–572, Mar. 2013.
- [56] M. Duraiselvam, A. Valarmathi, S. M. Shariff, and G. Padmanabham, “Laser surface nitrided Ti-6Al-4V for light weight automobile disk brake rotor application” *Wear*, vol. 309, no. 1–2, pp. 269–274, Jan. 2014.
- [57] M. V. Diamanti and M. P. Pedferri, “Effect of anodic oxidation parameters on the titanium oxides formation” *Corros. Sci.*, vol. 49, no. 2, pp. 939–948, Feb. 2007.
- [58] A. R. Ebrahimi, F. Zarei, and R. A. Khosroshahi, “Effect of thermal oxidation process on fatigue behavior of Ti-4Al-2V alloy” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 203, no. 3–4, pp. 199–203, Nov. 2008.
- [59] K. Aniołek, “The influence of thermal oxidation parameters on the growth of oxide layers on titanium” *Vacuum*, vol. 144, pp. 94–100, 2017.
- [60] A. Bloyce, P. Y. Qi, H. Dong, and T. Bell, “Surface modification of titanium alloys for combined improvements in corrosion and wear resistance” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 107, no. 2–3, pp. 125–132, 1998.

3

CAPÍTULO  
TRES

### 3. GENERACIÓN DE NANOESTRUCTURAS

La nanociencia y la nanotecnología son disciplinas interesadas en entender cómo funcionan objetos de dimensiones inferiores a los 100 nm y las propiedades que tienen cuando se encuentran aislados o cuando se integran en materiales y dispositivos de mayor tamaño. Se puede incluir en la familia de los nanomateriales todos los nano-objetos aislados con tamaño típico entre 1 y 100 nm en algunas de sus tres dimensiones. Es posible encontrar nanomateriales cuyas tres dimensiones tienen tamaño nanométrico, como las nanopartículas, otros con dos dimensiones con tamaño nanométrico, como los nanotubos de carbono, y otros con sólo una dimensión con tamaño nanométrico, como ocurre en el caso del grafeno [1].

Por otro lado, estos nanomateriales sencillos pueden combinarse entre sí para formar materiales nanoestructurados o sistemas de mayor tamaño, que también pueden englobarse en la categoría de nanomateriales. Esta variedad en los nanomateriales y su complejidad cuando se combinan entre sí ha hecho que existan varias definiciones propuestas por diferentes entidades. Tanto en las recomendaciones de la Comisión Europea de 2011 y actualizaciones posteriores (Comisión Europea, 2012), como en las proporcionadas por el Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo de España (INSHT, 2015a) se definen los nanomateriales haciendo referencia a este límite de los 100 nm.

Se debe indicar que el límite de los 100 nm es totalmente artificial. En general, las clasificaciones sobre lo que son o no son los nanomateriales, incluidas las clasificaciones sanitarias basadas en indicadores analíticos, son acuerdos y consensos por expertos basados en probabilidades [1].

### 3.1 FUNDAMENTOS BÁSICOS

Se conoce que los materiales nanoestructurados exhiben una superficie mayor que los materiales convencionales, lo que puede influir significativamente en el comportamiento de la corrosión de nanorecubrimientos. En el estudio actual, los investigadores utilizan materiales nanoestructurados para modificar la superficie de los biomateriales [2].

El término biomaterial se usa dentro de diferentes límites de definición en las comunidades científicas y legales. En el campo legal, los dispositivos médicos se definen como

cualquier instrumento, aparato, implemento, máquina, dispositivo, implante, reactivo o calibrador in vitro, software, material u otros artículos similares o relacionados, destinados por la fabricación que se utilizará". Solos o en combinación, para seres humanos, para uno o más de los propósitos específicos de diagnóstico, prevención, monitoreo, tratamiento, investigación, apoyo o mantenimiento de la vida, control de la concepción y desinfección de dispositivos médicos. [3]

Un biomaterial se define como un componente de un dispositivo médico. Según esta definición, los materiales utilizados para las lentes de contacto y el reemplazo total de cadera son biomateriales, mientras que los utilizados para el uso correctivo de los ojos y las prótesis de piernas artificiales son dispositivos biomédicos, que normalmente no se tratan en el campo de los biomateriales [3].

Los principales requerimientos que deben cumplir los biomateriales para ser implantados en el organismo son: la resistencia a la corrosión, la biocompatibilidad, la bioadhesión, la biofuncionalidad, la procesabilidad y la disponibilidad [4], [5].



La biocompatibilidad es entendida como la capacidad del material para ser aceptado por el medio biológico que lo rodea o tolerado por el organismo y la bioadhesión se refiere al fenómeno por el cual los materiales naturales y sintéticos se adhieren a las superficies biológicas. Así mismo, el material debe poseer buenas características biofuncionales, es decir, adecuadas propiedades mecánicas, especialmente la resistencia a la fatiga y un módulo de Young lo más cercano posible al del hueso, que le capaciten para aportar las prestaciones necesarias que requiera la aplicación a la que vaya a ser destinado [5].

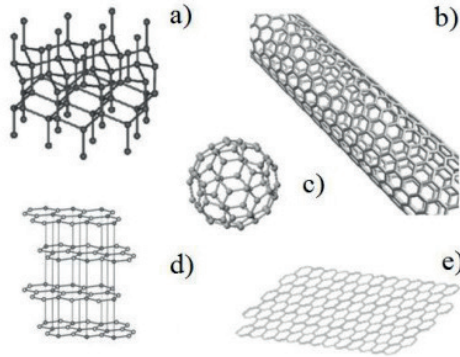
### 3.2 DESARROLLO DE NANOESTRUCTURAS DE $\text{TiO}_2$

#### 3.2.1 Tipos de Nanoestructuras

Hasta la fecha, se han reportado varios tipos de nanoestructuras tales como esferas de multicapas cero dimensionales (0D), nanotubos unidimensionales (1D), nanolaminados heterogéneos bidimensionales (2D) y materiales mesoporosos tridimensionales (3D). Estos materiales son muy atractivos por sus interesantes arquitecturas interiores y también por las variaciones que presentan en sus propiedades fisicoquímicas lo que puede potenciarlos en muchas aplicaciones tecnológicas [6].

Se han sintetizado varios tipos de nanoestructuras por una serie de técnicas experimentales donde las más sobresalientes son aquellas obtenidas de las diversas formas alotrópicas del carbono (figura 3.1); entre las nanoestructuras sintetizadas se encuentran los nanotubos, puntos cuánticos, fullerenos, estructuras porosas y los nanoalambres.

**Figura 3.1** Representación de las estructuras de las diversas formas alotrópicas del carbono, a) diamante, b) nanotubo, c) fullereno, d) grafito y e) grafeno [6].



Se denominan nanotubos a las estructuras tubulares cuyo diámetro es del orden de nanómetros. Existen nanotubos de muchos materiales, tales como silicio o nitruro de boro [6].

Los nanoalambres pueden ser definidos como estructuras que tienen un espesor o diámetro obligado a decenas de nanómetros o menos y una longitud de micrómetros. A estas escalas, los efectos cuánticos son muy importantes. Existen muchos tipos de nanoalambres, incluyendo metálicos (por ejemplo sintetizados a base de Ni, Pt, Au), semiconductores (por ejemplo Si, GaN, etc.) y aislantes (como por ejemplo,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ) [6]. Un caso en la generación de estos nanoalambres fue el desarrollado por Rahmat y colaboradores [7], donde encontraron que a intervalos de temperatura entre  $550^\circ\text{C}$  y  $750^\circ\text{C}$ , se producen este tipo de estructuras, las cuales fueron utilizadas para la reducción de Cr(VI) a Cr(III), con una alta eficiencia para nanoestructuras generadas a  $750^\circ\text{C}$ .

Las nanofibras son materiales intermedios entre las fibras micrométricas (producidas por hilado) y los nanotubos. Su estructura es cónica o cilíndrica con diámetros que pueden variar de unos pocos a centenas de nanómetros y longitud entre una micra y varios milímetros [8].

Las propiedades de los biomateriales, tales como la no toxicidad, la resistencia a la corrosión o la degradabilidad controlada, el módulo de elasticidad y la resistencia a la fatiga, han sido reconocidas como altamente relevantes en términos de la selección de los biomateriales adecuados para una aplicación biomédica específica [3]. Los eventos posteriores a la implantación incluyen interacciones entre el entorno biológico y superficies materiales artificiales, el inicio de reacciones biológicas, así como los caminos de respuesta particulares elegidos por el cuerpo. La superficie del material juega un papel extremadamente importante en la respuesta del medio biológico a los dispositivos médicos artificiales [9]. Otra razón importante para llevar a cabo la modificación de la superficie de los dispositivos médicos de titanio es que a menudo la capa de óxido de titanio formada es de muy poco espesor (4 – 6 nm) y no es homogénea en toda la superficie, quedando espacios sin proteger [10].

Existen muchos métodos mecánicos, litográficos, químicos y físicos de modificación superficial, mencionados en el capítulo 2, y descritos con mayor profundidad en la tabla 3.1.

**Tabla 3.1** *Métodos de modificación superficial* [11] [9] .

<b>Método</b>	<b>Capa modificada</b>	<b>Objetivo</b>	<b>Técnica</b>
Mecánicos	Modificación de la topografía a escalas micrométricas	Diferentes rugosidades	Pulido, blasting, grinding
Litográficos	Modificación de la topografía a escalas micro y nanométricas	Diferentes rugosidades y patrones	Fotolitografía, láser, haz de electrones, capas coloidales
Químicos	Alteración de la superficie químicamente		Inmersión en ácidos, peróxidos
	Adsorción e incorporación de aniones electrolíticos	Producir topografías superficiales específicas; mejor resistencia a la corrosión; Mejorar la biocompatibilidad,	Oxidación anódica
	Depósito de películas delgadas por Sol-Gel	Propiedades fisicoquímicas diferentes	Sol-Gel

	Depósito de películas delgadas por evaporación térmica	Propiedades fisicoquímicas diferentes	CVD, PECVD
	Adsorción y autoensamblado de biomoléculas		Métodos bioquímicos monocapas autoensambladas y SAM's, LB
Físicos	Proyección térmica	Películas porosas	Proyección térmica por llama, plasma, alta velocidad- HVOF
	Depósito de películas delgadas por evaporación física	Películas densas, duras y resistentes al desgaste y corrosión	Sputtering, arco catódico, evaporación, haz de iones
	Modificación de las capas superficiales	Implantación iónica	Nitruración, iones de Ca, P, Na, etc
	Funcionalización	Grupos amino, hidroxilos, carboxilos o epóxicos	Descargas gaseosas

### 3.2.2 Formación de Nanotubos

Existen varios métodos para la síntesis de dióxido de titanio, siendo el método sol-gel es uno de los más empleados, según Mosquera y col. [12], quienes emplearon este método a diferentes temperaturas y tiempos, mostrando como resultados, que las mejores condiciones de síntesis incluyen calcinación a 500°C durante 1 hora, con lo cual se obtuvo partículas de tamaño menor a 10nm. Otros métodos existentes se muestran en la tabla 3.2.

**Tabla 3.2** *Métodos para la síntesis de dióxido de titanio [12].*

<b>Método de Fabricación</b>	<b>Ventajas</b>	<b>Desventajas</b>
Método con plantilla asistida	La dimensión de los nanotubos puede ser controlada por la dimensión y el tipo de plantilla usada.  Los nanotubos formados son de tamaño uniforme.	Se obtienen nanotubos largos. Tiempo prolongado en la prefabricación y posterior remoción de las plantillas. Puede ocurrir contaminación durante la disolución de la plantilla.
Anodización	La dimensión de los nanotubos puede ser controlada variando el voltaje, electrolito, pH y tiempo de anodizado.  Los nanotubos producidos están alineados con una gran relación.	Los nanotubos producidos están en una fase amorfa. Se necesita un tratamiento de recocido para cristalizar los nanotubos producidos, pero la estructura puede colapsar a altas temperaturas.

Tratamiento hidrotérmico	Pueden obtenerse nanotubos de fase pura con buena cristalinidad.	Se necesita un tiempo prolongado de reacción. Se debe emplear NaOH concentrado para que pueda conducir a la intercalación excesiva, provocando nanotubos no alineados.
--------------------------	--	---

Basados en investigaciones realizadas [13], [14], se demostró la importancia de controlar las propiedades físicas, química y topográficas de las superficies de los implantes, razón por la cual, en la actualidad se han desarrollado una gran cantidad de técnicas y metodologías de modificación superficial. Dichas técnicas varían desde métodos específicos de limpieza hasta el depósito de una película delgada sobre el material [11].

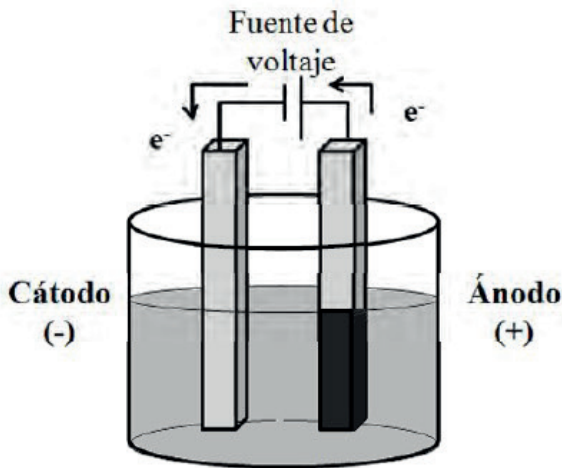
Aragui y col. [15] emplearon revestimientos de hidroxiapatita (HA) y partículas de  $TiO_2$  sobre Ti-6Al-4V mediante la técnica de deposición electroforética (EPD) en medio de acetilacetona, encontrando la formación de recubrimientos más intactos depositados a 20V a partir de suspensiones que contienen 0,6 g/L de yodo y 4 g/L de aditivos PEI (Polietilenamina). Las resistencias a la adherencia de los recubrimientos se midieron por ensayo de cizallamiento y los resultados mostraron que el revestimiento HA/ $TiO_2$  tiene más resistencia a la adhesión que los recubrimientos de HA y los de doble capa HA- $TiO_2$ .

Otro material modificado superficialmente es el titanio comercialmente puro (Ti-cp), el cual en el estudio realizado por Comakli y col.[16], se revistió por inmersión sol-gel con una película de  $TiO_2$ . Se observó que los valores de dureza, módulo de elasticidad, la rugosidad superficial, coeficiente de fricción y de resistencia al desgaste de las muestras recubiertas eran más altos que los valores de Ti-cp no recubiertos, además encontraron que las mejores propiedades tribológicas se obtuvieron en la muestra calcinada a 900°C.

Como se mencionó en el anterior capítulo, la oxidación anódica o anodizado es un método que produce diferentes tipos de películas de óxidos sobre el metal. Entre los electrolitos

utilizados se encuentran diferentes soluciones diluidas de ácido sulfúrico, fosfórico, acético, entre otros. La principal ventaja de este procedimiento es que mejora la adhesión y unión. Las propiedades químicas y estructurales pueden ser variadas en un amplio rango alterando parámetros como potencial, composición del electrolito, temperatura y corriente [17]. En la figura 3.2 se observa un esquema de un proceso de anodizado.

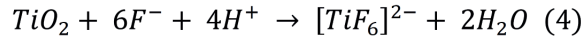
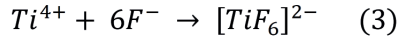
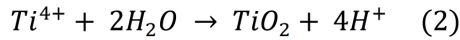
**Figura 3.2** Esquema de una celda electroquímica de dos electrodos empleada en los procesos de anodizado [18].



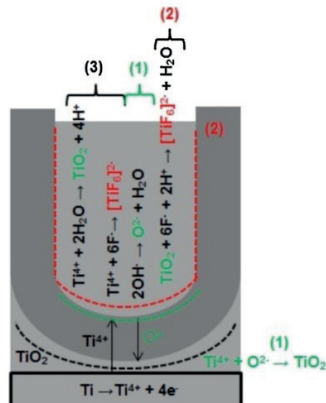
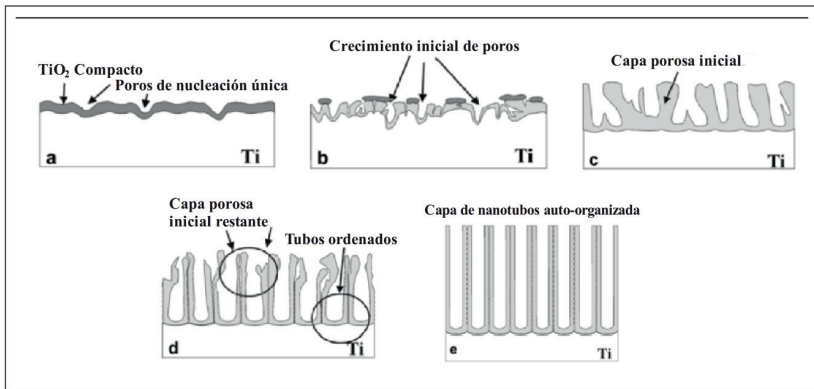
A diferencia de la alúmina, la anodización de Ti, Hf y Zr conduce a la formación de nanotubos de óxido metálico (cilindros huecos) perpendiculares al sustrato y separados uno del otro por un espacio. En los otros casos (W, Nb, Ta), la anodización conduce a un crecimiento de capas de óxido poroso [19].

La formación y el crecimiento de los nanotubos en electrolitos que contienen fluoruro depende de dos procesos: (a) Campo de oxidación asistida del titanio en la interfaz metal/óxido (reacciones 1 y 2) y (b) Campo de disolución química asistida dentro del tubo en la interfaz electrolito/TiO<sub>2</sub> mediante la producción de complejos solubles en agua que controla el diámetro y espesor

de los nanotubos (reacciones 3 y 4) [20]. La formación y el crecimiento de los nanotubos dependen de la competencia entre los mecanismos (a) y (b) como se muestra en la figura 3.3 y 3.4.



**Figura 3.3** Secuencia esquemática de diferentes etapas de la formación de la capa de nanotubos de TiO<sub>2</sub>, [19].



### 3.2.3 Efecto de los parámetros del proceso de formación de nanoestructuras

- **Electrolito**

Los tratamientos de modificación superficial para implantes requieren proporcionar una combinación de buenas propiedades como capacidad de integración de los tejidos y propiedades antibacteriales. Por esta razón, la incorporación de fósforo en películas de nanotubos es de interés porque los grupos fosfato presentes en películas de  $\text{TiO}_2$  son conocidos por promover una mejor respuesta a la oseointegración [21].

El ácido fluorhídrico (HF) se utiliza para generar los pits de la capa de óxido en formación, facilitando el proceso cinético de crecimiento de nanotubos de  $\text{TiO}_2$ . El  $\text{H}_3\text{PO}_4$  se utiliza para permitir la ionización de tres cationes  $\text{H}^+$  y formar fósforo residual. Estos iones fosfatos pueden reaccionar con los titanatos de calcio presentes en el fluido corporal formando un fosfato de calcio, y pueden convertirse en apatita, uniendo químicamente el implante con el tejido vivo [22].

Bajo un potencial y tiempo de anodización típicos, la longitud de los nanotubos a menudo está en el rango de 200-300 nm, cuando se usa una pequeña cantidad de HF en un electrolito acuoso; y se obtienen longitudes de más de 1  $\mu\text{m}$  si no se emplea HF. Para aumentar aún más la duración, los electrolitos orgánicos y viscosos se han experimentado utilizando etilenglicol o glicerol. Además, se ha informado que los electrolitos orgánicos polares permiten la anodización a mayor voltaje para formar nanotubos de longitud extremadamente larga [23].

- **Voltaje**

La importancia del voltaje aplicado en el proceso de anodizado además de ser determinante en la generación de nanoestructuras avanzadas pertenecientes a la cuarta generación de nanotubos



según la descripción propuesta por Schmuki, radica en que éste 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 durante la formación de las estructuras nanotubulares [18].

Por tanto, un aumento del voltaje aplicado origina un aumento en el espesor de la capa barrera. En el caso del titanio, el factor de crecimiento de las capas barrera varía entre 1.3 a 3.3 nm/V dependiendo del medio de crecimiento.

El potencial aplicado para crecer capas nanoporosas/nanotubulares generalmente oscila entre 5-30 V y de 10-60 V en electrolitos acuosos y orgánicos, respectivamente. El diámetro de los nanotubos, tanto en la boca como en su parte inferior, está también directamente relacionado por la magnitud del potencial aplicado [18].

- **Temperatura**

La temperatura de anodización ha demostrado ser importante en la determinación de las dimensiones finales de las morfologías y arquitecturas de superficie de los nanotubos. Se ha informado que el espesor de pared de los nanotubos se puede controlar a través de diferentes temperaturas de anodización que van desde 10°C a 80°C, el espesor de pared de los nanotubos aumentaba con la disminución de la temperatura de anodización, mientras que la longitud de los nanotubos aumentaba con la disminución de la temperatura de anodización de 50°C a 5°C. Además, el diámetro interno de los tubos aumenta al aumentar la temperatura del electrolito de 10°C a 35°C [24].

### 3.2.4 Nanoestructuras en la salud

La nanociencia y la nanotecnología son disciplinas interesadas en entender cómo funcionan los nanoobjetos de dimensiones menores a los 100 nm y las propiedades que estos presentan a esa escala en relación con objetos de tamaño macro.

Debido al crecimiento de la ciencia y la tecnología de materiales, se ha encontrado un crecimiento importante en el uso de nanomateriales, sin embargo, debido a sus características es importante evaluar su comportamiento y efecto en la salud del ser humano. Uno de los aspectos importantes es el grado de toxicidad que estos puedan presentar, debido principalmente a la formación de especies reactivas de oxígeno que conllevan a la formación de estrés oxidativo, lo que puede generar diferentes tipos de enfermedades [25].

En los nanomateriales, el comportamiento de la toxicidad no sigue los mismos principios que a nivel macro de este tipo de sustancias tóxicas, ya sean sólidas o gaseosas, lo anterior porque entre más pequeño sea el tamaño de una partícula, mayor es el porcentaje de átomos que está en la superficie, generando una mayor reactividad. Según estudios, el  $\text{TiO}_2$  se considera no citotóxico a nivel macro, pero se ha encontrado que a nivel nano posee una alta toxicidad pulmonar [26]. Hoy en día se desconocen los efectos para la salud de muchos de los nanomateriales producidos en fábricas y laboratorios. Los efectos potenciales para la salud tanto de partículas ultrafinas como nanomateriales se condicionan por factores como la exposición a ellos, los factores intrínsecos de tipo físico-químico, factores propios del individuo y factores laborales.

Sin embargo, es importante resaltar que la generación de nanoestructuras también se puede obtener a partir de tratamientos superficiales sobre los materiales, como es el caso del  $\text{TiO}_2$  a partir de anodizado de titanio, entre otros tratamientos. A diferencia del  $\text{TiO}_2$  como polvo, las nanoestructuras generadas sobre la superficie pueden reponder muy bien al proceso de crecimiento y adhesión celular. Por otra parte la formación de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  responde muy bien al crecimiento rápido de hidroxiapatita sobre estas nanoestructuras debido a su morfología (tipo tubular, porosa), comparado con superficies de  $\text{TiO}_2$  planas [27].

Además del  $\text{TiO}_2$ , otros nanomateriales artificiales, como nanopartículas de plata, nanotubos de carbono, grafeno entre otros, se ha encontrado que presentan comportamientos antibacterianos; tales propiedades se correlacionan con el tamaño, estructura, propiedad superficial y composición del nanomaterial [28].

Por otro lado, algunas investigaciones in vitro han demostrado que células cultivadas en superficies nanotubulares mostraron una mayor adhesión, proliferación, actividad de fosfatasa alcalina y deposición de matriz ósea, otro de los aspectos importantes de los nanotubos con respecto a la salud [27].

### 3.3 CARACTERIZACIÓN DE NANOESTRUCTURAS

Los materiales nanoestructurados son caracterizados mediante diferentes técnicas para determinar su estructura, morfología y composición química. Dentro las técnicas más utilizadas está la microscopía electrónica de barrido debido a la versatilidad de sus distintos modos de obtención de imágenes, la excelente resolución espacial y la relativa facilidad de interpretación de imágenes. Otra técnica es la difracción de rayos X, la cual es una herramienta experimental que permite determinar la estructura química de éstos. El ángulo de contacto es otra de las técnicas de caracterización, donde la variación de este ángulo proporciona información de la hidrofobicidad o hidrofiliidad de la superficie que entra en contacto con el líquido. Estas técnicas y otras que se requieren para la caracterización de este tipo de materiales son detalladas a continuación.

#### 3.3.1 Microscopía Electrónica de Barrido

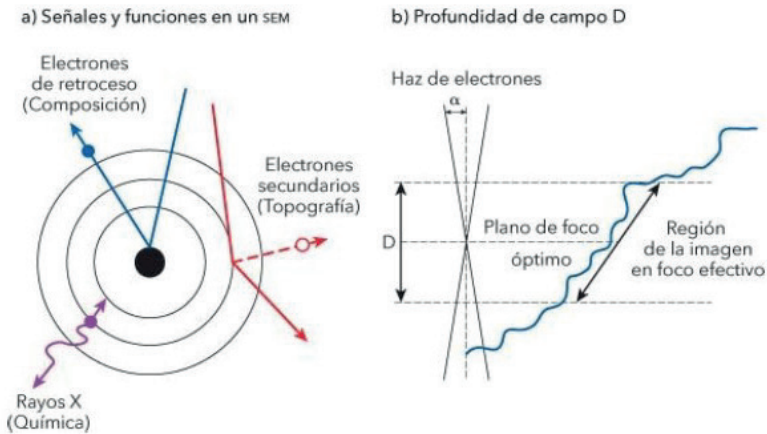
El microscopio electrónico de barrido fue desarrollado principalmente para vencer las limitaciones que presenta el microscopio óptico (baja resolución y limitada profundidad de campo). Con esta técnica se colectan los electrones secundarios

y de retroceso que son emitidos de la superficie del material bajo observación. De forma típica, se enfoca un haz de electrones de 5 nm de diámetro con una corriente de  $10^{-11}$  A, hacia una superficie. Inicialmente, cuando el electrón aún tiene suficiente energía, se producen excitaciones tipo Auger. En esta etapa se produce la emisión de los llamados electrones secundarios (figura 3.5), y la dispersión de retroceso es poco probable debido a las pequeñas secciones de dispersión de Rutherford.

Nótese que los electrones de retroceso no son producidos por colisiones del tipo electrón-electrón, sino por repulsión electrostática electrón-ión a bajas energías. A altas energías, donde sí son posibles las colisiones de tipo electrón-ión, se obtiene una emisión característica de rayos X. Sobrepuesto a esta emisión se tendrá un espectro Bremsstrahlung debido a la rápida desaceleración de los electrones.

La energía del haz comienza a disiparse en el material en torno a  $1 \approx \mu\text{m}$  dentro de la superficie. Los electrones emitidos más fáciles de detectar son los secundarios porque salen en un gran número y a bajas energías. Los electrones de retroceso (backscattering electrons) son particularmente útiles, ya que, de acuerdo con la teoría de dispersión de Rutherford, la sección de dispersión elástica depende del número atómico del sistema. Por lo tanto, materiales que contengan diferentes átomos (diferente número atómico) producirán distintos espectros de electrones de retroceso. Aquí se puede indicar la utilidad de la técnica, pues es un medio para contrastar o diferenciar un tipo de átomo de otro dentro del material [29].

**Figura 3.5** a) Esquema de las señales y funciones de un microscopio electrónico de barrido de superficies, b) La profundidad de campo es la capacidad que tiene el instrumento de mantener una imagen bien enfocada sobre cambios grandes de la topografía de la superficie del espécimen bajo estudio [29].



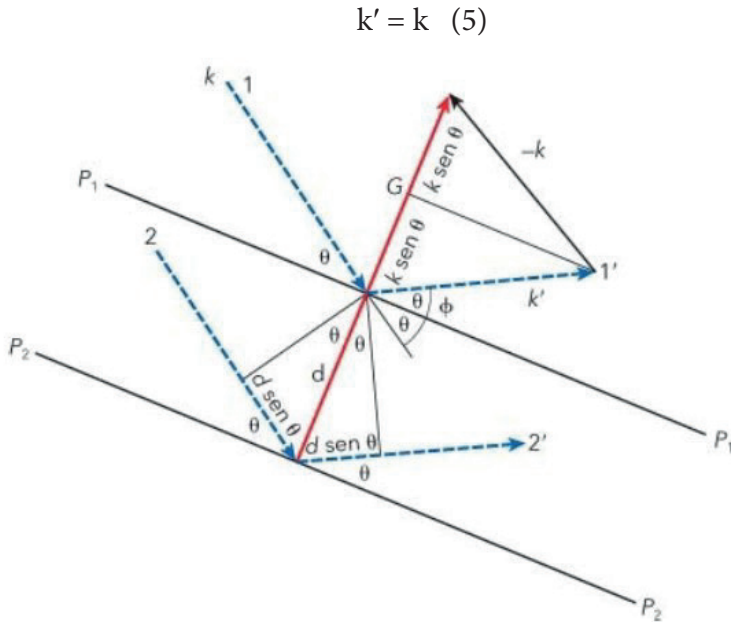
### 3.3.2 Difracción de Rayos X

Cuando un haz de rayos X interactúa con un material arbitrario, los átomos de este material dispersan los rayos en todas las direcciones posibles, sin embargo, en un sólido cristalino, a temperaturas suficientemente bajas, los átomos están arreglados periódicamente, lo que impone restricciones importantes a la forma en que se dispersan. Estas restricciones producen lo que se conoce como patrón de difracción. Históricamente existen dos puntos de vista en el estudio de la difracción de radiación electromagnética: el primero se debe a William L. Bragg y el segundo a Max von Laue (1879-1960) [29].

En la descripción de Bragg, la difracción de rayos X es provocada por la interferencia constructiva de ondas dispersadas a partir de planos sucesivos de la red cristalina y se describe de la siguiente manera: sea un rayo incidente con vector de onda  $k$  que incide sobre un conjunto de planos paralelos, con un ángulo de incidencia  $\theta$  (figura 3.6). El análisis se restringe al caso de

dispersión elástica especular, de forma tal que el haz dispersado, con vector de onda  $k'$ , también forma un ángulo  $\theta$  con estos planos.

**Figura 3.6** Difracción por dos planos de una red periódica [29].



El ángulo de desviación de este haz dispersado y el haz incidente es  $\phi = 2\theta$ . Si la separación entre planos vecinos se denota como  $d$ , la condición de Bragg para obtener interferencia constructiva está dada por:

$$2d \operatorname{sen} \theta = n\lambda = n \frac{2\pi}{k} \quad (6)$$

La interferencia constructiva entre diferentes trayectorias sucesivas ocurre cuando la diferencia entre trayectorias es igual a un número entero de la longitud de onda de la radiación incidente.

La descripción de von Laue de la difracción de rayos X está basada en términos de la dispersión de fotones (partículas que forman la radiación) provocada por los puntos de la red periódica (átomos), por lo que se fundamenta en las leyes de conservación del momento y la energía. Puesto que el cristal posee simetría traslacional discreta, existe conservación de la magnitud del vector de onda  $G$ . Los vectores de onda de los haces de partículas incidente y dispersado tienen la misma magnitud y están relacionados por

$$k^1 - k = G_3 \quad (7)$$

de donde se sigue que

$$G^2 + 2G \cdot k = 0 \quad (8)$$

Como resultado, solamente direcciones específicas de la onda incidente con vector de onda  $k$  resultarán en rayos difractados. Esto queda ilustrado con los triángulos de la parte superior derecha de la figura 3.6, donde se sigue explícitamente que  $G = 2k \sin \theta$ , de acuerdo con el resultado de Bragg [29].

### 3.3.3 Mojabilidad

La mojabilidad se puede definir como la propensión del líquido a extenderse sobre una superficie sólida. El líquido depositado sobre la superficie sólida, por gravedad, tiene tendencia a extenderse hasta que la cohesión del líquido (fuerzas internas), las fuerzas de la gravedad y las fuerzas capilares (tensión superficial) estén en equilibrio, y se alcanza un estado de equilibrio [30].

Los procesos de anodizado forman películas nanoporosas gruesas con estructuras microscópicas, las cuales tienen diferentes mojabilidades (hidrofilia) en función de los parámetros de procesamiento aplicados. En general, la mojabilidad de la superficie es una medida de la energía superficial y es más comúnmente cuantificada por el ángulo de contacto  $\theta$ . La forma de una gota de agua en la superficie de un material se rige por

fuerzas de tracción en la línea de contacto de la gota en el plano de las interfaces sólido (S)/líquido (L), líquido (L)/vapor (V) y sólido (S)/vapor (V) interfaces [31].

En este contexto, el ángulo de contacto se define por el estado de equilibrio alcanzado entre estas fuerzas que actúan sobre la línea de contacto, separando las partes de contacto con el medio y no contacto con el medio de una superficie sólida suave homogénea, de tal manera que cada interfaz se describe mediante una cierta energía libre por unidad área. Por lo tanto, el ángulo de contacto en una superficie lisa y plana se puede expresar utilizando el modelo de Young [10].

Recientemente, la adhesión, el crecimiento y la proliferación celular han recibido una gran atención en los campos de microfluidos y en aplicaciones de micro-sistema, como la ingeniería mecánica, electrónica y biológica. Para los sistemas biológicos, la naturaleza de las fuerzas hidrófobas e hidratación juegan un papel clave en la adsorción de proteínas y la adhesión celular.

La mojabilidad de las superficies celulares afecta no sólo a la adsorción de ADN y proteínas, también la adhesión celular, la morfología superficial y la estructura. Las características de adherencia y crecimiento de una célula varían de acuerdo con las condiciones de la superficie de contacto. Algunas células prefieren superficies hidrófilas, mientras que otras células tienen la característica de atracción a las superficies hidrófobas [32].

### 3.3.4 Técnicas Electroquímicas

- **Resistencia a la Polarización**

La relación entre corriente, potencial y resistencia están dadas por la ley de Ohm.

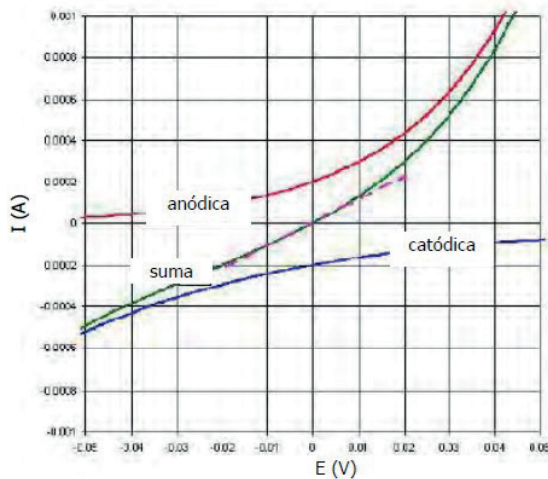
$$E = IR \quad (9)$$



Una de las técnicas para medir la resistencia a la corrosión es la resistencia a la polarización ( $R_p$ ) de Stern- Geary. La técnica consiste en desplazar al sistema de su potencial de equilibrio, a otro valor de potencial, ya sea catódica o anódicamente, registrando las variaciones de potencial y de corriente del sistema debido al desplazamiento como se observa en la figura 3.7.

Al aplicar un pequeño sobrepotencial (10-50 mV aprox.) que no afecte considerablemente los procesos de corrosión natural, se generará una corriente debido al potencial aplicado. La resistencia a la polarización es la relación entre el potencial aplicado y el nivel de corriente resultante. La resistencia medida es inversamente proporcional a la resistencia a la corrosión dada.

**Figura 3.7** Curva para determinar la Resistencia a la polarización. [34].



Si los electrodos son corroídos a alta velocidad los iones metálicos pasarán fácil y rápidamente a la solución y un pequeño potencial aplicado producirá un aumento grande en la corriente, lo cual corresponde a una alta velocidad de corrosión y por lo tanto una baja resistencia a la polarización la cual está dada por la ecuación de Stern-Geary.

$$R_p = \frac{B}{i_{corr}} = \frac{(\Delta E)}{(\Delta i)_{\Delta E \rightarrow 0}} \quad (10)$$

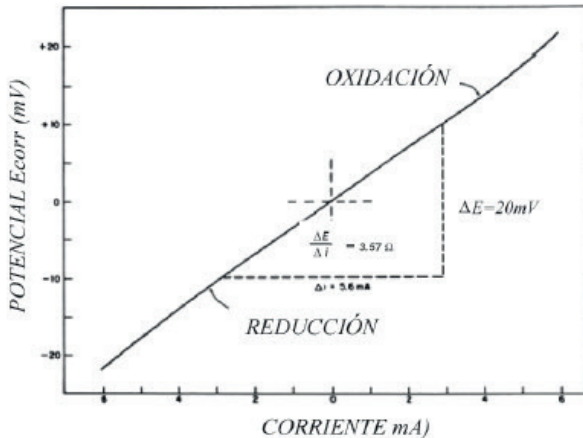
Donde B es función de las constantes de Tafel, reorganizando se tiene:

$$R_p = 2.303 \frac{b_a b_c}{b_a + b_c} = \left( \frac{1}{i_{corr}} \right) \quad (11)$$

Donce  $b_a$  pertenece a la pendiente Tafel anódica y  $b_c$  corresponde a la pendiente tafel catódica. Polarizar el electrodo de trabajo con potenciales muy pequeños, es conocida como la técnica LPR (*Linear Polarization Resistence*), de tal manera que la relación entre voltaje de interfase y corriente de interfase es lineal.

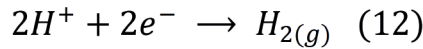
Como se observa esta ecuación, es una función lineal, lo que hace cumplir el principio de causalidad lineal en la respuesta voltaje-corriente y por ende garantiza que la interfase no cambia de manera sustancial sus condiciones eléctricas. De aquí se puede obtener el valor de la resistencia a la polarización ( $R_p$ ), a partir de la pendiente de la recta que se origina la gráfica V Vs i. Los rangos de polarización normal, tal que garantice la linealidad en la respuesta oscilan entre máximos de  $\pm 20$  mV respecto al potencial de equilibrio (de corrosión) del ET. En la figura 3.8, se observa la función resultante de esta relación [33].

**Figura 3.8** Función lineal resultante de la reducción de la ecuación de Butler-Volmer a rangos de polarización pequeños [33].

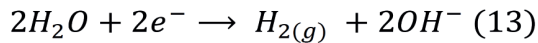


- **Extrapolación de Tafel**

Para que la extrapolación catódica de Tafel sea válida se requiere que sea solamente la polarización por activación la que controle la reducción, esta condición se presenta frecuentemente en la disociación de soluciones de ácidos fuertes en donde la reacción de reducción es la siguiente:



En la figura 3.9 se muestra una curva típica de polarización, al extrapolar la curva catódica de Tafel hasta el potencial de corrosión, la intersección entre ésta y la curva anódica permite conocer la velocidad de corrosión o densidad de corriente de intercambio ( $i_{corr}$ ). Las curvas de Tafel también muestran un buen comportamiento en electrolitos neutros no aireados, asumiendo que no existen otras reacciones de reducción, la polarización catódica estará controlada por:



Al aplicar un sobre potencial se tendrá una corriente neta sobre el electrodo, cuyo comportamiento bajo control por activación está dado por la ecuación de Butler-Volmer:

$$i = i_0 = \left[ e^{\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}} - e^{\frac{-\alpha nF\eta}{RT}} \right] \quad (14)$$

Tomando logaritmos a ambos lados y reacomodando se llega a la expresión de Tafel:

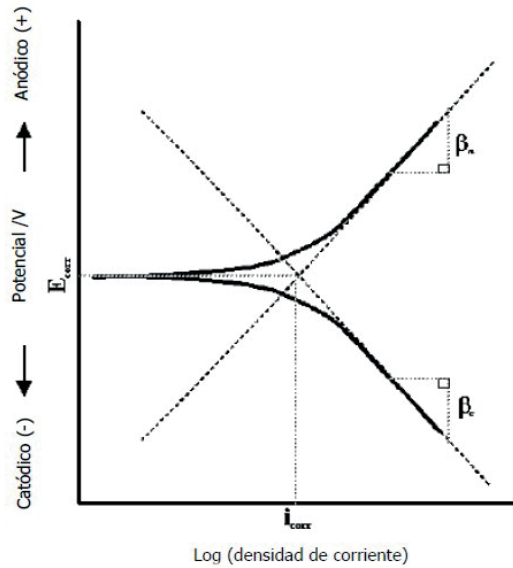
$$\eta = a + b_a + \log i \quad (15)$$

Donde,

$$b_a = \frac{2.303RT}{(1-\alpha)nF} \quad (16)$$

El valor de  $b_{\text{anod}}$  se denomina pendiente de Tafel anódica e indica cuantos voltios de sobre potencial es necesario aplicar para que la densidad de corriente aumente un orden de magnitud (V/década).

**Figura 3.9** *Extrapolación de Tafel* [34].



En la figura 3.10 se observan las curvas de polarización anódica y catódica, para determinar la velocidad de corrosión es necesario extrapolar las curvas desde la región de Tafel ( $\pm 250$  mV) hasta el potencial de corrosión ( $E_{\text{corr}}$ ), la velocidad de reducción es igual a la velocidad de oxidación y ambos términos están dados en función de la densidad de corriente ( $i_{\text{corr}}$ ) y aunque las constantes de Tafel ( $b_a$  y  $b_c$ ) pueden ser calculadas de ambas curvas las mediciones pueden ser interferidas por dos fenómenos: polarización por concentración y la caída óhmica de voltaje.

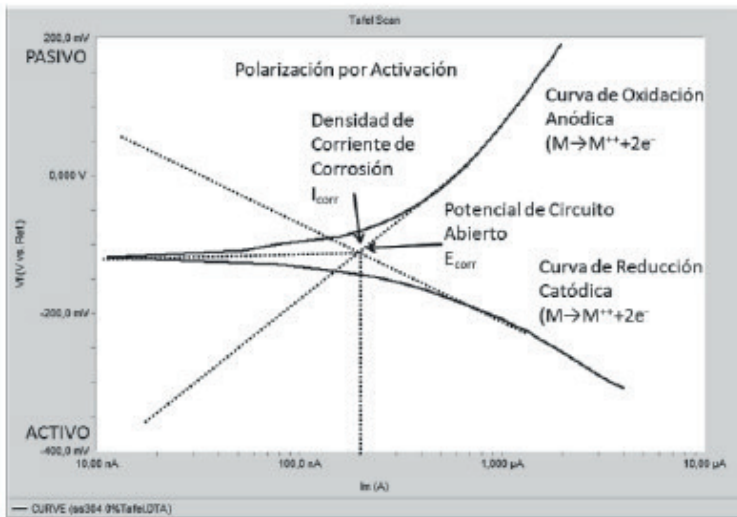
La polarización por concentración ocurre cuando la velocidad de reacción es tan alta que las especies electroactivas no pueden alcanzar la superficie del electrodo a una velocidad suficiente y la reacción es controlada por la difusión en el electrolito. La

caída óhmica de voltaje a través de la solución puede causar un comportamiento no lineal a altas densidades de corriente. Este método ofrece las siguientes ventajas [33]:

- Bajo condiciones ideales, la precisión de la extrapolación de Tafel es igual o mayor que el de los métodos de pérdida de peso.
- Con esta técnica es posible medir velocidades de corrosión extremadamente bajas y se puede emplear para monitorear continuamente la velocidad de corrosión.
- Los gráficos de Tafel proveen información directa de la corriente de corrosión que se puede relacionar con la velocidad de corrosión.
- Las mediciones se realizan de forma rápida.

Esta ecuación presenta una gráfica característica, que permite por extrapolación geométrica la determinación de la corriente de corrosión, lo cual es vital para determinar la cinética de deterioro de un material, tal y como se plasma en la figura 3.10.

**Figura 3.10** Curva característica de Tafel [33].



Gráficamente, las pendientes se pueden determinar mediante el trazado de una línea tangente a cada una de las curvas de polarización. Como muestra la figura 3.10, el punto donde se interceptan las rectas tangentes a las curvas (rectas que definen las pendientes de Tafel), permiten por extrapolación determinar el punto de corte en el eje de corriente, correspondiendo este punto a la corriente de intercambio ( $i_0$ ) o la corriente de corrosión ( $i_{corr}$ ). Es importante anotar, que al excitar la interfase con las condiciones dadas por Tafel, se pierden las condiciones de equilibrio de esta, y la respuesta es por tanto no lineal [35].

- **Impedancia Electroquímica**

La Impedancia Electroquímica (Electrochemical Impedance EI), es una técnica no destructiva que permite caracterizar el comportamiento electroquímico de una interfase electrodo-electrolito. Tiene por tanto aplicaciones importantes en la evaluación del desempeño de metales desnudos o recubiertos en diferentes ambientes, el seguimiento de procesos electroquímicos y la evaluación de su cinética, o en el estudio procesos de interés tecnológico y científico como los de electro catálisis, la obtención de productos electro depositados, la corrosión entre otros [36].

Si la interfase es equivalente a un circuito eléctrico, compuestos por elementos pasivos, esta responde también a excitaciones usando corriente alterna. Una técnica que se utiliza para evaluar los parámetros usando corriente alterna, se llama espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS – Electrochemical Impedance Spectroscopy). Esta técnica consiste en excitar la interfase con una señal de voltaje AC de amplitud fija (pequeña, del orden de 20 mV pico a pico), pero variando la frecuencia en un rango que va desde los KHz hasta los mHz.

Cada elemento eléctrico presente en la interfase, presenta una respuesta característica según la frecuencia de la señal, lo que define el factor de impedancia del elemento. La suma de las impedancias de todos los elementos presentes en esta interfase

representa la impedancia total, cuya función puede ser tan compleja, como complejo pueda ser este circuito eléctrico que forman todos los elementos [33] [36].

## REFERENCIAS

- [1] M. Bermejo and P. Serena, *Los riesgos de la nanotecnología*. Madrid, CSIC, 2017 pp. 66–91.
- [2] Q. Chen, G. D. McEwen, N. Zaveri, R. Karpagavalli, and A. Zhou, *Corrosion Resistance of Ti6Al4V with Nanostructured TiO<sub>2</sub> Coatings*, First Edit. Elsevier Inc., 2012.
- [3] Q. Chen and G. A. Thouas, “Metallic implant biomaterials,” *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 87, pp. 1–57, 2015.
- [4] S. E. Rodil, “Modificación Superficial De Biomateriales Metálicos,” *Rev. Latinoam. Metal. y Mater.*, vol. 29, no. 2, pp. 67–83, 2009.
- [5] S. Barriuso, “Modificación superficial de biomateriales metálicos ( 316 LVM y Ti6Al4V ) mediante granallado, agua a alta presión y laser peening: efecto en la microestructura, las propiedades mecánicas y la liberación de iones,” Universidad Complutense de Madrid, 2014.
- [6] O. A. Romo Jiménez, “Fabricación de nanotubos de carbono verticalmente alineados recubiertos con una bicapa de TiO<sub>2</sub>/ZnO: Efecto del espesor de ZnO sobre sus propiedades electrónicas y fotocatalíticas,” in *I Congreso Estudiantil del Posgrado en Nanociencias*, 2018, pp. 1–46.
- [7] S. T. Rahmat, W. K. Tan, G. Kawamura, A. Matsuda, and Z. Lockman, “Synthesis of rutile TiO<sub>2</sub> nanowires by thermal oxidation of titanium in the presence of KOH and their ability to photoreduce Cr(VI) ions,” *J. Alloys Compd.*, vol. 8(12), 2020.
- [8] E. López-Camacho Colmenarejo, “Crecimiento De Nanoestructuras 1D De Silicio Y Carbono Por Cvd Catalítico,” Universidad Autónoma de Madrid, 2008.
- [9] X. Liu, P. K. Chu, and C. Ding, “Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications,” *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 47, no. 3–4, pp. 49–121, 2004.
- [10] S. Wang, Y. Liu, C. Zhang, Z. Liao, and W. Liu, “The improvement of wettability, biotribological behavior and



- corrosion resistance of titanium alloy pretreated by thermal oxidation,” *Tribol. Int.*, vol. 79, pp. 174–182, Nov. 2014.
- [11] S. E. Rodil, “Modificación Superficial De Biomateriales Metálicos,” *Rev. Latinoam. Metal. y Mater.*, vol. 29, no. 2, pp. 67–83, 2009.
- [12] E. Mosquera, N. Rosas, A. Debut, V. H. Guerrero, and L. D. N. Materiales, “Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Dióxido de Titanio Obtenidas por el Método de Sol-Gel,” vol. 36, no. 3, 2015.
- [13] S. Minagar, C. C. Berndt, J. Wang, E. Ivanova, and C. Wen, “A review of the application of anodization for the fabrication of nanotubes on metal implant surfaces,” *Acta Biomater.*, vol. 8, no. 8, pp. 2875–2888, 2012.
- [14] K. Das, S. Bose, and A. Bandyopadhyay, “Surface modifications and cell-materials interactions with anodized Ti,” *Acta Biomater.*, vol. 3, no. 4, pp. 573–85, Jul. 2007.
- [15] A. Araghi and M. J. Hadianfard, “Fabrication and characterization of functionally graded hydroxyapatite / TiO<sub>2</sub> multilayer coating on Ti – 6Al – 4V titanium alloy for biomedical applications,” vol. 41, pp. 12668–12679, 2015.
- [16] O. Comakli, T. Yetim, and A. Celik, “The effect of calcination temperatures on wear properties of TiO<sub>2</sub> coated CP-Ti,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 246, pp. 34–39, 2014.
- [17] M. Cely, “Efecto de la Modificación Superficial de la aleación Ti6Al4V en condición de contacto lubricado con polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE),” Universidad Nacional de Colombia, 2013.
- [18] J. M. Hernández, “Funcionalización superficial de aleaciones de titanio mediante anodizado para aplicaciones biomédicas,” Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM-CSIC), 2015.
- [19] J. M. Macak, H. Hildebrand, U. Marten-Jahns, and P. Schmuki, “Mechanistic aspects and growth of large diameter self-organized TiO<sub>2</sub> nanotubes,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 621, no. 2, pp. 254–266, 2008.

- [20] K. M. Deen, A. Farooq, M. A. Raza, and W. Haider, "Effect of electrolyte composition on TiO<sub>2</sub> nanotubular structure formation and its electrochemical evaluation," *Electrochim. Acta*, vol. 117, pp. 329–335, 2014.
- [21] E. Matykina, A. Conde, J. De Damborenea, D. M. Y. Marero, and M. A. Arenas, "Growth of TiO<sub>2</sub>-based nanotubes on Ti-6Al-4V alloy," *Electrochim. Acta*, vol. 56, no. 25, pp. 9209–9218, 2011.
- [22] L. H. Bessauer, "Desenvolvimento e Caracterização de Nanotubos de TiO<sub>2</sub> em Implantes de Titânio," Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, 2011.
- [23] Z. Lockman, S. Sreekantan, S. Ismail, L. Schmidt-Mende, and J. L. MacManus-Driscoll, "Influence of anodisation voltage on the dimension of titania nanotubes," *J. Alloys Compd.*, vol. 503, no. 2, pp. 359–364, 2010.
- [24] M. Kulkarni *et al.*, "Titanium nanostructures for biomedical applications," *Nanotechnology*, vol. 26, pp. 62002 (1–18), 2015.
- [25] A. Camacho, A. Duarte, D. Dubay, and E. et al Forero, "Definición de nanomateriales para Colombia," *Rev. Colomb. Química*, vol. 45, no. 1, pp. 15–20, 2016.
- [26] M. Bermejo and P. Serena, *Los riesgos de la nanotecnología*. Barcelona: Editorial CSIC Consejo Superior de Investigaciones científicas, 2017.
- [27] M. Kulkarni, A. Mazare, E. Gongadze, Š. Perutkova, and V. Kralj-igli, "Titanium nanostructures for biomedical applications," *Nanotechnology*, vol. 26, no. 062002, p. 18, 2015.
- [28] L. Zhang, H. Bai, L. Liu, and D. Delai, "Dimension induced intrinsic physio-electrical effects of nanostructured TiO<sub>2</sub> on its antibacterial properties," *Chem. Eng. J. J.*, vol. 334, no. November 2017, pp. 1309–1315, 2018.
- [29] C. Xu *et al.*, "Capitulo nanoestructuras- caracterizacion," vol. 273, no. 5274, pp. 523–527, 2018.
- [30] K. J. Kubiak, M. C. T. Wilson, T. G. Mathia, and P. Carval, "Wettability versus roughness of engineering surfaces," *Wear*, vol. 271, no. 3–4, pp. 523–528, 2011.

- [31] M. Sarraf, E. Zalnezhad, A. R. Bushroa, A. M. S. Hamouda, A. R. Rafieerad, and B. Nasiri-Tabrizi, "Effect of microstructural evolution on wettability and tribological behavior of TiO<sub>2</sub> nanotubular arrays coated on Ti-6Al-4V," *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 6, pp. 7952–7962, 2015.
- [32] D. H. Shin, T. Shokuhfar, C. K. Choi, S.-H. Lee, and C. Friedrich, "Wettability changes of TiO<sub>2</sub> nanotube surfaces," *Nanotechnology*, vol. 22, no. 31, p. 315704, 2011.
- [33] E. Vera, "Uso De Métodos Electroquímicos Como Herramientas Para Evaluar Parámetros De Interfase En Sistemas Heterogéneos Metal/Medio Acuoso," *Rev. Académica Colomb. Ciencias*, vol. 34, no. 131, pp. 241–252, 2010.
- [34] X. I. Suárez-Corrales, R. V. Villar-López, F. E. Corvo-Pérez, and R. Marrero, "Resistencia al clima tropical de aceros galvanizados con y sin recubrimiento," *Ing. Investig. y Tecnol.*, vol. 15, no. 1, pp. 29–40, 2014.
- [35] A. Kazek-Kęsik, M. Krok-Borkowicz, G. Dercz, A. Donesz-Sikorska, E. Pamuła, and W. Simka, "Multilayer coatings formed on titanium alloy surfaces by plasma electrolytic oxidation-electrophoretic deposition methods," *Electrochim. Acta*, vol. 204, pp. 294–306, 2016.
- [36] U. Piratoba, E. Vera, and C. Ortiz, "Aspectos Básicos en la interpretación de diagramas de impedancia electroquímica," *Dyna*, vol. 77, no. 162, pp. 13–19, 2010.

**4**

**CAPÍTULO  
CUATRO**

## 4. CORROSIÓN EN ALEACIONES DE TITANIO

### 4.1 INTRODUCCIÓN

El titanio y sus aleaciones constituyen materiales de ingeniería con una excelente combinación de propiedades. A pesar de la reactividad a elevada temperatura, la resistencia a la corrosión a temperatura ambiente es muy elevada y suelen en general ser inmunes al medio marino, atmosférico y en otros medios de la industria química. Las aleaciones de titanio como una alternativa relacionada a propiedades y menores costos económicos con respecto al titanio puro, tienen un buen comportamiento mecánico y químico a altas temperaturas [1]. Las aleaciones de titanio constan de dos fases, alfa y beta. Los tratamientos térmicos son aplicados a este tipo de aleaciones para generar diferentes tipos de morfologías (alfa o beta) que favorezcan propiedades como resistencia a la fatiga, a la fluencia, resistencia a la corrosión entre otros.

El titanio y sus aleaciones son utilizados en diferentes aplicaciones entre ellas, la industria aeroespacial en piezas forjadas, soldadas, en turbinas de gas por su comportamiento superior en corrosión-fatiga o en corrosión-erosión sobre todo bajo la acción de cloruros. Pero un área de gran interés es el área médica, en esta área las aleaciones metálicas pueden sufrir corrosión y liberar iones metálicos en el paciente, por lo que es importante conocer la respuesta que tienen los tejidos frente a la interacción con estos metales debido al medio agresivo en que se encuentran [2]. Aunque los biomateriales guardan presentan muy buenas características de biocompatibilidad, baja toxicidad, buenas propiedades mecánicas entre otras, es necesario analizar fenómenos como la degradación de los materiales (corrosión), dentro del organismo pueden causar consecuencias en algunos casos consecuencias fatales para quien tenga este tipo de elementos.

La corrosión puede conducir a la falla de infraestructura en plantas y máquinas, las cuales usualmente presentan altos costos por reparación, pérdida o por contaminación, por posibles daños ambientales. La integridad de estas estructuras con el tiempo va a depender de la evaluación precisa de las condiciones que afectan la corrosión y la tasa de degradación de los materiales [3]. Con esta información es posible hacer un diagnóstico de los costos y medidas correctivas necesarias, de igual forma, los niveles de mantenimiento van a depender de la severidad del ambiente de operación. Teniendo en cuenta lo anterior, cuando se habla de dispositivos o equipos que sean colocados en el cuerpo humano, los cuales no pueden quitarse y ponerse en cualquier momento, las condiciones cambian debido a que aunque estos materiales están en un medio agresivo como es el fluido corporal, es importante garantizar que este tipo de materiales prolonguen al máximo su vida útil, sin generar ningún tipo de reacción con el medio, asegurando así la mínima morbilidad del paciente. Todo lo anterior para entender las características de este tipo de materiales frente a la corrosión y cómo diferentes procesos y reacciones se pueden minimizar a partir del comportamiento in situ de los mismos como es el caso del titanio y sus aleaciones.

## 4.2 CONCEPTOS BÁSICOS

La corrosión se define como el deterioro de un material producido por el ataque químico de su ambiente; la velocidad a la cual ocurre dependerá de algunos factores como temperatura, concentración de reactivos, productos, esfuerzos mecánicos, erosión entre otros.

La reacción básica de corrosión es  $Me \Rightarrow Me^{n+} + ne^{-}$ , de acuerdo a esto, la corrosión se puede definir desde su punto de vista químico como el tránsito de un metal de su forma elemental a su forma iónica o combinada con cesión de electrones a un no metal como el oxígeno [1].

Los metales en general sufren corrosión cuando están expuestos a la atmósfera, es decir, son inestables en ella [4]. Estos metales se producen reduciendo los minerales de manera artificial, sin embargo, debido a las leyes de la naturaleza, siempre tienden a volver a su estado inicial, con algunas excepciones como oro y plata. A través de la corrosión se retorna a la forma combinada formando óxidos, sulfuros, hidróxidos etc, estados termodinámicamente más estables [5]. El ataque químico sobre los metales, se da debido a que estos son susceptibles porque presentan electrones libres que forman celdas electroquímicas dentro de su estructura con diferencias de potencial que conllevan a procesos de corrosión.

El agua, el agua de mar, fluidos corporales y varias corrientes de proceso proporcionan medios acuosos que promueven fácilmente el proceso de corrosión en metales, lo anterior porque, el agua aunque rara vez se presenta pura, está presente en sales y gases disueltos y su disociación hace que esta se vuelva conductiva.

### - **Clasificación de los procesos de corrosión**

Los procesos de corrosión se pueden clasificar de diferentes formas según diferentes criterios tales como: morfología del ataque (ataque uniforme, localizado, intergranular, etc) por el medio que lo produce (corrosión por ácidos, por sales fundidas, corrosión atmosférica, etc) por las condiciones físicas que lo generan (corrosión por cavitación, por corrientes vagabundas, etc).

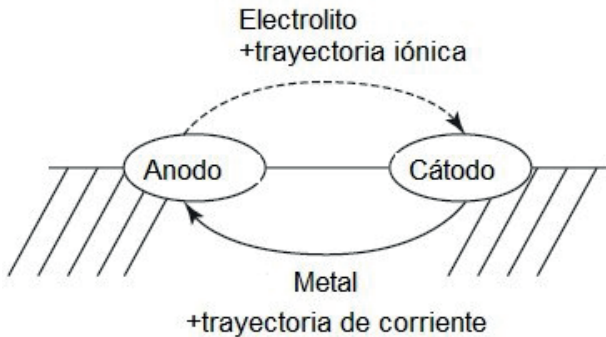
Los procesos de corrosión también se pueden clasificar según el mecanismo en el cual se encuentran como es el caso de la corrosión electroquímica y la corrosión directa. En el primer caso esta se debe a la actuación de pilas electroquímicas, donde el metal sufre disolución en las regiones anódicas, pero las zonas cáticas no sufren ataque. En el segundo caso, es decir en la corrosión directa, esta se da cuando el metal opera a

alta temperatura, sin presencia de humedad, donde la reacción química heterogénea es directa entre la superficie metálica y un gas agresivo (normalmente es  $O_2$ ) formando una película de óxido de manera homogénea y generalizada[1].

### 4.3 PROCESOS ELECTROQUÍMICOS

La corrosión de metales y aleaciones en solución acuosa o en cualquier otro medio de conducción iónica tiene lugar mediante un mecanismo electroquímico, los cuales siguen las leyes de la termodinámica. La figura 4.1 presenta los componentes principales de la reacción electroquímica como son el ánodo, el cátodo, conductor metálico y conductor electroquímico.

*Figura 4.1* Elementos del proceso de corrosión.



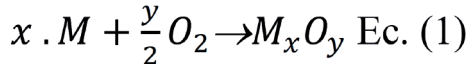
El metal es oxidado en el ánodo, es decir, los iones metálicos abandonan la superficie y se disuelven, (pérdida de electrones). La reacción de la corrosión se da como:  $Me \rightarrow Me^{n+} + ne^-$   $M - M^{n+} + ne^-$  [6]

La corrosión en soluciones acuosas es el más común de los procesos de corrosión. El agua, agua de mar y varios procesos de vapor en la industria proporcionan medios acuosos.



## 4.4 TERMODINÁMICA DE LA CORROSIÓN

La reacción de oxidación de la ecuación 1, se puede describir por el cambio de entalpia libre  $\Delta G$ , por ejemplo la diferencia entre la entalpia libre del producto de reacción  $M_xO_y$  y de los reactantes  $M$  y  $O_2$ .



Para  $\Delta G < 0$ , la dirección de la reacción se da desde el metal al óxido, mientras que para  $\Delta G > 0$  la reacción se da en sentido contrario, pero para  $\Delta G = 0$  se darán condiciones de equilibrio donde productos y reactantes están presentes. Dado que  $G$  depende de la concentración de los reactantes y de los productos, generalmente este es reemplazado por la entalpia estandar de formación,  $\Delta G^\circ$ , donde el estado normal de la reacción esta dada cuando la actividad de los reactantes metal ( $M$ ) y del óxido del metal ( $M_xO$ ) es uno.

En las aplicaciones industriales es importante encontrar que muchos de los materiales tienen un  $\Delta G^\circ$  negativo, lo que los hace que sus óxidos sean estables en ambientes que contienen oxígeno, lo que los metales puros no presentan.

La entalpia de formación se correlaciona con la entalpia estandar de reacción  $\Delta H^\circ$ , la entropía de formación  $\Delta S^\circ$  y la temperatura de reacción  $T$  así:  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$ . Debido a que en la formación de un óxido se reduce la entropía del sistema,  $\Delta G^\circ$  se incrementa al mismo tiempo, dando como resultado una disminución de la estabilidad del óxido, por el incremento de temperatura.

### 4.4.1 Diagramas de Pourbaix

Para el estudio de la corrosión, la termodinámica tiene un papel muy importante, debido a la información que genera a partir de los hechos de tipo químico o electroquímico. De esta

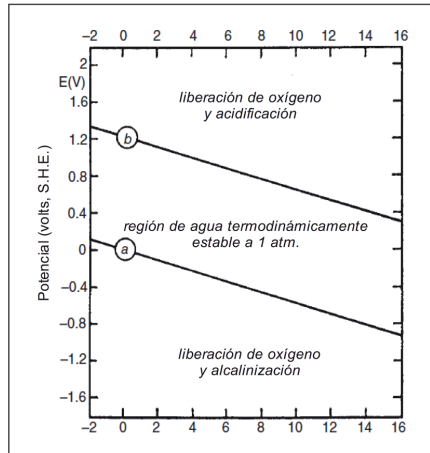
manera, se sabe que los metales tienen una tendencia a pasar a la forma iónica, por encima de un valor de potencial, y que por debajo de este la forma termodinámicamente estable es el metal en su estado elemental. A partir de los datos termodinámicos es posible conocer en que condiciones de pH y potencial se generan productos sólidos oxidados que influyen fuertemente en la cinética de la corrosión.

Una forma de representar el pH contra potencial son los diagramas de Pourbaix, los cuales buscan resumir los datos termodinámicos que se relacionan con el comportamiento electroquímico y de corrosión de cualquier metal en el agua (corrosión y control). Estos diagramas muestran la estabilidad del metal y los productos de corrosión como función del potencial y pH en una solución acuosa [7].

La figura 4.2. muestra un diagrama de Pourbaix para el agua, en este caso sobre la línea b, el oxígeno se desarrolla de acuerdo con la reacción:  $H_2O \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^-$ ; y por debajo de la línea a, el hidrógeno se desarrolla por la reacción:  $2H + 2e^- \rightarrow H_2$ ; desprendiéndose desde la superficie del electrodo sumergido y entre las dos líneas el agua es estable. Para el equilibrio la relación entre potencial y pH está dado por la ecuación de Nernst (Ec.2), la cual relaciona el potencial de reducción de un electrodo fuera de las condiciones estándar, siendo:  $\phi$  el potencial corregido y  $\phi^0$  el potencial en condiciones estándar:

$$\phi = \phi^0 - 2.303 \frac{RT}{2F} \log \frac{1}{(H^+)^2} \text{ Ec 2.}$$

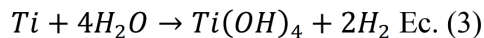
**Figura 4.2** Diagrama de Pourbaix para agua a 25°C, mostrando la línea de oxígeno e hidrógeno y la zona de estabilidad del agua.



Fuente: Adaptado de [8].

Como ya se indicó, los diagramas de Pourbaix son construidos a partir de la ecuación de Nerst y los datos de solubilidad para varios componentes metálicos, en estos diagramas se muestran 3 zonas principales: zona de inmunidad, zona de corrosión y zona pasiva, además estos diagramas son usados para predecir la dirección espontánea de las reacciones, estimar la estabilidad y composición de los productos de corrosión y además predecir los cambios ambientales que pueden prevenir o reducir la corrosión [7].

En el titanio, la forma energéticamente más estable se da en la forma de oxidación IV ( $Ti^{4+}$ ); por otra parte la oxidación en los estados II y III ocurre solamente en productos intermedios inestables. La ecuación 3 muestra la reacción base del titanio con agua.

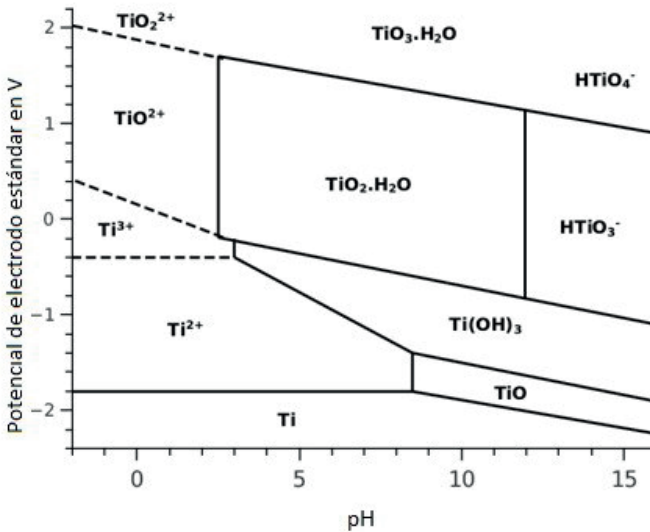


La formación del  $Ti(OH)_4$  es formada de manera correcta, pero como tal el ion  $Ti^{4+}$  no existe en solución acuosa, porque esta tiene alta densidad de carga, por otra parte el dióxido de titanio hidratado puede emerger como un producto.

En la figura 4.3 se encuentra el diagrama de Pourbaix para titanio, y algunos productos de corrosión. Este diagrama muestra primero una película de óxido consistente de agua libre  $\text{TiO}_2$  (tipo rutilo) y segundo una película de óxido consistente de una forma hidratada:  $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . La zona de inmunidad cubre la estabilidad termodinámica del titanio; en ella no es posible la formación de óxido. La formación de óxidos no estables se encuentra en la zona de corrosión, donde el titanio se disuelve activamente y a alta velocidad. En general, la zona de alta aplicación para el titanio se encuentra en la zona de pasividad; para el caso del rutilo esta zona es considerable con respecto a la zona del  $\text{TiO}_2$  hidratado la cual es mucho mas pequeña.

Las condiciones más vulnerables para el titanio está influenciada por los potenciales muy negativos y bajos pH de manera simultanea; sin embargo, el titanio tiene una amplia zona de estabilidad, con regímenes a altos potenciales (condición de oxidación) [9].

Figura 4.3 Diagrama de Pourbaix para titanium a 25°C.



Fuente: Adaptado de [9].

## 4.5 CINÉTICA DE LOS PROCESOS DE CORROSIÓN

### 4.5.1 Polarización

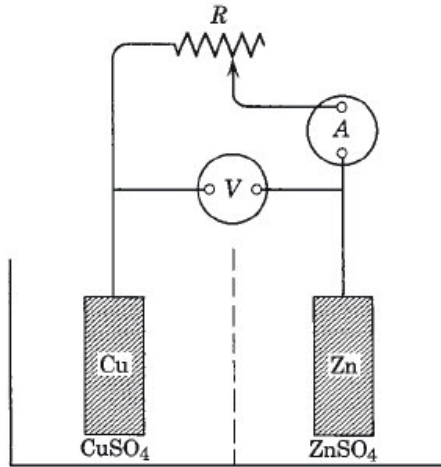
Luego de establecer los mecanismos de corrosión y su comportamiento sobre las superficies metálicas y las pilas de corrosión, es importante determinar la velocidad con que el proceso se lleva a cabo [1]. El concepto de tendencia a la corrosión esta basado en la termodinámica, sin embargo, en la práctica es primordial conocer la cinética de la corrosión, lo anterior porque algunos metales aunque tienen una alta tendencia a reaccionar, su velocidad es tan baja que permiten fuertemente su uso estructural en comparación con otros metales menos reactivos [8].

Un electrodo no está en equilibrio cuando una corriente neta fluye desde o hacia su superficie; la medida del potencial de ese electrodo está alterado o depende la magnitud de la corriente externa y de su dirección [8]. Cuando el flujo de corriente está presente en una celda galvánica, el ánodo siempre es más catódico y el cátodo siempre es más anódico con la diferencia de potencial entre el ánodo y el cátodo a medida que la corriente aumenta. Entonces la polarización es el cambio de potencial causado por una corriente neta desde o hacia el electrodo.

### 4.5.2 Celda de polarización

En una celda construida con zinc en solución de  $ZnSO_4$  y de cobre en solución de  $CuSO_4$  (celda de Daniell), los electrodos son conectados a una resistencia variable  $R$ , un voltímetro  $V$ , y un amperímetro  $A$ , como se muestra en la figura 4.4. En este caso la diferencia de potencial entre el  $Zn$  y el  $Cu$  sin flujo de corriente es cerca de 1V. Si una pequeña corriente fluye a través de una resistencia externa, la medida de la diferencia de potencial cae por debajo de 1V, debido a que los electrodos se polarizan; así el voltaje continua cayendo a medida que aumenta la corriente.

**Figura 4.4** Celda polarizada Cu – Zn.



Fuente: Adaptado de [8].

#### 4.5.3 Fenómenos de la polarización

Si  $E_c$  y  $E_a$  son los potenciales catódicos y anódicos y  $R$  la resistencia total del circuito eléctrico en una pila de corrosión, según la Ley de Ohm, la intensidad ( $I$ ) estará dada por ecuación 4.

$$I = \frac{E_c - E_a}{R} \quad \text{Ec. (4)}$$

El valor de  $R$  es la suma del componente de resistencia eléctrica por la caída ohmica del metal cuando los electrones pasan del ánodo al cátodo y la otra por la resistencia que opone el electrolito al paso de electrones (resistencia iónica).

Es importante entender el proceso de la celda cuando esta entra en actividad; cuando la celda comienza a funcionar,  $E_c$  y  $E_a$  que son los potenciales de Nerst para las reacciones catódicas y anódicas, cambian debido a la polarización; entonces existe una relación entre los valores de potencial y corriente que se unen por una función matemática  $f(E, I)$ . La representación gráfica de esta función se conoce como curva de polarización. Cuando se hace un ensayo, la reacción catódica disminuye y la anódica aumenta

hasta que ambos se estabilizan, a partir de esos valores se pueden determinar los valores de corriente y por tanto la velocidad de corrosión.

#### 4.5.4 Influencia de variables sobre la cinética de la corrosión

##### - Efecto de la temperatura

La solubilidad del oxígeno crece hasta más o menos 70°C-80°C, en general en los fenómenos químicos de solubilidad tanto en sólidos como en líquidos. Por encima de esta temperatura, la solubilidad disminuye. A medida que la solubilidad del oxígeno aumenta, la intensidad de corrosión aumenta y así también la velocidad de corrosión[1].

##### - Influencia del contenido de sales

Como se ha mencionado en algunos apartes de este libro, la influencia de sales en el electrolito genera en muchos casos reacciones adversas que afectan los procesos de contacto de metal con el medio que lo contiene.

La solubilidad del oxígeno en agua depende del tipo de sales presentes en el electrolito y de su concentración. La solución de NaCl, es una solución que actúa como electrolito y es de gran importancia debido a su contacto con los materiales metálicos. En el caso de NaCl, la solubilidad máxima del oxígeno es del 3% en peso, cuando este valor se alcanza las zonas de activación son más largas en las curvas de polarización catódica; por esta razón, cuando la concentración de sales es superior o inferior a este límite se darán menores velocidades de corrosión. Para el caso de agua de mar la concentración de NaCl es próxima al 3%, lo que no favorece el proceso.

## - **Influencia de la relación de áreas ánodo/cátodo**

En función del crecimiento de la superficie catódica respecto al área anódica, se requiere mayor cantidad de oxígeno que llega a las regiones fuente de electrones en una unidad de tiempo, es decir que se presenta un aumento del potencial catódico en circuito abierto y por lo tanto se disminuye o se retrasa el fenómeno de polarización por concentración. En general es importante que si se van a trabajar materiales disímiles en contacto eléctrico, se busque que la relación de áreas sea favorable al metal de comportamiento catódico[1].

### 4.6 PASIVIDAD

La pasividad está definida como la reducción en la actividad química y electroquímica de un metal debido a la reacción de este con el medio y la formación de una película protectora sobre la superficie del metal. Otra definición dice que la pasivación de un metal respecto a la corrosión se refiere a la formación de una película superficial protectora de productos de reacción que inhiben reacciones adicionales [4]. Observaciones sobre pasividad ya se encontraban desde el siglo XVIII, donde se observó que el hierro reaccionaba rápidamente en  $\text{HNO}_3$  diluido, pero era visible que no lo atacaba cuando se trataba con  $\text{HNO}_3$  concentrado. Tras la eliminación de hierro del ácido concentrado y sumergiéndolo en el ácido diluido, se presentaba un estado temporal de resistencia a la corrosión. En 1836, Schönbein y otros, definen el hierro en el estado de resistencia a la corrosión como pasivo. Un metal pasivo es el que está activo en la Serie Emf, pero que sin embargo, se corroe a una velocidad muy baja. Previa investigación también han demostrado que el estado pasivo puede ser destruido por desgaste o rayado mecánico, por la presencia de cloruros, o por reducción electroquímica de la película pasiva [10].



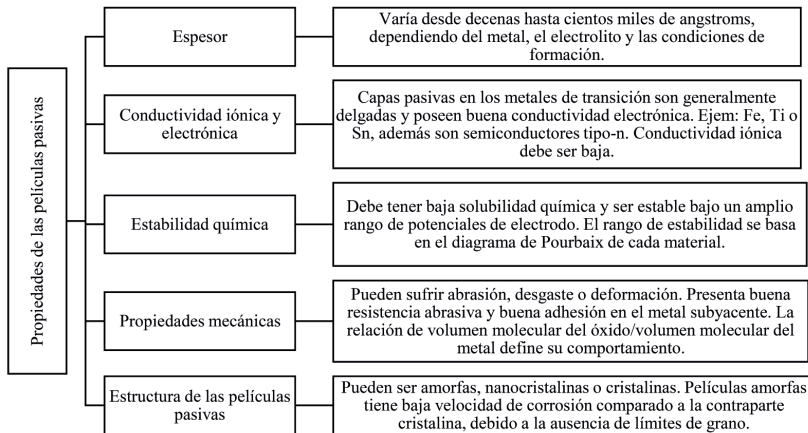
La pasividad es la propiedad que subyace a la resistencia a la corrosión natural, muy útil en muchos metales estructurales, incluyendo el aluminio, el níquel, titanio y los aceros inoxidable.

Algunos metales y aleaciones pueden ser pasivos sometiéndolos a medios pasivantes (por ejemplo, hierro en cromato o soluciones de nitrito) o por polarización anódica en densidades de corriente suficientemente altas (por ejemplo, hierro en  $H_2SO_4$ ).

#### 4.6.1 Propiedades de las películas pasivas

La figura 4.5 muestra propiedades de las películas pasivas, características para entender el comportamiento que frente a la corrosión se puede presentar en este tipo de materiales.

**Figura 4.5** Diagrama de Propiedades de las películas pasivas. Adaptado de McCafferty [10]



Para el caso del titanio, la película de pasivación le genera a este una gran estabilidad electroquímica, la cual está compuesta por óxidos de titanio amorfos y cristalinos como  $TiO$  y  $TiO_2$  con espesores del orden de los nanómetros, que pueden ser controlados mediante tratamientos químicos o electroquímicos. En general, la formación electroquímica de esta capa y su comportamiento anódico permite tener un alta influencia en

la resistencia a la corrosión de las aleaciones de titanio. Según investigaciones, la generación de tratamientos térmicos en las aleaciones modifica su microestructura y tamaño de grano, por lo anterior, la presencia de fase  $\alpha$  que se genera a partir de los 750°C, seguido de un enfriamiento al aire disminuye su resistencia a la corrosión en esta fase, mientras que la fase  $\beta$  no presenta este fenómeno, lo que indica que la resistencia a la corrosión está determinada por la presencia de fase  $\alpha$  [11].

#### 4.7 EFECTO DE LA CORROSIÓN EN EL CUERPO HUMANO

Los biomateriales metálicos utilizados como implante dentro del organismo, pueden presentar varios mecanismos de daño como es el caso de corrosión de manera general o localizada, corrosión galvánica, grietas uniformes, corrosión por fatiga y corrosión por picadura. Estos mecanismos inducen la liberación de concentraciones de iones metálicos en los fluidos corporales, que como se enunció anteriormente, genera degradación del material presentándose inflamación y formación de células que ocasionan aflojamiento del implante, y acortando su vida útil [12].

El cuerpo humano está sujeto normalmente a cambios de temperatura y pH debido a condiciones sistémicas, del ambiente, por enfermedades entre otros. Estas condiciones unidas a la presencia de componentes como ion hidrógeno, oxígeno disuelto, radicales libres, compuestos de sulfuros, iones cloruro, entre otros afectan de forma significativa los implantes y por ende generan reacciones adversas al organismo [13].

En aplicaciones biomédicas las propiedades físicoquímicas de las películas de óxido formadas sobre el titanio sufren un efecto debido a la acción de los fluidos biológicos al entrar en contacto con ellos. Estos fluidos no solo contienen agua y oxígeno sino además proteínas, iones cloro e hidróxidos lo que genera un ambiente bastante agresivo en términos de corrosión; por ejemplo, la concentración de ion cloruro en el fluido corporal

es de  $11 \text{ mEqL}^{-1}$ , mientras que en el plasma es de  $113 \text{ mEqL}^{-1}$ , lo que puede causar que los materiales se corroan. Por otra parte la cadena de aminoácidos que forma las proteínas en los tejidos y fluidos corporales tiende a acelerar las reacciones químicas que aumentan aún más la velocidad de corrosión [13] [14].

En general, los metales utilizados como biomateriales, debido a la reacción del medio, liberan iones metálicos al fluido corporal tales como Fe, Cr, Ni, Co, V, Al, los cuales son la causa principal del retiro anticipado de implantes debido a reacciones alérgicas [15]. Aunque muchos de estos elementos son necesarios para el cuerpo, el exceso de ellos al entrar en la sangre genera daños excesivos para el organismo por ejemplo afectando las proteínas, el ADN y algunos componentes celulares. Otros iones como el caso el Cr puede producir hemólisis (descomposición de los glóbulos rojos) porque al entrar al organismo como  $\text{Cr}^{4+}$  se reduce a  $\text{Cr}^{3+}$  dañando el ADN y componentes celulares del hígado. Por otra parte, la toxicidad de los implantes que contienen Ni y Co se descubrió después de 4 a 5 años de implantación, en este caso los iones como Ni generaron dermatitis alérgica por contacto, piel roja y picazón, mientras que iones de Co generaron fatiga y calambres musculares, disnea, disminución de la función cognitiva, dificultades de memoria, entre otros [13].

#### 4.8 RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN TITANIO Y SUS ALEACIONES

El titanio y sus aleaciones tienen una excelente resistencia a la corrosión atmosférica en ambiente marino e industrial y corrosión por erosión en agua de mar a temperatura ambiente.

En general, este tipo de aleaciones responden muy bien al efecto de corrosión en cualquier medio y agua natural en particular. Además de esta característica, su alta resistencia, baja densidad y resistencia a la corrosión del titanio lo hacen un material muy importante para la ingeniería.

Las aleaciones de titanio pueden existir en dos formas alotrópicas  $\alpha$  y  $\beta$  con diferentes estructuras cristalinas lo que lo convierte en tres formas  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\alpha/\beta$ . Los elementos aleantes tienden a estabilizar cualquiera de las fases, modificando las propiedades mecánicas y físicas de la aleación. Diferentes elementos como el agua, el medio ambiente, los componentes químicos son revisados aquí para entender cómo es su comportamiento frente a estos elementos [16].

#### 4.8.1 Resistencia al agua

Las aleaciones de titanio resisten a todas las formas de ataque corrosivo en agua y vapor a temperaturas por encima de 310°C aunque se producen empañamientos en gases calientes y vapor. En agua de mar este material está libre de agrietamiento y ataque por picadura incluso, con la formación de depósitos marinos, sólo se reportan algunas trazas de corrosión por erosión por efecto de partículas abrasivas y partículas de arena.

#### 4.8.2 Resistencia a los químicos

La oxidabilidad es la clave para la resistencia a la corrosión, es así que este es muy resistente a soluciones oxidantes. La resistencia de las aleaciones de Titanio al cloro es muy buena. Por otra parte estas aleaciones, presentan una mejora en la tasa de corrosión en las primeras horas de exposición a los ácidos, esta acción lentamente desaparece y el metal puede ser usado de manera segura, por ejemplo, en ácido nítrico a temperaturas por encima de los 250°C.

Otros ácidos como el crómico, ácido hipocloroso no afectan significativamente el metal. Los ácidos tipo fluor son muy agresivos por la formación de ácido hidrofúorhídrico. Algunas concentraciones de ácidos como fosfórico, hidrociorhídrico y sulfúrico pueden atacar el titanio. En el ataque por ácidos, algunas técnicas son utilizadas para el control de corrosión, como es la reducción de ácidos y ácido hidrofúorhídrico con la utilización

de oxidantes. Otra forma es la aireación como una manera de mantener la película pasiva particularmente en ácidos orgánicos.

La adición de aleantes puede ser usado, por ejemplo, las aleaciones con alto contenido de molibdeno resisten en caliente a ácidos hidroclorehídrico, sulfúrico o fosfórico. Otra forma de protección es el uso de corrientes impresas, que permite estabilizar la película de óxido sobre la superficie. El titanio es resistente al ataque de alkalis diluidos y muy resistente al ataque por agrietamiento.

#### 4.8.3 Resistencia al agrietamiento por el medio ambiente

Ciertos ambientes, especialmente en ambientes con cloro, las aleaciones de titanio tienden a sufrir corrosión por agrietamiento, aunque el titanio puro es mas resistente. Los daños se presentan cuando la película de óxido es interrumpida y la tasa de crecimiento de la grieta es mayor a la tasa de crecimiento o reconstrucción de la película.

Muchas veces las grietas preexistentes son necesarias para un mecanismo de falla por agrietamiento, pero en ciertos ambientes, como soluciones de cloro metanólico, se presenta el ataque por picadura desarrollado por fatiga. Otro problema es la fragilidad por hidrógeno por la facilidad del titanio a formar hidruros frágiles, ciertos problemas se generan más facilmente cuando se presentan condiciones como  $\text{pH} < 3$  o  $> 12$ , con potenciales más negativos a  $-0.7 \text{ V SCE}$  o temperaturas  $> 80^\circ\text{C}$  [16].

#### 4.8.4 Efectividad de los recubrimientos metálicos

Para mejorar la biocompatibilidad de los implantes metálicos se utilizan algunos revestimientos o implantación de iones los cuales ayudan a disminuir el desgaste y la corrosión en los metales.

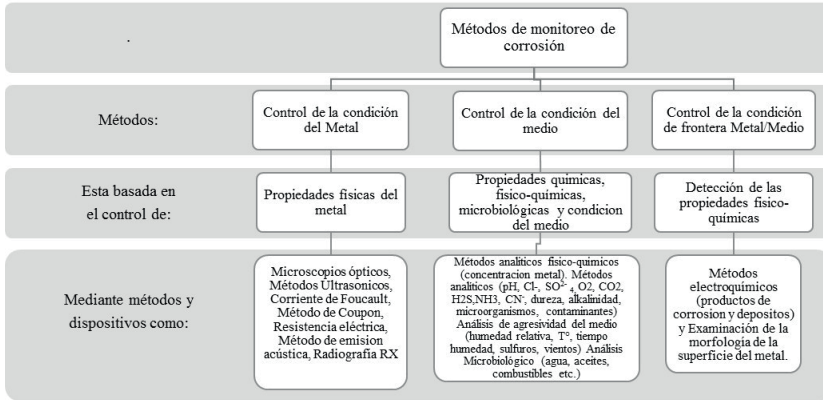
Por otra parte, existen algunos métodos que permiten el crecimiento tisular en el implante mediante la implantación de mallas de alambre, permitiendo que las células crezcan en estas superficies y aumenten su resistencia mecánica, fuerza y biocompatibilidad. Para el caso del titanio se han utilizado tratamientos con ácido fosfórico en el caso de implantes dentales, en los cuales no se evidenció citotoxicidad. Por otra parte, tratamientos con recubrimiento de hidroxiapatita mostraron un buen enlace mecánico de los implantes, sin embargo, características como la distancia entre el recubrimiento y el hueso, la calidad y espesor del recubrimiento, su localización ya sea en la zona distal o media determinan la vida útil de estos recubrimientos [17].

Fazel y otros mostraron que procesos de oxidación por micro-arco en aleaciones de titanio, generaron una película porosa con mayor espesor y más cristalina, la cual presentó una morfología tipo volcanes, con ranuras vermiformes irregulares; además el recubrimiento incluyó dos capas tipo barrera, las cuales condujeron a una mayor resistencia a la corrosión [18]. De igual manera, procesos combinados como anodizado y oxidación anódica responden muy bien a problemas de corrosión, mejorando la biocompatibilidad [19], [20].

#### 4.9 EVALUACIÓN Y MONITOREO DE LA CORROSIÓN

Para entender los procesos de evaluación y monitoreo es necesario analizar tres factores como son el tipo de material, el medio que lo rodea y las condiciones de frontera entre el metal y el medio. La figura 4.6 muestra un mapa mental que especifica los métodos, forma de control y los ensayos o dispositivos utilizados para el análisis.

**Figura 4.6** Mapa mental de los métodos de monitoreo de corrosión.



Fuente: Adaptado de “Corrosión for everybody” [21].

Los métodos electroquímicos son una de las principales formas de estudio de la corrosión que hacen parte de las técnicas de laboratorio. Para medir la velocidad de corrosión de un metal en un medio específico es necesario conocer las curvas de polarización (corriente vs. potencial) de cada una de las reacciones que acompañan el proceso. El estudio y análisis de estas curvas nos permite determinar la susceptibilidad que un metal tiene a la corrosión uniforme o localizada y además la capacidad de pasivación que puede presentar [14]. Entre los métodos electroquímicos están las mediciones de potencial de corrosión, polarización potenciodinámica (método Tafel y polarización cíclica), resistencia de polarización lineal (LPR), mediciones de ruido electroquímico (ENM), espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), sondas galvánicas (ZRA - amperímetro de resistencia cero) y análisis de distorsión armónica (HDA). Otro aspecto importante son los análisis microbiológicos de los depósitos (bacterias sésiles en la superficie del metal).

En el caso de la evaluación morfológica de la superficie, se tienen en cuenta el análisis por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Microscopía de Barrido Microscópico (STM) y Microscopía de Fuerza Atómica (AFM); otras técnicas como Espectroscopia de Dispersión de Energía (EDS), Fluorescencia

de Rayos X Dispersiva de Energía (ED-XRF), Espectroscopia de Fotoelectrones de Rayos X (XPS), Espectroscopia de Electrones Auger (AES), Espectroscopia de Mössbauer, Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR), la Espectroscopia Raman, estudios de reflectancia UV-visible y la Espectroscopia Fotoelectrónica Ultravioleta (UPS) se utilizan para identificar el contenido químico de productos anticorrosivos y la presencia de inhibidores o cualquier depósito en la superficie de metal [21].

#### 4.10 CORROSIÓN EN NANOESTRUCTURAS

La corrosión es esencialmente un proceso electroquímico que origina parte o el total del metal que está transformándose del estado metálico al iónico. La corrosión requiere un flujo de electricidad entre ciertas áreas de la superficie de un metal a través de un electrolito, el cual es cualquier solución que contiene iones. El electrolito puede ser agua pura, agua salada, o soluciones ácidas o alcalinas de cualquier concentración [22].

Cuando se coloca un implante, en las diferentes aplicaciones biomédicas, el metal es rodeado de proteínas y células, estas pueden modificar de manera local la resistencia a la corrosión del metal. De hecho, la resistencia del metal medida in-vitro en medios no fisiológicos, puede ser totalmente diferente de la resistencia medida in-vitro en medios fisiológicos y aún más diferente de la respuesta in-vivo [23].

Después de la implantación, se han detectado altas concentraciones de iones metálicos incluso en órganos distantes del implante debido al hecho de que las células fagocíticas circulan a las partículas metálicas y de óxidos metálicos en el torrente sanguíneo.

Debido a lo anterior, hay una gran variedad de factores que afectan la corrosión del metal, desde factores superficiales del implante, como porosidad o corrosión, hasta características mismas de la distribución de cargas en el implante o la estructura, composición y espesor de la capa pasiva del metal, la cual a su



vez dependerá del procesamiento del metal y de sus propiedades superficiales [24].

La resistencia a la corrosión de los metales y sus aleaciones está principalmente determinada por el proceso de pasivación de la superficie. Durante el proceso de corrosión del metal en el cuerpo humano, el cual en general es altamente salino, los iones metálicos son disueltos en los puntos en que la capa de óxido no está totalmente formándose un complejo metal-cloruro, que se disuelve en el fluido fisiológico. Lo anterior limita la pasividad del metal de manera local, creándose una zona anódica muy pequeña rodeada de una zona catódica extensa y en consecuencia la corrosión local ocurre de manera rápida (pitting) [25].

Los recubrimientos de  $TiO_2$  sobre aleaciones de Ti han demostrado recientemente un prometedor comportamiento a la corrosión in vivo, actuando como una barrera química contra la liberación de iones de metal desde el implante [26]. La capa de óxido de titanio produce una disminución de la densidad de corriente de corrosión debido a la baja conductividad del óxido metálico [27].

Pocos investigadores han estudiado la estabilidad electroquímica de los nanotubos de  $TiO_2$ , sin embargo, se ha encontrado que la resistencia a la corrosión disminuye para los nanotubos de  $TiO_2$  crecidos mediante anodizado en el titanio y varias de sus aleaciones [28], [29]. Por otra parte, Karpagavalli y otros [26], encontraron que el efecto de la nanotopografía generada al hacer la deposición de  $TiO_2$  en superficies de titanio mejora no solo la corrosión sino además la biocompatibilidad y la integración celular en este tipo de aleaciones.

#### 4.11 ESTUDIO DE CASO

La corrosión de los implantes metálicos es uno de los problemas más recurrentes y complejos debido a la presencia de aniones como cloruros, sulfatos y bicarbonatos, que generan corrosión localizada y como consecuencia la liberación de iones metálicos

altamente tóxicos para el organismo. Como ya se mencionó en este capítulo, los procesos de modificación superficial como el anodizado permiten la generación de nanoestructuras de  $\text{TiO}_2$  que mejoran características como la adhesión celular, sin embargo, sus propiedades electroquímicas siguen siendo limitadas. El estudio de caso se basa en los estudios realizados por Muñoz y otros [30], donde se analiza el efecto de oxidación térmica en películas nanoestructuradas de  $\text{TiO}_2$ , mediante ensayos electroquímicos. Para este caso fueron utilizadas discos de Ti6Al4V, los cuales fueron sometidos a proceso de anodizado, utilizando mezcla de ácido fosfórico y ácido fluorhídrico ( $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{HF}$ ) como electrolito, para la generación de nanoestructuras. Las nanoestructuras fueron sometidas a proceso de oxidación térmica a temperaturas entre 540 y 620°C, por espacio de dos horas, y enfriamiento dentro del horno.

En el capítulo 2, se mostraron algunos de los procesos de modificación superficial utilizado para la mejora de propiedades en las aleaciones del titanio (caso Ti6Al4V), tanto los métodos mecánicos, físicos y químicos que permiten entre otros mejorar características superficiales, resistencia al desgaste, adhesión de la película, resistencia a la corrosión, biocompatibilidad entre otros [31], [32]. Otro aspecto muy importante, a partir de procesos de modificación superficial, ha sido la generación de nanoestructuras a partir de anodizado, las cuales poseen una mayor área superficial que las películas tipo barrera, generando una mejor relación con el tejido celular prolongando así la vida útil de estos recubrimientos [33] [34] [35].

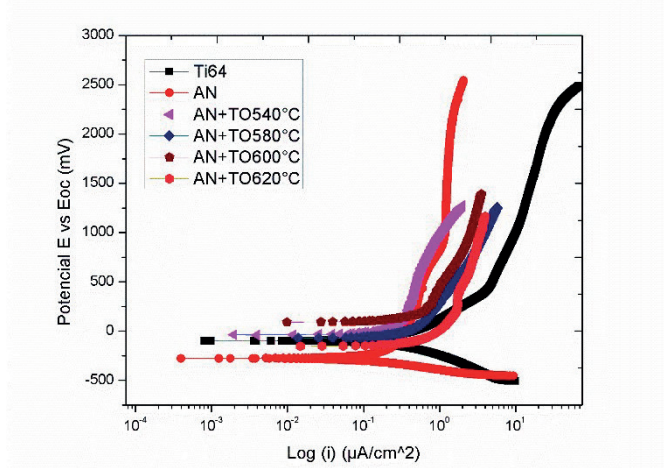
Un proceso adicional utilizado en el estudio de caso, fue la oxidación térmica, proceso utilizado para la generación del estado cristalino de los nanotubos, ya que la eficacia de las diferentes reacciones químicas y físicas puede mejorarse significativamente el desarrollo de la fase de anatasa o rutilo [36]. Este tipo de estructuras, de alguna manera, aumenta la adhesión y proliferación celular debido a la elevada reactividad superficial que presentan [37].

Un aspecto importante en la aplicación de la oxidación térmica, fue el engrosamiento de las paredes, mostrando bordes más definidos, generando un posible efecto de densificación de la película de nanotubos, mejorando las propiedades mecánicas como lo expresa Sarraf y otros [38][39]. Los resultados morfológicos mostraron una distribución uniforme y ordenada de nanotubos hasta 600°C, por encima de esta temperatura se inició la formación de estructuras cristalinas, por posibles aglomeración de las nanoestructuras, efecto generado por la elevación de temperatura.

La figura 4.7 muestra las curvas de polarización para muestras modificadas y no modificadas de Ti6Al4V, las cuales pasaron de un comportamiento activo a un comportamiento pasivo, característico de este tipo de materiales.

Las muestras anodizadas y oxidadas térmicamente presentaron un comportamiento pasivo con densidades de corriente bajas, para tratamiento por debajo de los 600°C. Los potenciales de corrosión de estas muestras presentaron potenciales más positivos comparados con material anodizado solamente.

**Figura 4.7** Curvas Potenciodinámicas para muestras oxidadas térmicamente a diferentes temperaturas [30].



Por otra parte, se encontró que muestras modificadas muestran una alta impedancia a altas frecuencias, pero baja impedancia a bajas frecuencias comparado con el material base, lo que demuestra variantes de tiempo, por posible transferencia de masa, generando un comportamiento diferente tanto en la base del nanotubo como de sus paredes, por proceso de difusión en la película.

El comportamiento pasivo de la película de óxido generada por la oxidación térmica juega un papel importante en su función como implante, porque puede reducir la cinética del proceso de corrosión al bloquear la difusión de los iones presentes en los fluidos corporales de la superficie del metal [33],[40][41].

En general, se pudo concluir que procesos de oxidación térmica presentan una estructura más definida en sus bordes, con un efecto de posible densificación de la película de los nanotubos, por debajo de los 600°C. En la medida que la temperatura aumenta, es posible ver que la estructura colapsa y adopta una morfología de película compacta, como fue mostrado por Dakici y otros [42]

Este tipo de estudios le permite al estudiante y/o docente la posibilidad de validar resultados obtenidos por diferentes autores y generar nuevas propuestas, basados en la evidencia obtenida.

## REFERENCIAS

- [1] E. Otero Huerta, *Corrosión y degradación de materiales*. Madrid. España: Editorial Sintesis S.A, 1997.
- [2] M. Comín *et al.*, “Biomateriales para las sustituciones protésicas,” in *Biomecánica articular y sustituciones protésicas*, Valencia: Instituto de Biomecánica de Valencia, 1998, pp. 1–643.
- [3] P. R. Roberge, *Corrosion engineering- Principles and practice*. United States of America: Mc Graw Hill, 2008.
- [4] W. Smith and J. Hashemi, *Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales*. Mexico: Mc Graw Hill, 2007.
- [5] P. Schweitzer, *Fundamentals of Corrosion. Mechanisms, causes and Preventative Methods*. Boca-raton-Florida: CRC Press, 2010.
- [6] L. Yang, *Techniques for corrosion monitoring*. Boca Raton, Florida, 2008.
- [7] P. Schweitzer, *Fundamentals of corrosion*. CRC Press.
- [8] R. Winston Revie and H. Uhlig, *Corrosion and corrosion control*. New Jersey: Wiley-VCH, 2008.
- [9] D. Brunette, P. Tengvall, and M. Textor, *Titanium in medicine*. Heidelberg: Springer-Verlag Berlin, 2001.
- [10] E. McCafferty, *Introduction to Corrosion Science*. Alexandria: Springer New York, 2010.
- [11] C.Y.Yu, L.X.Yang, C.C.Shen, B.Luanb, and T.P.Perng, “Corrosion behavior of thermohydrogen processed Ti6Al4V” *Scr. Mater.*, vol. 56, no. 12, pp. 1019–1022, 2007.
- [12] M. T. Mohammed, Z. A. Khan, and A. N. Siddiquee, “Surface Modifications of Titanium Materials for developing Corrosion Behavior in Human Body Environment: A Review” *Procedia Mater. Sci.*, vol. 6, pp. 1610–1618, 2014.
- [13] R. I. M. Asri *et al.*, “Corrosion and surface modification on biocompatible metals: A review” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 77, pp. 1261–1274, 2017.
- [14] L. Córdoba, “Relación entre microestructura y resistencia a corrosión de la aleación biocompatible Ti6Al4V deformada

- en caliente<sup>1</sup>. Córdoba L. Relación entre microestructura y resistencia a corrosión de la aleación biocompatible Ti6Al4V deformada en caliente. Universidad Nacional de Colombia, 2009.
- [15] H. Matusiewicz, “Potential release of in vivo trace metals from metallic medical implants in the human body : From ions to nanoparticles – A systematic analytical review,” *Acta Biomater.*, vol. 10, pp. 2379–2403, 2014.
- [16] K. R. Trethewey and J. Chamberlain, *Corrosion for Science and Engineering*. Singapore: Longman Scientific & Technical, 1995.
- [17] Y. Michael, D. Trantolo, and K. Lewandrowski, *Biomaterials in Orthopedics*. New York.
- [18] M. Fazel, H. R. Salimijazi, M. a Golozar, and M. R. Garsivaz, “Applied Surface Science A comparison of corrosion, tribocorrosion and electrochemical impedance properties of pure Ti and Ti6Al4V alloy treated by micro-arc oxidation process,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 324, pp. 751–756, 2015.
- [19] M. Chen, W. Li, M. Shen, S. Zhu, and F. Wang, “Glass–ceramic coatings on titanium alloys for high temperature oxidation protection: Oxidation kinetics and microstructure,” *Corros. Sci.*, vol. 74, pp. 178–186, Sep. 2013.
- [20] M. Cely, “Efecto de la Modificación Superficial de la aleación Ti6Al4V en condición de contacto lubricado con polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE),” Universidad Nacional de Colombia, 2013.
- [21] A. Groysman, *Corrosion for Everybody*. New York: Springer, 2010.
- [22] S. Avner, *Introducción a la metalurgia física*, 2da Edició. México: McGraw Hill, 1988.
- [23] A. Madhan Kumar *et al.*, “Electrochemical and in vitro bioactivity of polypyrrole/ceramic nanocomposite coatings on 316L SS bio-implants,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 43, pp. 76–85, 2014.
- [24] J. K. Koper and J. Jakubowicz, “Corrosion resistance of porous titanium surface prepared at moderate and high

- potentials in H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/HF electrolytes,” *Prot. Met. Phys. Chem. Surfaces*, vol. 51, no. 2, pp. 295–303, 2015.
- [25] S. E. Rodil, “Modificación Superficial De Biomateriales Metálicos,” *Rev. Latinoam. Metal. y Mater.*, vol. 29, no. 2, pp. 67–83, 2009.
- [26] R. Karpagavalli, A. Zhou, P. Chellamuthu, and K. Nguyen, “Corrosion behavior and biocompatibility of nanostructured TiO<sub>2</sub> film on Ti6Al4V,” *J. Biomed. Mater. Res. - Part A*, vol. 33, pp. 1087–1095, 2007.
- [27] L. Gregorio-Vázquez, C. Cuevas-arteaga, G. Hernández, and E. Ángel-meraz, “Formación de Nanoestructuras porosas de TiO<sub>2</sub> mediante la exposición en soluciones de HF-H<sub>2</sub>O aplicando la técnica electroquímica de Anodización,” *Av. en Ciencias e Ing.*, vol. 4, no. 1, pp. 85–95, 2013.
- [28] C. L. Liu, Y. J. Wang, M. Wang, W. J. Huang, and P. K. Chu, “Electrochemical behaviour of TiO<sub>2</sub> nanotube on titanium in artificial saliva containing bovine serum albumin,” *Corros. Eng. Sci. Technol.*, vol. 47, no. 3, pp. 167–169, 2012.
- [29] C. Dumitriu and C. Pîrvu, “Electrochemical Studies on TiO<sub>2</sub> nanotubes modified Ti electrodes,” *U.P.B. Sci. Bull., Ser. B*, vol. 74, no. 3, pp. 93–106, 2012.
- [30] A. Muñoz-Mizuno, M. M. Cely-Bautista, D. Hincapie, and W. Calderon-Hernandez, “Influencia de la oxidación térmica en la resistencia a la corrosión de películas nanoestructuradas de TiO<sub>2</sub> sobre Ti6Al4V,” in *IX Congreso Internacional de Materiales*, 2017.
- [31] X. Liu, P. Chu, and C. Ding, “Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications,” *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 47, no. 3–4, pp. 49–121, Dec. 2004.
- [32] C. Yang *et al.*, “Frictional characteristics of the tribological unfolding albumin for polyethylene and cartilage,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 431, no. 4–6, pp. 380–384, Nov. 2006.
- [33] B. Munirathinam and L. Neelakantan, “Titania nanotubes from weak organic acid electrolyte: Fabrication, characterization and oxide film properties,” *Mater. Sci.*

- Eng. C*, vol. 49, pp. 567–578, 2015.
- [34] A. W. Tan, B. Pingguan-Murphy, R. Ahmad, and S. A. Akbar, “Review of titania nanotubes: Fabrication and cellular response,” *Ceram. Int.*, vol. 38, no. 6, pp. 4421–4435, 2012.
- [35] J. M. Hernández-López, A. Conde, J. J. de Damborenea, and M. A. Arenas, “Electrochemical response of TiO<sub>2</sub> anodic layers fabricated on Ti6Al4V alloy with nanoporous, dual and nanotubular morphology,” *Corros. Sci.*, vol. 112, pp. 194–203, 2016.
- [36] S. Das *et al.*, “Influence of annealing temperatures on the properties of low aspect-ratio TiO<sub>2</sub> nanotube layers,” vol. 213, pp. 452–459, 2016.
- [37] B. Munirathinam and L. Neelakantan, “Role of crystallinity on the nanomechanical and electrochemical properties of TiO<sub>2</sub> nanotubes,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 770, pp. 73–83, 2016.
- [38] M. Sarraf, E. Zalnezhad, A. R. Bushroa, and A. M. S. Hamouda, “Effect of microstructural evolution on wettability and tribological behavior of TiO<sub>2</sub> nanotubular arrays coated on Ti – 6Al – 4V,” vol. 41, pp. 7952–7962, 2015.
- [39] J. Liu *et al.*, “Surface & Coatings Technology Effects of ultrasonic nanocrystal surface modification on the thermal oxidation behavior of Ti6Al4V,” *Surf. Coat. Technol.*, vol. 325, pp. 289–298, 2017.
- [40] W.-Q. Yu, J. Qiu, L. Xu, and F.-Q. Zhang, “Corrosion behaviors of TiO<sub>2</sub> nanotube layers on titanium in Hank’s solution,” *Biomed. Mater.*, vol. 4, no. 6, p. 065012, 2009.
- [41] J. C. M. Souza *et al.*, “Nano-scale modification of titanium implant surfaces to enhance osseointegration” *Acta Biomater.*, vol. 94, pp. 112–131, 2019.
- [42] T. Dikici and M. Toparli, “Microstructure and mechanical properties of nanostructured and microstructured TiO<sub>2</sub> films” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 661, pp. 19–24, 2016.



5

CAPÍTULO  
CINCO

## 5. APLICACIONES - ALEACIONES DE TITANIO – LÍNEA ENERGÉTICA

### 5.1 INTRODUCCIÓN

En los capítulos anteriores, se ha mostrado la gran importancia del titanio y sus aleaciones en diferentes aplicaciones especialmente en el área de la salud donde cabe resaltar que no sólo el área biomédica tiene aplicaciones importantes en este material, es así como en la parte aeronáutica, química, automotriz, entre otras tiene importantes aportes.

Las condiciones ambientales se han vuelto un tema de gran interés en la actualidad, generándose crisis ambientales, a nivel mundial, ocasionadas por las acciones humanas, en este caso especialmente por la producción de energía. Teniendo en cuenta la importancia de este recurso, nos parece importante enfocar este capítulo en las aplicaciones que pueden ser desarrolladas en el campo de la energía, a partir del titanio y sus aleaciones, como una respuesta a la generación de diferentes alternativas que minimicen el impacto ambiental con el desarrollo de nuevas tecnologías en la producción de este recurso [1].

En el numeral 5.2 se muestra un breve análisis de las aplicaciones del titanio en la línea energética en los últimos 10 años y como las estructuras nanoestructuradas han sido una gran alternativa en estos desarrollos.

### 5.2 DESARROLLOS Y AVANCES EN LA LÍNEA ENERGÉTICA

Desde el punto de vista de los nuevos desarrollos, ha sido grande el aporte que se ha realizado con respecto a la línea energética como una necesidad a las nuevas tendencias de eficiencia, ahorro y sostenibilidad de los recursos y por ende, aporte al medio ambiente. Desde hace más de 20 años ya se

hablaba de la generación de nuevas aleaciones con características como: mayor resistencia a la corrosión en condiciones agresivas, alta resistencia al ataque localizado, corrosión por tensión, condiciones críticas de trabajo como es el caso de componentes en pozos profundos y otras aplicaciones las cuales generan altos costos para la extracción de energía como lo enuncia Schutz y otros[2].

El estudio de aleaciones alfa-beta del titanio y las propiedades de cada una de ellas, ha permitido un avance en la búsqueda de opciones de bajo costo y buena rentabilidad. Como se enunció en el capítulo 3, el desarrollo de estructuras nanoestructuradas como el caso de los nanotubos se vuelve de gran interés debido a su alta relación de volumen/superficie y de tamaño, lo que genera importantes propiedades en este tipo de materiales. Algunos estudios han indicado que nanotubos de titanio han mejorado propiedades comparado a otros tipos de óxidos como el  $\text{TiO}_2$ , como es el caso de aplicaciones en fotocatalisis, fotoelectrólisis, fotovoltaica entre otras, además de su aplicación en tratamientos con plantilla nanoporosa, sol-gel, gelatinas organológicas, procesos hidrotérmicos, entre otros. Uno de los procesos más utilizados es el anodizado en baños de fluoruros, el cual ha sido una alternativa en la consecución de matrices ordenadas con buenas propiedades, además que el tamaño de poro, longitud y espesor pueden ser manejados a partir de diferentes condiciones electroquímicas[3], [4].

Las ventaja de estas películas de titanio radica en su alta eficiencia, bajo costo, inercia química y fotoestabilidad en aplicaciones energéticas, lo anterior porque la utilización eficiente de la energía solar es uno de los grandes objetivos de la ciencia moderna en ciencia e ingeniería, especialmente por la conservación de los combustibles fósiles.

La estructura cristalina de un material está directamente relacionada con la proporción de tamaño catión/anión en el plano cristalino, un caso es el de la titania ( $\text{TiO}_2$ ) donde es fácil

reemplazar  $\text{Ti}^{+4}$  por cualquier catión que sustituya el  $\text{O}^{+2}$  con otro anión debido a la diferencia en los estados de carga y radios iónicos como es el caso con nitrógeno y fluor. Estos procesos de dopaje pueden ser una alternativa mediante la variación de la composición del electrolito y posterior tratamiento para la mejora de este tipo de estructuras. Este tipo de estructuras pueden ser utilizados en el desarrollo de celdas solares para la conversión de luz a electricidad en más del 10.6% según lo reportado por K.G.Mor y otros [5]. La formación de nanoestructuras perpendiculares a la superficie favorece la transferencia de carga a lo largo de la superficie desde la solución al sustrato conductor, reduciendo pérdidas incurridas por el salto de carga y mejorando el transporte electrónico y por ende el aprovechamiento de luz.

Chen y otros en su estudio en el 2009, encontraron varios procesos y métodos aplicados al desarrollo de nanotubos de titanio para diferentes aplicaciones. En este sentido por ejemplo se tienen evidencias que el dióxido de titanio es biocompatible y muy utilizado como pigmento siendo benigno desde el punto de vista ambiental. A escala nanométrica y sabiendo de la alta relación superficie/volumen de estas estructuras, surgen nuevas propiedades físicas y químicas que varían con el tamaño y forma de los nanomateriales, es así como la alta relación de superficie facilita la reacción/interacción entre los dispositivos y los medios interactivos sobre la superficie [6]; tratamientos como sol-gel, hidrotérmicos, métodos de oxidación, métodos de deposición, métodos asistidos por microondas entre otros, han sido los encargados de producir diferentes tipos de estructuras que permiten aplicaciones como:

- *Fotocatálisis*, en este sentido el  $\text{TiO}_2$  es un excelente fotocatalizador, encargado de la degradación de contaminantes, aspecto muy importante para el medio ambiente, de igual forma ayuda a la eliminación de bacterias o células cancerígenas debido a su poder oxidante.

La actividad fotocatalítica se controla por propiedades de absorción de la luz, las tasas de reducción y oxidación y por la tasa de recombinación del hueco-electrón, por lo anterior cuanto mayor sea la superficie mayor será la actividad catalítica.

- *Fotovoltaica*: la energía basada en electrodos nanocristalinos de  $\text{TiO}_2$  se ha estudiado en las celdas solares (DSSC - dye-sensitized nanocrystalline solar cell) donde se encuentra una película de  $\text{TiO}_2$  mesoporosa nanocristalina con una monocapa de colorante de transferencia de carga, internamente el electrón que entra puede dirigirse a un circuito externo para conducir la carga y generar energía eléctrica. Las películas nanocristalinas de  $\text{TiO}_2$  mesoporosas ordenadas mostraron una eficiencia de conversión solar en un 50% en comparación con películas tradicionales ordenadas al azar.
- *Split de agua solar*: desde hace más de 30 años se viene trabajando con este tipo de técnica de división fotocatalítica del agua en un electrododo de  $\text{TiO}_2$ , pero hoy en día se sigue trabajando con la división del agua en  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$  usando nanomateriales como fuentes limpias y sostenibles de energía. En este sentido el proceso sucede cuando el  $\text{TiO}_2$  absorbe la luz con una energía mayor que el intervalo de la banda, se producen electrones y agujeros en las bandas de conducción y valencia, generando así reacciones redox para la división del agua; sin embargo, hay otros factores como la separación de carga, la movilidad y vida de los electrones, orificios fotogenerados entre otros los que afectan las reacciones fotocatalíticas del  $\text{TiO}_2$ .

Una característica beneficiosa de los materiales mesoporosos es su alta área de superficie específica y la distribución del tamaño de los poros, que proporcionan sitios más reactivos en

las superficies para reacciones fotocatalíticas; además, las altas áreas superficiales, tienen la ventaja potencial de la detección de gases, la división fotocatalítica del agua y las células solares [11]. Con base a lo anterior Alam Khan y otros [7] investigaron sobre la titania mesoporosa nanocristalina de la fase de anatasa, la cual se preparó por vía sol-gel variando las condiciones de calcinación (400°C y 600°C), investigando así las propiedades fotoelectroquímicas para aplicaciones de células solares sensibilizadas con colorante. En este aspecto se encontró una eficiencia de conversión de energía del 7.59% bajo irradiación, además, debido a los mesoporos, la alta área de superficie BET (80,1 m<sup>2</sup>/g) y el gran volumen de poros de sustrato de titania, proporcionó una mejor superficie para la absorción del colorante.

Siguiendo con las aplicaciones energéticas y teniendo en cuenta el impacto del calentamiento global y por ende la crisis en los combustibles, se ha evaluado la posibilidad del uso de dióxido de carbono como materia prima para preparar compuestos de valor agregado. En este sentido G. Liu y otros [8], revisaron el conocimiento actual de la conversión fotocatalítica de CO<sub>2</sub> en combustibles solares sobre dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) desde el punto de vista de la nanoingeniería. En este sentido son muchos los desafíos para la fotorreducción de CO<sub>2</sub> utilizando catalizadores basados en Ti, que incluyen encontrar fotosensibilizadores adecuados que puedan absorber la luz visible para producir pares de orificios de electrones y transferir los electrones a CO<sub>2</sub> con pérdidas mínimas. Por otra parte, el desarrollo de nuevos sistemas de combustible solar con un control óptimo de la velocidad, el rendimiento y la energía del flujo para lograr la máxima conversión de energía lumínica en combustible y perspectivas futuras que centren su interés en reacciones fotocatalíticas combinadas y absorbentes de luz, para la captación de energía solar y la conversión de CO<sub>2</sub>.

Mas adelante en el 2013, N. Abdullah y otros [9], encontraron nuevas tendencias en el uso de mesoporos de anatasa, en este caso se sintetizaron las nanopartículas de titania (TiO<sub>2</sub>)

usando precursores orgánicos; las células solares sensibilizadas presentaron un área de superficie de 80.9 y 78.6 m<sup>2</sup>/g usando ácidos oxálico y cítrico, con una eficiencia de 3.5% y 2.4% respectivamente.

En este mismo año, Z. Wen y otros [10] desarrollaron un método fácil y confiable para sintetizar nanohíbridos de nanotubos de carbono decorativos de nanopartículas de anatasa TiO<sub>2</sub> (CNTs @ TiO<sub>2</sub>), estos nanohíbridos muestran una característica única de tener CNT encapsulados en el interior y recubrimiento de nanopartículas de anatasa (TiO<sub>2</sub>) en la superficie del CNT. Las caracterizaciones sugieren que los nanohíbridos exhiben propiedades únicas con una estructura unidimensional, excelente conductividad eléctrica, alta área de superficie y buena biocompatibilidad. Estas posibilidades de síntesis y propiedades sobresalientes, hace que los híbridos CNTs @ TiO<sub>2</sub> pueden ofrecer un gran potencial para aplicaciones industriales en sistemas de catálisis, almacenamiento de energía y conversión.

Por otra parte H. Wang y otros [11] estudiaron el óxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) unidimensional sintetizándola en forma de nanobarras, nanocables, nanocinturones y nanotubos, los cuales llaman la atención por sus propiedades físicas, químicas y ópticas que permiten un mayor rendimiento en aplicaciones de biomedicina, sensores, almacenamiento de energía y células solares. En este caso se estudiaron las nanoestructuras de TiO<sub>2</sub> en células solares sensibilizadas con colorante (DSC). Las DSC tradicionales presentan numerosos límites de grano y defectos de superficie, mientras que las DSC de estudio proporcionan un transporte directo y rápido de los electrones al colector, mejorando su eficiencia. Para aplicaciones DSC, las nanoestructuras de TiO<sub>2</sub> 1D con geometría cilíndrica pueden soportar campos eléctricos radiales y mantener los electrones alejados de la superficie, reduciendo así las densidades de electrones de la superficie, así como la recombinación de carga y mejorando la vida útil de los electrones.

Por su parte Peng Zhang y otros[12], encontraron aplicaciones prometedoras en la línea ambiental y energética como es el caso de las celdas solares y fotocatalizadores, estudiando principalmente su morfología (Osterloh, 2013). El estudio de morfologías mostró estructuras huecas y esféricas que poseen grandes superficies específicas. Este tipo de estructura presenta buen rendimiento para aplicaciones energéticas y ambientales. Los dispositivos DSSC como se comentó anteriormente son estructuras de  $\text{TiO}_2$  mesoporoso sobre un sustrato conductor, sin embargo, en este caso y buscando ajustar las propiedades del  $\text{TiO}_2$  se han utilizado nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  esféricas como material de electrodo, mostrando un mayor rendimiento que el  $\text{TiO}_2$  mesoporoso, lo anterior porque las esferas presentan mayor área de superficie, dispersión de luz y recolección de carga. Para el caso de los fotocatalizadores, el efecto de la morfología del  $\text{TiO}_2$  es muy importante, debido a que el  $\text{TiO}_2$  esférico presenta una mayor actividad en la fotocatálisis por su área de superficie, grosor de la cubierta, topología de la superficie y fácil acceso de los reactivos, haciendo más eficiente el proceso de degradación de los tintes orgánicos.

Otro aspecto importante fue el caso de baterías de almacenamiento de energía electroquímica y condensadores en la electrónica portátil y el almacenamiento de energía sostenible, estos aspectos están siendo estudiados todavía con altos costos y rendimiento limitado. En este sentido se viene trabajando con materiales de  $\text{TiO}_2$  controlando su morfología para aumentar su capacidad de almacenamiento de energía[12].

N. Abdullah y otros [13], en su artículo sobre aplicaciones en celdas de combustible, señala cómo la energía, a partir de la actividad humana, genera condiciones más críticas para el medio ambiente cuando se busca la producción de energía. Actualmente en la producción de energía se usan fuentes de energía, como por ejemplo, a partir de la combustión de combustibles fósiles que aumentan la contaminación del aire y la generación de efecto invernadero; con el fin de superar estos problemas es necesario el



desarrollo de tecnologías de producción más limpia y una de ellas son las pilas de combustible, la cual es una celda electroquímica en la cual la energía, mediante reacciones redox, se convierte en energía eléctrica, sin sufrir el proceso de combustión.

También hay otras aplicaciones de estas celdas como sistemas de transporte, equipos electrónicos, proyectos militares entre otros; sin embargo, uno de los problemas es el alto costo de este tipo de celdas de combustible especialmente por el catalizador (platino), haciendo que se busquen alternativas de bajo costo y alta rentabilidad.

De nuevo, una de las opciones es el dióxido de titanio en el desarrollo de este tipo de celdas, el  $\text{TiO}_2$  es un elemento inerte, con características especialmente de alta resistencia a la corrosión, no peligroso, de baja densidad y termodinámicamente más estable. La producción de este material se ha incrementado en los últimos años, sin embargo, ha tenido altibajos entre 1990 y 2009, lo que generó el cierre de algunas empresas productoras y por lo tanto el incremento del precio[14]. La valoración de este elemento en el desarrollo de celdas de combustible radica en las diferentes aplicaciones como por ejemplo en el uso de catalizadores, membranas entre otras, las cuales han utilizado  $\text{TiO}_2$  o mezclas con otros elementos que han mejorado el rendimiento, aumentando el potencial, la actividad catalítica y demás. Todavía existen algunos problemas como por ejemplo que el catalizador enfrenta un problema de envenenamiento, lo que hace que este no funcione bien. Por otra lado las membranas que actúan como el compartimiento principal en la celda de combustible también presenta problemas por el alto cruce de metanol que afecta negativamente el rendimiento. Todo lo anterior basado en que es necesario el estudio de características como la morfología y estructuras del  $\text{TiO}_2$ , aspectos de estudio importantes para la reactividad y comportamiento electroquímico del material y necesario para responder a las diferentes aplicaciones de manera eficiente.

Según Zhang y otros [15], los materiales nanoestructurados han marcado una diferencia debido a sus propiedades mecánica/eléctrica únicas y a su comportamiento general debido a esa sinergia de propiedades masivas especialmente para la conversión y almacenamiento de energía. El auge en el desarrollo de la nanotecnología ha tenido un desarrollo importante por ejemplo, en las baterías de litio, baterías de Li-S, baterías de Li-O, baterías de metal de litio, supercapacitores entre otros buscando superar desafíos como las reacciones secundarias indeseables entre electrodos y electrolitos por su alta área de contacto, baja densidad de energía, producción uniforme de materiales energéticos y demás; en este sentido se ha propuesto algunos materiales nanoestructurados para ser incluidos en sistemas electroquímicos para una sociedad sostenible debido a su alto rendimiento en la conversión y almacenamiento, ratificando su potencial debido a su gran superficie, sus poros abundantes y su conductividad electrónica por nombrar algunas propiedades. Sin embargo, debido a la proliferación de nanomateriales y sus híbridos se hace necesario conocer nuevos procesos de mecanismos electroquímicos y fenómenos de transporte de carga. Por otra parte como ya se había mencionado el alto costo de estos dispositivos debido al procesamiento complejo es un desafío en la búsqueda de alternativas de materiales que permitan acceder a una tecnología económicamente sostenible[15].

Y. Wei y otros [16] muestran avances recientes de diseño y preparación de nanomateriales, nanocompuestos y derivados a base de  $\text{TiO}_2$  derivados del precursor de glicolato de titanio obteniendo nanomateriales de  $\text{TiO}_2$  cristalino por procesos de descomposición térmica, hidrotermia, tratamiento asistido por microondas, hidrólisis, etc, estos resultados son relevantes para aplicaciones energéticas y ambientales como por ejemplo, en celdas solares, baterías de ion litio, evolución de hidrógeno catalítico, degradación fotocatalítica y demás.

El desarrollo de nanomateriales a base de  $\text{TiO}_2$ , con precursor de titanio líquido sigue siendo una ruta prometedora y favorable para el desarrollo de nanomateriales basados en  $\text{TiO}_2$ , ya

sea en el diseño de compuestos únicos para el desarrollo de catalizadores, el desarrollo de materiales mesoporosos para la construcción de sistema de adsorción y fotocátalisis altamente eficiente entre otros[16]. Por otra parte, Shaohua Shen y otros [17], presentaron ciertos avances en el diseño y modificación de nanoestructuras de  $\text{TiO}_2$  como material fotoelectrodo para aplicaciones fotoelectroquímicas para conversión de combustible solar. En este caso, Shen presentó el análisis de diferentes tipos de nanoestructuras de  $\text{TiO}_2$  como es el caso de nanopartículas, unidimensionales, bidimensionales, tridimensionales y su comportamiento frente al rendimiento en aplicaciones fotoelectroquímicas (PEC). Las nanoestructuras de  $\text{TiO}_2$  son bloques de construcción superiores para aplicaciones PEC eficientes, por su mayor absorción óptica y separación de carga promovida por la utilización de fotones para una máxima conversión de energía solar. Muchas son las investigaciones que al respecto de la modificación de las nanoestructuras de  $\text{TiO}_2$  se han desarrollado, además de los fotoelectrodos de  $\text{TiO}_2$  en 1,2 y 3 dimensiones para promover la separación de carga y excelente transferencia de carga con un mayor rendimiento [17].

De esta manera, se muestra cómo el uso del titanio y sus aleaciones, son una gran alternativa para la generación de energía, abriendo espacios de investigación que conllevan al desarrollo de procesos mas eficientes y amigables con el medio ambiente.

## REFERENCIAS

- [1] M. Abdullah and S. K. Kamarudin, “Titanium dioxide nanotubes (TNT) in energy and environmental applications: An overview”, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 76, no. February 2016, pp. 212–225, 2017.
- [2] R. . Schutz and H. . Watkins, “Recent developments in titanium alloy application in the energy industry,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 243, no. 1–2, pp. 305–315, 1998.
- [3] R. Karpagavalli, A. Zhou, P. Chellamuthu, and K. Nguyen, “Corrosion behavior and biocompatibility of nanostructured TiO<sub>2</sub> film on Ti6Al4V” *J. Biomed. Mater. Res. - Part A*, vol. 33, pp. 1087–1095, 2007.
- [4] G. A. Crawford, N. Chawla, K. Das, S. Bose, and A. Bandyopadhyay, “Microstructure and deformation behavior of biocompatible TiO<sub>2</sub> nanotubes on titanium substrate” *Acta Biomater.*, vol. 3, no. 3, pp. 359–367, 2007.
- [5] G. K. Mor, O. K. Varghese, M. Paulose, K. Shankar, and C. a. Grimes, “A review on highly ordered, vertically oriented TiO<sub>2</sub> nanotube arrays: Fabrication, material properties, and solar energy applications” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 90, no. 14, pp. 2011–2075, Sep. 2006.
- [6] X. Chen, “Titanium Dioxide Nanomaterials and Their Energy Applications” *Chinese J. Catal.*, vol. 30, no. 8, pp. 839–851, 2009.
- [7] M. A. Khan, M. S. Akhtar, and O. Yang, “Synthesis, characterization and application of sol – gel derived mesoporous TiO<sub>2</sub> nanoparticles for dye-sensitized solar cells” *Sol. Energy*, vol. 84, pp. 2195–2201, 2010.
- [8] G. Liu, N. Hoivik, K. Wang, and H. Jakobsen, “Engineering TiO<sub>2</sub> nanomaterials for CO<sub>2</sub> conversion / solar fuels,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 105, pp. 53–68, 2012.
- [9] M. M. Rashad and A. E. Shalan, “Journal of Industrial and Engineering Chemistry Synthesis and characterization of mesoporous anatase TiO<sub>2</sub> nanostructures via organic acid precursor process for dye-sensitized solar cells

- applications” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 19, pp. 2052–2059, 2013.
- [10] Z. Wen *et al.*, “TiO<sub>2</sub> nanoparticles-decorated carbon nanotubes for significantly improved bioelectricity generation in microbial fuel cells” *J. Power Sources*, vol. 234, pp. 100–106, 2013.
- [11] H. Wang, Z. Guo, S. Wang, and W. Liu, “One-dimensional titania nanostructures : Synthesis and applications in dye-sensitized solar cells” *Thin Solid Films*, vol. 558, pp. 1–19, 2014.
- [12] P. Zhang, A. Li, and J. Gong, “Hollow spherical titanium dioxide nanoparticles for energy and environmental applications” *Particuology*, vol. 22, pp. 13–23, 2015.
- [13] N. Abdullah and S. K. Kamarudin, “Titanium dioxide in fuel cell technology: An overview” *J. Power Sources*, vol. 278, pp. 109–118, 2015.
- [14] M. Ball and M. Wietschel, “The future of hydrogen opportunities and challenges” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 2, pp. 615–627, 2009.
- [15] X. Zhang, X. Cheng, and Q. Zhang, “Nanostructured energy materials for electrochemical energy conversion and storage: A review” *J. Energy Chem.*, vol. 25, no. 6, pp. 967–984, 2016.
- [16] Y. Wei, J. Zhu, Y. Gan, and G. Cheng, “Titanium glycolate-derived TiO<sub>2</sub> nanomaterials: Synthesis and applications” *Adv. Powder Technol.*, vol. 29, no. 10, pp. 2289–2311, 2018.
- [17] S. Shen *et al.*, “Titanium dioxide nanostructures for photoelectrochemical applications” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 98, no. October 2017, pp. 299–385, 2018.

Esta obra es la primera de una serie de libros enfocados a los procesos de modificación superficial en diferentes materiales de la Ingeniería.

El titanio es el noveno elemento de la corteza terrestre y el cuarto elemento metálico más abundante. El titanio y sus aleaciones han sido utilizados ampliamente, en el área aeroespacial, automotriz, química, energética, en la industria biomédica y demás, debido a que posee excelentes características de resistencia mecánica, resistencia a la corrosión, alto grado de biocompatibilidad entre otros. El desarrollo de proyectos de ingeniería, por parte de docentes y estudiantes, hace necesario conocer el contenido de este libro, que sirve de soporte para dar claridad a una serie de procesos y conceptos relacionados con la modificación superficial de aleaciones de titanio.

Los capítulos de esta obra presentan aspectos relacionados a las aleaciones de titanio tales como: características generales, procesos de modificación superficial, generación de nanoestructuras, proceso de degradación por corrosión y finalmente un capítulo enfocado a las aplicaciones en el área energética.

En busca de mejorar la calidad de este material, se hará uso de la modificación superficial, como una alternativa, que no sólo permite generar una película de óxido protectora sobre el material (de mayor espesor que la generada originalmente) sino que, además, responde de manera positiva al comportamiento mecánico y tribológico con respecto a los materiales de contacto.

Este documento es una fuente útil de orientación para cualquier docente, estudiante o persona interesada en entender, desarrollar y aplicar técnicas de mejoramiento por modificación superficial, cuyos resultados generen avances en el campo de los materiales, con una proyección hacia los mercados internacionales.

