

## Efecto del voltaje y electrolito en la morfología y comportamiento a la corrosión de capas nanoestructuradas de TiO<sub>2</sub> en sustratos de Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V para uso biomédico

M. Correia<sup>a\*</sup>, L. E. Gil<sup>a</sup>, N. Angulo<sup>a</sup>, E. Mendez<sup>b</sup>, M. Pereyra<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Centro de Estudios de Corrosión y Biomateriales, Universidad Nacional Experimental Politécnica ‘Antonio José de Sucre’, Vicerectorado de Puerto Ordaz. Estado Bolívar, Venezuela.

<sup>b</sup>Laboratorio de Biomateriales de la Universidad de la República, Uruguay.

\*Corresponding author, E-mail: michccm@gmail.com, Tlf: +58 4121197735.

Recibido: 09-12-2021 Aceptado: 17-02-2022

Publicado: 31-03-2022

### RESUMEN

El uso del titanio como biomaterial se ha traducido en un avance en la ciencia e ingeniería, puesto que permite la fabricación de prótesis medicas con mayor tiempo de vida útil junto con un incremento en la esperanza de vida de los pacientes. Sin embargo, se ha demostrado que la pasivación de la aleación Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V a través del proceso de anodizado electroquímico mejora las propiedades del material base debido a la formación de una capa de nanotubos de dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>). Por tal motivo en la presente investigación se evaluó el efecto de la variación del tipo de electrolito y del voltaje empleado en la formación de las nanoestructuras y su resistencia a la corrosión. Se obtuvieron nanotubos a partir de un electrolito de tercera generación con diámetros internos de 109,36 y 131,95 nm, espesor de 20,29 y 29,76 nm, respectivamente mientras que utilizando un electrolito de cuarta generación no se obtuvo una capa tubular, debido a la poca estabilidad del ion Ti<sup>4+</sup> en la formación de compuestos intermedios. Adicionalmente, se comprobó que los procesos de anodizado en las cuatro condiciones en estudio mejoran la resistencia a la corrosión, puesto que se obtiene una disminución en la velocidad de corrosión de hasta del 26%, disminuyendo de 0,43 mmpy en la condición de partida hasta un 0,11 mmpy para los nanotubos fabricados a través de anodizado de tercera generación, lo cual aunado a los requerimientos de diámetro óptimo permite que la pieza cumpla su función en las aplicaciones biomédicas.

**Palabras claves:** Titanio, anodizado, voltaje, electrolito, resistencia a la corrosión

### Effect of voltage and electrolyte on the morphology and corrosion behavior of nanostructured layers of TiO<sub>2</sub> in Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V substrates for biomedical use

### ABSTRACT

The use of titanium as a biomaterial has resulted in an advance in science and engineering, since it allows the manufacture of medical prostheses with a longer useful life together with an increase in the life expectancy of patients. However, it has been shown that passivation through the electrochemical anodizing process improves the properties of the base material through the formation of titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) nanotubes, so it is desired to study the variation of the type of electrolyte and voltage used in the formation of nanostructures and their resistance to corrosion. Nanotubes were obtained from a third generation electrolyte with internal diameters of 109.36 and 131.95 nm, thickness of 20.29 and 29.76 nm, on the other hand, in the process with a fourth generation electrolyte, no tubular layer, due to the poor stability of the Ti<sup>4+</sup> ion in the formation of intermediate compounds. Additionally, it was found that the anodizing processes in the four conditions under study improve corrosion resistance, since a decrease in the corrosion rate of up to 26% is obtained, decreasing from 0.43 mmpy in the starting condition. up to 0.11 mmpy for nanotubes manufactured through third-generation anodizing, which, together with the optimal diameter requirements, allows the piece to fulfill its function in biomedical applications.

**Keywords:** Titanium, anodized, voltage, electrolyte, corrosion resistance.

### INTRODUCCIÓN

La fabricación y mejora de prótesis e implantes, significa uno de los mayores avances para la ciencia y medicina, puesto que aseguran mejorar la calidad de vida del

paciente y extender la tasa de mortalidad sobre la población, ya que se busca la mejora, a corto y largo plazo de la osteointegración, la cual es definida como una conexión directa, estructural y funcional entre el hueso

vivo, ordenado, y la superficie de una prótesis sometido a carga funcional [1]. La presencia de una capa de óxido tubular y porosa a escala nanométrica en los implantes de titanio aumenta sus propiedades biológicas, incrementando la bioactividad del sustrato. Investigaciones previas [2] realizadas por el Centro de Estudios de Corrosión y Biomateriales, de la Universidad Nacional Experimental Politécnica ‘Antonio José de Sucre’ (UNEXPO), en conjunto con especialistas del servicio de traumatología del Hospital Uypar de Venezuela, se ha detectado que las fallas típicas presentadas en las prótesis e implantes metálicos ortopédicos están relacionadas a problemas de deterioro de la superficie y a problemas de integración entre el metal y la estructura ósea. Por ello, se plantea el uso de implantes con capas nanoestructuradas de  $\text{TiO}_2$ , como alternativa de mejora y disminución de las fallas.

La fabricación de nanotubos de dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), utiliza como material base las aleaciones de titanio (Ti) especialmente  $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$  ya que posee excelente biocompatibilidad, a través de una modificación superficial a través del anodizado, el cual es un proceso electrolítico de pasivación donde se busca incrementar el espesor de la capa natural de óxido en la superficie de piezas metálicas [1], el crecimiento puede ser nanoporoso o nanotubular, esto dependerá de la formación o no de espacios intertubulares. La protección tiene influencia en gran medida del espesor de esta capa, puede llegar hasta escalas nanométricas, dependiendo del ambiente y condiciones de trabajo.

La motivación de la presente investigación fue evaluar el efecto de los parámetros de anodizado en la obtención de superficies nanoestructuradas de  $\text{TiO}_2$ ; para lo cual, se evaluaron el efecto del tipo de electrolito: uno perteneciente a la tercera generación (glicerol  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$  + fluoruro de amonio  $\text{NH}_4\text{F}$ ), y ácido perclórico ( $\text{HClO}_4$ ) de la última generación, y la influencia del voltaje aplicado durante el proceso de anodizado, aplicando en la celda 20

y 30 V con el primer electrolito y, 10 y 15 V con el segundo. Considerando que estos materiales de implantes nanoestructurados estarán expuestos a fluidos altamente corrosivos, como lo es el plasma sanguíneo, es necesario evaluar su comportamiento frente a la corrosión, ya que una superficie bioactiva como lo es Titania requiere una alta resistencia a la corrosión para reducir la liberación de iones metálicos en el cuerpo, especialmente el ataque del ion F sobre el entorno y en la aposición ósea, la cual es vital para acelerar el post-operatorio.

## MATERIALES Y MÉTODOS

### *Anodización Electroquímica.*

Para el proceso de anodizado se realizó el montaje de una celda, utilizando como cátodo un contra-electrodo de platino (Pt), el ánodo la muestra de  $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$  preparada superficialmente hasta lija 600 grit en la solución de anodizado. Se realizan las conexiones necesarias a la fuente de poder, previamente programada y se inicia el proceso para obtener piezas con una capa superficial.

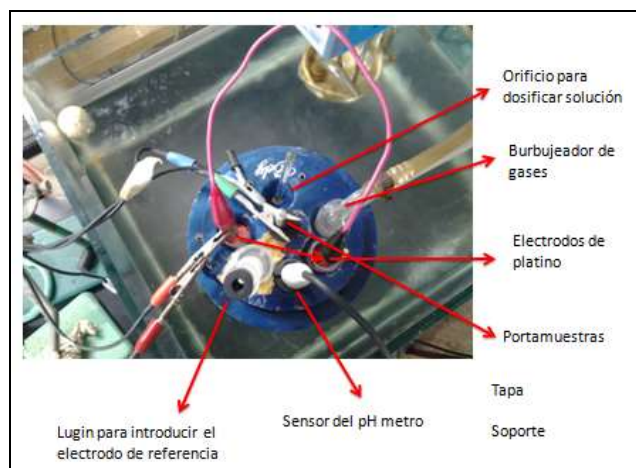
### *Polarización Potenciodinámica y Resistencia a la polarización.*

Para la realización de los ensayos de corrosión, se colocaron las muestras en la celda electrolítica (ver figura 1) y se realizaron los ensayos por triplicado.



**Fig. 1.** Celda de ensayos electroquímicos.

La celda está constituida por: electrodo de trabajo (muestras de  $Ti_6Al_4V$ , previamente anodizadas), como electrodo de referencia se utilizó Calomel y un contra-electrodo de grafito (véase figura 2). Como medio electrolítico se utilizó una solución de cloruro de sodio ( $NaCl$ ) al 0,9 %m/v, en la cual dicho electrodo fue sumergido durante 1 hora.



**Fig. 2.** Partes de la celda electroquímica.

Para el desarrollo de estas técnicas se procedió a controlar los parámetros preestablecidos, que fueron: pH entre 7,0 – 7,6 y una temperatura de 37,5 °C.

#### Condiciones de estudio.

La selección de los parámetros de trabajo utilizados se

basó en simular las condiciones corporales humanas. Se clasificaron cada una de las condiciones en estudio, las cuales son descritas en la Tabla 1.

**Tabla 1.** Condiciones de estudio.

Muestra	Condición
Blanco (sin anodizar)	A
Anodizado con glicerol a 20 V	B
Anodizado con glicerol a 30 V	C
Anodizado con ácido perclórico a 10 V	D
Anodizado con ácido perclórico a 15 V	E

#### Caracterización Morfológica de las muestras anodizadas.

Los estudios morfológicos y composicionales de la capa nanotubular se llevaron a cabo utilizando un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo, JEOL JSM-6390, modelo 7582 con microanálisis por energía dispersiva de Rayos X.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### Parámetros operativos y de control.

Se realizó una extensa revisión bibliográfica para establecer el efecto de cada uno de los parámetros sobre el desarrollo de las capas nanoestructuradas y se clasificaron como parámetros de control y operativos para los anodizados de tercera y cuarta generación, como se muestra en las tablas 2 y 3 respectivamente.

**Tabla 2.** Parámetros operativos y de control para el anodizado de tercera generación.

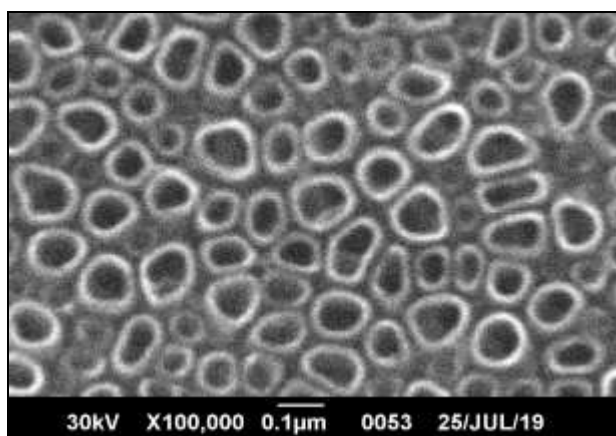
Factor	Parámetro operativo	Parámetro control
Temperatura	25 – 27 °C ( $T_{amb}$ )	–
Tiempo de anodizado	–	1 h
Voltaje de anodizado	–	20 y 30 V
Distancia ánodo – cátodo	–	1 cm
pH electrolito	6,26	–
Edad electrolito	>24 h	–
Sal de fluoruro	–	$NH_4F$
Proporciones	–	75% glicerina + 24,5 % $H_2O$ + 0,5% $NH_4F$
Densidad de corriente	0,5 A	–

**Tabla 3.** Parámetros operativos y de control para el anodizado de cuarta generación.

Factor	Parámetro operativo	Parámetro control
Temperatura	25 – 27 °C ( $T_{amb}$ )	–
Tiempo de anodizado	–	5 s
Voltaje de anodizado	–	10 y 15 V
Distancia ánodo – cátodo	–	1 cm
pH electrolito	1,57	–
Edad electrolito	NA	NA
Sal de fluoruro	NA	NA
Concentración	–	0,05 M
Densidad de corriente	0,5 A	–

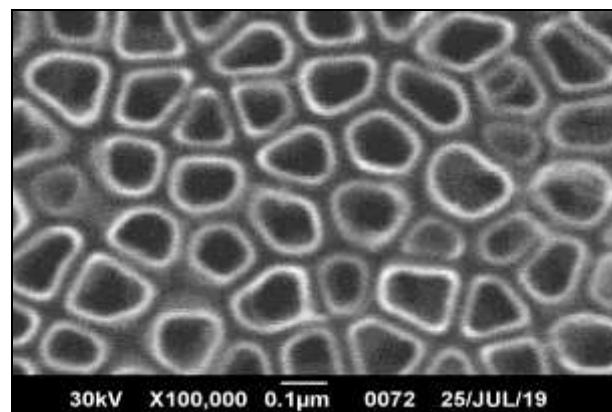
*Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).*

En la figura 3 se observa la imagen por MEB para una muestra anodizada a partir de un electrolito de tercera generación, en este caso una mezcla de glicerol, fluoruro de amonio y agua y un voltaje de anodizado de 20 V. Se observa la capa nanoestructurada con morfología tubular de doble pared y espaciado inter tubular, a su vez tienen forma cuasi-circular.

**Fig. 3.** Imagen por MEB de superficie de muestra anodizada con electrolito de tercera generación a 20 V.

Con el fin de comparar, en la figura 4, se muestra la imagen por MEB para una pieza anodizada a partir del electrolito de tercera generación, aplicando un voltaje de 30 V. En donde también se observa la formación de una capa nanoestructurada con morfología tubular de doble pared y espaciado inter tubular.

Es importante destacar, que en esta condición de anodizado de 30 V se pierde el carácter cuasi circular para pasar a uno con tendencia rectangular o trapezoidal.

**Fig. 4.** Imagen por MEB de superficie de muestra anodizada con electrolito de tercera generación a 30 V.

A través del software de análisis de imagen IMAGE J, se realizó la medición de los parámetros morfométricos. En la Tabla 4, se muestra el tamaño promedio junto con su desviación estándar, para los nanotubos formados a partir del uso del electrolito de tercera generación. Se puede observar que el aumento del voltaje aplicado es directamente proporcional al diámetro de los nanotubos, esto relacionado a la baja conductividad eléctrica que ofrecen los electrolitos de carácter orgánico, en comparación a los acuosos debido a los bajos contenidos de agua presente [2, 3], mientras que el grosor de la capa

nano-estructural está relacionado al voltaje aplicado y al tiempo de anodizado [4].

**Tabla 4.** Dimensiones de los nanotubos con un electrolito de tercera generación.

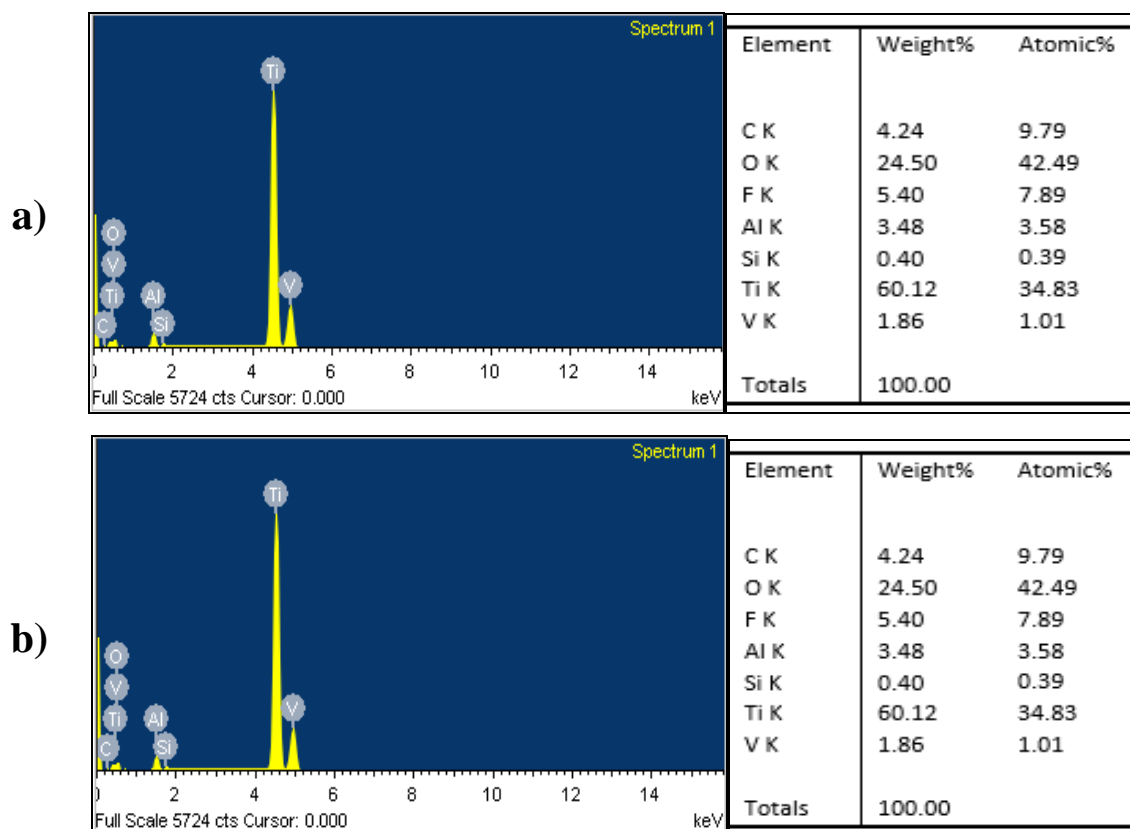
Voltaje de anodizado (V)	20	30
Tiempo (h)	1	1
Diametro interno (nm)	109,36 ± 17,36	131,952 ± 11,96
Diametro externo (nm)	157,33 ± 26,22	191,476 ± 20,17
Espesor (nm)	20,29 ± 6,33	29,76 ± 11,50

Así mismo, se puede evidenciar que, la condición B (electrolito de tercera generación con 20 V y 1 hora de anodizado) cumple con los rangos establecidos por los autores para un diámetro óptimo, entre 30 y 100 nm, que garantice la osteointegración según sea la aplicación a la

que será sometida la prótesis médica [5-7].

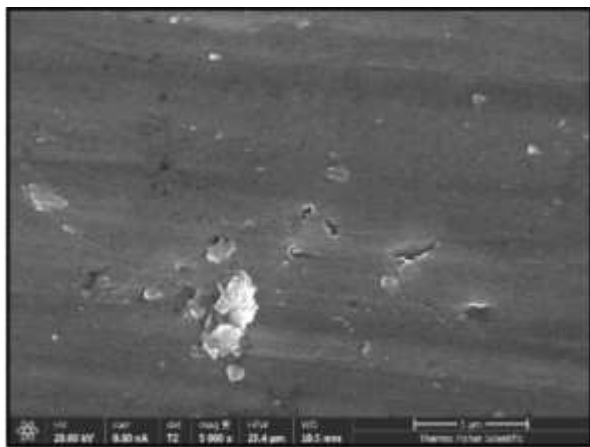
A través de la técnica de microanálisis EDS (véase figura 5a), se comprobó las especies químicas presentes a lo largo de la capa de nanotubos, los niveles más altos pertenecen a titanio y oxígeno con 34,83 y 42,49% respectivamente, lo que señala la presencia de una capa de óxido de titanio TiO<sub>2</sub>. Adicionalmente, se observa un 7,89% de flúor, dicho elemento está asociado al anión (TiF<sub>6</sub>)<sup>2-</sup>, dicha especie química es la encargada de la formación de la capa dúplex, para la muestra B.

En cambio, para las muestras anodizadas bajo la condición C, los valores de titanio y oxígeno se encuentran comprendidos en 33,31 y 49,57%, respectivamente. Sin embargo, la concentración de flúor disminuye hasta alcanzar un 7,12%, tal como se muestra en la figura 5b.



**Fig. 5.** Espectro EDS para muestra anodizada bajo la condición B (a), y la condición C (b).

Para el anodizado con un electrolito de cuarta generación, en este caso con el ácido fuerte  $\text{HClO}_4$ , se obtuvo una capa uniforme de color. Sin embargo, al estudiar la superficie a aumentos de aun 100.000X, se pudo comprobar que solo se logró formar la capa barrera (véase figuras 6, 7 y 8), y no se formó la capa más externa con morfología nanotubular de  $\text{TiO}_2$ , por lo que no es posible comparar ambas generaciones de electrolitos con respecto a la morfología de la capa nanoestructurada.



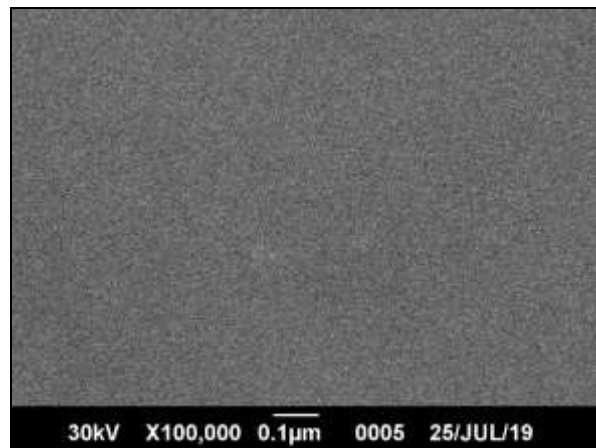
**Fig. 6.** Imagen obtenida por MEB de superficie de muestra anodizada con electrolito de cuarta generación y 10V

Para las muestras anodizadas con electrolito de cuarta generación, se realizó microanálisis por la técnica de EDS, y se pudo comprobar la alta presencia de oxígeno sobre la superficie de la muestra, lo cual permite estimar solo la presencia de la capa barrera de  $\text{TiO}_2$  (véase Figura 9).

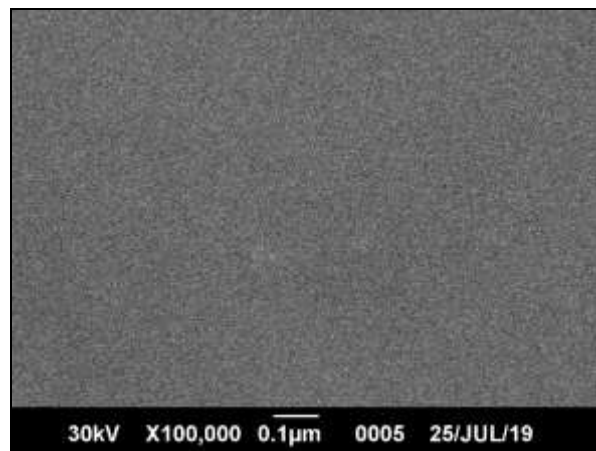
La ausencia de la capa dúplex (capa barrera y capa de morfología tubular), con el electrolito de cuarta generación puede ser atribuida a dos factores. En primer lugar, pudiera ser motivado a un tiempo de anodizado insuficiente, aunque la bibliográfica señala este factor en el orden de los segundos para los electrolitos de cuarta generación, mientras que otros autores atribuyen el rango sobre los minutos [8]. Sin embargo, no hay un criterio claro de los tiempos de anodizado requeridos.

El tiempo de anodizado debe permitir la formación de poros iniciales requeridos para la formación de la capa de

óxido, debido al ataque del ion  $\text{ClO}_4^-$ , a lo largo de la capa de  $\text{TiO}_2$  barrera formada en la superficie de la muestra, en la cual se da la interacción óxido-electrolito para la formación y crecimiento de la capa tubular [9].

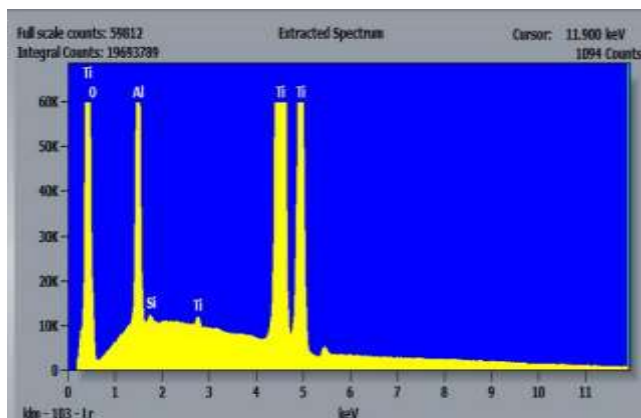


**Fig. 7.** Imagen obtenida por MEB de superficie de muestra anodizada con electrolito de cuarta generación y 10 V.



**Fig. 8.** Imagen obtenida por MEB de superficie de muestra anodizada con un electrolito de cuarta generación a 15 V.

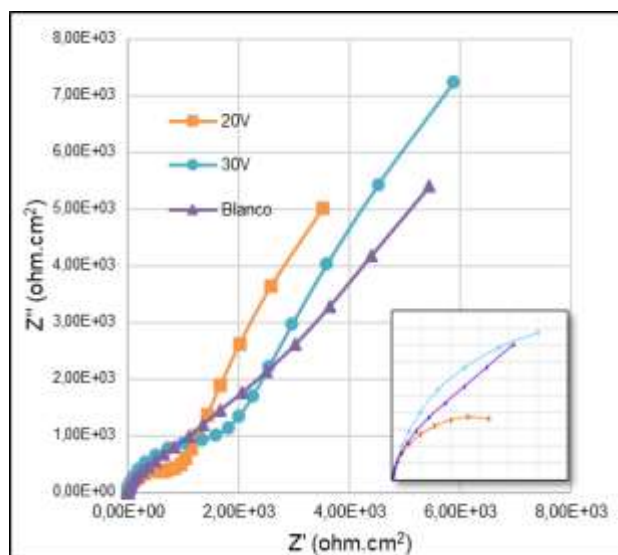
La segunda razón de que no se formara la capa de óxido de titanio de estructura nanotubular más externa, está relacionada con la temperatura y la presión del lugar donde fue realizado el ensayo, sean poco favorables para la producción de algunos compuestos intermedarios que no son estables en ciertas condiciones, que serían los encargados de la formación de los nanotubos o nanofibras en la película [10].



**Fig. 9.** Espectro EDS para una muestra anodizada bajo la condición D.

#### *Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).*

En el Figura 10 se muestra el diagrama de Nysquit ( $Z_{\text{real}}$  vs  $Z_{\text{imag}}$ ) para una muestra sin anodizar de  $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$  (condición A) y con anodizados a partir del electrolito de tercera generación.



**Fig. 10.** Diagramas de Nysquit para el anodizado de tercera generación.

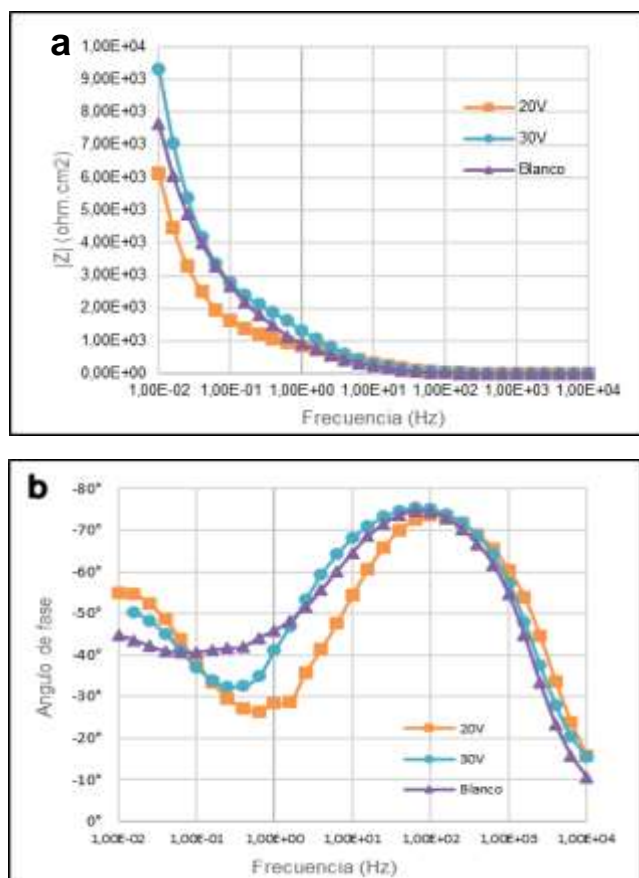
La condición que presenta mayor resistencia es la C (30 V), lo cual se corrobora gráficamente a través de la curva que alcanza un mayor valor de resistencia a la corrosión; seguida por la condición de partida y, en último lugar, la condición B (20 V), lo cual demuestra que, la variación

del voltaje de anodizado en electrolitos del tipo orgánico, tiene una respuesta significativa sobre el comportamiento electroquímico.

Nótese la formación de un semicírculo a altas frecuencias, generalmente asociada a la resistencia de la capa nanoestructural, además de la formación de un segundo semicírculo, a partir de las frecuencias medias, que está asociado a la resistividad que ejerce la capa dúplex o nanotubular a partir de la interacción capa-electrolito. Adicionalmente, se observa una inclinación de  $45^\circ$ , a bajas frecuencias, lo cual indica la presencia de una impedancia Warburg y, por tanto, que durante el tiempo de inmersión del ensayo en la solución fisiológica (1 hora), se dio el proceso de difusión de iones de cloro ( $\text{Cl}^-$ ) y sodio ( $\text{Na}^+$ ) al interior de la película, o posiblemente, la formación de reacciones superficiales sobre la capa nanoestructurada [11, 12].

En la figura 11a, se presentan las curvas de Bode ( $Z$  vs. Frecuencia), donde se aprecia el comportamiento inicial (blanco o sin anodizado) de la aleación de  $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$  y con un anodizado a partir del electrolito de tercera generación variando el voltaje aplicado, donde tanto la condición de A y C, presentan una mayor resistencia con respecto a la condición B (20 V, 1 hora), esto demuestra que la naturaleza del sustrato, de por sí, presenta una gran resistividad y al generarse sobre la superficie de la aleación una capa de óxido de titanio, el aumento del voltaje durante el proceso, incrementa considerablemente su resistividad, así como, sus propiedades electroquímicas.

Igualmente, para el ángulo de fase (véase Figura 11b), se muestra la formación de dos puntos de inflexión asociados a semi-círculos o bucles del tipo capacitivo, a bajas y altas frecuencias, cada uno relacionado a un elemento de fase constante (CPE) presentes en el circuito en estudio, como lo es el de la capa barrera y del sustrato ( $\text{CPE}_b$  y  $\text{CPE}_m$ , respectivamente). Se destaca que, A y C presentan un tope capacitivo a frecuencias medias y  $75^\circ$ , aproximadamente.

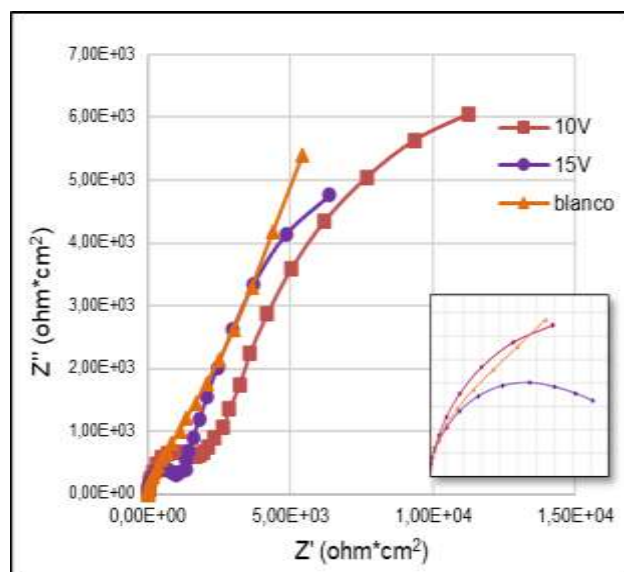


**Fig. 11.** Diagrama de magnitud para tercera generación.  
a) Bode y b) Angulo de fase.

En la Figura 12 se puede observar el diagrama de Nysquit ( $Z_{\text{imag}}$  vs  $Z_{\text{real}}$ ) para el anodizado de cuarta generación, donde se aprecia que la aleación de titanio sin anodizar presenta un comportamiento resistivo alto y la presencia de un semicírculo y una recta a  $45^\circ$ , la cual se relaciona con una impedancia de Warburg. Al aplicar el anodizado en la condición D (10 V, 5 segundos), aumenta significativamente la resistencia de la muestra, pero no se percibe comportamiento difusivo de parte de las capas formadas, a diferencia de las condiciones B y C, lo que sugiere que la nanocapa en estudio es netamente del tipo barrera.

Por otra parte, para la condición E (15 V, 5 segundos), disminuye sus propiedades con respecto a la condición de partida, lo cual establece que el voltaje aplicado no es directamente proporcional al comportamiento

electroquímico, de acuerdo con lo observado para el mecanismo de cuarta generación.



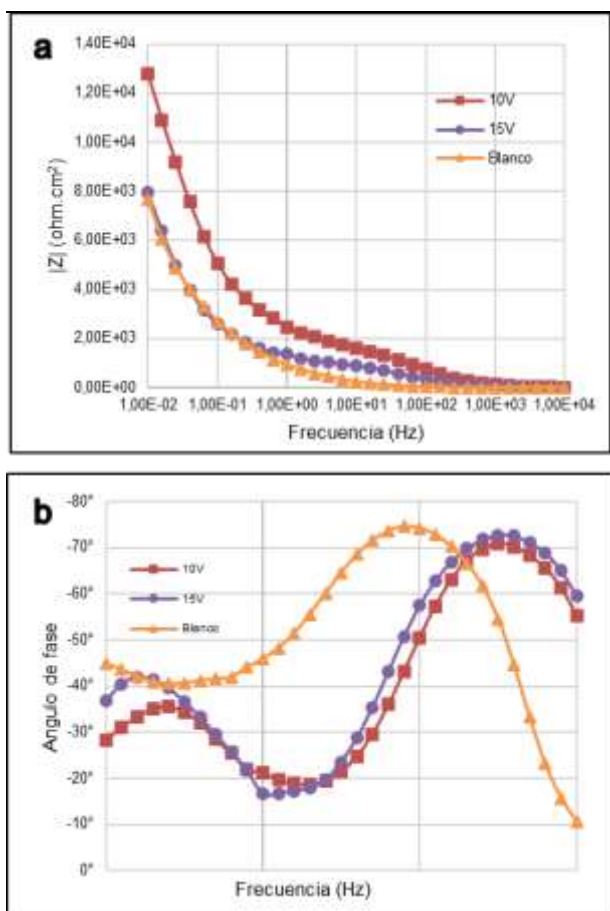
**Fig. 12.** Diagramas de Nysquit para el anodizado de cuarta generación.

En la figura 13a, se puede apreciar las curvas de Bode ( $Z$  vs. Frecuencia) para el anodizado de cuarta generación, donde a menores frecuencias se presenta una mayor resistencia, pero cabe resaltar que el mejor comportamiento lo presenta la condición D, mientras que la condición A y E presentan la misma tendencia, lo que puede sugerir que la condición E, no mejora el comportamiento electroquímico, ni las tendencias del material base como se ejemplificó en la figura 11, lo que puede sugerir que los anodizados de este tipo presentan mejores propiedades frente a bajos voltajes de anodización, debido a la gran conductividad que ofrecen las soluciones acuosas.

El comportamiento con el ángulo de fase, presentado en la figura 13b, muestra que las condiciones D y E presentan su valor máximo a altas frecuencias el cual es  $73^\circ$  aproximadamente, mientras que el blanco expone su valor máximo de  $75^\circ$  en frecuencias medias. Adicionalmente, se observa que la muestra A expone un comportamiento constante a bajas frecuencias y  $45^\circ$ , lo cual corresponde



como el comportamiento difusivo mostrado anteriormente en el Nysquit.

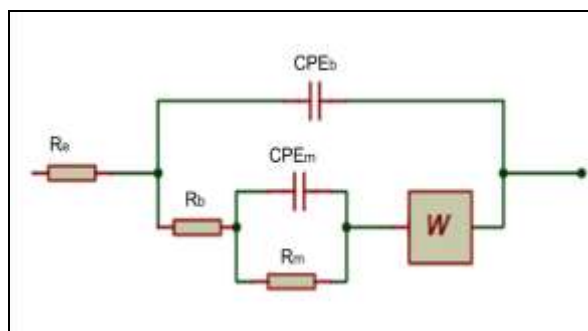


**Fig. 13.** Diagrama de magnitud para cuarta generación. a) Bode y b) Angulo de fase.

Para entender el comportamiento de cada condición, se simuló a través del potenciostato y el software analítico GAMRY Echem Analyst versión 7.07, una serie de circuitos y obtener así los valores experimentales asociados a cada elemento presente en el circuito que, a su vez, se relaciona con las características de la muestra en estudio.

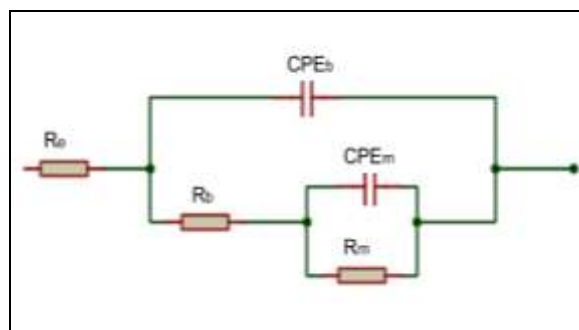
El circuito mostrado en la figura 14 es ampliamente usado para describir el comportamiento de la capa de óxido porosa [11]. Para la condición B y C con electrolitos de tercera generación, cada resistencia está asociada a un CPE, exceptuando la del electrolito ( $R_e$ ). La impedancia Warburg porosa ( $W_p$ ) describe el comportamiento

difusivo ejercido por la capa de morfología nanotubular de  $\text{TiO}_2$  formada, mientras que  $R_b$  expresa la resistencia presentada por la capa barrera y está relacionado con un elemento de fase constante  $\text{CPE}_b$  que describe su característica capacitiva y una constante  $n_b$  distinto de 1. Por último,  $R_m$  hace referencia a la resistencia de la aleación e igualmente posee asociado un  $\text{CPE}_m$  y su constante  $n_m$ .



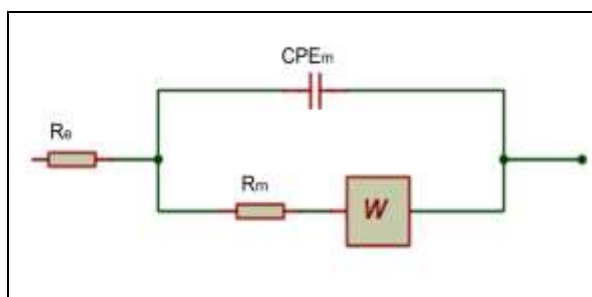
**Fig. 14.** Circuito equivalente empleado en las muestras anodizadas a partir de un electrolito de tercera generación.

Para las condiciones de anodizado con electrolito de cuarta generación D y E, se planteó el circuito de la Figura 15, donde se elimina el componente Warburg ya que no se obtuvo un comportamiento difusivo en la interfase oxido - electrolito, y se consideran las siguientes resistencias: electrolito ( $R_e$ ), capa barrera ( $R_b$ ) y de la aleación o sustrato ( $R_m$ ), asociadas a un elemento de fase constantes y sus factores,  $\text{CPE}_b$ ,  $\text{CPE}_m$ ,  $n_m$  y  $n_b$ , respectivamente.



**Fig. 15.** Representación gráfica del circuito equivalente empleado en las muestras anodizadas a partir de un electrolito de cuarta generación.

Para la condición sin anodizado (véase figura 16) de la aleación Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V (condición A), se plantea solo dos resistencias a lo largo del circuito descrito en la figura 13, las cuales están asociadas al electrolito ( $R_e$ ) y el sustrato ( $R_m$ ) con su respectivo elemento de fase constante  $CPE_m$ , adicionalmente, se incluye un Warburg infinito, debido a la alta resistencia propia del material; generalmente, este circuito es ampliamente usado para metales descubiertos [11].



**Fig. 16.** Representación gráfica del circuito equivalente empleado en las muestras sin anodizar.

En la tabla 5, se presentan los valores de los elementos del circuito equivalente para cada condición de anodizado, donde se puede notar que el sustrato (condición A) tiene una resistencia total asociada de  $1500 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , mientras que la condición B, manifiesta que la resistencia de la capa barrera es de  $1200 \Omega \cdot \text{cm}^2$ . La condición C presenta una mayor a resistencia de la capa barrera es de  $2020 \Omega \cdot \text{cm}^2$ . Este comportamiento se debe, posiblemente, al incremento del voltaje de anodizado permite la obtención de nanocapas con mayor grosor y la existencia de una mayor área tubular en la condición B con respecto a la C.

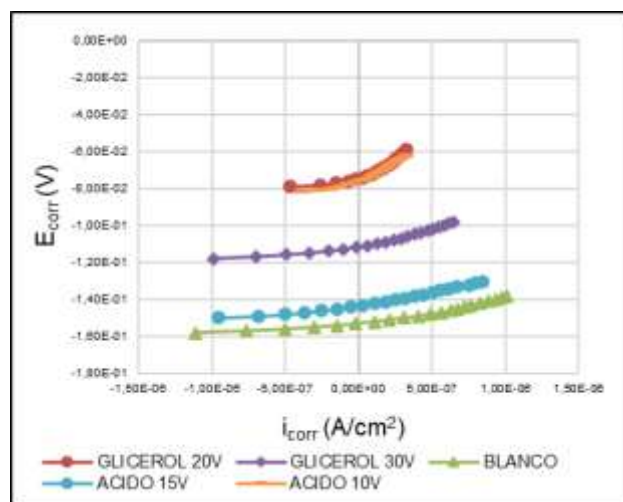
**Tabla 5.** Valores para los elementos del circuito equivalente.

Cond.	$R_e$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$R_b$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$R_m$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$CPE_b$ ( $S \cdot s^a / \text{cm}^2$ )	$CPE_m$ ( $S \cdot s^a / \text{cm}^2$ )
A	7,08	-	$1,50 \times 10^3$	-	$3,15 \times 10^{-5}$
B	6,11	$1,20 \times 10^3$	$7,17 \times 10^4$	$2,33 \times 10^{-5}$	$1,17 \times 10^{-3}$
C	6,64	$2,02 \times 10^3$	$2,72 \times 10^4$	$2,61 \times 10^{-5}$	$2,25 \times 10^{-3}$
D	9,58	$7,46 \times 10^3$	$2,12 \times 10^5$	$4,34 \times 10^{-6}$	$2,54 \times 10^{-4}$
E	3,27	$6,85 \times 10^3$	$9,02 \times 10^4$	$1,85 \times 10^{-6}$	$1,37 \times 10^{-4}$

Con respecto a las muestras anodizadas con el electrolito de cuarta generación, se obtuvo que la resistencia de la capa barrera para la condición D, es de  $7460 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ; y la condición E que presenta una disminución significativa en la resistencia hasta  $6850 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , dichos resultados pueden ser atribuidos al grosor de la capa tipo barrera de TiO<sub>2</sub> formada [11].

#### Resistencia a la polarización lineal ( $R_p$ ).

Para el estudio de la resistencia a la corrosión, se realizaron los ensayos por la técnica de resistencia a la polarización lineal ( $R_p$ ) para cada una de las condiciones de estudio, con el fin de determinar experimentalmente los valores de  $i_{\text{corr}}$ ,  $E_{\text{corr}}$ ,  $R_p$  y  $V_{\text{corr}}$ . Se puede observar, tanto en la figura 17, como en la tabla 6, los valores determinados para las condiciones en estudio.



**Fig. 17.** Curvas de polarización lineal para todas las condiciones en estudio.

**Tabla 6.** Parámetros electroquímicos obtenidos de la técnica de resistencia a la polarización lineal ( $R_p$ ).

Cond.	$i_{\text{corr}}$ ( $A / \text{cm}^2$ )	$E_{\text{corr}}$ (mV)	$R_p$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$V_{\text{corr}}$ (mmpy)
A	$3,35 \times 10^{-6}$	-123	$7,86 \times 10^3$	0,43
B	$8,58 \times 10^{-7}$	-63	$3,05 \times 10^4$	0,11
C	$1,31 \times 10^{-6}$	-103	$1,99 \times 10^4$	0,17
D	$7,49 \times 10^{-7}$	-77	$3,65 \times 10^4$	0,10
E	$1,42 \times 10^{-6}$	-135	$1,94 \times 10^4$	0,18

Se destaca que las mayores resistencias a la corrosión son ejercidas por las muestras B y D, con valores de  $8,58 \times 10^{-7}$  y  $7,49 \times 10^{-7} \Omega \cdot \text{cm}^2$ , respectivamente.

Es importante destacar que el material base, por naturaleza, presenta una excelente resistencia a la corrosión y, además, el proceso de anodizado aumenta significativamente dichas propiedades, tanto en tercera como en cuarta generación, ya que la velocidad de corrosión disminuye de 0,43 mmpy para el blanco hasta valores menores en un 26%, para las condiciones de anodizado, lo que se traduce en una mejora significativa en la resistencia a la corrosión, con respecto a la aleación  $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$  sin anodizar.

### CONCLUSIONES

El voltaje de anodizado es directamente proporcional al diámetro interno y espesor de pared de los nanotubos, se obtuvieron diámetros de 109,36 y 131,952 nm; espesores de 20,29 y 29,76 nm para las muestras anodizadas a 20 y 30 V respectivamente.

No se obtuvieron nanotubos a partir de los anodizados con el ácido fuerte  $\text{HClO}_4$ , por lo que no se pudo evaluar el efecto del tipo de electrolito sobre la morfología.

La formación de una capa nano-estructural a través de un proceso de anodizado electroquímico, aumenta la resistencia a la corrosión de la aleación  $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$ .

El voltaje de anodizado es inversamente proporcional a la resistencia a la corrosión del sistema sustrato-capa nanoestructurada, mientras que, el tipo de electrolito empleado en el proceso de anodizado electroquímico, tiene poca influencia sobre la resistencia a la corrosión del sistema.

### AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Ing. Francisco Gerber, de Business Electronics y al de Centro de Estudios de Corrosión y Biomateriales, de la Universidad Nacional Experimental Politécnica “Antonio José de Sucre” (UNEXPO).

### REFERENCIAS

- [1] Su E. P., Justin D. F., Pratt C. R., Sarin V. K., Nguyen V. S., Oh S., Jin S. (2018) “Effects of titanium nanotubes on the osseointegration, cell differentiation, mineralisation and antibacterial properties of orthopaedic implant surfaces” *The Bone & Joint Journal* 100-B(1):9-16.
- [2] Schmuki P., Berger S., Roy P. (2011) “ $\text{TiO}_2$  nanotubes: synthesis and applications” *Nanoscience Angew. Chem. Int. Ed.* 2011, 50:2904-2939.
- [3] Li D., Chen D., Wang J., Liang P. (2016) “Effect of acid solution, fluoride ions, anodic potential and time on the microstructure and electronic properties of self-ordered  $\text{TiO}_2$  nanotube arrays” *Electrochimica Acta* 207:152–163.
- [4] Kulkarni M., Mazare A., Schmuki P., Igljic A. (2015) “Influence of anodization parameters on morphology of  $\text{TiO}_2$  nanostructured surfaces” *Adv. Mater. Lett.* 7(1):23-28.
- [5] Wang N., Li H., Lu W., Li J., Wang J., Zhang Z., Liu Y. (2011) “Effects of  $\text{TiO}_2$  nanotubes with different diameters on gene expression and osseointegration of implants in minipigs” *Biomaterials* 32:6900-6911.
- [6] Kang C., Park Y., Choi H., Oh S., Lee K., Choi S., Shim J. (2014) “Osseointegration of implants surface-treated with various diameters of  $\text{TiO}_2$  nanotubes in rabbit” *Journal of Nanomaterials* 2015(3):3.
- [7] Yi Y., Park Y., Choi H., Lee K., Kim S., Kim K., Oh S., Shim J. (2015) “The evaluation of osseointegration of dental implant surface with different size of  $\text{TiO}_2$  nanotube in rats” *Journal of Nanomaterials* 2015(2):2.
- [8] Hahn R., Macak J., Schmuki P. (2007) “Rapid anodic growth of  $\text{TiO}_2$  and  $\text{WO}_3$  nanotubes in fluoride free electrolytes” *Electrochemistry Communications* 9:947–952.
- [9] Nakayama K., Kubo T., Tsubokura A., Nishikitani Y. (2008) “Anodic formation of high-aspect-ratio titania

nanotubes” *Electrochemical and Solid-State Letters*  
11 (3):C23-C26.

- [10] Alexeiev V. N. (1975) “SEM microanálisis químico cuantitativo” Moscú, Editorial, pp: 140-230.
- [11] Monetta T., Acquesta A., Carangelo A., Belluci F. (2017) “TiO<sub>2</sub> nanotubes on Ti dental implant. part 2: eis characterization in hank’s solution” *Metals* 7: 220.
- [12] Losertová M., Štefek O., Galajda M., Konečná, K., Martynková G. S., Barabaszová K. C. (2019) “Microstructure and electrochemical behavior of TiO<sub>2</sub> nanotubes coated on titanium-based substrate before and after thermal treatment” *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 19:2989-2996.