Revista Internacional de Investigación e Innovación Tecnológica

Página principal: www.riiit.com.mx

Impacto del voltaje y temperatura en recubrimientos de TiO_2 obtenidos mediante anodización electroquímica utilizando HCl como electrolito

Impact of voltage and temperature on TiO_2 coatings obtained by electrochemical anodization using HCl as electrolyte

Maytorena-Sánchez, A.[a], Hernández-Torres, J.[a], Zamora-Peredo, L.[a], López-Huerta, F.[b], Orozco-Cruz, R.[c], García-González, L.[a]

[a] Centro de Investigación en Micro y Nanotecnología, Universidad Veracruzana, Adolfo Ruiz Cortines 455, Veracruz, México.
[b] Facultad de Ingeniería Eléctrica y Electrónica, Universidad Veracruzana, Adolfo Ruiz Cortines 455, Veracruz, México.
[c] Instituto de Ingeniería, Universidad Veracruzana, Adolfo Ruiz Cortines 455, Veracruz, México.
alan_ms24@hotmail.com; julihernandez@uv.mx; luiszamora@uv.mx; frlopez@uv.mx; rorozco@uv.mx; leagarcia@uv.mx

Innovación tecnológica: Se presentan nuevas condiciones de anodización electroquímica, para la obtención de recubrimientos duros de TiO_2.

Área de aplicación industrial: El titanio es ampliamente utilizando en la industria aeronáutica, naval, química e ingeniería eléctrica, así como también en aplicaciones biomédicas debido a su baja densidad, alta resistencia a la corrosión y buenas propiedades mecánicas.

Recibido: 19 abril 2021
Aceptado: 21 octubre 2021

Abstract

In this work, TiO_2 coatings were obtained by the electrochemical anodization technique with electrolytes based on chloride ions, using HCl in aqueous solution at a concentration of 3 M with voltages of 10, 10.5, 11 11.5 and 12 V. Subsequently, the samples were subjected to heat treatment at temperatures of 500 and 550 °C for 4 h. It was observed that the sample anodized at 11.5 V without heat treatment presented the best results where hardness values up to 5.49 GPa were obtained and using the Korsunsky fitting model values up to 8.70 GPa were obtained. A surface analysis was performed on the coatings, where the average roughness values (Ra) of the anodized samples with heat treatment and without heat treatment were obtained, obtaining values up to 0.292 µm on the anodized titanium. Through Raman spectroscopy it was observed that the samples

anodized with thermal treatment at 500 °C, showed vibrational modes of 144 cm^{-1} (E_g), 399 cm^{-1} (B_{1g}), 513 cm^{-1} (A_{1g}) and 639 cm^{-1} (E_g) that correspond to the anatase phase, while the samples treated at 550 °C active vibrational modes of the rutile phase were found at 447 cm^{-1} (E_g) and 612 cm^{-1} (A_{1g}).

Keywords: Coating, electrochemical anodization, hardness, HCl, temperature.

Resumen

En este trabajo, se obtuvieron recubrimientos de TiO_2 mediante la técnica de anodización electroquímica con electrolitos basados en iones cloruro, utilizando HCl en solución acuosa a una concentración de 3 M con voltajes de 10, 10.5, 11 11.5 y 12 V. Posteriormente, las muestras fueron sometidas a tratamiento térmico a temperaturas de 500 y 550 °C durante 4 h. Se observó que la muestra anodizada a 11.5 V sin tratamiento térmico presentó los mejores resultados en donde se obtuvieron valores de dureza de hasta 5.49 GPa y usando el modelo de ajuste Korsunsky se obtuvieron valores de hasta 8.70 GPa. Se realizó un análisis de superficie sobre los recubrimientos, en donde se obtuvieron los valores de rugosidad promedio (Ra) de las muestras anodizadas con tratamiento térmico y sin tratamiento térmico, obteniéndose valores de hasta 0.292 µm sobre el titanio anodizado. Mediante espectroscopía Raman se observó que las muestras anodizadas con tratamiento térmico a 500 °C, mostraron modos vibracionales de 144 cm^{-1} (E_g), 399 cm^{-1} (B_{1g}), 513 cm^{-1} (A_{1g}) y 639 cm^{-1} (E_g) que corresponden a la fase anatasa, mientras que las muestras tratadas a 550 °C se encontraron modos vibracionales activos de la fase rutilo en 447 cm^{-1} (E_g) y 612 cm^{-1} (A_{1g}).

Palabras clave: Anodización electroquímica, dureza, HCl, recubrimiento, temperatura.

1. Introducción

El titanio y sus aleaciones son ampliamente utilizados en el área de ingeniería debido a que es el cuarto metal más abundante en el planeta, es un material ligero, posee excelentes propiedades mecánicas y presenta una buena resistencia a la corrosión [1]. Entre las principales aplicaciones en la actualidad, el titanio puede emplearse en aeronaves, industria marina, química, energética y para aplicaciones biomédicas [2]. Además, el titanio posee una capa pasiva con un espesor aproximado de 4-5 nm, sin embargo, esta capa pasiva no posee una gran dureza y ofrece una pobre resistencia al desgaste [3], por lo cual, se han buscado diferentes técnicas de síntesis para mejorar su superficie. Entre los diferentes tratamientos superficiales del titanio, los procesos de oxidación térmica y anodización electroquímica son los más empleados para obtener recubrimientos de TiO_2 nanoestructurados [3–7]. De acuerdo con lo reportado en la literatura, existen cuatro generaciones de síntesis para el proceso de anodización electroquímica [8], siendo la primera generación con electrolitos basados en iones F^- la más reportada para modificación de la superficie del titanio [4,6], no obstante, estos electrolitos de uso frecuente generalmente tienen problemas de seguridad, toxicidad u otras preocupaciones para aplicaciones a escala industrial [9,10]. Se encontró que el método de anodización también puede ser posible mediante electrolitos basados en iones Cl^- [8–11],

además, son soluciones benignas para la preparación de recubrimientos de TiO_2 [10]. De acuerdo con varios reportes, el incremento de los valores de dureza de los recubrimientos de TiO_2 son atribuidos al aumento del espesor, a temperaturas de tratamiento térmico de 600 a 700 °C durante 72 h los cuales permiten las formación de granos de óxido en fase rutilo y la presencia de nanoestructuras sobre los recubrimientos de óxido [3,7,8], por lo cual, este trabajo se enfoca en el efecto del voltaje para evaluar el incremento de los valores de dureza de los recubrimientos de óxido de titanio, utilizando HCl en solución acuosa como electrolito para la síntesis de anodización electroquímica en el titanio grado 2.

2. Materiales y equipos

Se cortaron láminas de titanio con dimensiones 1 x 2 cm con 0.15 cm de espesor. En la Tabla 1 se muestra la composición química del titanio grado 2 de acuerdo con el certificado del fabricante bajo la norma ASTM B348-13. El análisis de morfología de los recubrimientos se llevó a cabo en un Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo (FE-SEM) marca JEOL JSM-7600F. Para las pruebas de dureza se utilizó un microdurómetro Vickers modelo Mitutoyo HM-125 con punta de diamante. El análisis de los modos vibracionales de las muestras anodizadas con tratamiento térmico fue realizado mediante un Microscopio Raman, Modelo DXR, Marca Termocientífic. Para el análisis de rugosidad, se utilizó un perfilómetro Taylor Hobson Surtronic S-100 series.

Tabla 1. Composición química del titanio grado 2.

Porcentaje en peso (%)				
C	**O**	**N**	**H**	**Fe**
0.08	0.25	0.03	0.015	0.30

3. Métodos experimentales

Las láminas de titanio grado 2 fueron sometidas a un proceso de pulido con lijas de carburo de silicio desde 100 hasta 2000 granos para obtener una mayor uniformidad en la superficie, así mismo, las muestras se limpiaron en baño ultrasónico con agua desionizada y etanol durante 5 min por cada solución. Posteriormente, se utilizó HCl y agua desionizada para preparar una solución electrolítica con una concentración de 3 M [11]. Para la preparación de la celda electrolítica, el electrolito se vertió en un vaso de precipitado, después se sumergieron parcialmente los electrodos, colocando el titanio como ánodo y el grafito como cátodo, los cuales se conectaron a una fuente de poder para realizar la síntesis de anodización electroquímica en un tiempo de 2 h por cada muestra. Posteriormente, las muestras fueron sometidas a tratamiento térmico a temperaturas de 500 y 550 °C durante 4 h. Para el análisis de morfología, se obtuvieron imágenes de las superficies modificadas con ampliaciones de 10,000, 20,000, 30,000 y 50,000x. Las pruebas de Microdureza Vickers se realizaron en las muestras de titanio anodizado sin tratamiento térmico y con tratamiento térmico con un barrido de cargas de 50, 100, 200, 300, 500, 1000 y 2000 gf y se efectuaron tres indentaciones por cada carga aplicada con un tiempo de indentación de 15 s [1,12]. Para determinar los modos vibracionales de los materiales, se realizaron mediciones Raman trabajando con una longitud de onda de excitación de 532 nm y una potencia 10 de mW. Para el análisis de rugosidad, se empleó la técnica de perfilometría, con un recorrido promedio de 4 mm de distancia sobre la superficie, en donde, se obtuvieron los valores de rugosidad promedio (Ra) de las muestras anodizadas con tratamiento térmico y sin tratamiento térmico.

4. Resultados y discusión

4.1. Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FE-SEM)

En la Figura 1, se presenta el efecto del voltaje en la superficie del titanio anodizado, en donde se puede observar que a 10.5 V no presenta un cambio significativo en la modificación de la superficie del material, además, con el incremento del voltaje las capas de óxido comienzan a mostrar una evolución de las nanoestructuras en donde a partir de 11.5 V, se puede apreciar la formación de granos de óxido, lo cual proporcionan una superficie con mayor homogeneidad, sin embargo, a 12 V solo se observa de manera localizada la presencia de pequeños granos de óxido, mientras que la mayor parte de la superficie solamente está compuesto del recubrimiento de óxido de titanio. A continuación, en la Figura 2, se demuestra el efecto de la temperatura de tratamiento térmico sobre la superficie de titanio anodizado a 11.5 V. De acuerdo con el análisis morfológico, en las imágenes de la Figura 2 con aumentos de 10,000 y 20,000x, se muestra la influencia de la temperatura en la modificación de las dimensiones de los nanogranos. Para las muestras anodizadas a 11.5 V sin tratamiento térmico las dimensiones promedio de los nanogranos fue de 95 nm (Figura 2b). Al aplicar el tratamiento térmico sobre los recubrimientos, se puede observar el efecto del proceso de recristalización sobre las nanoestructuras. Para una temperatura de 500 °C los nanogranos crecieron de manera significativa hasta 262 nm en promedio (Figura 2d) y para una temperatura de 550 °C los nanogranos fueron desapareciendo dando lugar a la formación de nanogranos de óxido de titanio sobre su superficie con dimensiones de 70 nm aproximadamente (Figura 2f).

Del mismo modo, se realizó un análisis de morfología sobre las muestras anodizadas a 12 V, en la Figura 3 a-d se muestra una superficie con formación de nanogranos, sin embargo, el recubrimiento no presentó homogeneidad en la superficie. Posteriormente, se puede observar que las muestras tratadas térmicamente a 500 °C, no se presentaron cambios significativos ni homogeneidad de nanoestructuras en la superficie, además, en la Figura 3h se muestra la presencia de nanoporos con tendencia a la formación de nanotubos de TiO_2 [8].

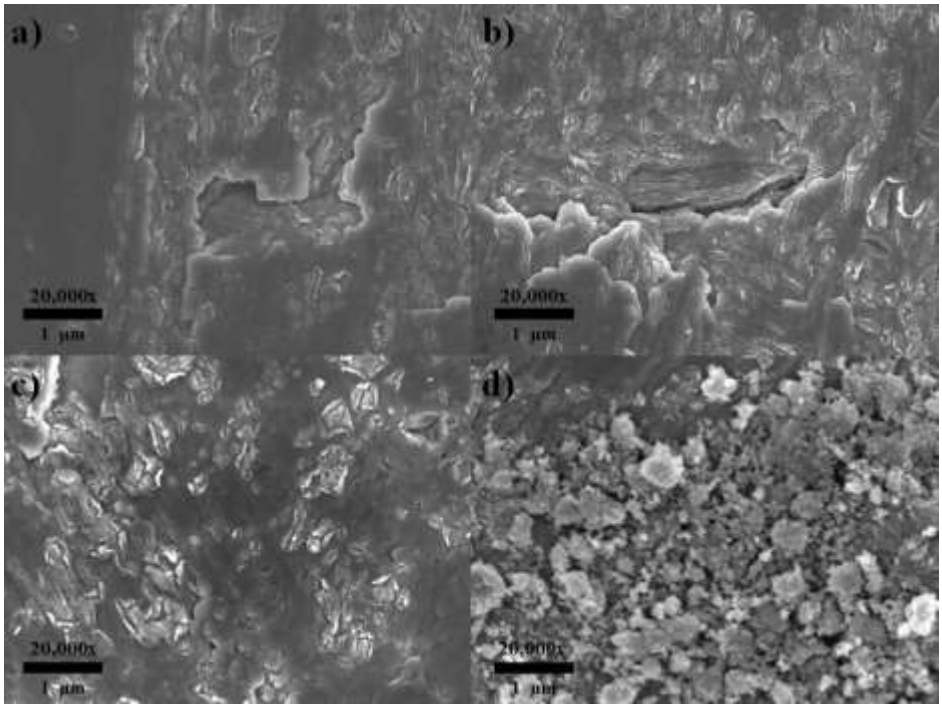


Figura 1. Efecto del voltaje en las muestras de titanio anodizado a 10.5 Va), 11 Vb), 11.5 Vc) y 12 Vd) con aumentos de 20,000x.

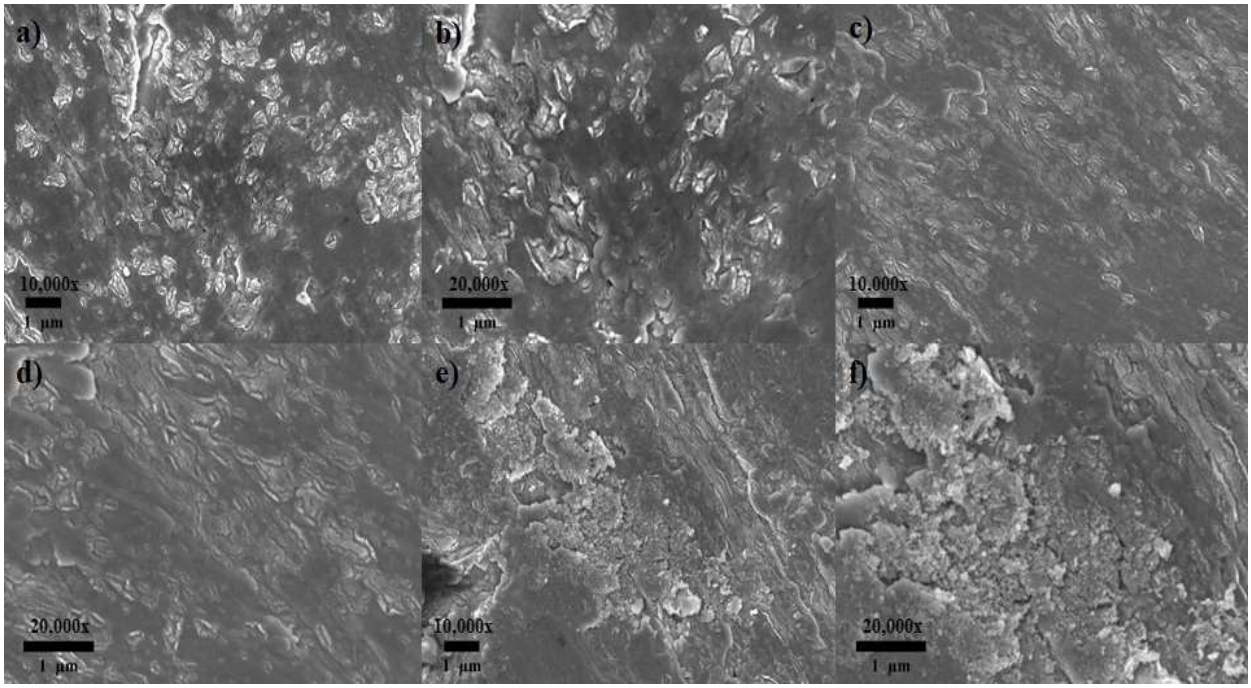


Figura 2. Titanio anodizado a 11.5 V sin tratamiento térmico a) y b), con tratamiento térmico a 500 °C c) y d) y con tratamiento térmico a 550 °C e) y f).

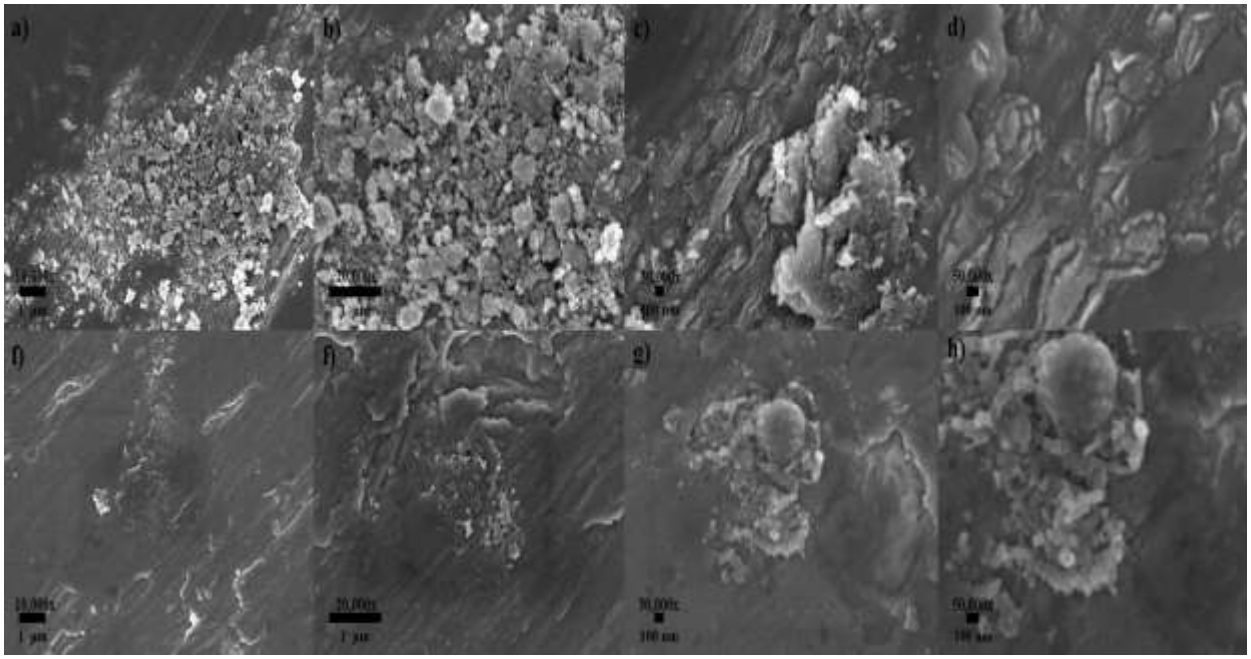


Figura 3. Titanio anodizado a 12 V sin tratamiento térmico a), b) y c) y con tratamiento térmico a 500 °C d), e) y f).

4.2. Microdureza Vickers

Se encontró que, los valores de dureza incrementaron con respecto al aumento del voltaje de manera significativa desde 2.59 GPa de hasta 5.49 GPa con respecto al metal sin modificar su superficie. De acuerdo con la Figura 4, los valores de dureza disminuyeron a partir de 12 V con un decaimiento hasta 4.33 GPa, lo cual se atribuye a que en los procesos de oxidación anódica al aplicar mayor energía hay una disolución de la capa de óxido provocando una disminución de su espesor [8,10] y menor densidad de nanoestructuras sobre la superficie [8]. En la Figura 4 se presenta la variación de los valores de dureza de las capas de óxido de titanio a dos diferentes temperaturas de tratamiento térmico con respecto al voltaje aplicado. De acuerdo con algunos reportes, al realizar procesos de anodización electroquímica en el titanio grado 2 con HCl a una concentración de 3.5 M con una solución orgánica (etilenglicol) lograron obtener valores de dureza de hasta 3.97 GPa [8], mientras que en otro trabajo, reportaron que con HCl en solución acuosa a una concentración de 0.15 M durante 60 min, lograron obtener valores de dureza de hasta 4.12 GPa [13], por lo cual, al realizar una comparación de los resultados reportados en la literatura con respecto a los obtenidos en este trabajo (5.49 GPa), se logró una mejora de la dureza de los recubrimientos de hasta 1 GPa.

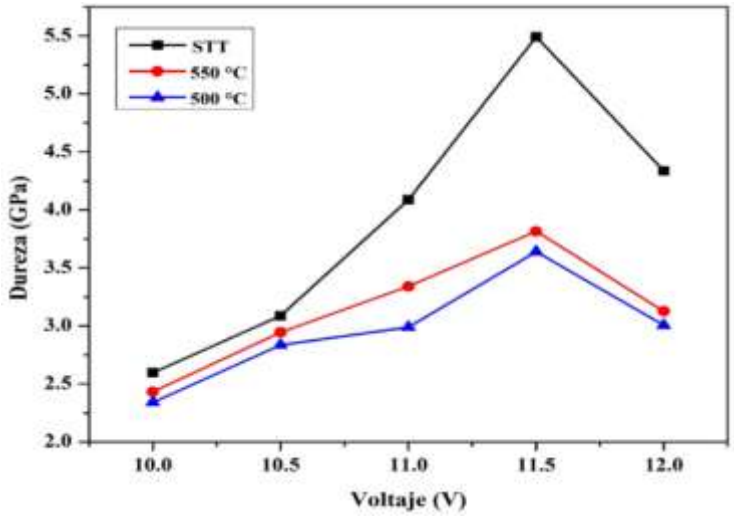


Figura 4. Efecto del voltaje y temperatura en los cambios de los valores de dureza de las muestras anodizadas.

Se ha reportado que, al emplear voltajes de anodización altos, el campo eléctrico es lo suficientemente fuerte para movilizar los iones en el medio electrolítico y debido a esta migración, dejan huecos en zonas interporosas, eventualmente separando poros entre sí y dan lugar a la formación de estructuras en forma tubulares en la superficie del titanio, no obstante, cuando la solución electrolítica es en medio acuoso sin la presencia de algún compuesto orgánico la migración de iones Cl^- en solución acuosa es mayor [8,10]. Este comportamiento de la disminución de la dureza con respecto al voltaje fue similar a lo presentado en un trabajo, donde realizaron pruebas de microdureza sobre una capa de óxido de titanio nanoestructurado (nanotubos) obtenida con una solución electrolítica compuesta de etilenglicol y NH_4F, en donde, con una carga aplicada de 0.5 Kgf, observaron una disminución de los valores de dureza con respecto al incremento del voltaje [14], mientras que en otro reporte, con voltajes de 10 V, 15 V y 20 V obtuvieron una capa de óxido nanoestructurada de TiO_2 mediante anodización electroquímica, la cual, trabajaron con un solución electrolítica que estaba compuesta de glicerol, H_2O y NH_4F, en dicha capa, realizaron pruebas nanomecánicas y encontraron que con el incremento del voltaje, los nanotubos mostraron menor módulo elástico y dureza, así mismo mencionan que el aumento de la porosidad en la superficie del titanio es otro factor que provoca la disminución de los valores de dureza [15].

Del mismo modo, se estudió el efecto de la temperatura en los valores de dureza de las muestras anodizadas y se encontró que, al aplicar altas temperaturas de tratamiento térmico provoca la deformación y deterioro de las nanoestructuras [16], de manera que, esto explica por qué se presentó una disminución significativa de los valores de dureza de las capas de óxido. Mientras que en otros reportes, mencionan que los procesos de tratamiento térmico en el titanio sin modificar su superficie por medio de alguna técnica de síntesis, a altas temperaturas de oxidación es posible obtener capas de óxido compactas en fase rutilo con tamaños de espesores relativamente grandes en rangos de 1 hasta 5 micras aproximadamente para incrementar sus valores de dureza [2]. En la Figura 5 se efectuó un análisis de las huellas de indentación aplicando la carga más alta (2000 gf) en los recubrimientos obtenidos a 11.5 V, en donde puede observarse que no se presentó fractura o desprendimiento durante los procesos de indentación, por lo tanto, se

puede inferir que los recubrimientos presentaron una buena adherencia al sustrato y tienen una alta resistencia a la fractura [17].

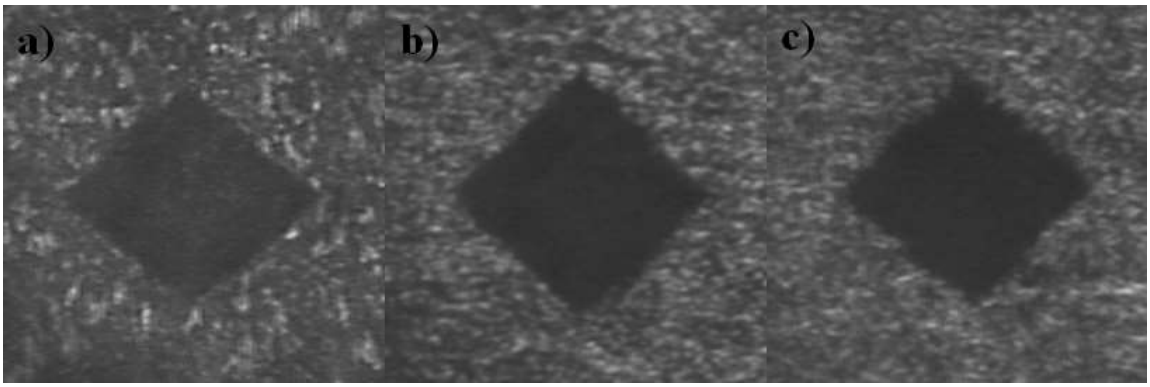


Figura 5. Huellas de indentación con carga aplicada de 2000 gf sobre el titanio grado 2 anodizado a 11.5V a) sin tratamiento térmico, b) a 500 °C y c) a 550 °C.

4.3. Modelo de Ajuste Korsunsky

Para la obtención del valor real de dureza de los recubrimientos, las muestras anodizadas antes y después del proceso de tratamiento térmico fueron evaluadas en el Microdurómetro Vickers con un barrido de cargas desde 50 hasta 2000 gf, posteriormente se utilizó el modelo de ajuste Korsunsky [17] el cual, se muestra en la ecuación (1).

$$H_{vc} = H_{vs} + \frac{H_{vf} - H_{vs}}{1 + k\beta^2} \qquad \textbf{(Ec. 1)}$$

En donde, H_{vf} es el valor de dureza del recubrimiento, H_{vs} es la dureza del sustrato y H_{vc} es la dureza del sustrato-recubrimiento compuesto, k es considerada como un parámetro adimensional en donde se relaciona la respuesta del material con la indentación y el espesor del recubrimiento y β es la profundidad de indentación relativa. En la Figura 6, se muestra el modelo de Korsunsky, en un gráfico de los valores de dureza a diferentes cargas de indentación (50 a 2000 gf) contra la profundidad de indentación relativa. A partir del modelo de ajuste Korsunsky es posible despreciar la contribución de la dureza del sustrato y poder calcular así la dureza de los recubrimientos de los materiales [17], con lo cual, los valores obtenidos a través de este modelo son reportados en la Tabla 2. El valor de dureza del sustrato fue de 1.60 GPa y los valores de dureza de los recubrimientos de TiO_2 se encuentran entre 2.56 hasta 8.70 GPa, en donde la muestra con voltaje de 11.5 V mostró los mejores resultados. Del mismo modo, el efecto de recristalización provocado por el tratamiento térmico, impactó en los cambios de los valores de dureza, ya que a 500 °C disminuyen y a 550 °C dichos parámetros incrementan nuevamente.

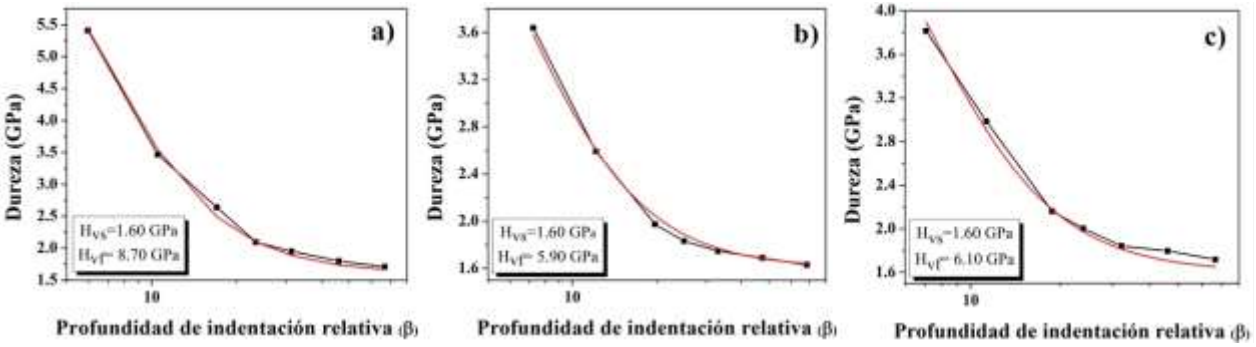


Figura 6. Modelo de ajuste Korsunsky para los valores de dureza de los recubrimientos de TiO_2 a 11.5 V a) sin tratamiento térmico, b) 500 °C y a) 550 °C.

Tabla 2. Valores de dureza de los recubrimientos obtenidos a través del modelo de ajuste Korsunsky.

Voltaje (V)	Sin tratamiento térmico		500 °C		550 °C	
	H_{vs} (GPa)	H_{vf} (GPa)	H_{vs} (GPa)	H_{vf} (GPa)	H_{vs} (GPa)	H_{vf} (GPa)
10	1.60	4.20	1.60	2.56	1.60	2.75
10.5	1.60	4,24	1.60	3.56	1.60	3.90
11	1.60	5.40	1.60	3.90	1.60	5.20
11.5	1.60	8.70	1.60	5.90	1.60	6.10
12	1.60	4.30	1.60	4.00	1.60	4.30

4.4. Espectroscopía Raman

De acuerdo con estudios realizados, los modos vibracionales de las capas de TiO_2 correspondientes a la fase anatasa se encuentran localizados en 144 cm^{-1} (E_g), 197 cm^{-1} (E_g), 399 cm^{-1} (B_{1g}), 513 cm^{-1} (A_{1g}), 519 cm^{-1} (B_{1g}) y 639 cm^{-1} (E_g) y para la fase rutilo son 143 cm^{-1} (B_{1g}), 236 cm^{-1} (broad band), 447 cm^{-1} (E_g), 612 cm^{-1} (A_{1g}), y 826 cm^{-1} (B_{2g}) [18]. De acuerdo con lo reportado en la literatura, a partir de 450 °C y hasta 800 °C se pueden obtener modos vibracionales activos en Raman de la fase anatasa, rutilo o la presencia de ambas fases en toda la superficie del titanio oxidado [6,19]. En las muestras anodizadas sin tratamiento térmico no se encontraron modos vibracionales, debido a que la superficie era amorfa. Con base en la Figura 7 y Figura 8, se realizaron ajustes con el modelo matemático GaussAmp para determinar los modos vibracionales, los cuales, se pueden observar a través del análisis de los espectros Raman en todas las muestras. En la Figura 7, las muestras anodizadas a voltajes de 10 hasta 12 V y tratadas térmicamente a una temperatura de 500 °C, presentan solamente picos relacionados a la fase anatasa, mientras que en la Figura 8 las muestras anodizadas y tratadas térmicamente a 550 °C presentaron una mezcla de modos vibracionales de fases de anatasa y rutilo. De acuerdo con los cambios de dureza de las capas de óxido, el incremento de la dureza de las muestras tratadas a 550 °C con respecto a las muestras sometidas a 500 °C se puede atribuir al hecho de que existe una contribución del modo vibracional correspondiente a rutilo en la capa de óxido, debido a que la estructura cristalina del rutilo es más densa y posee mayor dureza en comparación con la anatasa [1,6,20]. La aparición de los modos activos en Raman del rutilo en los recubrimientos se atribuye a que a temperaturas cercanas a 600 °C ocurre una transformación reconstructiva que es atribuido al proceso de nucleación y crecimiento, de modo que, esto conlleva a una ruptura y reformación de los enlaces atómicos

[21]. La anatasa cristaliza antes que el rutilo, a pesar de que el rutilo posee una menor energía libre de Gibbs a diferentes condiciones de temperatura a presiones positivas, presentando una mayor estabilidad que la anatasa [21]. Desde el punto de vista estructural, este comportamiento puede atribuirse a una mayor simplicidad de ordenamiento de los octaedros de TiO_6 a corto alcance en toda la estructura de la anatasa [21].

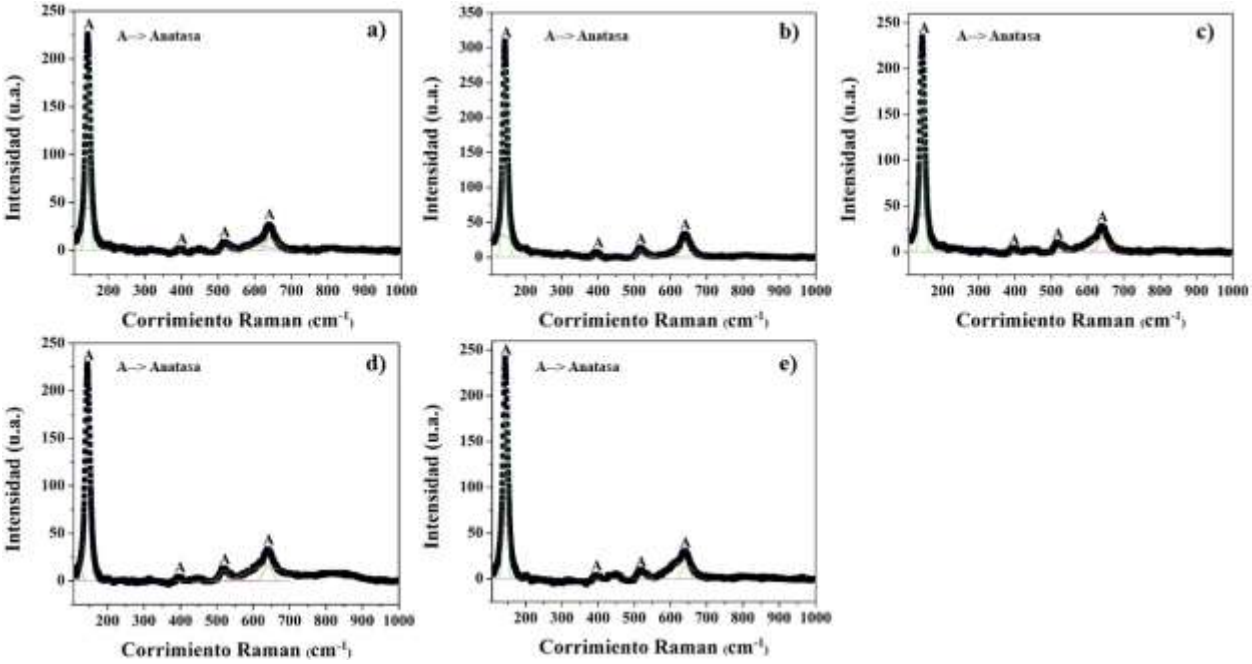


Figura 7. Espectros Raman de las muestras anodizadas con tratamiento térmico a 500 °C con voltajes de a) 10 V, b) 10.5 V, c) 11 V, d) 11.5 V y e) 12 V.

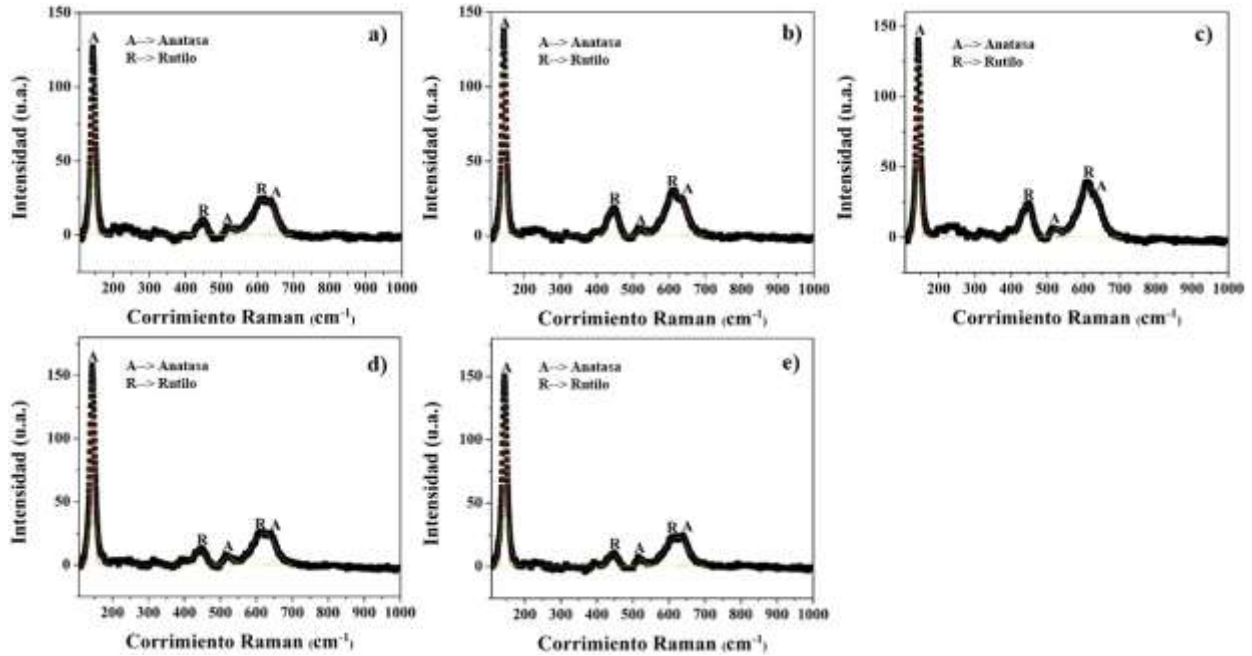


Figura 8. Espectros Raman de las muestras anodizadas con tratamiento térmico a 550 °C con voltajes de a) 10 V, b) 10.5 V, c) 11 V, d) 11.5 V y e) 12 V.

4.5. Perfilometría

Se observó que los valores de rugosidad fueron de hasta 0.18 μm para muestras sin tratamiento térmico, no obstante, con el proceso de tratamiento disminuyeron a 500 °C y para una temperatura de 550 °C los valores de rugosidad incrementaron hasta 0.16 μm. Con base en la literatura consultada, la rugosidad de los recubrimientos de TiO_2 obtenidos mediante anodización electroquímica incrementan con respecto al tiempo de anodizado [22], sin embargo, para este caso, en la Figura 9 no se observó una tendencia de los valores de rugosidad con respecto al incremento del voltaje, debido a que existen áreas de protuberancias y grietas sobre la superficie de la capa de óxido [22]. Del mismo modo, en la Figura 9 (a-c) no se encontró una correlación de los cambios de los valores de dureza con respecto a las variaciones de los valores de rugosidad, una explicación a este comportamiento se debe a que los cambios de los valores de dureza y propiedades tribológicas de las capas de óxido de TiO_2 y de recubrimientos en general son dependientes del espesor, tamaño de cristalito y a los esfuerzos de tensión y compresión [1–3,7,23,24], así mismo, se encontró que, para recubrimientos obtenidos por anodización electroquímica, estos cambios también pueden ser atribuidos al voltaje aplicado y a las dimensiones de las nanoestructuras [6,14,15].

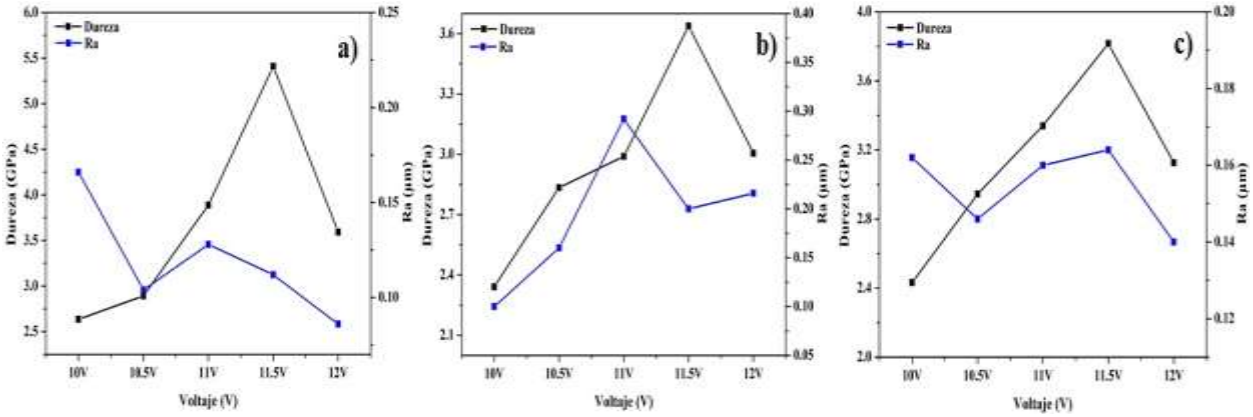


Figura 9. Valores de rugosidad de las muestras anodizadas a) sin tratamiento térmico, b) a 500 °C y c) a 550 °C.

5. Conclusiones

Mediante el proceso de anodización electroquímica fue posible obtener un recubrimiento de óxido de titanio con HCl como solución electrolítica. Se encontró que con la variación del voltaje fue posible visualizar cambios morfológicos en la superficie generando así nanoestructuras de TiO_2, lo cual, permitieron un incremento en los valores de dureza. La muestra anodizada a 11.5 V presentó los mejores resultados ya que se logró obtener una superficie nanoestructurada más densa y compacta en comparación con los demás voltajes aplicados, así mismo, se obtuvo un valor de dureza de hasta 5.49 GPa sin tratamiento térmico, lo cual, se logró una mejora de 1 hasta GPa en comparación con lo reportado en la literatura. Mediante el modelo de ajuste Korsunsky fue posible evaluar la dureza de los recubrimientos, en donde la muestra a 11.5 V sin tratamiento térmico se obtuvo un valor de hasta 8.70 GPa. El proceso de tratamiento térmico generó cambios en la morfología de los recubrimientos, provocando una disminución significativa en los valores de dureza de las capas de óxido debido al proceso de recristalización. De acuerdo con el análisis de los modos

vibracionales, se observó que la temperatura promovió la aparición de la fase anatasa a partir de 500 °C y una combinación de fases de anatasa y rutilo estuvo presente a 550 °C, mientras que con el voltaje se observó una variación en las intensidades de las señales principalmente en el modo 143 cm^{-1} (rutilo) y 144 cm^{-1} (anatasa). La aparición de los modos vibracionales correspondientes a rutilo contribuyeron a un incremento en los valores de dureza en comparación con los recubrimientos que solamente presentaron anatasa en la superficie.

6. Agradecimientos

Gracias al programa de Doctorado en Materiales y Nanociencia del Centro de Investigación en Micro y Nanotecnología de la Universidad Veracruzana. Este trabajo cuenta con el apoyo del CONACYT a través de la beca 733061.

7. Referencias

[1] K. Aniołek, M. Kupka, A. Barylski, G. Dercz, Mechanical and tribological properties of oxide layers obtained on titanium in the thermal oxidation process, Appl. Surf. Sci. 357 (2015) 1419–1426. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.09.245.

[2] K. Aniołek, M. Kupka, A. Barylski, Sliding wear resistance of oxide layers formed on a titanium surface during thermal oxidation, Wear. 356–357 (2016) 23–29. https://doi.org/10.1016/j.wear.2016.03.007.

[3] K. Aniołek, The influence of thermal oxidation parameters on the growth of oxide layers on titanium, Vacuum. 144 (2017) 94–100. https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2017.07.023.

[4] M. Jarosz, L. Zaraska, M. Kozieł, W. Simka, Electrochemical Oxidation of Ti15Mo Alloy-The Impact of Anodization Parameters on Surface Morphology of Nanostructured Oxide Layers, Nanomaterials, 11, 68 (2021) 1-14. https://doi.org/10.3390/nano11010068.

[5] N.T. Sahrin, R. Nawaz, C.F. Kait, S.L. Lee, M.D.H. Wirzal, Visible light photodegradation of formaldehyde over TiO2 nanotubes synthesized via electrochemical anodization of titanium foil, Nanomaterials. 10 (2020). https://doi.org/10.3390/nano10010128.

[6] Y. Yoon, J. Park, The effects of nanostructures on the mechanical and tribological properties of TiO2 nanotubes, Nanotechnology. 29 (2018). https://doi.org/10.1088/1361-6528/aaae3d.

[7] K. Aniołek, M. Kupka, A. Barylski, Characteristics of the tribological properties of oxide layers obtained via thermal oxidation on titanium Grade 2, Proc. Inst. Mech. Eng. Part J J. Eng. Tribol. 233 (2019) 125–138. https://doi.org/10.1177/1350650118769116.

[8] S. Hernández-Montiel, L. García-González, D.J. Araujo Pérez, J. Hernádez-Torres, L. Zamora Peredo, A. Maytorena-Sánchez, J. Morales-Hernández, Structural Analysis, Tribological and Hardness of Titanium Grade 2 Anodized, Using HCI and Ethylene Glycol as Electrolytic Solution, ECS Trans. 94 (2019) 239–250. https://doi.org/10.1149/09401.0239ecst.

[9] F.M.B. Hassan, H. Nanjo, S. Venkatachalam, M. Kanakubo, T. Ebina, Effect of the solvent on growth of titania nanotubes prepared by anodization of Ti in HCl, Electrochim. Acta. 55 (2010) 3130–3137. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.01.034.

[10] X. Chen, M. Schriver, T. Suen, S.S. Mao, Fabrication of 10 nm diameter TiO2 nanotube arrays by titanium anodization, Thin Solid Films. 515 (2007) 8511–8514. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.03.110.

[11] N.K. Allam, K. Shankar, C.A. Grimes, Photoelectrochemical and water photoelectrolysis properties of ordered TiO2 nanotubes fabricated by Ti anodization in fluoride-free HCl electrolytes, J. Mater. Chem. 18 (2008) 2341–2348. https://doi.org/10.1039/b718580d.

[12] A. Kumar, M.K. Kushwaha, M. Israr, R. Kumar, Evaluation of Mechanical Properties of Titanium Alloy after Thermal Oxidation Process, Trans. Indian Inst. Met. 73 (2020) 1373–1381. https://doi.org/10.1007/s12666-020-01978-w.

[13] A. Maytorena Sánchez, J. Hernández Torres, F. López Huerta, S. Hernández Montiel, L. Zamora Peredo, R. Orozco Cruz, L. García González, Effect of Electrochemical Anodization on the Hardness of Grade 2 Titanium Using Aqueous HCl as Electrolytic Solution, ECS Trans. 101 (2021) 189–198. https://doi.org/10.1149/10101.0189ecst.

[14] Y.P. Lim, W.H. Yeo, The microstructure and mechanical properties of titanium dioxide nanotubes synthesized in the fluoride-based electrolyte, Metall. Mater. Eng. 24 (2018) 83–92. https://doi.org/10.30544/336.

[15] B. Voltrova, V. Hybasek, V. Blahnova, J. Sepitka, V. Lukasova, K. Vocetkova, V. Sovkova, R. Matejka, J. Fojt, L. Joska, M. Daniel, E. Filova, Different diameters of titanium dioxide nanotubes modulate Saos-2 osteoblast-like cell adhesion and osteogenic differentiation and nanomechanical properties of the surface, RSC Adv. 9 (2019) 11341–11355. https://doi.org/10.1039/c9ra00761j.

[16] Y. Bai, I.S. Park, H.H. Park, M.H. Lee, T.S. Bae, W. Duncan, M. Swain, The effect of annealing temperatures on surface properties, hydroxyapatite growth and cell behaviors of TiO2 nanotubes, Surf. Interface Anal. 43 (2011) 998–1005. https://doi.org/10.1002/sia.3683.

[17] L. Garcia-González, F. López-Huerta, D.J. Araujo-Pérez, L. Zamora-Peredo, N. Flores-Ramirez, S.R. Vásquez Garcia, T. Hernández Quiroz, J. Hernández-Torres, Effect of the temperature variation on the hardness and microstructure of TiSiNO coatings obtained by sputtering, IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 446 (2018) 1–6. https://doi.org/10.1088/1757-899X/446/1/012001.

[18] M. Lubas, J.J. Jasinski, M. Sitarz, L. Kurpaska, P. Podsiad, J. Jasinski, Raman spectroscopy of TiO2 thin films formed by hybrid treatment for biomedical applications, Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc. 133 (2014) 867–871. https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.05.045.

[19] Q.Y. Zeng, M. Xi, W. Xu, X.J. Li,

Preparation of titanium dioxide nanotube arrays on titanium mesh by anodization in (NH4)2SO4/NH4F electrolyte, Mater. Corros. 64 (2013) 1001–1006. https://doi.org/10.1002/maco.201106481.

[20] D.A.H. Hanaor, C.C. Sorrell, Review of the anatase to rutile phase transformation, J. Mater. Sci. 46 (2011) 855–874. https://doi.org/10.1007/s10853-010-5113-0.

[21] A. Maimone, S. Camero, S. Blanco, Characterization of titanium oxide obtained by heat treatment and electrochemical anodized, Rev. La Fac. Ing. 30 (2015) 189–200.

[22] L. Wu, C. Wen, G. Zhang, J. Liu, K. Ma, Influence of anodizing time on morphology, structure and tribological properties of composite anodic films on titanium alloy, Vacuum. 140 (2017) 176–184. https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2016.12.047.

[23] G. Abadias, E. Chason, J. Keckes, M. Sebastiani, G.B. Thompson, E. Barthel, G.L. Doll, C.E. Murray, C.H. Stoessel, L. Martinu, Review Article: Stress in thin films and coatings: Current status, challenges, and prospects, J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film. 36 (2018) 020801. https://doi.org/10.1116/1.5011790.

[24] A. Maytorena-Sánchez, J. Hernández-Torres, F. López-Huerta, M.A. Hernández-Campos, L. Zamora-Peredo, M. Pacio-Castillo, L.E. Serrano-De la Rosa, L. García-González, Analysis of the hardness and tribological properties of grade 2 titanium using the thermal oxidation process at different temperatures, Mater. Lett. 282 (2021) 2020–2022. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.128679.