

## OBTENCIÓN DE RECUBRIMIENTOS CRISTALINOS DE TiO<sub>2</sub> MEDIANTE COMBINACIÓN DE OXIDACIÓN ANÓDICA DE Ti-6Al-4V Y TRATAMIENTOS TÉRMICOS

M. L. Vera<sup>(1,2)</sup>, M. R. Rosenberger<sup>(1,2)</sup>, D. G. Lamas<sup>(2,3)</sup>, C. E. Schvezov<sup>(1,2)</sup>, A. E. Ares<sup>(1,2)</sup>

(1) Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales, Universidad Nacional de Misiones, ARGENTINA.

(2) Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, ARGENTINA.

(3) Instituto de Investigaciones Científicas y Técnicas para la Defensa, ARGENTINA.

E-mail (autor de contacto): [aares@fceqyn.unam.edu.ar](mailto:aares@fceqyn.unam.edu.ar)

### RESUMEN

*Las aleaciones de titanio son extensamente utilizadas en diferentes dispositivos biomédicos. En general, la bio- y hemocompatibilidad de las aleaciones de titanio se debe a la formación de una película de óxido. Este óxido natural de hasta 10nm de espesor puede tener fisuras que van en detrimento de sus propiedades mecánicas superficiales y de su biocompatibilidad. Una de las técnicas utilizadas para obtener películas de mayor espesor es la oxidación anódica. Se sabe que con esta técnica, a bajos voltajes de oxidación se obtienen recubrimientos homogéneos, de baja rugosidad y amorfos, mientras que por encima de determinado voltaje se obtienen recubrimientos porosos y cristalinos. De acuerdo a la literatura, las fases cristalinas del TiO<sub>2</sub>, anatasa y rutilo, presentarían mayor biocompatibilidad que la fase amorfa. Por otro lado, para aplicaciones hemocompatibles se requieren superficies lisas y homogéneas. Una manera de obtener recubrimientos cristalinos y homogéneos es mediante tratamientos térmicos posteriores a la oxidación anódica.*

*En el presente trabajo se obtuvieron recubrimientos de TiO<sub>2</sub> por oxidación anódica de la aleación Ti-6Al-4V utilizando H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M como electrolito a 20V, 40V y 60V. Posteriormente se les realizó un tratamiento térmico de 1h a 500°C o de 1h a 600°C. El objetivo es evaluar la influencia de los tratamientos térmicos en el espesor, la morfología y la estructura cristalina de los recubrimientos. La caracterización de los mismos se realizó mediante microscopía óptica y electrónica de barrido (MEB), difracción de rayos X (DRX) con incidencia rasante de 1° y reflectometría de rayos X (RRX) con radiación sincrotrón (línea D12A-XRD1, LNLS, Brasil).*

*Se obtuvieron recubrimientos con diferentes colores de interferencia según sus espesores, los cuales fueron determinados mediante RRX, y variaron entre 50 y 150nm. Comparando los recubrimientos obtenidos antes y después de los tratamientos térmicos se observaron cambios de colores debidos a cambios en el espesor o en la estructura de los recubrimientos. Los cambios son más acentuados con el tratamiento a 600°C. En las observaciones MEB no se vieron cambios significativos en la superficie de las probetas luego de los tratamientos térmicos. Los análisis de difracción de rayos X indican que los recubrimientos sin tratamientos térmicos resultaron amorfos y los tratados térmicamente presentan distintas proporciones de las fases cristalinas, anatasa y rutilo, según el voltaje con el que se oxidaron anódicamente y la temperatura del tratamiento térmico.*

**Tópico:** Tópico 2: Materiales Metálicos

**Palabras clave:** Ti-6Al-4V, TiO<sub>2</sub>, oxidación anódica, tratamientos térmicos

### 1. INTRODUCCIÓN

Las aleaciones de Ti se hallan entre los materiales más utilizados en la fabricación tanto de implantes óseos [1] como de partes de válvulas cardíacas [2, 3], stents y marcapasos [4]. En general, las reconocidas propiedades del Ti y sus aleaciones se deben fundamentalmente a la formación, a temperatura ambiente, de un óxido natural,

TiO<sub>2</sub>, que puede alcanzar espesores de 2 a 7 nm. Sin embargo, este óxido nativo puede presentar pobres propiedades mecánicas superficiales, tales como baja dureza, y reducida resistencia al desgaste y a la abrasión [5], por lo que resulta necesario depositar recubrimientos de TiO<sub>2</sub> a los efectos de mejorar las propiedades. Entre los numerosos métodos que existen para producir recubrimientos de TiO<sub>2</sub>, la oxidación térmica y anódica se hallan entre los de más económicos y de simple aplicación [6]. La elección del método depende de los requerimientos de superficie necesarios de acuerdo al tejido con el cual la prótesis estará en contacto. Recubrimientos rugosos y porosos de TiO<sub>2</sub> presentan buena osteointegración [1], en tanto que para aplicaciones hemocompatibles se requieren superficies suaves y homogéneas [7].

La anatasa y el rutilo son las fases cristalinas más comunes del TiO<sub>2</sub>. La anatasa se obtiene a bajas temperaturas en procesos que controlan la cinética, mientras que el rutilo se forma en condiciones de equilibrio porque es la fase termodinámicamente más estable. El TiO<sub>2</sub> en fase amorfa usualmente cristaliza en fase anatasa a temperaturas superiores a los 400 °C; y la anatasa transforma a rutilo a temperaturas cercanas a los 600 °C dependiendo de las condiciones de preparación, área superficial, porosidad, tamaño de cristales, etc. [8].

De acuerdo a la literatura, las fases cristalinas (anatasa y rutilo) son más biocompatibles que la fase amorfa del TiO<sub>2</sub>, y algunos reportes indican que una mezcla de anatasa y rutilo es lo más adecuado para aplicaciones hemocompatibles [6, 9].

Mediante la técnica de oxidación anódica, a bajos voltajes de oxidación se obtienen recubrimientos de espesores homogéneos, de baja rugosidad y amorfos, mientras que por encima de determinado voltaje se obtienen recubrimientos porosos y cristalinos [10].

En el presente trabajo se busca obtener recubrimientos de TiO<sub>2</sub> homogéneos y cristalinos destinados a aplicaciones hemocompatibles mediante tratamientos térmicos posteriores a la oxidación anódica de Ti-6Al-4V. Para ello se estudia la influencia del voltaje de la oxidación anódica y temperatura del tratamiento térmico analizando el espesor, la morfología y la estructura cristalina de los recubrimientos.

## **2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

### **2.1. Preparación Superficial**

Como sustrato para realizar las oxidaciones se utilizaron probetas de Ti-6Al-4V de (1 x 2) cm<sup>2</sup> y 0,2 cm de espesor. Las mismas fueron desbastadas con papeles abrasivos de SiC de granulometría creciente desde #120 a 1500 y pulidas, primero con pasta de diamante de 1 μm lubricada con etilenglicol y luego con una mezcla 4 en 1 de sílice coloidal (Mastermet – Buehler) y de agua oxigenada, hasta obtener una superficie especular. Posteriormente las probetas se limpiaron con agua y detergente, luego con alcohol y se secaron con aire caliente.

### **2.2. Oxidación Anódica**

La oxidación anódica se realizó a temperatura ambiente, haciendo circular corriente continua entre el ánodo de Ti-6Al-4V y un cátodo de alambre de Pt, distanciados 5 cm entre sí, sumergidos en un recipiente de vidrio conteniendo una solución 1 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como electrolito. El proceso de oxidación se llevó a cabo a voltaje constante durante 1 min. Se empleó un voltaje diferente por probeta a 20, 40 y 60 V. Se recubrieron 3 probetas a cada voltaje. Inmediatamente después de la oxidación, las probetas se enjuagaron con agua desmineralizada y se secaron con aire caliente.

### **2.3. Tratamientos Térmicos**

Los tratamientos térmicos se realizaron a dos temperaturas diferentes: 500 y 600 °C. Se utilizó una rampa de calentamiento de 10 °C/min hasta alcanzar la temperatura deseada a la cual se mantuvo durante 1 h.

Adicionalmente se le realizaron los mismos tratamientos térmicos (a 500 y 600 °C) a dos sustratos de Ti-6Al-4V (sin oxidación anódica) para comparar el efecto de la oxidación térmica. En todos los casos el enfriamiento fue lento dentro del horno.

En la Tabla 1 se presenta la nomenclatura utilizada para cada una de las muestras y las condiciones en que fueron obtenidas.

### **2.4. Caracterización**

La observación superficial de las probetas se realizó mediante microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido (MEB, Philips SEM 500). Los espesores de los recubrimientos se determinaron a partir de medidas de reflectometría de rayos X (RRX) utilizando radiación sincrotrón. Este estudio se realizó en la línea D12A-XRD1 del Laboratorio Nacional de Luz Síncrotron (LNLS, Campinas, Brasil) con una longitud de onda (λ) de 1,55015

Á. Los análisis de difracción de rayos X (DRX) para identificar las fases de óxido presentes se realizaron con un difractómetro Philips PW 3710 con longitud de onda  $\text{CuK}\alpha$ , empleando un accesorio para películas delgadas Philips que permite operar con una geometría de haz rasante con ángulo de incidencia de  $1^\circ$ . Este equipo se utilizó para todas las muestras, excepto para las muestras Ti-6Al-4V, 500 y 600, cuyos espectros de difracción se obtuvieron en la línea D12A-XRD1 del LNLS.

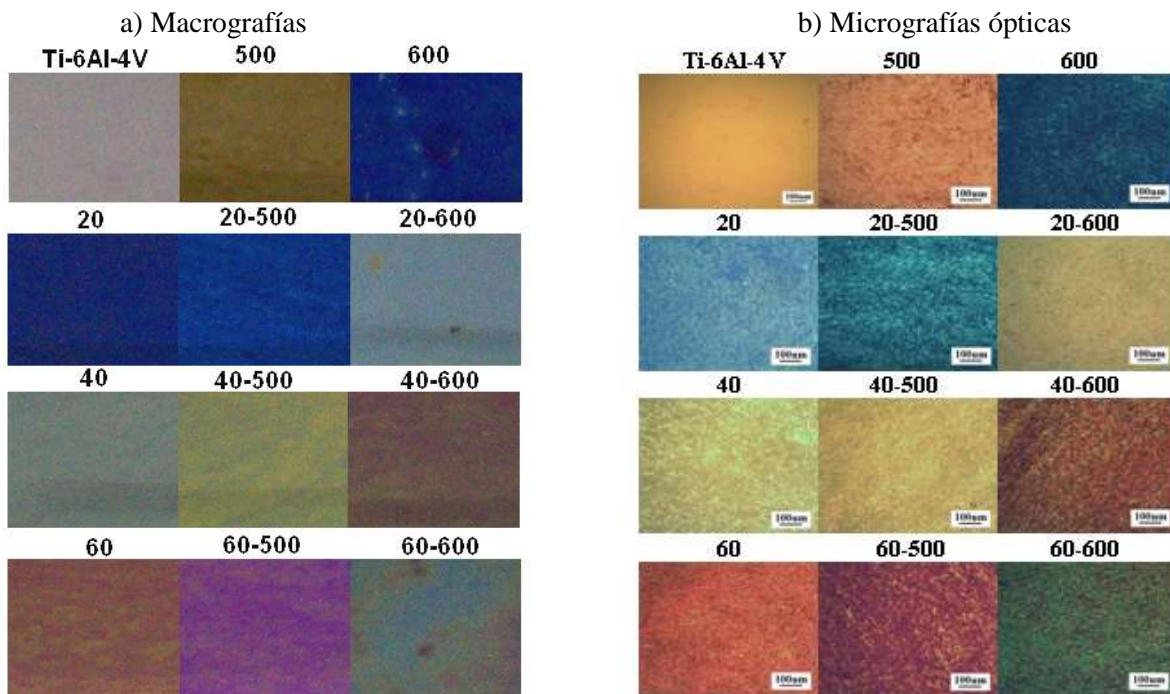
### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En las macrografías de la Figura 1.a, se observa que se obtuvieron recubrimientos de diferentes colores dependiendo del voltaje aplicado en la oxidación anódica (primera columna de la Figura 1.a) y de la temperatura del tratamiento térmico posterior (segunda y tercera columnas). Puede observarse que los colores de las muestras sin tratamiento térmico y de las muestras tratadas a  $500^\circ\text{C}$  son uniformes, mientras que las muestras tratadas a  $600^\circ\text{C}$  presentan manchas, probablemente debido a que, a esa temperatura, se produjo oxidación térmica que no fue uniforme en toda la probeta.

En las micrografías ópticas de la Figura 1.b se observa que las muestras, excepto la muestra Ti-6Al-4V que corresponde al sustrato no oxidado, presentan un color predominante con pequeñas porciones de otro color diferente, distribuidas quasi-homogéneamente sobre la superficie. Este patrón de coloración puede atribuirse a diferentes orientaciones cristalinicas de las fases de la aleación Ti-6Al-4V empleada como sustrato. Las porciones del sustrato con diferente orientación cristalinica tienen asociado diferentes espesores de óxido y eso explicaría los diferentes colores observados en una misma muestra. La diferencia de espesores según la orientación cristalinica ya fue observada en anteriores trabajos [11, 12].

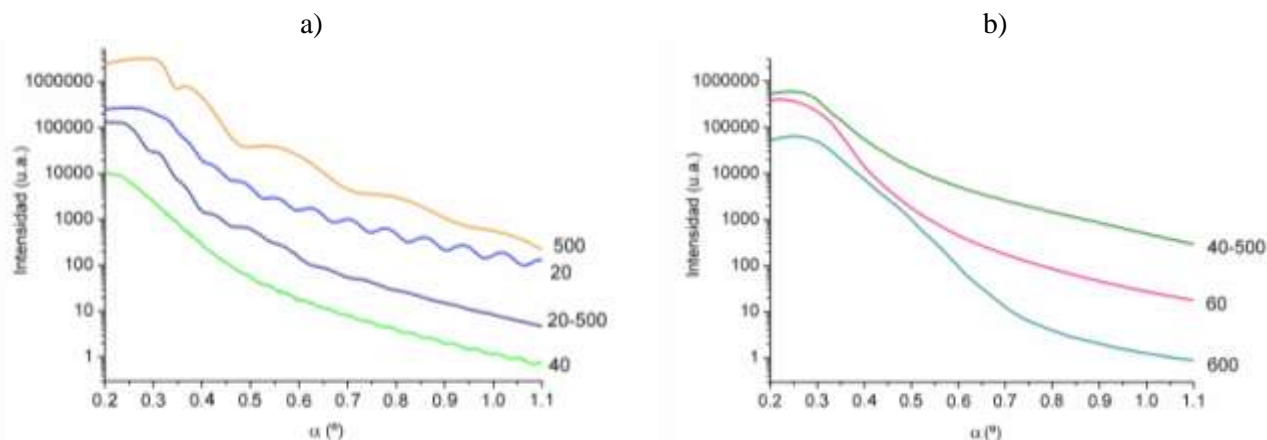
Es preciso mencionar que la diferencia entre los tonos de colores observados en las macrografías de la Figura 1.a y en las micrografías de la Figura 1.b se debe a que en el primer caso se iluminó con una luz blanca fluorescente y en el segundo con una luz incandescente con espectro predominante amarillo.

En ambos grupos de fotografías (macro y micro) puede observarse que luego del tratamiento a  $500^\circ\text{C}$  los colores se intensificaron, en cambio luego del tratamiento a  $600^\circ\text{C}$  se observa un cambio de color.



**Figura 1.** a) Macrografías, y b) Micrografías de las probetas oxidadas anódicamente a 20, 40 y 60V, sin y con tratamiento térmico posterior a  $500^\circ\text{C}$  y  $600^\circ\text{C}$ .

Los colores de las muestras están directamente asociados al espesor de los recubrimientos [13], que fueron calculados a partir de mediciones de RRX.



**Figura 2.** Curvas de RRX, a) que presentaron oscilaciones, b) que no presentaron oscilaciones.

En la Figura 2.a se presentan las curvas de RRX en las que se observan oscilaciones a partir de las cuales se pudo calcular el espesor de los recubrimientos utilizando la Ley de Bragg modificada [14]:

$$\alpha^2 = \alpha_c^2 + m + \Delta m - \frac{\lambda^2}{4e^2} \quad (1)$$

Donde  $\alpha$  corresponde a los valores de los ángulos de incidencia de los máximos y mínimos de las oscilaciones que se observan en la Figura 2.a,  $m$  es el orden de reflexión, y  $\Delta m$  toma valores de  $\Delta m = 0$  para los picos ó máximos y  $\Delta m = 1/2$  para los valles ó mínimos, ya que es el caso en el que la película es menos densa que el sustrato [14].  $\alpha_c$  es el ángulo crítico de incidencia por debajo del cual hay reflexión total de los rayos X.

Se correlacionaron los valores medidos de  $\alpha^2$  vs.  $(m+\Delta m)^2$  para cada muestra y se calculó una correlación lineal en cada caso, con valores de  $r^2$  superiores a 0,999; de tal forma que las pendientes de cada recta son función de los espesores ( $e$ ) de los recubrimientos, de acuerdo a la Ecuación (1). Los valores de los espesores calculados se presentan en la Tabla 1.

**Tabla 1.** Condiciones en las que se obtuvieron las diferentes muestras, espesores y fases cristalinas detectadas.

Nombre	Voltaje Oxidación Anódica	Tratamientos Térmicos	Espesores [nm]	Fases cristalinas
20	20 V	-	48.00	-
40	40 V	-	92.25	-
60	60 V	-	-	-
500	-	1h 500°C	23.32	-
20-500	20 V	1h 500°C	47.75	a+r
40-500	40 V	1h 500°C	≈ 92	a
60-500	60 V	1h 500°C	-	a
600	-	1h 600°C	≈ 50	r
20-600	20 V	1h 600°C	-	a+r
40-600	40 V	1h 600°C	-	a+r
60-600	60 V	1h 600°C	-	a+r

Las curvas de la Figura 2.b no presentan oscilaciones nítidas, por lo que en esos casos no es posible la aplicación de la ley de Bragg modificada. La ausencia de oscilaciones puede deberse a que cuando aumenta el espesor de los recubrimientos la frecuencia de las oscilaciones también aumenta dificultando el análisis de los datos, o bien, al aumento en la rugosidad superficial de las muestras que atenúa la amplitud de las oscilaciones.

El efecto cuantitativo del tratamiento térmico en el espesor de los recubrimientos se analiza a partir de los valores de la Tabla 1. La muestra 20 tiene un espesor de 48 nm y la muestra 20-500 un espesor de 47,75 nm; en este caso el espesor sin y con tratamiento térmico son similares, lo que estaría indicando que el tratamiento térmico a 500 °C no influye en el espesor de los recubrimientos, y esto explicaría por qué las muestras presentan

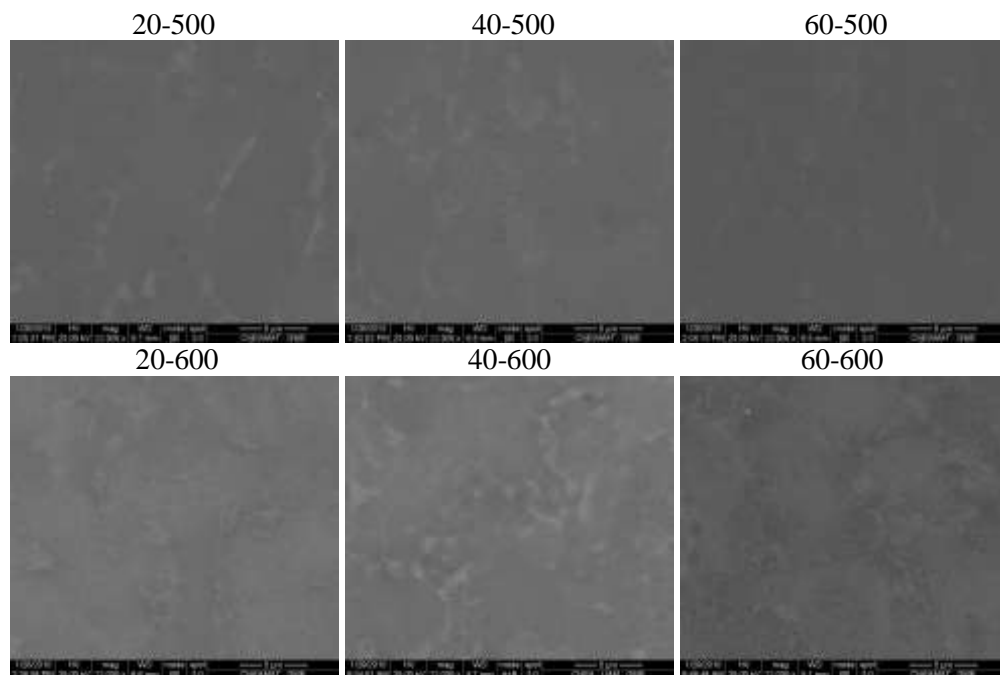
colores similares. Ambos colores, aunque similares, presentan una ligera diferencia, la cual podría deberse a un cambio en las propiedades ópticas de las películas debido al cambio de la estructura cristalina como consecuencia del tratamiento térmico que se tratará más adelante en los próximos párrafos.

La muestra 40 tiene un espesor de 92 nm, en tanto que el espesor de la muestra 40-500 no se ha calculado debido a que no se observan oscilaciones en la curva de RRX (Figura 2.b) y por lo tanto no es aplicable la ley de Bragg modificada. Sin embargo, como ambas muestras también presentan colores similares y considerando los cálculos realizados para la muestra 20-500, el espesor de la muestra con tratamiento térmico (40-500) podría ser cercano a los 92 nm.

Por otro lado, la muestra 500, sin oxidación anódica y sólo tratada térmicamente a 500 °C, muestra un recubrimiento con un espesor de 23,32 nm. Teniendo en cuenta este resultado y considerando que no se observó aumento en los espesores de las muestras anodizadas y luego tratadas térmicamente a 500 °C se puede concluir que los recubrimientos anódicos actuarían como barreras que previenen la oxidación durante los tratamientos térmicos a 500 °C.

No se ha podido calcular el espesor de la muestra 600 a partir de la curva de RRX debido a que no se observan oscilaciones en la misma (Figura 2.b), sin embargo se ha encontrado en la literatura que su espesor sería de aproximadamente 50 nm [15, 16]. Este valor es coincidente con el calculado para la muestra 20 y en ambos casos los colores coinciden.

Analizando la forma de las curvas de RRX de la Figura 2.a se puede extraer información cualitativa adicional. En el caso de las muestras 20, 40 y 500 las curvas presentan oscilaciones periódicas uniformes indicando que se trata de recubrimientos de una sola capa en los que la rugosidad superficial del recubrimiento es del mismo orden de magnitud que la rugosidad del sustrato. Por otro lado, la curva correspondiente a la muestra 20-500 tiene oscilaciones irregulares, lo que podría deberse a un gradiente de densidades dentro de la monocapa, debido al tratamiento térmico, que hace que se comporte desde el punto de vista de la reflexión de rayos X como una multicapa [17].



**Figura 3.** Micrografías MEB de las muestras oxidadas anódicamente y con tratamientos térmicos.

En cuanto a la morfología de los recubrimientos, en trabajos anteriores se ha reportado que mediante la oxidación anódica de Ti-6Al-4V se obtienen recubrimientos suaves y homogéneos hasta los 60 V, y con mayor relieve y algunos poros a partir de ese voltaje, debido al inicio del *spark-discharge* [10].

En la Figura 3 se presentan micrografías MEB de las muestras anodizadas y con tratamientos térmicos a 500 y 600 °C. En las muestras con tratamientos térmicos a 500 °C se observa muy poca variación en la imagen lo que

indicaría una superficie con poco relieve o con una variación muy leve, por lo que se puede concluir que el tratamiento térmico a 500 °C produce superficies homogéneas y suaves, y no produce cambios significativos en la superficie de las probetas con respecto a las muestras sólo anodizadas. En las muestras con tratamientos térmicos a 600 °C se observa que la superficie presenta mayor relieve en todos los casos analizados evidenciando que este tratamiento térmico tiene mayor efecto y se puede suponer que ocurre oxidación térmica en alguna magnitud incluso cuando la muestra tiene un recubrimiento anódico.

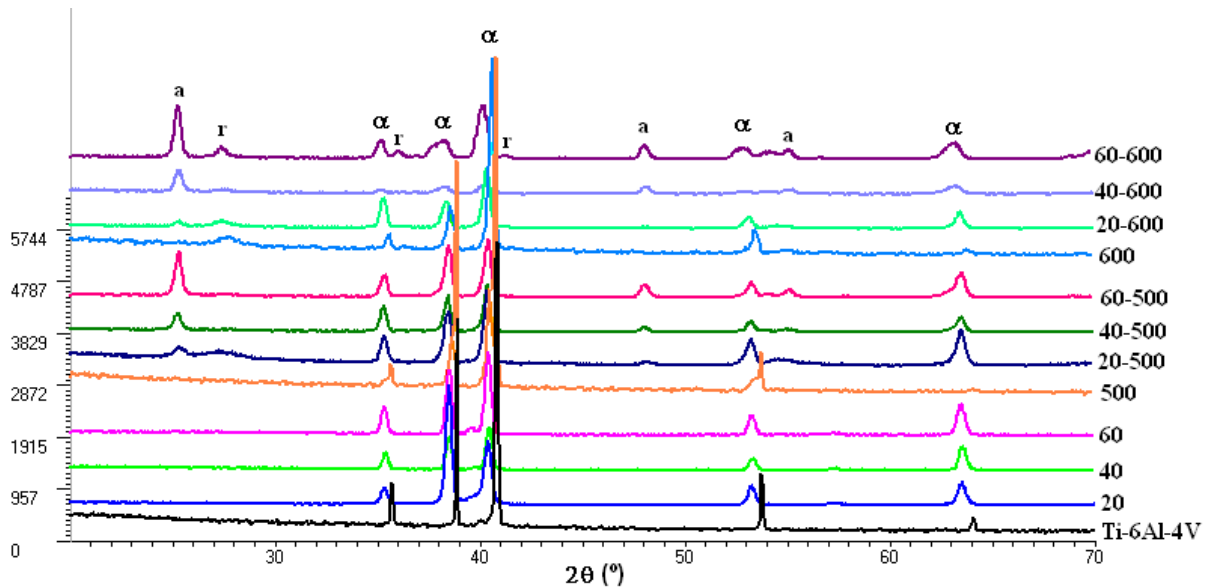


Figura 4. Difractogramas de rayos X.

En la Figura 4 se presentan los difractogramas de las muestras, obtenidos en condiciones de incidencia rasante de 1°. Como se mencionó previamente en la sección de procedimiento experimental, los difractogramas de las muestras Ti-6Al-4V, 500 y 600 se obtuvieron con un equipo diferente al de las demás muestras, y por tal motivo los picos presentan una forma ligeramente diferente y desplazados hacia la derecha para las mismas fases. Por lo tanto, los presentes difractogramas se utilizaron para identificación de fases y no para determinaciones desprendidas de las desviaciones o cambios de forma de los picos.

En la Figura 4 puede observarse que en los espectros de las muestras 20, 40 y 60, correspondientes a recubrimientos anódicos (sin tratamientos térmicos) y la muestra 500 no presentan ningún pico de anatasa ni rutilo, solamente se observan los picos correspondientes a las fases alfa y beta de la aleación Ti-6Al-4V.

La ausencia de picos de fases cristalinas del óxido puede deberse a que los recubrimientos son completamente amorfos o que las fracciones cristalinas son muy pequeñas para ser detectadas por la técnica empleada dado que el espesor de los recubrimientos es muy pequeño y consecuentemente la masa también. Si nos remitimos a la literatura, hay controversia con respecto a las fases cristalinas encontradas en los recubrimientos anódicos; algunos autores sostienen que los recubrimientos crecen amorfos a bajos voltajes y a partir de un valor umbral, cercano a los 70 V, comienzan a cristalizar, primero en fase anatasa y luego rutilo [18-21]; otros autores indican que la cristalización es gradual desde muy bajos voltajes de oxidación, es decir, que la fracción cristalina va aumentando con el voltaje [15, 22, 23].

En la misma Figura 4 se observa que todos los recubrimientos anodizados y con tratamiento térmico a 500 °C presentan picos correspondientes a la fase anatasa, cuya intensidad aumenta con el voltaje del anodizado. El incremento puede explicarse considerando que al aumentar el voltaje aumenta el espesor del recubrimiento y por lo tanto la masa de anatasa. De este grupo, solamente la muestra 20-500 presenta un pico correspondiente a la fase de rutilo, cuya presencia podría estar relacionada con el bajo espesor del recubrimiento (47,75 nm), que activaría la transformación de anatasa a rutilo a menor temperatura que los 600 °C propuestos en la literatura [8]. En cuanto a los difractogramas de las muestras con tratamientos térmicos a 600 °C, en la Figura 4 se observa en todos los casos la presencia de la fase rutilo. Los recubrimientos obtenidos por anodizado y tratamiento térmico a 600 °C presentan picos de anatasa y rutilo, donde la proporción de anatasa también aumenta con el voltaje del

anodizado. La presencia de ambas fases observada en estas muestras, estaría indicando que el recubrimiento anódico cristaliza en fase anatasa y a los 600 °C ya se inició la transición anatasa-rutilo.

#### 4. CONCLUSIONES

Mediante la oxidación anódica de Ti-6Al-4V seguida de un tratamiento térmico se obtuvieron recubrimientos de TiO<sub>2</sub> cristalinos en fase anatasa y/o rutilo dependiendo del espesor del óxido anódico crecido a diferentes voltajes y de la temperatura del tratamiento térmico.

Para aplicaciones hemocompatibles, las condiciones óptimas de procesos son aquellas que dan un recubrimiento de TiO<sub>2</sub> cristalino, de espesor homogéneo y baja rugosidad.

El proceso de oxidación anódica a bajos voltajes y sin tratamiento térmico produce una superficie homogénea y suave pero no reúne la combinación de fases cristalinas buscadas. Y los procesos de oxidación anódica a voltajes elevados y/o seguidos de tratamientos térmicos a 600 °C si bien son cristalinos, presentan superficies con relieve, poros y rugosas.

Entre los experimentos realizados, las condiciones que dieron mejores resultados fueron las oxidaciones anódicas realizadas a 20 y 40 V seguidas del tratamiento térmico de 1h a 500 °C; tratamiento que no afecta el espesor ni la morfología de los recubrimientos.

#### AGRADECIMIENTOS

Al Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), Campinas, Sao Paulo-Brasil, por la utilización de la línea XRD1, al Laboratorio de Microscopía de la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA) por las observaciones al microscopio electrónico de barrido. Al CONICET y a la ANPCyT por el financiamiento.

#### REFERENCIAS

1. C.N. Elias, Y. Oshida, J.H. Cavalcanti Lima, C.A. Muller, "Relationship between surface properties (roughness, wettability and morphology) of titanium and dental implant removal torque"; *Journal of the Mechanical Behaviour of Biomedical Materials*, Vol. 1 (2008), p. 234-242.
2. O.N. Amerio, M.R. Rosenberger, P.C. Favilla, M.A. Alterach, C.E. Schvezov, "Prosthetic heart trileaflet valve associated to the last generation of bio- and haemo-compatible materials"; *Revista Argentina de Cirugía Cardiovascular*, Vol. 4 (2006), p. 70-76.
3. M. Niinomi, "Mechanical properties of biomedical titanium alloys"; *Materials Science and Engineering A*, Vol. 243 (1998), p. 231-236.
4. M. Schaldach, "Electrotherapy of the Heart", Springer - Verlag, Germany, 1993.
5. X. Liu, P.K. Chu, C. Ding, "Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications"; *Materials Science and Engineering R*, Vol. 47 (2004), p. 49-121.
6. C.E. Schvezov, M.A. Alterach, M.L. Vera, M.R. Rosenberger and A.E. Ares, "Characteristics of haemocompatible TiO<sub>2</sub> nano-films produced by the sol-gel and anodic oxidation techniques"; *JOM*, a publication of The Minerals, Metals & Materials Society, (2010), p. 84-87.
7. T. Hasebe, T. Ishimaru, A. Kamijo, Y. Yoshimoto, T. Yoshimura, S. Yohena, H. Kodama, A. Hotta, K. Takahashi, T. Suzuki, "Effects of surface roughness on anti-thrombogenicity of diamond-like carbon films"; *Diamond Related Materials*, Vol. 16 (2007), p. 1343-1348.
8. R. Palombari, M. Ranchella, C. Rol, G.V. Sebastiani, "Oxidative photoelectrochemical technology with Ti/TiO<sub>2</sub> anodes"; *Solar Energy Materials & Solar Cells*, Vol. 71 (2002), p. 359-368.
9. N. Huang, P. Yang, Y.X. Leng, J.Y. Chen, H. Sun, J. Wang, G.J. Wang, P.D. Ding, T.F. Xi, Y. Leng, "Hemocompatibility of titanium oxide films"; *Biomaterials*, Vol. 24 (2003), p. 2177-2187.
10. M.L. Vera, A.E. Ares, D. Lamas y C.E. Schvezov, "Preparación y caracterización superficial de recubrimientos de dióxido de titanio obtenidos por oxidación anódica de la aleación Ti-6Al-4V. Primeros avances"; *Anales AFA*, Vol. 20 (2008), p. 1850-1158.
11. M.L. Vera, A.E. Ares, D.G. Lamas, M.R. Rosenberger y C.E. Schvezov, "Influencia de la textura y de la microestructura de la aleación Ti-6Al-4V en los óxidos obtenidos por oxidación anódica"; *Anales SAM/CONAMET*, 2009, p. 1951-1956.

12. M.V. Diamanti, M.P. Pedferri, C.A. Schuh, "Thickness of anodic titanium oxides as a function of crystallographic orientation of the substrate"; *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 39 (2008), p. 2143-2147.
13. M.L. Vera, A.E. Ares, M.R. Rosenberger, D.G. Lamas y C.E. Schvezov, "Determinación por reflectometría de rayos X del espesor de recubrimientos de TiO<sub>2</sub> obtenidos por oxidación anódica". *Anales AFA*, Vol 21 (2009) p. xxx-xxx. In press.
14. F. Huang, "Internal Report of Center for Materials for Information Technology"; The University of Alabama, Tuscaloosa, AL 35487, 2005.
15. D. Velten, V. Biehl, F. Aubertin, B. Valeske, W. Possart and J. Breme, "Preparation of TiO<sub>2</sub> layers on cp-Ti and Ti6Al4V by thermal and anodic oxidation and by sol-gel coating techniques and their characterization"; *Journal of Biomedical Material Research*, Vol. 59 (2002), p. 18-28.
16. E. De Las Heras, "Obtención de óxidos blancos para implantes dentales". Tesis presentada para optar al título de Magister en Ciencia y Tecnología, mención Materiales. Universidad Nacional De General San Martín, Comisión Nacional De Energía Atómica, Instituto De Tecnología "Prof. Jorge A. Sabato"; 2005.
17. A. Van der Lee, "Grazing incidence specular reflectivity: theory, experiment, and applications"; *Solid State Science*, Vol. 2 (2000), p. 257-278.
18. A. Alajdem, "Review - Anodic oxidation of titanium and its alloys"; *Journal of Materials Science*, Vol. 8 (1973), p. 688-704.
19. M.V. Diamanti and M.P. Pedferri, "Effect of anodic oxidation parameters on the titanium oxides formation"; *Corrosion Science*, Vol. 49 (2007), p. 939-948.
20. N.K. Kuromoto, R.A. Simao and G.A. Soares, "Titanium oxide films produced on commercially pure titanium by anodic oxidation with different voltages"; *Materials Characterization*, Vol. 58 (2007), pp. 114-121.
21. S. Van Gils, P. Mast, E. Stijns and H. Terryn, "Colour properties of barrier anodic oxide films on aluminium and titanium studied with total reflectance and spectroscopic ellipsometry"; *Surface and Coating Technology*, Vol. 185 (2004), p. 303-310.
22. T. Shibata and Y.-C. Zhu, "The effect of film formation conditions on the structure and composition of anodic oxide films on titanium"; *Corrosion Science*, Vol. 37 (1995), p. 253-270.
23. H. Habazaki, M. Uozumi, H. Konno, K. Shimizu, P. Skeldon, G.E. Thompson, "Crystallization of anodic titania on titanium and its alloys"; *Corrosion Science*, Vol. 45 (2003), p. 2063-2073.