



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

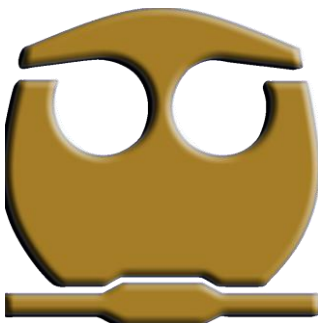
RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DEL Ti-Al-V
ANODIZADO, CON TRATAMIENTOS DE
CONVERSIÓN QUÍMICA DE LANTANO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO
METALÚRGICO

P R E S E N T A :

EDGAR FERNANDO VÁSQUEZ GARCÍA



MÉXICO, D.F.

2014



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO

- PRESIDENTE:** Prof.: FRANCISCO JAVIER RODRÍGUEZ GÓMEZ
- VOCAL:** Prof.: CARLOS RODRÍGUEZ RIVERA
- SECRETARIO:** Prof.: PAOLA RONCAGLIOLO BARRERA
- 1er. SUPLENTE:** Prof.: DAVID TURCIO ORTEGA
- 2° SUPLENTE:** Prof.: JOSÉ FERNANDO FLORES ÁLVAREZ

Sitio donde se desarrolló el tema:

Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Química, Edificio "D"
Departamento de Ingeniería Metalúrgica
Laboratorio de Corrosión #211

ASESESOR DEL TEMA:

DR. FRANCISCO JAVIER RODRÍGUEZ GÓMEZ

SUSTANTANTE:

VÁSQUEZ GARCÍA EDGAR FERNANDO

ÍNDICE

Introducción	i
Objetivos	ii
Hipótesis	iii

CAPÍTULO 1

1.1.Marco teórico	2
-------------------	---

Parte 1: Fundamentos de corrosión y técnicas electroquímicas

1.1.Corrosión	2
1.1.1.Corrosión química y electroquímica	2
1.1.2.Termodinámica de la corrosión	4
1.1.3.Cinética de la corrosión	6
1.2.Técnicas electroquímicas	11
1.2.1.Potencial de corrosión	11
1.2.2.Resistencia de polarización (R_p)	11
1.2.3.Curvas de polarización	12
1.2.4.Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)	16
1.3.Materiales para aplicaciones ortopédicas – biomateriales	23
1.3.1.Polímeros	23
1.3.2.Cerámicos	25
1.3.3.Metales y aleaciones	26

1.4.Características generales del titanio y sus aleaciones	27
1.4.1.Propiedades fisicoquímicas del titanio y Ti-6Al-4V	29
1.5.Factor principal que afecta el comportamiento de los implantes de titanio y sus aleaciones	31
1.5.1.Ambiente biológico	31
1.5.1.1.Solución SBF (Kokubo)	34

Parte 2: Métodos de modificación de superficies

1.6.Métodos de modificación en la superficie del titanio y sus aleaciones	36
1.6.1.Tratamiento de conversión química	36
1.6.1.1.Anodizado	37
1.6.1.2.Variables que afectan la capa de óxido	41

CAPÍTULO 2

2.Metodología experimental	43
2.1Obtención y caracterización de las muestras de Ti-6Al-4V	43
2.2.Preparación de reactivos	44
2.2.1.Solución de hidróxido de sodio (NaOH)	45
2.2.2.Solución de Kokubo	46
2.2.3.Solución de cloruro de lantano (LaCl ₃)	46

2.3.Anodizado	47
2.4.Determinación del tiempo de inmersión en LaCl_3	49
2.5.Ensayos electroquímicos	49
2.5.1.Potencial vs tiempo	51
2.5.2.Resistencia a la polarización	51
2.5.3.Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)	51
2.5.4.Curvas de polarización	51
2.6.Caracterización de las muestras por SEM	52

CAPÍTULO 3

3.Resultados experimentales y análisis	54
3.1.Composición química de la aleación y anodizado	54
3.2.Caracterización de las muestras por SEM	58
3.3.Ensayos electroquímicos	65

PARTE 1: Ti-6Al-4V nodizado a 5 V y 15 V por un tiempo de 30 minutos, sin tratamiento de conversión química de lantano.

3.3.1.Potencial vs tiempo	66
3.3.2.Resistencia a la polarización	68

3.3.3.EIS	69
3.4.4.Curvas de polarización (zona anódica)	72
3.4.4.1.Valores de velocidad de corrosión	75

PARTE 2: Ti-6Al-4V anodizado a 15 V por 60 minutos, con tratamiento de conversión química de lantano.

3.4.Determinación del tiempo de inmersión (LaCl ₃)	76
3.5.Ensayos electroquímicos	78
3.5.1.Potencial vs tiempo	78
3.5.2.Resistencia a la polarización	79
3.5.3.EIS	80
3.5.4.Curvas de polarización (zona anódica)	82
3.5.4.1.Valores de velocidad de corrosión y eficiencia de protección	84
Conclusiones	88
Referencias	90

INTRODUCCIÓN

El uso de metales y aleaciones metálicas para la fabricación de prótesis ha sido muy extendido a lo largo de los últimos años. Debido a que la expectativa media de vida aumenta cada vez más en nuestro país (en 2013, 71.7 años en hombres y 77.4 años para las mujeres³²), es necesario aumentar la durabilidad de las prótesis fabricadas.

El titanio por ejemplo puede formar aleaciones con otros elementos tales como hierro, vanadio, aluminio, molibdeno etc., para así producir componentes con resistencias muy altas, los cuales son utilizados principalmente por las industrias: aeroespaciales, aeronáutica, militar, automovilística, petroquímica y médica.

Entonces al ofrecer grandes ventajas las aleaciones utilizadas para la fabricación de biomateriales son las de titanio, siendo la aleación Ti-6Al-4V la más utilizada, pues ésta combina su buena resistencia mecánica con su gran capacidad de conformado, sin dejar de lado su buena biocompatibilidad, y su alta resistencia a la corrosión en medios biológicos (fluido corporal). Es sabido que la compatibilidad biológica de un implante, está ligado directamente con la respuesta tisular, entendiendo por respuesta tisular a cualquier reacción o cambio del tejido celular vivo cuando se ve afectado por alguna enfermedad, toxinas o por estímulos externos. Algunas clases de respuestas tisulares son: inflamación, necrosis y respuesta inmunitaria.

En este caso la respuesta será desencadenada por la alteración química que supone la permanencia del implante y/o los productos de corrosión que puedan generarse en el interior del organismo, por tal motivo es necesario estudiar el comportamiento de la aleación Ti-6Al-4V bajo condiciones que simulen el fluido del cuerpo humano con la finalidad de conocer la velocidad de corrosión en estas condiciones. .

La alta resistencia a la corrosión de la aleación Ti-6Al-4V se debe a la formación de una capa pasiva en su superficie pues posee una alta estabilidad termodinámica y efecto pasivante al actuar como inhibidor de la liberación de iones.

Con el fin de aumentar la resistencia de la capa pasiva las probetas de Ti-6Al-4V son sometidas al proceso de oxidación electrolítica o anodizado, el cual a partir del voltaje aplicado y el tiempo de exposición

se forma una película constituida principalmente por dióxido de titanio (TiO_2) que conserva la biocompatibilidad de la prótesis, mejorando la resistencia al desgaste y a la corrosión del implante. Así mismo los recubrimientos obtenidos por tratamientos de conversión química son adherentes e insolubles siendo una capa protectora pasiva formada por iones de sustrato metálico y por componentes químicos aportados por el tratamiento electroquímico o químico de conversión, teniendo como resultado una mejora en la adherencia de la prótesis y aumentando su resistencia a la corrosión.

Considerando lo anterior, en el presente trabajo se establecen las condiciones adecuadas de operación en el proceso de anodizado para la mejora de las películas pasivas formadas en la superficie de la aleación de trabajo y se analiza su resistencia a la corrosión mediante el empleo de técnicas electroquímicas tales como: resistencia a la polarización (R_p), polarización potenciodinámica (Tafel) y Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) en presencia de una solución de fluido corporal simulado (solución de Kokubo), calculando posteriormente las velocidades de corrosión en las zonas pasivas del material, y una posterior evaluación sobre la eficiencia de protección a partir del tratamiento de conversión química de lantano.

Por otra parte las muestras se caracterizan mediante Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) desde la condición inicial (blanco) hasta las muestras anodizadas, para determinar la homogeneidad de la capa de óxido formada y seleccionar de esta manera las condiciones optimas que ayuden a la mejora en la vida útil de las prótesis.

OBJETIVOS

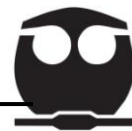
Los objetivos principales del trabajo de investigación son:

- ◆ Determinar las condiciones óptimas del proceso de anodizado (voltaje y tiempo) en el que se encuentran las mejores propiedades de resistencia a la corrosión de las películas de óxido.
- ◆ Determinar la eficiencia del tratamiento de conversión química de la sal de lantano en comparación con el anodizado de Ti-6Al-4V.

HIPÓTESIS

- ◆ La obtención de películas pasivas de TiO_2 a través de anodizados presentan mejor protección contra la corrosión.
- ◆ El tratamiento de conversión química con lantano aumenta la resistencia a la corrosión de la aleación Ti-6Al-4V anodizada, comparándola con las muestras sin este tratamiento.

CAPÍTULO 1



1. MARCO TEÓRICO

Parte 1: Fundamentos de corrosión y técnicas electroquímicas

1.1. Corrosión

Se dice que la corrosión, "es la reacción química o electroquímica entre un material, usualmente un metal, y su medio, que produce un deterioro del material y sus propiedades"¹.

Entonces el comportamiento que tienen los metales a alcanzar estados más estables es a lo que se le denomina un proceso corrosivo, siendo sus formas más estables los sulfatos, sulfuros, carbonatos, óxidos, etc.

En general la corrosión puede clasificarse por los mecanismos de reacción:

- i. Por ataque químico (corrosión seca)
- ii. Corrosión electroquímica (corrosión húmeda)

1.1.1. Corrosión química y electroquímica

La corrosión seca tiene lugar a altas temperaturas en ambientes gaseosos, metales fundidos o sales fundidas, es un tipo de reacción química directa entre el metal y el medio, este tipo de corrosión es conocida también como corrosión por altas temperaturas.

La corrosión electroquímica tiene lugar una vez que existe reacción entre la superficie del metal y el ion que se encuentra presente en el medio que lo rodea, entonces este tipo de corrosión ocurrirá una vez que el metal entra en contacto con un electrolito facilitando el transporte de corriente eléctrica. En un proceso corrosivo se encuentran reacciones



de pérdida y ganancia de material, o bien las reacciones de reducción y oxidación².

Para que se lleve a cabo este tipo de corrosión son importantes tres variables fundamentales las cuales son una zona catódica, otra anódica y un electrolito, esto indicando que las reacciones de oxidación y reducción no se realizan en la misma zona.

En el ánodo tiene lugar la reacción de oxidación (el metal pierde electrones, se encuentra en un estado oxidado) y en el cátodo tiene lugar la reacción de reducción (el metal gana electrones y se encuentra en un estado reducido).



Para que un proceso corrosivo se lleve a cabo son necesarios varios elementos los cuales son:

- Un ánodo, el cual es positivo y en el suceden las reacciones de oxidación; se ganan electrones.
- Un cátodo, el cual es negativo y en el suceden las reacciones de reducción; se pierden electrones.
- Conductor metálico: se lleva a cabo el transporte de electrones.
- Un electrolito: se genera el transporte de iones.
- Debe existir una diferencia de potencial electroquímico (ΔE).

Entonces para que exista una migración de electrones entre el ánodo y el cátodo debe existir una diferencia de potencial electroquímico entre ambos electrodos.

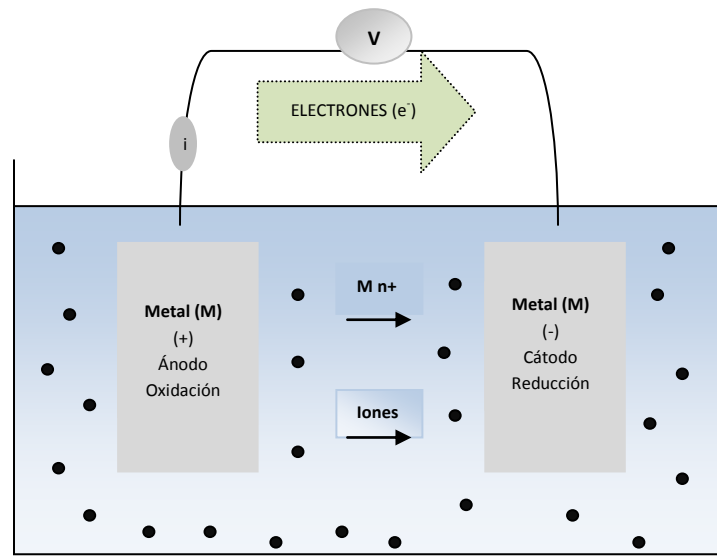
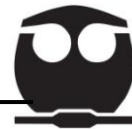


Figura 1.1: Representación gráfica de una celda electroquímica

1.1.2. Termodinámica de la corrosión

Debido a los diferentes comportamientos que poseen los metales para corroerse es necesario el estudio termodinámico de las reacciones que se generan para conocer la posibilidad de que éstas ocurran bajo condiciones dadas. Para dicho estudio es necesario identificar el potencial inicial del metal antes de corroerse y la energía que poseen al final los productos de la reacción.

La termodinámica indica entonces la posibilidad de que una reacción se lleva a cabo o no, pero nunca dirá la velocidad con la que ésta se realice, si es que la reacción es posible, esto último se conoce como cinética de corrosión.

La energía que determinará la posibilidad o no de reacción es la que se conoce como energía libre de Gibbs (ΔG) de donde el signo de la energía libre de reacción deriva tres casos particulares:



- Si el valor de la energía es menor a cero (negativo), se dice que el proceso es espontáneo ($\Delta G < 0$).
- Si el valor de la energía es mayor a cero (positivo), se dice que el proceso no se llevará a cabo espontáneamente ($\Delta G > 0$).
- Si este valor es igual a cero, entonces el sistema se encuentra en equilibrio ($\Delta G = 0$).

La ecuación que representa el cambio de energía libre es la que se muestra a continuación:

$$\Delta G = \sum \Delta G_{\text{productos}} - \sum \Delta G_{\text{reactivos}} \quad (1)$$

Y conociendo la relación entre la energía libre y el trabajo reversible total, se tiene lo siguiente:

$$-\Delta G = \Delta W_e \quad (2)$$

donde

$-\Delta G$ = el cambio de energía libre de la reacción

ΔW_e = el trabajo eléctrico realizado consecuencia del transporte de carga generado por la diferencia de potencial del sistema el cual está definido como: la carga total transportada multiplicada por la diferencia de potencial que existe entre los electrodos, entendiendo por electrodos al cátodo y ánodo.

$$\Delta W = nFE \quad (3)$$

Donde:

n = número de electrones involucrados en la reacción

F = la constante de Faraday que es resultado de la multiplicación del número de Avogadro por la carga eléctrica (96500 C/eq)

E = potencial que existe en el sistema



Al sustituir la ecuación (3) en (2) se tiene:

$$-\Delta G = nFE \quad (4)$$

La ecuación (4) indica entonces que el cambio de la energía libre presente en la reacción electroquímica es directamente proporcional al potencial electroquímico de celda que se genera.

Obteniendo de la ecuación (4) la ecuación de Nernst

$$E = E^\circ - \frac{0.059}{n} \log Q \quad (5)$$

$$Q = (a_{\text{reactivos}} / a_{\text{productos}}) \quad (6)$$

donde para la ecuación (5) se tiene que:

E = Potencial del un metal dado (M) en solución

E° = Potencial estándar referido al electrodo normal de hidrógeno (ENH)

n = número de equivalentes intercambiados

y para la ecuación (6) donde a es igual a la actividad correspondiente a los productos y reactivos de la reacción.

1.1.3. Cinética de la corrosión

La cinética de corrosión indica la velocidad a la que ocurrirán los procesos para predecir entonces la cantidad de metal por unidad de



tiempo que se disuelve en un medio dado, esto tiene lugar cuando el sistema se desplaza de una situación de equilibrio.

Para disminuir la velocidad de corrosión de un metal expuesto a condiciones dadas, suelen utilizarse métodos como son la protección catódica y anódica, empleo de inhibidores, películas superficiales protectoras, etc.; el uso de estas técnicas es para aumentar la vida de las estructuras metálicas.

La polarización es el desplazamiento de un potencial en equilibrio hacia otro valor por medio de un flujo de electrones.

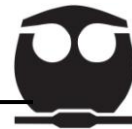
$$\eta = E_{aplicado} - E_{equilibrio} \quad (7)$$

Dicho flujo da como resultado que el potencial y la velocidad a la que ocurren las reacciones de óxido-reducción no sean constantes, ocurriendo en la interfase metal-electrolito.

El valor de sobrepotencial es considerado como la suma de los términos asociados con los diferentes procesos que se llevan a cabo, los cuales son:

- Sobrepotencial por transferencia de carga o polarización por activación
- Sobrepotencial por transporte de masa o polarización por concentración
- Sobrepotencial por reacción química o polarización por reacción química
- Polarización Óhmica o resistencia que presenta la solución electrolítica

Polarización por activación: cuando las velocidades en el proceso cinético son altas respecto a la reacción de transferencia de carga se



dice entonces que el proceso se encuentra controlado por varias etapas de reacción, las cuales ocurren en la intercara metal-electrolito, a esto se le conoce como proceso de activación.

La corriente representa entonces la transferencia eléctrica y es conocida como corriente de intercambio (I_0), que al ser multiplicada por el área de transferencia ($1/a$), da lugar a la densidad de corriente de intercambio (i_0). Si lo que se quiere es producir una disolución anódica se debe aplicar un sobrepotencial (η) desde una fuente externa y ayudar de esta manera el paso de iones dentro del líquido, la expresión que describe el tipo de proceso controlado por transferencia de carga es la de Butler-Volmer.

$$i = i_0 \left\{ \exp \left(\frac{(1-\beta) \cdot \eta \cdot F}{R \cdot T} \right) - \exp \left(\frac{(-\beta) \cdot \eta \cdot F}{R \cdot T} \right) \right\} \quad (8)$$

Donde:

i = densidad de corriente neta

i_0 = densidad de corriente de intercambio al equilibrio

η = sobrepotencial aplicado

β = coeficiente de simetría

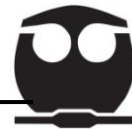
R = constante universal de los gases

T = temperatura absoluta

F = constante de Faraday

Se define a la densidad de corriente neta como la suma de las densidades parciales catódica y anódica:

$$i = i_a + i_c \quad (9)$$



Cuando ambas reacciones se encuentran en equilibrio, la densidad de corriente de intercambio (i_0), es igual a las velocidades de las dos reacciones:

$$i = 0 \text{ lo que implica el equilibrio se tendrá } i_a = i_c = i_0 \quad (10)$$

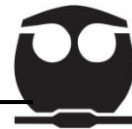
Lo anterior no quiere decir que la velocidad de la reacción de disolución (i_a) o la reacción de reducción (i_c) sea cero, si no que las velocidades de reacción son iguales pero en sentidos opuestos.

Polarización por concentración: Conforme ocurren las reacciones los reactivos se van consumiendo, lo que produce cambios de concentración en el electrolito, por tal motivo es necesario un exceso de energía para lograr el transporte de materia hacia la superficie del electrodo.

El transporte de estos iones puede hacerse hacia o desde los electrodos por difusión, convección o por migración, el primero comprende el transporte de materia debido a un gradiente de concentración, el segundo se produce por un gradiente de densidad, existiendo dos tipos de convección, *convección forzada*, que se obtiene por agitación del electrolito, y *convección natural*, consecuencia de la producción de gradientes de densidad debido al depósito de iones en el electrodo.

Y el tercero el cual comprende el transporte de iones debido a la existencia de un campo eléctrico, es decir, los iones positivos (cationes) se moverán hacia el electrodo cargado negativamente (cátodo), los iones negativos (aniones) se moverán hacia el electrodo cargado positivamente (ánodo)³.

Cuando el reactivo no es suficiente para abastecer el que consume la reacción electroquímica, dará lugar a un sobrepotencial denominado de



concentración o de transferencia de masa (η_{con}), siempre que la difusión sea el mecanismo que gobierne el proceso. Los nuevos incrementos en el sobrepotencial negativo no producirán ningún tipo de cambio en la corriente.

$$i = \frac{n \cdot F \cdot D \cdot C_0}{\delta} \quad (11)$$

donde

i = densidad de corriente

n = número de equivalentes intercambiados

F = constante de Faraday

D = coeficiente de difusión

C_0 = concentración del ion (reactivo) en el seno de la solución

δ = espesor de la región en la cual se produce el gradiente

Polarización Óhmica: este tipo de sobrepotencial en un electrodo está originado en una caída óhmica localizada en el electrolito, así mismo por la formación de películas pasivas sobre la superficie del electrodo, siempre despreciándose la resistencia del metal, este tipo de sobrepotencial está dado por:

$$\eta_{\Omega} = i (R_e + R_f) \quad (12)$$

donde

R_e = resistencia eléctrica del electrolito

R_f = resistencia eléctrica de la capa pasiva

Debe tenerse en cuenta que la resistencia óhmica depende de la distancia entre electrodos, por lo tanto es imposible eliminar la contribución óhmica al sobrepotencial total⁴.



1.2. Técnicas electroquímicas

Las técnicas electroquímicas se han aplicado como una herramienta para determinar la velocidad de corrosión. Una de sus ventajas es que se pueden realizar en un periodo de tiempo corto y los resultados obtenidos son de alta confiabilidad. Así mismo se estudian los fenómenos involucrados en la reacción de corrosión que se lleva a cabo.

Estas técnicas consisten en la aplicación de una señal eléctrica en un sistema del tipo electroquímico, para obtener información a partir del análisis de la respuesta eléctrica generada, la aplicación de este tipo de señales puede ser directa o alterna.

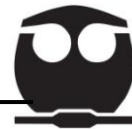
1.2.1. Potencial de corrosión

En esta se monitorea el cambio en el potencial de corrosión (E_{corr}) el cual puede dar información sobre el comportamiento activo-pasivo de un material metálico en un medio. Este potencial es medido respecto a un electrodo de referencia.

1.2.2. Resistencia de polarización (R_p)

Es una técnica de bajo campo y se aplica para sobrepotenciales en un rango de ± 10 mV a ± 30 mV estos valores garantizan que la superficie no es afectada significativamente después del experimento permitiendo medir la velocidad instantánea de corrosión y se define como la pendiente de la tangente a la curva de polarización en las vecindades del E_{corr} .

Stern y Geary escribieron: "se deriva una ecuación relacionando la pendiente de esta región con la velocidad de corrosión y las pendientes de Tafel, siendo una nueva aproximación experimental para el estudio de la electroquímica de los materiales corroyéndose"⁵.



La ecuación desarrollada por Stern y Geary es la siguiente:

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (13)$$

$$B = \frac{ba*bc}{2.303*(ba+bc)} \quad (14)$$

$$i_{corr} = \frac{ba*bc}{2.303*(ba+bc)} \frac{1}{R_p} \quad (15)$$

donde:

ba= pendiente de Tafel anódica

bc= pendiente de Tafel catódica

Rp= resistencia a la polarización

i_{corr}= densidad de corriente

Algunas ventajas y desventajas que presenta esta técnica electroquímica se aprecian en la tabla 1.1.

Tabla1.1: Ventajas y Desventajas de la técnica electroquímica Resistencia a la Polarización⁶.

Ventajas	Desventajas
<ul style="list-style-type: none"> • Proporciona velocidades de corrosión instantáneas • Método rápido • Técnica no destructiva • No requiere personal altamente especializado para realizarse • Técnica económica 	<ul style="list-style-type: none"> • Solo puede ser empleado para sistemas controlados por transferencia de carga • No aprecia las caídas óhmicas • No discierne las contribuciones resistivas de cada elemento del sistema electroquímico

1.2.3. Curvas de polarización

Esta técnica es considerada de alto campo, usada en sobrepotenciales anódicos y catódicos mayores a los ±120 hasta ±500 mV vs potencial de corrosión (E_{corr}).



En esta técnica dos de los tres electrodos utilizados en la celda son polarizados: electrodo de trabajo (metal en estudio) y contra electrodo (grafito), la respuesta de corriente obtenida es medida con el cambio de potencial fuera del potencial libre de corrosión. Entonces el estado estacionario se caracteriza por el E_{corr} o también conocido como potencial mixto. La extrapolación es la relación lineal entre E y $\log(i)$ a un potencial de corrosión dado y corresponde a una reacción de corrosión controlada por la transferencia de carga, lo que permite determinar la corriente de corrosión, i_{corr} .

En otras palabras se puede decir que en el diagrama de Evans-Tafel, que el punto de intersección de las pendientes de Tafel se le denomina potencial de corrosión y a partir de este se determina la corriente de corrosión (i_{corr}).

La ecuación de Tafel es una aproximación de alto campo de la ecuación de Butler-Volmer para una reacción electroquímica controlada por el proceso de transferencia de carga, como se muestra a continuación:

$$i = i_0 \left\{ \exp\left(\frac{\alpha n F \eta_a}{R T}\right) - \exp\left(\frac{-(1-\alpha) n F \eta_c}{R T}\right) \right\} \quad (16)$$

Para un $\eta > 120$ mV, donde $\eta = (E_{\text{apl}} - E_{\text{corr}})$, se tiene que:

$$i_a = i_0 \left\{ \exp\left(\frac{\alpha n F \eta_a}{R T}\right) \right\} \quad (17)$$

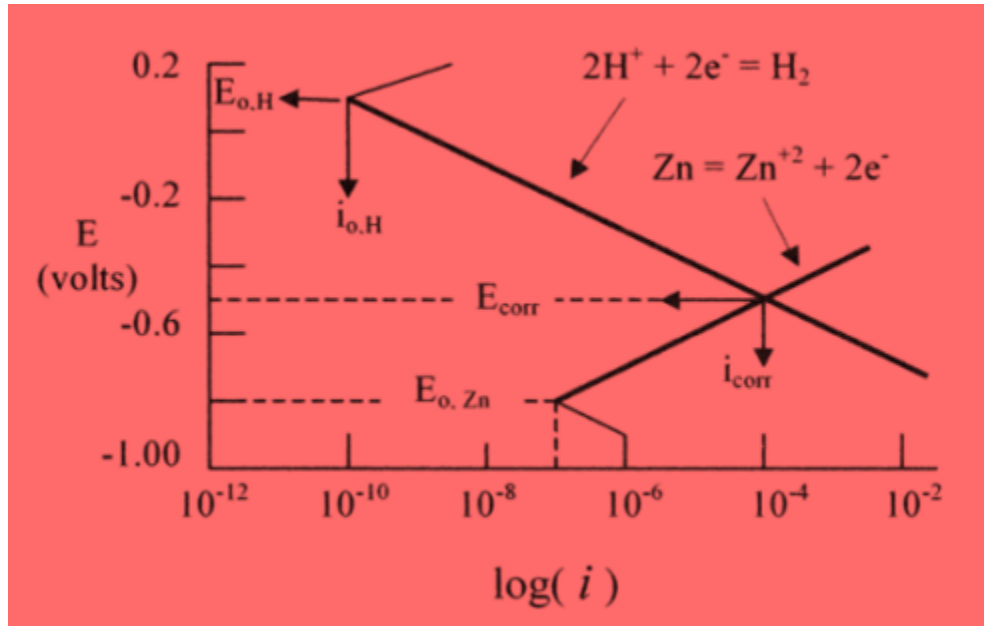


Figura 1.2: Diagrama de Evans-Tafel⁷

Aplicando logaritmo a cada parte de la ecuación y al despejar posteriormente $-\eta_a$, se deja así la ecuación en función de las densidades de corriente:

$$\log i_a = \log i_o + \frac{\alpha * n * F * \eta_a}{2.303 R * T} \quad (18)$$

$$\eta_a = \frac{2.303 * R * T}{\alpha * n * F} \log \frac{i_a}{i_o} \quad (19)$$

$$\eta_a = b_a * \log \frac{i_a}{i_o} \quad (20)$$

La ecuación (20) es la expresión de la ecuación de Tafel para la rama anódica; se puede proceder de manera análoga para la rama catódica del diagrama de Tafel y aplicando la ley de los logaritmos correspondiente se tiene que:



$$\eta = b * \log \frac{i}{i_{corr}} \quad (21)$$

$$\eta = b(\log i \pm \log i_{corr}) \quad (22)$$

en donde b representa la pendiente de Tafeliana.

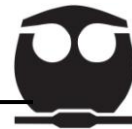
En general la técnica de extrapolación de Tafel se lleva de la siguiente manera:

- I. Se polariza el material metálico de estudio a diferentes potenciales, en sentido anódico (positivo) y catódico (negativo), en valores de sobrepotencial que comprenden por arriba de ± 120 mV y hasta ± 500 mV.
- II. Se identifican las zonas activacionales (lineales) de ambas curvas que abarquen 1 década de longitud.
- III. Se realiza la extrapolación de ambas zonas lineales hasta su intersección.
- IV. En el intersección identificado en el punto anterior se leen los valores de E_{corr} e i_{corr}
- V. El valor de i_{corr} obtenido se convierte a velocidad de corrosión usando las leyes de Faraday.

La expresión siguiente contempla las leyes de Faraday, las cuales indican que la corriente involucrada en el proceso y la pérdida de peso del material por la corrosión, están directamente relacionadas⁸.

$$V_{corr} = i_{corr} (A) * \left(\frac{C}{A.s}\right) * \frac{1}{F} \left(\frac{1eq}{96500C}\right) * \frac{1}{n} \left(\frac{1mol}{\#eq}\right) * PM \left(\frac{g}{mol}\right) * \frac{1}{\rho} \left(\frac{1cm^3}{g}\right) * \frac{1}{A} \left(\frac{1}{cm^2}\right) = \frac{cm}{s} \quad (23)$$

$$V_{corr} (mpy) = V_{corr} * \left(\frac{cm}{s}\right) * \left(\frac{1plg}{2.54cm}\right) * \left(\frac{1mplg}{1 \times 10^{-3}plg}\right) * \left(\frac{3600s}{1h}\right) * \left(\frac{24h}{1día}\right) * \left(\frac{365días}{1año}\right) = mpy \quad (24)$$



Donde:

- Icorr : Corriente de corrosión (Amperes)
F : Constante de Faraday (C/eq)
n : Número de equivalentes electroquímicos por mol
PM : Peso molecular de la especie que se corroe (g/mol)
 ρ : Densidad (g/cm³)
A : Área de exposición (cm²)
C : Coulombs
mpy : Milipulgadas por año

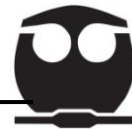
Este método está basado en la teoría electroquímica de los procesos de corrosión desarrollado por Wagner y Traud⁹.

1.2.4. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)

La técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) por sus siglas en inglés Electrochemical Impedance Spectroscopy, es un método electroquímico utilizado en estudios de los procesos corrosivos, basado en el uso de una señal eléctrica alterna que es aplicada a un electrodo (metálico), registrando la señal de respuesta correspondiente.

La respuesta obtenida en un ensayo de EIS es la relación entre la señal de salida y la señal de entrada aplicada, basada en la impedancia que presenta el sistema a la señal eléctrica impuesta durante el ensayo.

La espectroscopia de impedancia electroquímica ha sido aplicada en el estudio de los procesos corrosivos durante varios años, demostrándose que es un método exacto y eficaz para medir las velocidades de corrosión, teniendo como ventaja en comparación con otras técnicas electroquímicas que puede ser utilizada en pequeñas amplitudes de señal sin perturbar las propiedades que son medidas.



En el procedimiento experimental más comúnmente empleado, se aplica una pequeña señal de potencial (E) al electrodo de interés, midiendo posteriormente su respuesta en corriente (I) a diferentes frecuencias. Así, el equipo electrónico usado procesa las mediciones de potencial-tiempo y corriente-tiempo, dando como resultado una serie de valores de impedancia correspondientes a cada frecuencia estudiada. Esta relación de valores de impedancia y frecuencia se denomina *espectro de impedancias*.

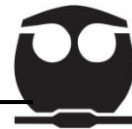
En esta técnica generalmente se aplica un barrido de frecuencias de 10^6 Hz a 10^{-4} Hz, obteniendo un espectro de impedancias con amplitudes de 5 a 50 mV¹⁰.

La impedancia es considerada una función de transferencia que relaciona la perturbación al sistema con la respuesta¹¹.

Esta función de transferencia solamente puede llegar a ser impedancia cuando se cumplen las siguientes condiciones:

- ✚ *Causalidad*: a respuesta del sistema debe ser consecuencia exclusiva del estímulo.
- ✚ *Linealidad*: la relación entre el estímulo y la respuesta es independiente de la magnitud de la perturbación.
- ✚ *Estabilidad*: el sistema regresa a su estado inicial después de la aplicación del estímulo.
- ✚ *Valor finito*: la impedancia debe tener un valor infinito en todo el espectro de frecuencia analizado, incluyendo $\omega \rightarrow 0$ y $\omega \rightarrow \infty$. Desde el punto de vista práctico, la condición de valor finito no es crítica³¹.

En el caso de los estudios de corrosión que utilizan la técnica de EIS, los espectros de impedancia obtenidos suelen ser analizados mediante



circuitos eléctricos, compuestos por componentes tales como resistencias (R), capacitancias (C), inductancias (L), etc. Combinados de tal manera que reproduzcan los espectros de impedancia medidos. Estos circuitos eléctricos son denominados *circuitos eléctricos equivalentes*.

La impedancia es un término que describe la resistencia eléctrica (R), utilizada en circuitos de corriente alterna (CA). En un circuito de corriente directa (CD) la relación entre la corriente (I) y el potencial (E) está dada por la ley de Ohm.

$$E = I * R \quad (25)$$

donde:

E: es el potencial en Volts

I: es la corriente en amperes

R: es la resistencia en Ohms

En el caso de una señal alterna la expresión equivalente es la siguiente:

$$E = I * Z \quad (26)$$

Donde Z representa la impedancia del circuito, con unidades de Ohm. Es necesario hacer notar que a diferencia de la resistencia, la impedancia de un circuito de CA depende de la frecuencia de señal que sea aplicada. La frecuencia (f) de un sistema de CA se expresa en unidades de Hertz (Hz) o un número de ciclos por segundo (s^{-1}).

De esta manera, es posible definir la admitancia (Y) de un circuito de CA. Siendo el recíproco de la impedancia y es un parámetro de importancia en los cálculos matemáticos que involucran esta técnica y por otra parte, los equipos en estudios de EIS miden en realidad la admitancia.

$$Y = \frac{1}{Z} = \frac{I}{E} \quad (27)$$



La impedancia de un sistema a cada frecuencia está definida por: la razón entre la amplitud de la señal de la corriente alterna y la amplitud de la señal de potencial alterno y el ángulo de fase. Un listado de estos parámetros a diferentes frecuencias constituye el *espectro de impedancias*. El desarrollo matemático de la teoría que fundamenta la técnica de EIS permite describir la impedancia de un sistema en términos de un componente real y un componente imaginario es cual se encuentra asociado a la raíz cuadrada de -1.

Para comprender la teoría de la espectroscopia de impedancia electroquímica es conveniente describir a la corriente y al voltaje como vectores giratorios o *fasores*, los cuales pueden ser representados en un plano complejo o *Diagrama de Argand*.

Un voltaje sinusoidal puede ser representado por la siguiente ecuación:

$$E = \Delta E * \text{sen } \omega t \quad (28)$$

En donde E es el valor instantáneo de potencial, ΔE es la amplitud máxima y ω es la frecuencia angular, misma que se relaciona con la frecuencia f de acuerdo a:

$$\omega = 2 \cdot \pi \cdot f \quad (29)$$

ΔE puede entenderse como la proyección, sobre el eje 0 del fador E en un diagrama polar. Como se puede observar el la figura 1.3.

En la mayoría de los casos, la corriente (I) asociada a una señal de potencial sinusoidal, es también sinusoidal con la misma frecuencia (ω) pero con una amplitud y fase diferente a la del potencial. Esto puede representarse con la siguiente expresión:

$$I = \Delta I \cdot \text{sen } (\omega t + \theta) \quad (30)$$

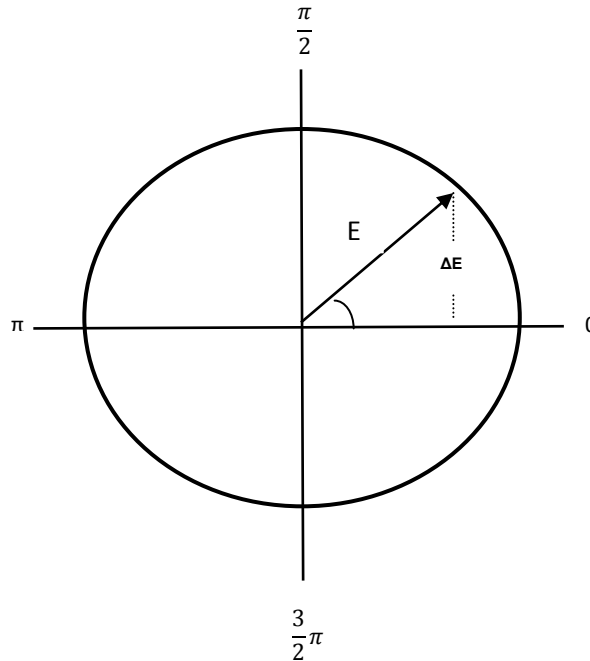
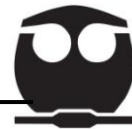


Figura 1.3: Diagrama correspondiente para el fasor E^{13} .

La ecuación 30 indica entonces, que en términos de fasores, los vectores giratorios están separados en el diagrama de la figura 1.3 por un ángulo θ como se observa. La respuesta de un potencial E en un circuito simple con una resistencia pura R , puede ser descrita por la ley de Ohm. Si se habla en términos de fasores, esto corresponde a una situación en donde el ángulo de fase $\theta = 0$. Cuando un capacitor es considerado en el circuito eléctrico diferentes aspectos deben tomarse en cuenta. La *capacitancia* (C), es definida a partir de la relación entre el potencial E aplicado entre las placas del capacitor y la carga (q), como se expresa en la siguiente ecuación:

$$q = C \cdot E \quad (31)$$

Si se considera a la corriente (I) que circula por el capacitor puede expresarse como:



$$I = \frac{dq}{dt} \quad (32)$$

Donde t es el tiempo y utilizando la ecuación 28, se obtiene:

$$I = C \frac{dE}{dt} \quad (33)$$

$$I = \Delta I \cdot \text{sen}(\omega t + \theta) \quad (34)$$

Si el término $1/\omega C$ es remplazado por X_c (reactancia capacitiva) se tiene la siguiente expresión:

$$I = \frac{\Delta E}{X_c} \text{sen} \left(\omega t + \frac{\pi}{2} \right) \quad (35)$$

La ecuación anterior tiene una forma similar a la ley de Ohm. Únicamente reemplazando R por X_c y considerando un ángulo de fase diferente e igual a $\pi/2$, como el ángulo es positivo se dice que la corriente está adelantada con respecto al potencial.

Con el fin de simplificar la notación matemática, se puede definir el número $j = \sqrt{-1}$, tanto el potencial como la corriente pueden ser representados como *vectores rotatorios*, así, el fasor E se define como:

$$E = \Delta E \cdot \text{sen} \quad (36)$$

En términos matemáticos los componentes real e imaginario, del fasor E y del fasor I , pueden representarse en un diagrama de Argand, con el eje de las abscisas correspondiente al componente real y el eje de las ordenadas al componente imaginario. La figura 1.4 muestra la representación de los fasores I y E para un circuito puramente resistivo.

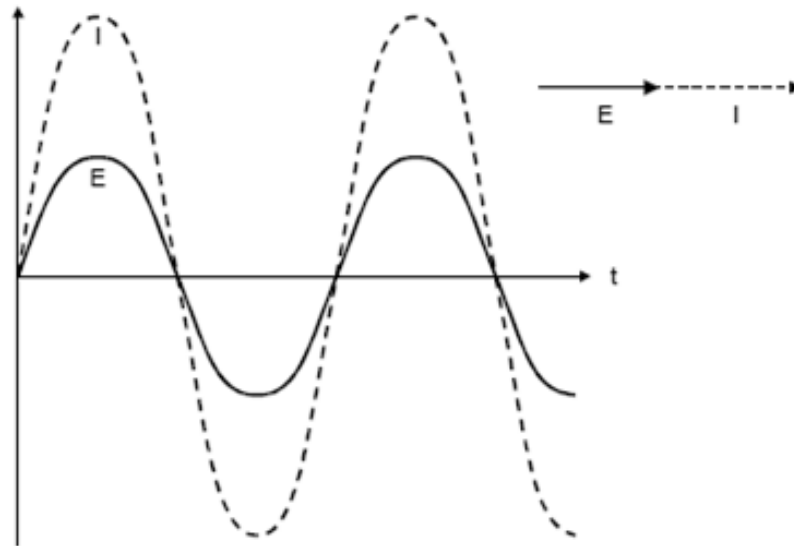
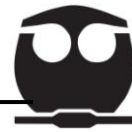


Figura 1.4: Representación en fasores del potencial (E) y la corriente (I) con el tiempo (t) para un sistema resistivo con ángulo de fase $\Theta = 0^{13}$.

Cuando la impedancia es medida a un número determinado de frecuencias y es graficado en un plano cartesiano, a la gráfica se le llama como diagrama de Nyquist, algunas ocasiones referidas como gráfica de plano complejo, al no aparecer de manera explícita la frecuencia en el diagrama de Nyquist, esta es obtenida del diagrama de Bode¹².

Es así como en un ensayo de EIS se obtienen valores de impedancia para cada valor de frecuencia obteniéndose lo que se conoce como *diagrama de Nyquist*, donde cada punto del diagrama representa la impedancia a una frecuencia correspondiente, siendo éste una extensión del diagrama de Argand y conocido también como gráfico de plano complejo y corresponde a graficar $-Z''$ contra Z' .

Otro tipo de representación de los resultados obtenidos durante el ensayo EIS son los conocidos como *diagramas de Bode*, donde se



presentan los diferentes parámetros de la impedancia contra la frecuencia.

Los diagramas de Bode más comunes son¹³:

- Logaritmo base 10 del módulo de impedancia ($|Z|$) contra logaritmo base 10 de la frecuencia (f).
- Ángulo de fase (Θ) contra logaritmo base 10 de la frecuencia (f).

A diferencia de los gráficos de Nyquist, las representaciones de Bode contienen toda la información de un ensayo de EIS, ya que las frecuencias se identifican claramente.

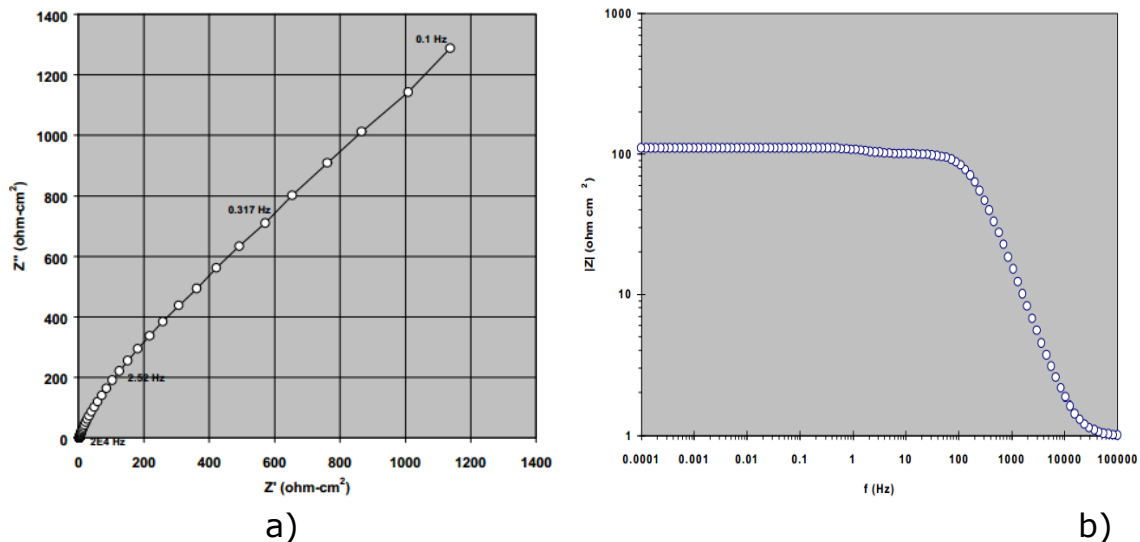
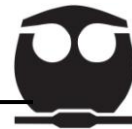


Figura 1.5: a) Representación Diagrama de Nyquist y b) Representación Diagrama de Bode¹³.

1.3. Materiales para aplicaciones ortopédicas – biomateriales

Existen diferentes materiales que son usados para aplicaciones ortopédicas, los cuales son considerados como *biomateriales*.

Se define como biomaterial "a un material diseñado para actuar interfacialmente con sistemas biológicos con el fin de evaluar, tratar, aumentar o reemplazar algún tejido, órgano o función del cuerpo"¹⁴.



Con el paso del tiempo se han realizado estudios de biocompatibilidad, citotoxicidad y las reacciones del tejido receptor hacia el implante, esto con el fin de proporcionar las bases científicas para una buena selección de los materiales utilizados en la práctica clínica.

Estos materiales utilizados para el uso de implantes tienen propiedades especiales, como una buena resistencia a la corrosión, baja toxicidad, resistentes al desgaste y sobre todo ser un material biocompatible.

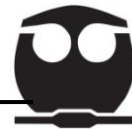
Estos biomateriales pueden clasificarse según sea su respuesta biológica o su origen, como se muestra en la tabla 1.2.

Tabla 1.2: Clasificación de los Biomateriales^{15,16}.

Origen	Respuesta biológica
<p>Materiales biológicos:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Tejidos Blandos (piel, tendón, pericardio). • Tejidos duros (hueso, dentina). <p>Materiales sintéticos:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Polímeros (polimetilmetacrilato) • Metales (acero inoxidable, Ti y sus aleaciones, Cr-Co, Ta). • Cerámicos (alúmina, hidroxiapatita, fosfato tricalcico, etc.). • Materiales compuestos. 	<ul style="list-style-type: none"> • Biotolerados: son encapsulados por una capa de tejido conjuntivo fibroso. (PMMA, acero inoxidable, Cr-Co) • Bioinertes: la superficie del material es recubierta por una capa de óxido estable, presenta contacto directo con el hueso, y no se produce inhibición de la osteogénesis. (Ti y sus aleaciones, alúmina, circonia) • Bioactivos: producen un enlace químico directo con el hueso circundante, gracias a su capacidad para fijar proteínas inductoras en su superficie. (Fosfato cálcico, hidroxiapatita, biovidrios)

1.3.1. Polímeros

A partir de sus propiedades y al fácil manejo de estas, los polímeros se han convertido en una fuente muy importante para la obtención de biomateriales. Se emplea principalmente en la fabricación de



dispositivos para diálisis, válvulas de corazón, implantes oculares y dispositivos ortopédicos entre otros.

Los polímeros se conforman de largas cadenas de moléculas orgánicas que pueden estar libres o unidas a través de enlaces covalentes o fuerzas externas. Los biomateriales elaborados por polímeros se pueden clasificar de la siguiente manera:

Biomateriales biodegradables: estos se descomponen después de cierto tiempo dentro del organismo pero éste es capaz de desecharlo.

Biomateriales bioabsorbibles: el organismo es capaz de metabolizarlo y resintetizar en compuestos que pueden ser absorbidos, como lo son las proteínas, o bien suelen ser desechados totalmente por el organismo.

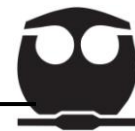
Por lo que los resultados del ataque iónico y la formación de los iones hidroxilos son las principales causas de irritación del tejido y de la disminución de las propiedades mecánicas¹⁷ de este tipo de biomateriales.

1.3.2. Cerámicos

Son materiales inorgánicos, no metálicos donde los átomos se mantienen unidos mediante enlaces iónicos y/o covalentes. Se utilizan debido a su buena estabilidad química en ambientes fisiológicos, entre los que destacan: la alúmina, zirconio y fosfato de calcio.

Los cerámicos que se utilizan en la elaboración de biomateriales, se pueden clasificar de la siguiente manera:

Biocerámicos absorbibles: son aquellos que el organismo es capaz de metabolizar y resintetizar en compuestos que puedan ser absorbidos, en general son elaborados de fosfatos y óxidos, teniendo como aplicación más común la reparación de huesos.



Biocerámicos inertes: son aquellos que el organismo no son de metabolizar y resinterizar en compuestos que puedan ser absorbidos, este tipo de biomaterial es no tóxico, ya que no producen ningún tipo de alergia ni reacción secundaria, tienen un alto índice de biocompatibilidad y resistencia a ser corroídos. Entre las aplicaciones más comunes están las prótesis de cadera, válvulas del corazón y válvulas respiratorias.

La limitante más importante de los materiales cerámicos es su baja resistencia mecánica, algunas de sus propiedades mecánicas son mostradas en la tabla 1.3.

Tabla 1.3: Propiedades mecánicas de los biomateriales cerámicos³⁵.

Biomaterial/Propiedad	Módulo de Young (GPa)	Resistencia a la Compresión (MPa)	Resistencia a la Tracción (MPa)
Alúmina	380	4500	350
Bioglass-Cerámico	22	500	56 – 83
Fosfato de Calcio	40 – 117	510 – 896	69 – 193
Carbono Pírolítico	18 - 28	517	280 - 560

1.3.3. Metales y aleaciones

Los metales poseen una estructura cristalina en la que los átomos se encuentran de manera ordenada. Las aleaciones son mezclas metálicas obtenidas con metales que en estado de fusión son solubles entre ellos ya sea en parte o en todas las proporciones, modificando sensiblemente sus propiedades físicas, con la posibilidad dentro de determinados límites, las cuales pueden ser orientadas en el sentido que se requieren según sean las exigencias de los usos para los que serán destinados.

Las aleaciones más comunes son las binarias, son aquellas que están formadas por dos metales (o por un metal y un metaloide).

Estos materiales tienen un amplio rango de aplicaciones que van desde las piezas de arreglo para las fracturas, amalgamas y aparatos dentales,



hasta el reemplazo parcial o total de las articulaciones, la combinación de su resistencia mecánica, ductilidad y puntos de fluencia hacen que estos sean los más apropiados para las aplicaciones biomédicas, sin embargo, son susceptibles a la corrosión y degradación electroquímica.

Los implantes metálicos son usualmente hechos de uno de los siguientes tipos de materiales: aceros inoxidable austeníticos, aleaciones cobalto-cromo, y titanio y sus aleaciones.

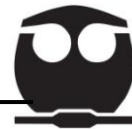
Estos materiales son aceptados en el ambiente corporal debido a la capa de óxido formada sobre la superficie¹⁷.

1.4. Características generales del titanio y sus aleaciones

El titanio fue descubierto en 1791 por el inglés William Gregor, siendo el cuarto elemento más abundante en la corteza terrestre, se encuentra principalmente en numerosas rocas ígneas y en los sedimentos derivados de ellas. Los minerales que muestran una mayor concentración de este metal son el rutilo (TiO_2) y la ilmenita ($\text{FeO}\cdot\text{TiO}_2$).

En 1973 el doctor Wilhelm Kroll, en asociación con Siemens y Helske, desarrolló un proceso para la obtención de titanio consistente en la reducción del compuesto tetracloruro de titanio con magnesio molido en una atmósfera de argón para evitar la oxidación. Este fue el primer proceso que permitió la obtención de cantidades apreciables de titanio puro, y se sigue utilizando mayoritariamente en la actualidad¹⁸.

Es un elemento metálico plateado grisáceo que se usa principalmente como base de aleaciones ligeras y fuertes. Es un elemento paramagnético, es decir, no se imanta debido a su estructura electrónica¹⁹. Presenta una estructura hexagonal compacta, es duro, refractario y buen conductor de calor y electricidad.



La película de óxido que se forma sobre la superficie del metal (por su buena afinidad con el oxígeno), principalmente TiO_2 , tiene un papel importante posee una alta estabilidad termodinámica y efecto pasivante al actuar como un inhibidor de la liberación de iones²⁰. Debido a la transformación alotrópica del titanio y a la capacidad de formar soluciones sólidas y compuestos, con enlace metálico, covalente o iónico, existe la posibilidad de obtener gran variedad de aleaciones al utilizar elementos de tipo intersticial o sustitucional, presentando características específicas según su necesidad, para el caso del implante biomédico la más indicada es la aleación que contiene aluminio y vanadio, según la composición el aluminio incrementa la temperatura de la transformación entre las fases alfa y beta y el vanadio disminuye esa temperatura.

Las aleaciones según el tipo de elemento aleante que estabiliza una u otra fase, se clasifican de la siguiente manera: α , $\alpha+\beta$, β metaestable o β estable, dependiendo de sus microestructuras a temperatura ambiente, existiendo así una clasificación que se muestra en la tabla 1.4.

Tabla 1.4: Clasificación de las aleaciones de titanio a partir de los elementos aleantes utilizados²¹.

Clasificación	Elementos Aleantes
α - estabilizadores	Al, O, N, C, Ga, Ge
β - estabilizadores	Mo, V, Nb, Ta, Fe, W, Cr, Ni, Co, Mn, H
Neutrales	Zr, Sn, Si

La tabla 1.5 muestra la clasificación de las aleaciones de titanio que son más importantes comercialmente.

Tabla 1.5: Aleaciones de titanio²¹.

Tipo	Aleación (es)
α	Ti-5Al-2.5Sn
α - β	Ti-8Al-1Mo-1V, Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo, Ti-6Al-4V, Ti-6Al-6V-2Sn, Ti-3Al-2.5V, Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo, Ti-5Al-2Sn-2Zr-4Cr-4Mo, Ti-10V-2Fe-3Al
β	Ti-13V-11Cr-3Al, Ti-15V-3Cr-3Al-3Sn, Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr, Ti-8Mo-8V-2Fe-3Al, Ti-11.5Mo-6Zr-4.5Sn

Algunas aleaciones de titanio que poseen una buena resistencia mecánica y a la corrosión son: Ti-6Al-4V, Ti-5Al-2.5Fe, Ti-6Al-7Nb, etc., siendo la primera la más conocida y empleada en usos biomédicos pues combina su buena resistencia mecánica con una gran capacidad de conformado, siendo producto de su microestructura bifásica constituida por las fases α y β , donde la primera ofrece buena plasticidad y tiende a exhibir propiedades mecánicas y físicas anisotrópicas, mientras la fase β presenta una buena conformabilidad, la cual es consecuencia de su alta ductilidad. Su uso como material médico es debido a la cubierta de óxido que en contacto con los tejidos es insoluble, lo que evita la liberación de iones que pudieran reaccionar con las moléculas orgánicas.

1.4.1. Propiedades fisicoquímicas del titanio y Ti-6Al-4V

A continuación en las tablas 1.6 y 1.7 se presentan las propiedades físicas, químicas y mecánicas del titanio y la aleación de uso biomédico Ti-6Al-4V, respectivamente.

Tabla 1.6: Propiedades del Titanio²².

Propiedades	Valor
Densidad	4.50 g/cm ³
Peso Molecular	47.867 g/mol
Potencial de Electrodo	0.20 V
Electronegatividad	1.54 (Pauling)
Dureza Brinell	70
Resistencia a la Tracción Final	220 MPa
Resistencia a la Tracción Rendimiento	140 MPa
Alargamiento a la Rotura	54 %
Módulo de Elasticidad	116 GPa
Resistividad Eléctrica	5.54x10 ⁻⁵ Ohm-cm
Calor de Fusión	435.4 J/g
Cp	0.528 J/g-°C
Conductividad Térmica	17 W/m-K
Punto de Ebullición	3287 °C

Tabla 1.7: Propiedades de la aleación Ti-6Al-4V²².

Propiedades	Valor
Densidad	4.43 g/cm ³
Dureza Brinell	334
Dureza Rockwell C	36
Resistencia a la Tracción_{427°C}	620 MPa
Resistencia a la Tracción Final	950 MPa
Resistencia a la Tracción Rendimiento	880 MPa
Alargamiento a la Rotura	14 %
Módulo de Elasticidad	113.8 GPa
Resistencia a la Compresión	970 MPa
Resistividad Eléctrica	1.78x10 ⁻⁴ Ohm-cm
Cp	0.526 J/g-°C
Conductividad Térmica	6.70 W/m-K
Punto de Fusión	1604-1660 °C
Solidus	1604 °C
Liquidus	1660 °C
Beta Transus	980 °C



1.5. Factor principal que afecta el comportamiento de los implantes de titanio y sus aleaciones

Son muchos los factores que pueden disminuir el tiempo de vida útil de los implantes biomédicos, desde los esfuerzos aplicados sobre el implante (cargas estáticas y dinámicas que son función de la actividad de la persona a la cual se le coloca el implante), hasta el ambiente en el que se encuentran.

1.5.1. Ambiente biológico

Como componente de los seres vivos se encuentran varios de los elementos de la tabla periódica (sodio, potasio, calcio, magnesio, cobre, hierro, cloro, oxígeno, carbono, hidrogeno, nitrógeno, etc.), pero no todos aquellos que lo conforman son indispensables para la vida, por ejemplo en la actualidad se pueden encontrar cantidades importantes de plomo y otros metales pesados en la sangre, por tal motivo el cuerpo humano es considerado como un ambiente agresivo para los metales y aleaciones que son utilizados para la elaboración de piezas de uso biomédico, debido a los distintos elementos que constituyen el plasma sanguíneo que se encuentra en contacto directo con este tipo de piezas. El Plasma Sanguíneo Humano (Human Blood Plasma-HBP) es una solución salina oxigenada con un contenido aproximado de sal del 0.9% y un pH 7.4, a una temperatura de 37 ± 1 °C.

La mayoría de los materiales metálicos quirúrgicos y para implantes, incluso el más resistente a la corrosión, sufren deterioro químico o disolución electroquímica, debido al ambiente complejo y corrosivo del cuerpo humano. El fluido corporal está constituido por agua, oxígeno disuelto, compuestos complejos, cantidades de sodio (Na^+) y cloro (Cl^-), bicarbonato, potasio, calcio, fosfatos, carbonatos, proteínas, etc.¹⁷.

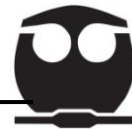


Las especies iónicas cumplen varias funciones, entre ellas la de mantener el pH del cuerpo y participar en la transferencia de electrones durante las reacciones que se llevan a cabo, desde un punto de vista de la electroquímica, la corrosión puede iniciar debido a varias condiciones existentes a lo largo de la superficie del implante, las que suelen ser responsables de la formación de celdas electroquímicas y con el paso del tiempo alterar el ambiente local y hacer que el implante falle prematuramente. Debido a que la compatibilidad biológica de un implante, está ligado con la respuesta tisular tolerante o intolerante del cuerpo, entendiéndose por respuesta tisular a cualquier reacción o cambio del tejido celular vivo cuando se ve afectado por alguna enfermedad, toxinas o por estímulos externos. Algunas clases de respuestas tisulares son: inflamación, necrosis y respuesta inmunitaria. En este caso la respuesta será desencadenada por la alteración química que supone la inclusión o permanencia en el interior del organismo el implante y/o los productos de corrosión que puedan generarse.

En la tabla 1.8 se muestran las concentraciones milimolares de las especies iónicas del Plasma Sanguíneo Humano (mM).

Tabla 1.8: Concentración iónica y pH del HBP¹⁷.

Ión	Concentración (mM)
Na⁺	142.0
K⁺	5.0
Mg²⁺	1.5
Ca²⁺	2.5
Cl⁻	103.0
HCO₃⁻	27.0
HPO₄²⁻	1.0
SO₄²⁻	0.5
pH	7.2 – 7.4



En la actualidad se han realizado estudios con diversos fluidos corporales simulados, los cuales permiten determinar el comportamiento de los distintos materiales utilizados en la elaboración de prótesis.

Los fluidos corporales simulados son soluciones con fuerza iónica similar a la del plasma de la sangre humana, manteniéndose en las mismas condiciones de pH y temperatura fisiológicas.

Una clasificación de los medios artificiales, es dividirlos en función de su composición:

- Medios que contienen serum
- Medios libres de serum
- Medios definido químicamente
- Medios libres de proteínas

Para el estudio de materiales de titanio y sus aleaciones los medios utilizados son aquellos libres de proteínas, por ejemplo: fluido biológico simulado (SBF), fluidos gástricos, entre otros.

El primer plasma acelular simulado o líquido corporal simulado fue diseñado por Earle. Posteriormente, Hanks desarrolló una solución salina equilibrada (SSBH), que contiene una concentración de carbonatos muy parecida a la del plasma sanguíneo y una relación Ca/P de 1.76, esta solución es considerada como la antecesora del fluido corporal simulado por Kokubo²³.

En la tabla 1.9 se muestra la composición química de la solución de fluido corporal simulado (SBF), solución de fluido corporal simulado concentrada en $[Ca^{2+}]$ (SBFCa) y la solución de fluido corporal simulado concentrada en $[HPO_4]$ (PBS).

Tabla 1.9: Composición química de las fluidos corporales simulados²⁴.

Compuesto	SBF (g/l)	SBFCa (g/l)	PBS (g/l)
NaCl	8.000	8.000	8.000
NaHCO₃	0.350	0.350	0.350
KCl	0.224	0.224	0.224
K₂HPO₄	0.174	0.174	1.677
MgCl . 6H₂O	0.305	0.305	0.305
CaCl₂ . 2H₂O	0.372	0.558	0.08
Na₂SO₄	0.071	0.071	0.071
NH₂C(CH₂OH)₃	6.057	6.057	6.057

1.5.1.1. Solución SBF (Kokubo)

En 1991 Tadashi Kokubo desarrolló un fluido celular fisiológico simulado el cual contiene una concentración de iones inorgánicos similares a los que posee el fluido extracelular humano. Estos fluidos fisiológicos simulados, comúnmente se abrevian SBF por sus siglas en inglés (Simulated Body Fluids) y en ocasión también son llamados *Solución de Kokubo*.

Para conocer la relación que existe entre la solución del Kokubo con el plasma sanguíneo humano, en la siguiente figura (Figura 1.6) se muestra la relación de concentración de los iones que los constituyen.

Ion	Concentración (mmol/dm ³)	
	Fluido Fisiológico Simulado	Plasma sanguíneo humano
Na ⁺	142.0	142.0
K ⁺	5.0	5.0
Mg ²⁺	1.5	1.5
Ca ²⁺	2.5	2.5
Cl ⁻	147.8	103.0
HCO ₃ ⁻	4.2	27.0
HPO ₄ ²⁻	1.0	1.0
SO ₄ ²⁻	0.5	0.5

pH ajustado a 7.42 por adición de Tris-(Hidroximetil)-aminometano (CH₂OH)₃CNH₂ y HCl 1M a 37°C.

Figura 1.6: Concentración de los iones presentes en la solución SBF en comparación con los iones presentes en el plasma sanguíneo³³.



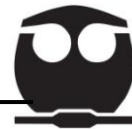
Debido a que la solución SBF es metastable de iones supersaturados de calcio y fosfato, para su preparación se deben de seguir algunas indicaciones, tales como:

- i. Limpieza: Se deben limpiar todas las botellas en las cuales se vaya a almacenar la solución, así también todo el material de vidrio que sirva para la preparación de la solución. Es recomendable la esterilización de cada uno de los recipientes a utilizar.
- ii. Disolución de los reactivos químicos: Se agregarán 750ml de agua destilada en un vaso de precipitados de 1000ml, calentar el líquido a temperatura muy próxima a los 36.5°C. La adición de cada uno de los reactivos debe ser con una agitación constante del líquido y en el orden presentado en la tabla 1.10.
- iii. Ajuste del pH: Esta acción debe realizarse con la ayuda de un medidor de pH, el cual estará dentro de la solución a 36.5°C que se encuentra en agitación constante, se le adicionará de manera gradual solución de HCl [1M], hasta alcanzar un valor de pH 7.25-7.4. Una vez ajustado el valor de pH la solución debe ser aforada con agua destilada a 1 litro, la solución final debe, mantenerse en reposo hasta una temperatura de 20°C antes de su almacenamiento.

Tabla 1.10: Reactivos a utilizar para la preparación de la solución de Kokubo³⁴.

Reactivo	Peso (gramos)
NaCl	7.996
NaHCO₃	0.350
KCl	0.224
K₂HPO₄	0.176
MgCl₂	0.305
CaCl₂	0.278
Na₂SO₄	0.071
(CH₂OH)₃CNH₂	6.057

Ajustar el pH adicionando HCl [1M]



Parte 2: Métodos de modificación de superficies

1.6. Métodos de modificación en la superficie del titanio y sus aleaciones

Debido a la interacción directa que tiene el implante con el ambiente biológico es necesario aumentar la resistencia del material biomédico a ser corroído, es así como se suele justificar la modificación de la superficie del titanio y las aleaciones empleadas, permitiendo de esta manera una mejora en la integración biológica del implante en el cuerpo humano.

Para mejorar la bioactividad, biocompatibilidad y la resistencia a la corrosión del titanio y sus aleaciones se usan diversos métodos, los cuales van desde *métodos mecánicos, químicos y físicos*, que están en función del mecanismo de modificación de la superficie del metal o la aleación, para este estudio se hará énfasis en los métodos de modificación químicos que incluyen recubrimientos de conversión química y anodizado (proceso de oxidación electrolítica).

1.6.1. Tratamientos de conversión química

Los tratamientos de conversión química son modificaciones en la superficie metálica formando una capa de óxido. Estos tratamientos son realizados por alguna de las siguientes maneras:

- a. Química: se basa en el depósito de un metal o la formación de un óxido metálico que forma una película en la superficie estable, recubriendo el metal base a partir de una solución acuosa del metal a depositar.



- b. Anódica: el óxido metálico es formado bajo condiciones controladas de tal manera que la película que se forma es adherente e impermeable.

La estructura final de la película superficial formada depende de la manera en la que se formula el tratamiento, el tipo de aplicación de baño, si este es por inmersión, spray, aspersión etc., el tiempo de inmersión, y el tipo de metal base ya sea aluminio, titanio, cobre, magnesio, plata, zinc y acero.

1.6.1.1. Anodizado

El anodizado u oxidación anódica es una técnica utilizada para modificar la superficie de ciertos materiales. Se conoce como anodizado a la capa de protección artificial que se genera sobre el óxido protector del metal. Esta capa es conseguida por medio de procedimientos electroquímicos, de manera que se obtiene como resultado una mayor resistencia a la corrosión y durabilidad del material seleccionado.

El nombre anodizado deriva del hecho de que la parte a tratar del material se conecta como ánodo en el circuito eléctrico del proceso electrolítico. Este proceso es utilizado para proteger al titanio y al aluminio de distintos fenómenos como la corrosión, abrasión, y como método decorativo, debido a las variedades de coloreado que proporciona la técnica.

Debido a las propiedades mencionadas en el punto 1.4, el titanio y sus aleaciones han sido utilizados como sustitutos del aluminio, por tal motivo para conseguir una mejora en dichas propiedades se utiliza la oxidación anódica y producir así películas protectoras sobre la superficie del titanio, brindando además una mayor resistencia a la corrosión y



características topográficas especiales, como por ejemplo una mayor rugosidad²⁵.

Así entonces, el proceso de anodizado consiste en obtener de manera artificial películas de óxido de mucho mayor espesor y con mejores características de protección que las capas que son formadas de manera natural.

Como todo proceso de modificación el anodizado tiene grandes ventajas como por ejemplo:

- i. La capa de anodizado es más dura que las capas obtenidas pintando con resinas sintéticas.
- ii. El anodizado proporciona al material una apariencia de superficie metálica mayor a la que se puede lograr con pinturas orgánicas.
- iii. No es afectado por la luz solar. Sin embargo, los recubrimientos orgánicos pueden eventualmente fallar debido a la exposición directa a los rayos ultravioletas.
- iv. Se obtiene un espesor de capa controlada.
- v. Resistencia a la abrasión y corrosión elevadas.

El anodizado de titanio, es una clase especial de tratamiento superficial para el titanio que consolida y densifica las capas pasivas finas existentes, dando por resultado un espectro de los colores superficiales que se extienden del color oro, pasando por toda la gama del arcoíris (Figura 1.7).

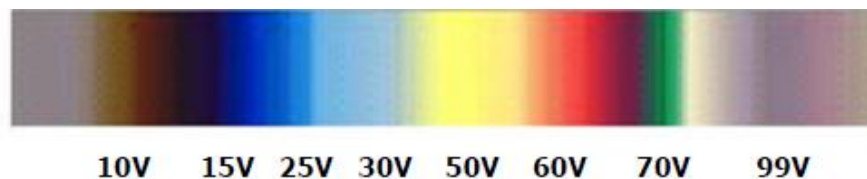


Figura 1.7: Gama de colores según el voltaje aplicado en el proceso de anodizado²⁶.



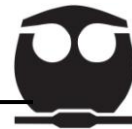
La variedad de colores que produce esta técnica en el titanio y sus aleaciones, depende principalmente del espesor de la capa según el voltaje aplicado en el proceso, es importante mencionar que si el metal base presenta elementos aleantes como el niobio o tántalo, la capa de óxido presenta un brillo debido a su alto índice refractario que poseen estos elementos. En la tabla 1.11 se presenta la relación directa que se tiene del voltaje aplicado en el proceso con el color de la capa de óxido y el espesor aproximado obtenido.

Tabla 1.11: Valores del espesor de la capa de óxido formada según el voltaje aplicado en el proceso de anodizado²⁷.

Voltaje (V)	Color de capa	Espesor de capa (nm)
2	Plata	< 20
5	Marrón claro	24.1
10	Marrón dorado	36.1
15	Azul morado	49.1
20	Azul oscuro	58.6
25	Azul cielo	70.2
30	Azul pálido	81.5
35	Azul acero	92.6
40	Verde claro	103.6
45	Amarillo verdoso	114.7
50	Amarillo limón	124.6
55	Dorado	131.9
60	Rosado	141.0
65	Morado claro	157.3
75	Azul	176.9
95	Plateado	>180

Este proceso llega a compararse con la anodización de aluminio, a diferencia que para el titanio, no se aplica ningún tipo de colorante, por lo que es considerado como un proceso de modificación limpio.

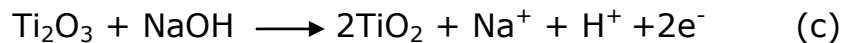
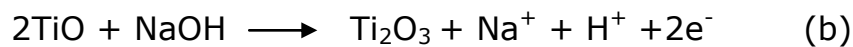
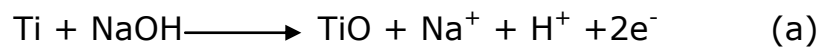
Los electrolitos que suelen utilizarse para anodizar pueden ser ácidos o bases diluidas como: ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido acético ($C_2H_4O_2$), ácido fosfórico (H_3PO_4) e hidróxido de sodio ($NaOH$), ya que estas



soluciones afectan directamente al titanio y sus aleaciones. Este tipo de proceso electrolítico debe contar con un cátodo de aproximadamente el doble del área de la superficie del ánodo, garantizando una cobertura total del ánodo y conseguir entonces la formación y crecimiento de una capa de óxido uniforme.

Las reacciones que se llevan a cabo en este proceso son las siguientes³⁷:

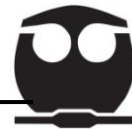
Ánodo:



Los iones de titanio y oxígeno se forman en las reacciones redox, en donde el oxígeno es conducido a través del electrolito y atraído por el ánodo en el momento que es aplicado el campo eléctrico, produciendo de tal manera el crecimiento de la capa de óxido de forma artificial. Por lo tanto, el campo eléctrico aplicado debe ser lo suficiente para mover los iones a través de la capa de óxido, indicando que el espesor final de la capa durante el anodizado, es linealmente dependiente del voltaje de operación del proceso.

Este proceso de anodización, mejorará los implantes proporcionando²⁸:

1. Limpieza de residuos tanto orgánicos como inorgánicos de la superficie del biomaterial.
2. Mejora en la resistencia a la corrosión del implante.
3. Disminución de la liberación de iones del titanio al medio fisiológico.
4. Aumento de la dureza superficial.



5. Aumento en la resistencia al desgaste.

1.6.1.2. Variables que afectan la capa de óxido

Existen diversas variables que suelen afectar la capa de óxido formada, tales como: tiempo de exposición de anodizado, la concentración del electrolito utilizado, voltaje aplicado, etc. La concentración del electrolito es importante, puesto que éste es el medio que proporciona la conductividad para que los iones tengan cierta movilidad y por consiguiente puedan desplazarse, ya sea al cátodo o al ánodo, por lo tanto mientras mayor sea la concentración del electrolito, mayor será la conductividad y movilidad iónica en los respectivos polos (negativo y positivo).

Otra variable importante es el tiempo de exposición, puede ser en segundos o minutos, y estará en función de las condiciones de operación como el voltaje, la temperatura, el tipo de electrolito (ácido o básico), y la forma de llevar a cabo la oxidación, es decir si este proceso será por la vía de rayo laser, plasma o electroquímico.

En el proceso electroquímico el tiempo está ligado directamente con la variación de la densidad de corriente, cuando estos valores sean constantes indica que el crecimiento de la capa es casi nulo y por consecuencia el tiempo de anodizado ha terminado.

La aplicación de un tiempo adicional de exposición, en ocasiones llega a variar la intensidad del color reflejado, ya que el color de anodizado está directamente relacionado con el voltaje aplicado en el proceso, entonces el espesor de la capa anodizada depende del voltaje y no del tiempo de electrolisis o la densidad de corriente, por lo que el consumo de energía para realizar la técnica es bastante bajo, siendo así una técnica económica y de gran interés tecnológico.

CAPÍTULO 2



2. Metodología experimental

En el capítulo se describe el procedimiento utilizado desde la obtención de las muestras y caracterización de la aleación Ti-6Al-4V, la preparación de cada uno de los reactivos, el procedimiento utilizado para la obtención del anodizado y tratamientos de conversión química con cloruro de lantano (LaCl_3), la realización de los distintos ensayos electroquímicos, y la evaluación de las probetas al ser expuestas en la solución de Kokubo.

2.1. Obtención y caracterización de las muestras de Ti-6Al-4V

La aleación en su condición inicial corresponde a una barra cilíndrica de diámetro aproximado a 1.5cm y longitud de 100cm. Se obtienen monedas cilíndricas de espesor igual a 0.3cm y diámetro antes mencionado (1.5cm), a partir de cortes transversales de la pieza original con una cortadora con disco de diamante de la marca BUEHLER.

Todas las probetas son caracterizadas metalográficamente siguiendo la norma ASTM E3-01²⁹ realizando un desbaste con papel abrasivo de carburo de silicio (SiC) de número 240, 320, 400, 600 y 1000. Posteriormente las probetas son limpiadas en un baño ultrasónico en un equipo de la marca BUEHLER modelo ULTRAMET 2002 – SONIC CLEANER (figura 2.1) con alcohol etílico absoluto por 10 minutos y después son secadas con aire frío.



Figura 2.1: Equipo para baño ultrasónico.

Para conocer la composición química de la aleación de titanio trabajada se analiza una muestra de ésta por medio de la técnica de Plasma de Acoplamiento Inductivo mejor conocida como ICP.

2.2. Preparación de reactivos

Los reactivos utilizados durante la parte experimental fueron preparados en el laboratorio de corrosión No. 211 del Edificio "D" de la Facultad de Química, UNAM, mismos que son maniobrados en vasos de precipitados, matraces aforados (ver figura 2.2) de 50 ml, 100 ml, 250 ml, 500 ml y 1000 ml de volumen marca PYREX®, según el reactivo a preparar.

Por cuestiones de seguridad los reactivos son preparados dentro de una campana extractora, debido a la emanación de los gases durante las reacciones químicas, por ejemplo en la preparación del HCl que es utilizado para el ajuste de pH de la solución de Kokubo.



Figura 2.2: Material de laboratorio empleado.

2.2.1. Solución de hidróxido de sodio (NaOH)

Para llevar a cabo el proceso de anodizado pueden ser utilizados distintos electrolitos, tales como: ácido fosfórico (H_3PO_4), ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido acético ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$) e hidróxido de sodio (NaOH), optando por este último debido a los resultados obtenidos en la homogeneidad de las capas pasivas y resistencia a la corrosión estudiadas y realizadas en pruebas anteriores.

Para la preparación de un litro de NaOH a una concentración uno molar [1M] se pesan 40 gramos de hidróxido de sodio en forma lenteja y agregada a un vaso de precipitado de 500 ml con agua destilada, en la preparación de la solución se aprecia un desprendimiento de calor (reacción exotérmica).

Como segundo paso la solución es vertida en un matraz aforado con capacidad de 1000 ml llevando hasta la marca en el recipiente a temperatura ambiente aproximada a los 24°C .

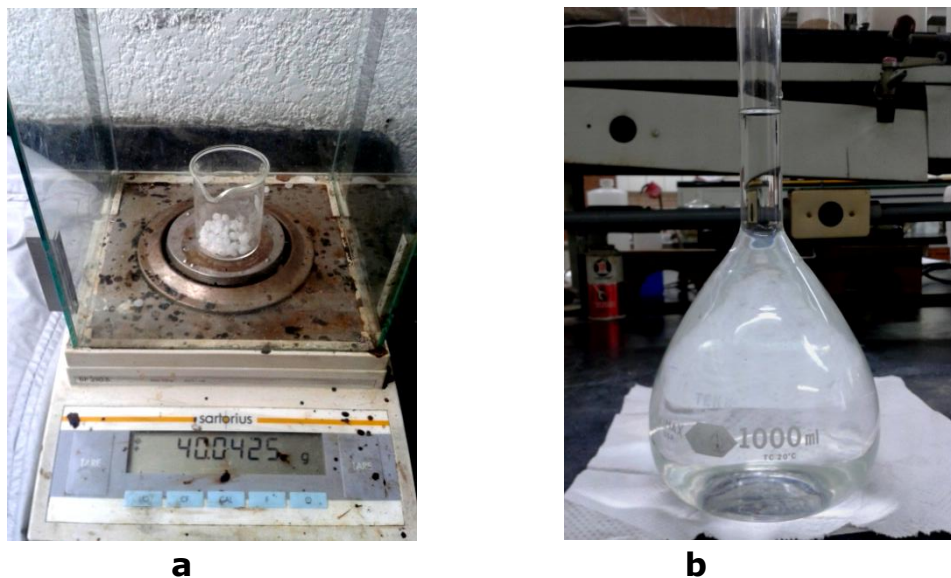


Figura 2.3: a) NaOH pesado en estado sólido; b) solución de NaOH aforada a un 1L.

2.2.2. Solución de Kokubo

Como se muestra en la tabla 1.9 son varias las soluciones que se utilizan como fluido artificial para determinar la durabilidad de los materiales ortopédicos, para el caso de estudio se prepara la solución de Kokubo debido a la alta similitud que se tiene con el plasma sanguíneo humano (ver figura 1.6).

Para la preparación de la solución se siguen las recomendaciones señaladas en el punto 1.5.1.1. y los reactivos a utilizar se presentan en la tabla 1.10; en la figura 2.4 se observa el dispositivo utilizado para su preparación.

2.2.3. Solución de cloruro de lantano (LaCl_3)

Para el tratamiento de conversión química se preparan 500 ml de cloruro de lantano a una concentración 0.001 molar, para lo cual se pesan 0.1226 gramos de la sal y es disuelta en un vaso de precipitado



de 100 ml marca PYREX[®] y posteriormente vertida y llevada a un aforo de 500 ml en un matraz.

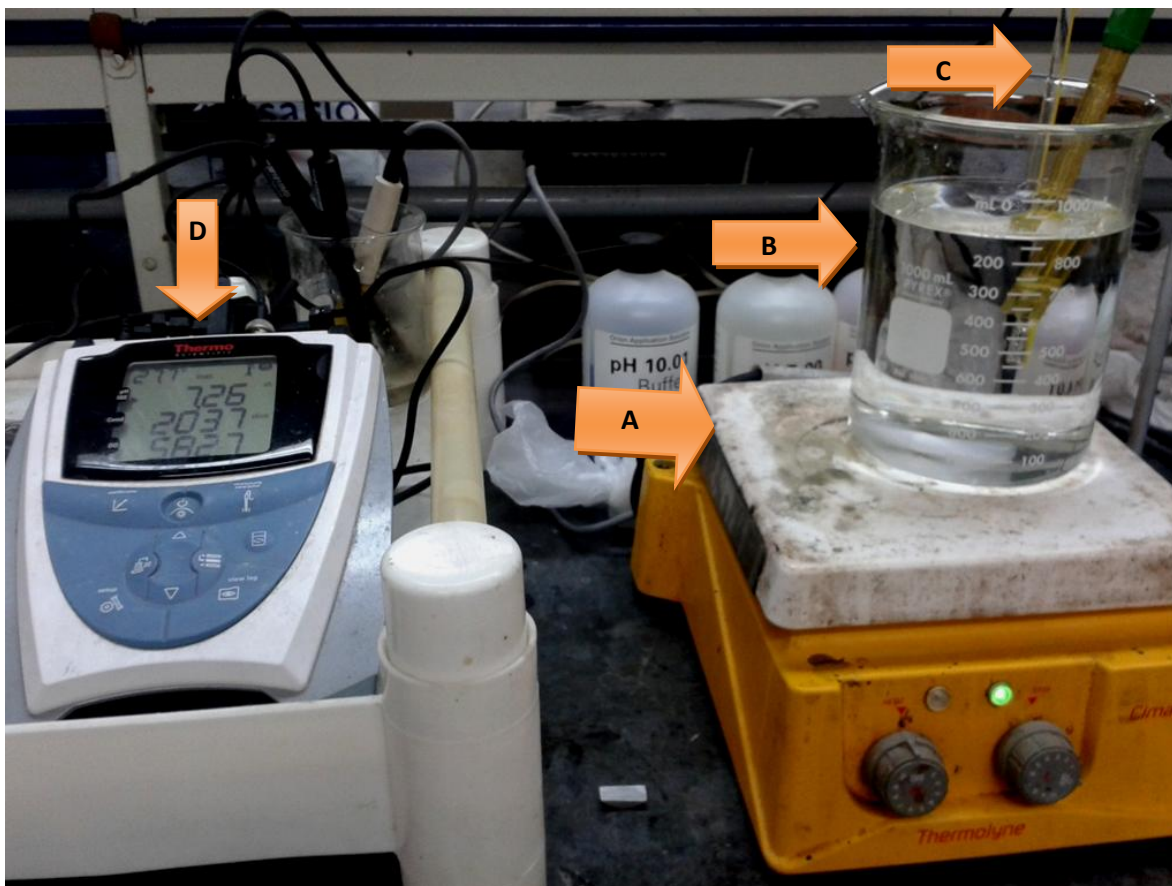
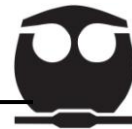


Figura 2.4: A) Parrilla magnética marca Thermolyne modelo Cimarec*2, B) Solución Kokubo en agitación constante, C) Termómetro para monitoreo de temperatura (100°C), D) Medidor de pH marca THERMO SCIENTIFIC modelo ORION 5 STAR.

2.3. Anodizado

Todas las piezas antes de ser anodizadas, son sometidas a una limpieza con ultrasonido por 10 minutos (figura 2.1) en alcohol etílico absoluto, para ser desengrasadas y eliminar cualquier rastro de abrasivo del proceso de desbaste previo.



La determinación del tiempo de anodizado de las muestras de la aleación Ti-6Al-4V se determina a partir del análisis de la variación de color y la intensidad de éste obtenidas a partir del tiempo y el voltaje aplicado, además de la homogeneidad de las capas observadas en las imágenes obtenidas por Microscopia Electrónica de Barrido (SEM), siendo entonces el tiempo de operación de anodizado de 60 minutos en la solución de NaOH [1M] a un voltaje de 15 volts. Estas condiciones de tiempo y voltaje fueron definidas después de una serie de pruebas que se detallan a continuación.

El proceso de anodizado se realiza con una fuente de potencial DC POWER SUPPLY PS-1610S, trabajando a 5 y 15 volts a un tiempo de 30 y 60 minutos, conectando como ánodo la aleación Ti-6Al-4V y como cátodo el contra electrodo (electrodo de grafito), como se observa en la figura 2.5.

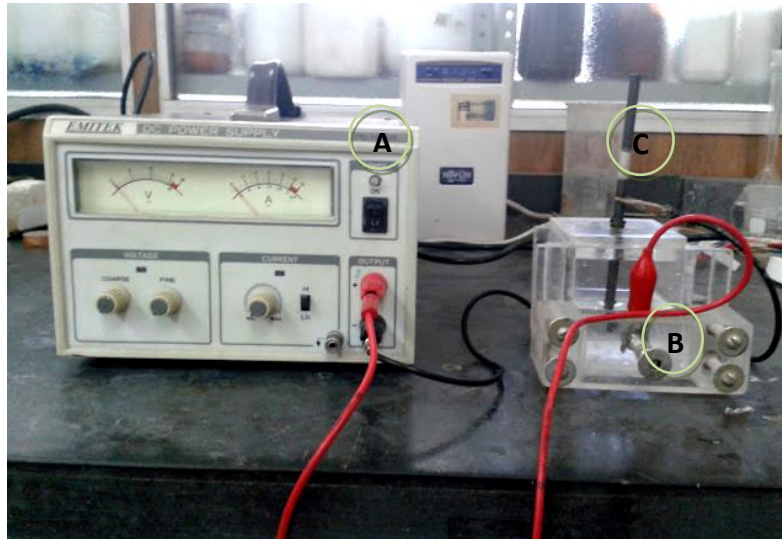


Figura 2.5: Dispositivo de trabajo para los anodizados realizados, A) Fuente de poder, B) Aleación de Titanio (Ánodo), C) Electrodo de grafito (Cátodo).



2.4. Determinación del tiempo de inmersión en LaCl_3

Una vez anodizadas las muestras de la aleación de titanio, se someten a la técnica electroquímica de potencial vs tiempo por 1800 segundos y para a partir de ésta determinar el tiempo de inmersión para realizar el tratamiento de conversión química.

2.5. Ensayos electroquímicos

Los ensayos son realizados por inmersión del tipo estático (sin agitación) de las muestras de la aleación Ti-6Al-4V (electrodo de trabajo) previamente anodizadas y con tratamiento de conversión química en una solución de fluido corporal simulado (solución de Kokubo), mediante una celda de tres electrodos, con uno de referencia de calomel saturado (ECS), un electrodo auxiliar de grafito y un área de exposición de la aleación en la solución de 1.3273 cm^2 . Las técnicas electroquímicas a realizar fueron determinación del potencial respecto al tiempo, resistencia a la polarización, espectroscopia de impedancia electroquímica y curvas de polarización, todas se realizaron por triplicado con un potenciostato GillAC. En la figura 2.7 se observa el montaje experimental utilizado en la realización de los ensayos electroquímicos y en la figura 2.8 el sistema de tres electrodos que se encuentra señalado con la letra B en la figura anterior.

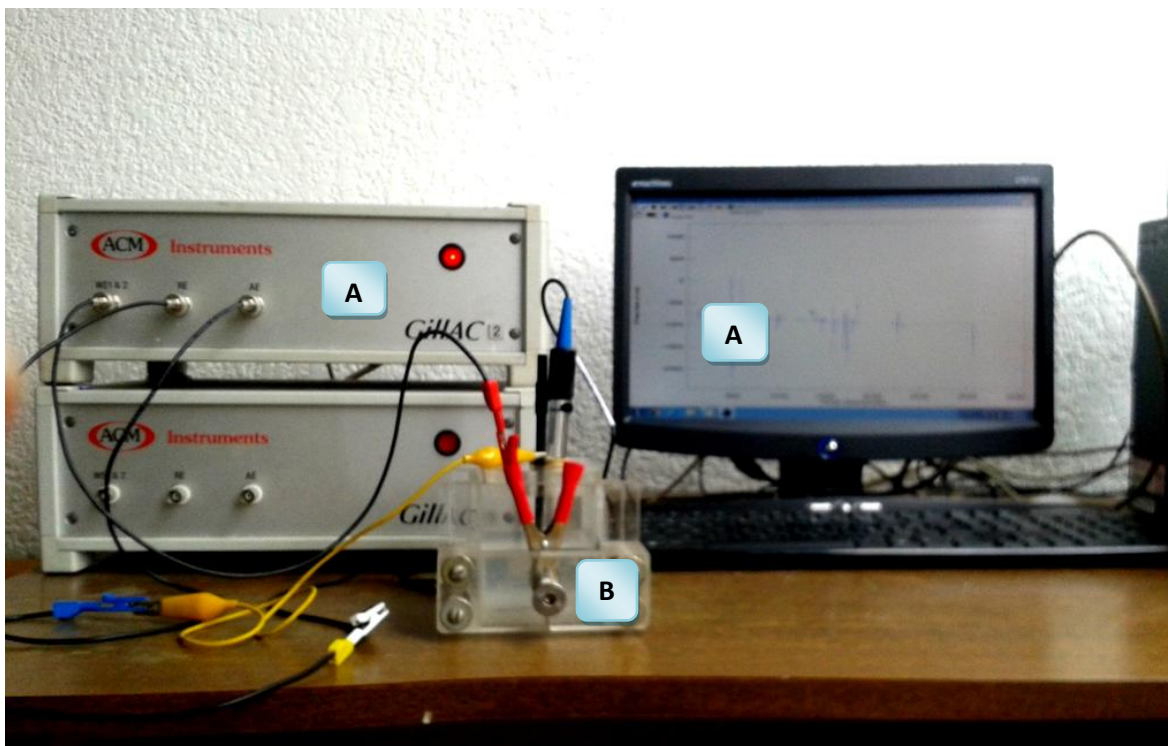


Figura 2.7: A) Potenciostato GillAC unidad 2 de computo, B) Celda de 3 electrodos utilizada durante la experimentación.

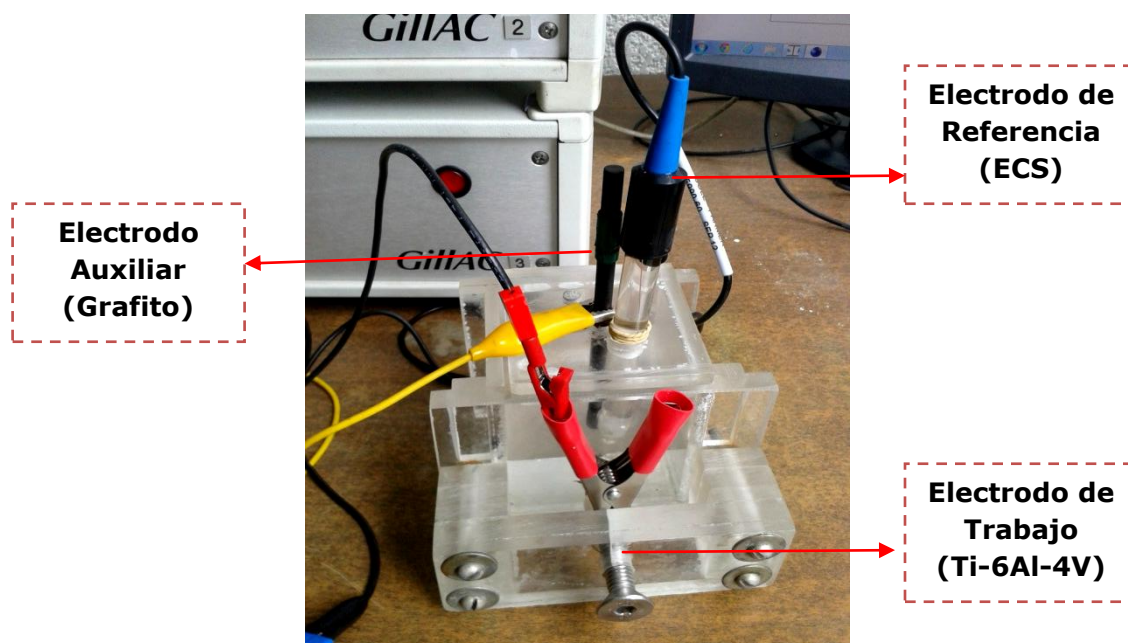


Figura 2.8: Celda de tres electrodos.



2.5.1. Potencial vs tiempo

Para la evaluación de la estabilidad electroquímica de la aleación de titanio, se realiza seguimiento del potencial de corrosión en función del tiempo durante 3600 segundos, tomando mediciones de potencial cada segundo contra electrodo de calomel saturado, se utiliza el mismo dispositivo mostrado en la figura 2.8.

2.5.2. Resistencia a la polarización

Una vez obtenido el potencial de reposo se aplica un sobrepotencial ± 30 mV respecto al potencial mencionado, primero en sentido catódico (-30 mV) y después en sentido anódico (+30 mV) con un seguimiento de potencial igual a 1 mV/s entre medición y medición.

2.5.3. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)

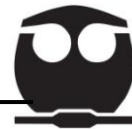
La prueba se realiza con ayuda del potenciostato GillAC el cual permite generar polarizaciones a altas y bajas frecuencias, mismo que se encuentra acoplado a un programa de cómputo que permite la manipulación de la información obtenida.

Se emplea un intervalo de frecuencias de 10000 Hz a 0.01 Hz, con una amplitud de perturbación de 10 mV.

2.5.4. Curvas de polarización

Al ser considerada como un ensayo electroquímico destructivo la prueba es realizada al final.

Se realizan curvas de polarización tomando ± 500 mV de sobrepotencial después de aproximadamente una hora de inmersión en solución de Kokubo, empleando una velocidad de barrido de 1 mV por segundo.



Nota: Los ensayos electroquímicos anteriores fueron aplicados para la evaluación tanto de los anodizados con tratamiento de lantano y sin dicho tratamiento.

2.6. Caracterización de las muestras por SEM

La técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM) es empleada para el análisis de la morfología de las capas anódicas formadas por la técnica de oxidación electrolítica y para la muestra de la aleación de trabajo sin tratamiento, teniendo en cuenta la previa caracterización de cada una de las muestras tal como se indica en el punto 2.1.

La caracterización se llevó a cabo mediante un microscopio electrónico de barrido de la marca JEOL modelo JSM-5900 con un potencial de aceleración de 20KV.



Figura 2.8.1: Microscopio Electrónica de Barrido, JEOL-JSM 5900.

CAPÍTULO 3





3. Resultados experimentales y análisis

A continuación se presentan los resultados de la manera en la que fueron obtenidos durante el desarrollo experimental, teniendo como objetivo principal observar, comparar y analizar las distintas condiciones de anodizado y el efecto del tratamiento de conversión química de lantano sobre las piezas anodizadas.

Los resultados presentados en los diferentes puntos servirán como parámetro de comparación y así determinar las condiciones óptimas de operación en el proceso de anodizado.

3.1. Composición química de la aleación y anodizado

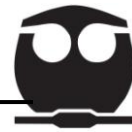
En la tabla 3.1 y 3.2 se presenta la composición química de la aleación de titanio teórica y la obtenida por la técnica de Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP).

Tabla 3.1: Composición química teórica de la aleación de titanio³⁶.

		Composición (wt%)						
ASTM	Al	V	Fe	C	O	N	H	Ti
F-136	6	4	0.14	0.13	--	--	--	90

Tabla 3.2: Composición química obtenida a partir de la técnica de ICP.

Elemento	Al	V	Fe	Ti
%wt	5.61	3.83	0.17	90.39



En la figura 3.1 se aprecian las muestras de Ti-6Al-4V sin anodizar y anodizadas a las dos condiciones de operación propuestas (5V y 15V).

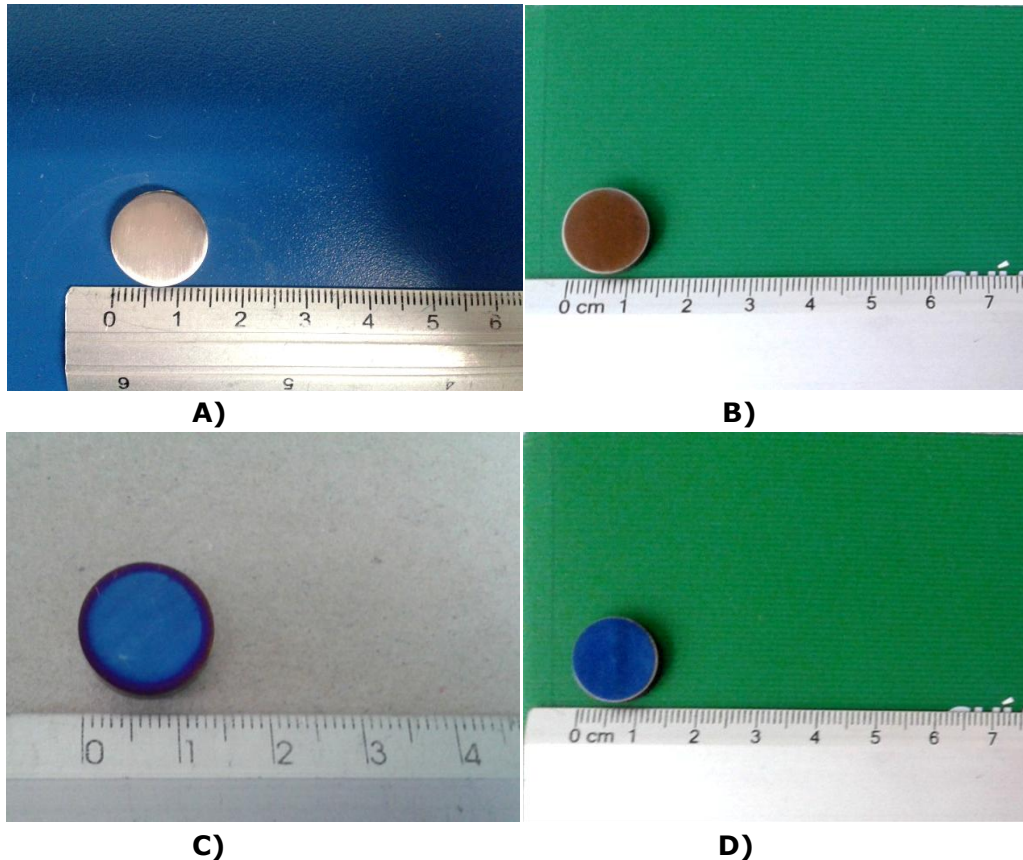
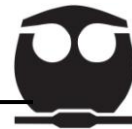


Figura 3.1: (A) Superficie de aleación Ti-6Al-4V con preparación metalográfica y limpieza en ultrasonido sin anodizar, (B) Superficie anodizada de la aleación Ti-6Al-4V a un voltaje de 5V y tiempo de 30 minutos, (C) Superficie anodizada de la aleación Ti-6Al-4V a un voltaje de 15V y tiempo de 30 minutos, (D) Superficie anodizada de la aleación Ti-6Al-4V a un voltaje de 15 V y tiempo de 60 minutos.

En la figura 3.1-A se observa la aleación de trabajo solo con preparación metalográfica y después de un baño ultrasónico. En la figura 3.1-B la muestra con una coloración café-marrón lo que indica el desarrollo de la capa de óxido (rutilo). En la figura 3.1-C y 3.1-D la muestra se torna color azul-morado lo que muestra de igual manera la formación de la capa pasiva artificial (anatasa), la coloración presentada se encuentra directamente en función del voltaje aplicado durante el proceso de oxidación electrolítica y no del tiempo de operación de dicho proceso,

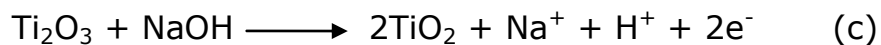
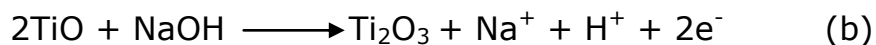
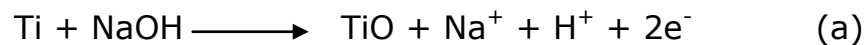


pues como se aprecia las últimas dos figuras poseen una misma tonalidad en su superficie.

Entonces se puede hablar sobre el efecto del voltaje y tiempo de exposición en la composición de la capa, obteniendo un alto contenido de titanio y oxígeno, es decir a mayor voltaje aplicado y tiempo de anodizado la presencia de estos elementos se ve favorecida, lo que indica la formación del óxido de titanio y el posible aumento en la resistencia a la corrosión de la aleación.

Para corroborar lo mencionado en el párrafo anterior se calcula el espesor obtenido de la capa de TiO_2 en las diferentes condiciones estudiadas y realizar de esta manera la comparación indicada con los valores presentados en la tabla 1.11.

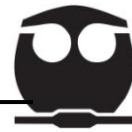
La formación de la capa de óxido de titanio se genera a partir de la oxidación del titanio teniendo lugar las siguientes reacciones:



Considerando la reacción (c) de formación del TiO_2 donde el Ti cuenta con una valencia igual a +4 y usando la ley de Faraday se tiene que:

$$masa\ de\ Ti = \frac{I \cdot t \cdot (n^\circ\ equivalentes \cdot gramo)}{96500\ C/eq}$$

En donde la intensidad de corriente para los diferentes anodizados se muestra la tabla 3.3 y a partir de esos valores se determina como primer paso la masa del titanio y con la estequiometría de la reacción de formación del óxido se conoce lo moles de éste último y con los valores



de peso molecular, densidad del TiO_2 y el área de exposición de la muestra se determina así el espesor en cada uno de los casos.

Tabla 3.3: Salida de corriente en los anodizados realizados.

Anodizado	I (A)
5 Volts	3.591×10^{-5}
15 Volts	7.437×10^{-5}

Se ejemplificará con un cálculo del espesor obtenido para el anodizado a 5V por 30 minutos los resultados finales son observables en la tabla 2.4.

$$\text{masa de Ti} = \frac{3.591 \times 10^{-5} \text{ A} \cdot 1800 \text{ s} \cdot \left(\frac{47.87 \text{ g}}{4 \text{ eq}} \right)}{96500 \text{ C/eq}}$$

$$\text{masa Ti} = 8.02 \times 10^{-6} \text{ gramos}$$

Dividiendo por el P.M del titanio (47.87 g/mol) se tiene que son 1.67×10^{-7} moles, y respecto a la estequiometria de la reacción de formación del TiO_2 indica que es la misma cantidad de moles de óxido, multiplicando este número por el peso molecular del óxido:

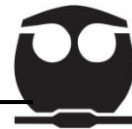
$$\text{gramos de TiO}_2 = (1.67 \times 10^{-7} \text{ mol}) \times (79.87 \text{ g/mol}) = 1.33 \times 10^{-5} \text{ g.}$$

Dividiendo entre la densidad del óxido (4.2 g/cm^3) se obtiene un volumen igual a $3.16 \times 10^{-5} \text{ cm}^3$, sabiendo el valor del volumen se divide entre el área de exposición de la muestra de Ti-6Al-4V y se conoce así el espesor de la capa pasiva obtenida.

$$\text{espesor óxido} = \frac{3.17 \times 10^{-6} \text{ cm}^3}{1.33 \text{ cm}^2} = 2.38 \times 10^{-6} \text{ cm} \cong 23.83 \text{ nm}$$

Tabla 3.4: Espesores obtenidos en las diferentes condiciones de anodizado.

Prueba	Espesor (nm)
Anodizado 5V por 30 min.	23.83
Anodizado 15V por 30 min.	49.58
Anodizado 15V por 60 min.	99.17



Los espesores mostrados en la tabla 3.4 pueden ser comparables con base a los valores presentados en la tabla 1.11 en donde se observa el efecto de las variables en el proceso (voltaje y tiempo), y las variaciones presentadas para las condiciones experimentales pueden ser justificadas por la sensibilidad de la fuente de poder utilizada a la hora de realizar la oxidación electrolítica, por ejemplo, los espesores presentados para el anodizado a 5 y 15 volts por 30 minutos son 24.1 y 49.1 nanómetros respectivamente, obteniendo experimentalmente valores de 23.83 y 49.58 nanómetros, son resultados comparables ya que en ambos casos se utiliza NaOH [1M] para el proceso de anodización y un tiempo de exposición de las probetas de 30 minutos.

Por otro lado para el anodizado de 15 volts a tiempos de 30 y 60 minutos, se realiza el análisis en base al tiempo de exposición en donde se observa una mejora en la capa de óxido ya que el espesor obtenido es el doble al resultado al anodizado a 30 minutos en este mismo voltaje, entonces se llega a decir que el espesor de la capa de óxido es directamente proporcional al tiempo de exposición siempre y cuando se trabaje en un mismo voltaje, a partir de esto más adelante se opta por utilizar estas condiciones para llevar a cabo el tratamiento de conversión química de lantano posterior al anodizado.

3.2. Caracterización de las muestras por SEM

En la serie de figuras 3.2-3.6 se muestran imágenes de SEM en las cuales puede distinguirse la formación de la capa de óxido en la superficie de cada una de las muestras en la condición de llegada y a las distintas condiciones de anodizado.

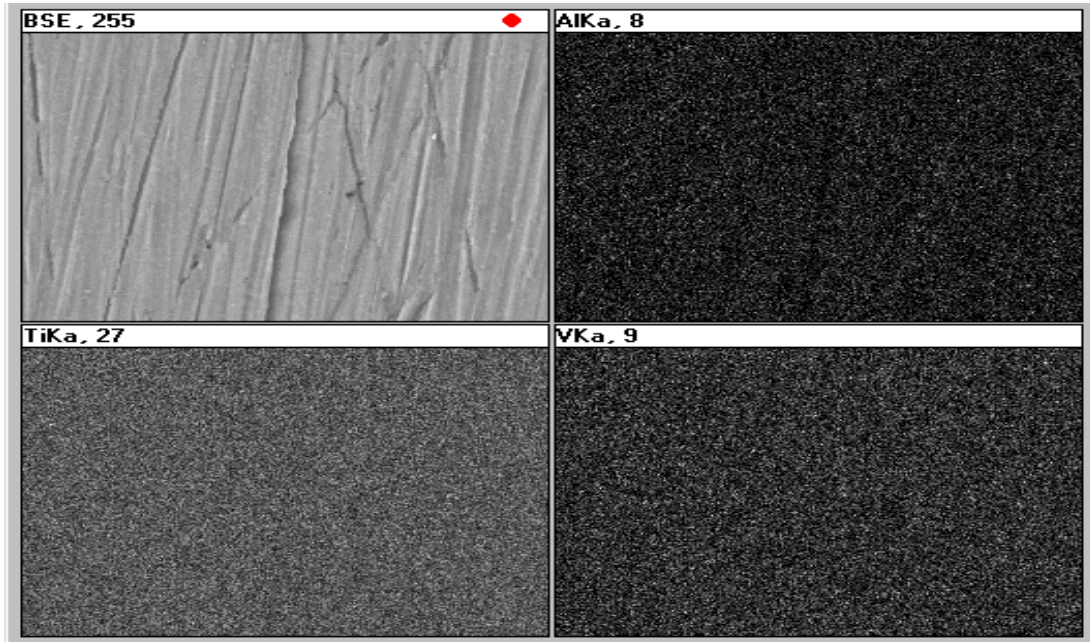
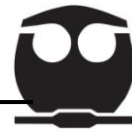


Figura 3.2: Análisis EDS para la muestra de Ti-6Al-4V sin anodizar a un aumento de 250X.

En las figuras 3.3 y 3.4 se presenta la distribución obtenida de los elementos de la aleación Ti-6Al-4V (Titanio, Aluminio, Vanadio) y del oxígeno a partir del análisis de espectroscopia de dispersión de energía (EDS) mismo que sirve para hacer el debido análisis elemental, donde se observa una gran similitud con la figura 3.2 la cual corresponde a la muestra de Ti-6Al-4V sin tratamiento de anodizado mostrando una buena homogeneidad con respecto a esta última. A partir del recuadro con nombre BSE 255 para cada una de las figuras en la cual muestra la superficie de la probeta que es analizada en cada uno de los casos, donde la distribución de los elementos puede apreciarse a partir de la comparación de una misma zona en los diferentes recuadros presentados en las figuras anteriores, ya que a partir de la coloración observada se puede hablar sobre la presencia de uno u otro elemento y pudiendo ser corroborado con el espectro de composición de cada anodizado (donde se observa que el espectro obtenido es muy parecido).

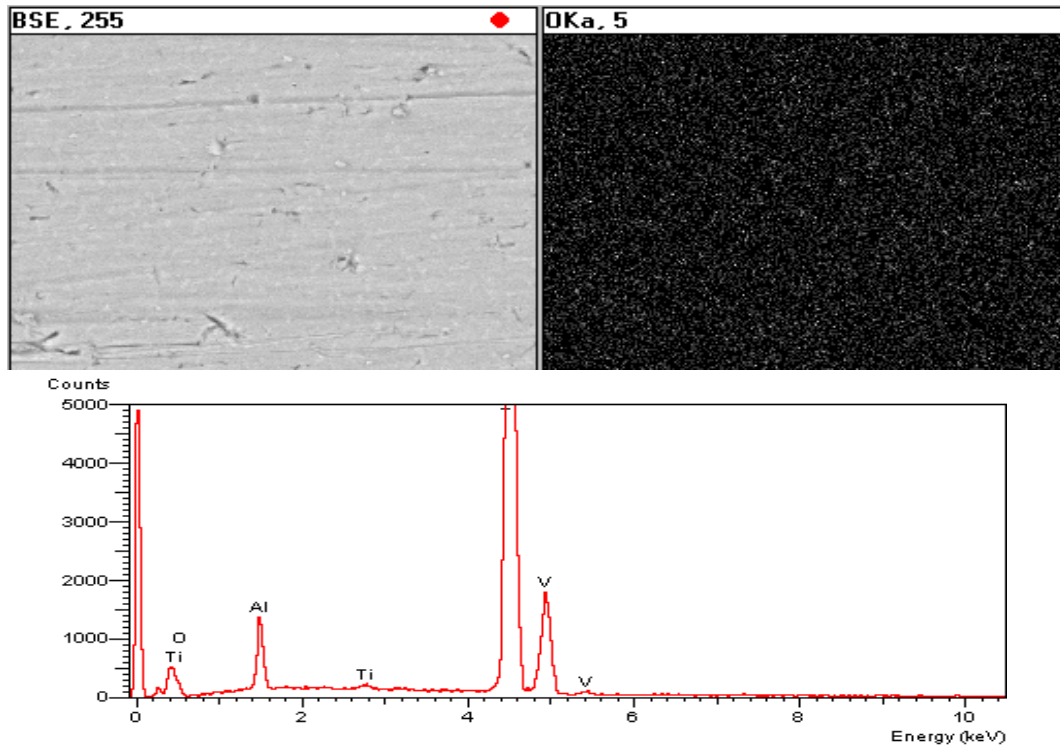


Figura 3.3: Análisis EDS y espectro de composición para la probeta de Ti-6Al-4V anodizada a 5V por 30 minutos a un aumento de 250X.

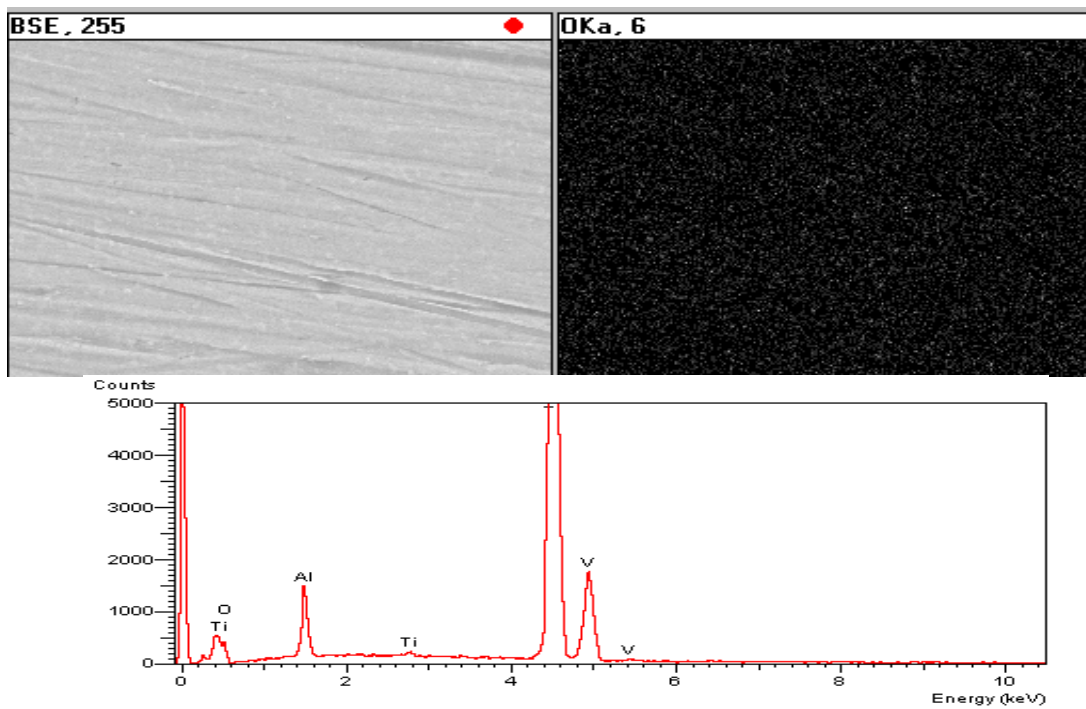


Figura 3.4: Análisis EDS y espectro de composición para la probeta de Ti-6Al-4V anodizada a 15V por 30 minutos a un aumento de 250X.



La importancia que toma la presencia del oxígeno en las imágenes obtenidas determina la homogeneidad de la capa pasiva formada en la superficie de la aleación de titanio como puede verse en las figuras 3.3 y 3.4, a mayor contenido de oxígeno el óxido formado es más homogéneo y compacto.

En comparación con la figura 3.2 la cual representa la capa de óxido formada de manera natural en el material, se dice que la presencia de oxígeno es mayor conforme aumenta el voltaje en el proceso de anodización, por ende se obtiene entonces una capa de óxido de mayor espesor y como consecuencia una mayor eficiencia en la protección del material, lo que es corroborado más adelante.

Para las figuras 3.5 y 3.6, las cuales corresponden al anodizado a 5V y 15V para un tiempo de 60 minutos, se aprecia claramente la mejora en la homogeneidad de la capa de óxido formada, observando una buena distribución de oxígeno en el recuadro correspondiente y de los elementos de la aleación, se dice entonces que la protección que brindarán estas capas pasivas formadas será mejor que las presentadas en las figuras 3.2, 3.3 y 3.4.

A pesar de la aplicación del mismo voltaje que las muestras correspondientes a las figuras 3.3 y 3.4, siendo factor el tiempo de operación pues éste aumenta la homogeneidad de dicha capa.

Considerando lo anterior la mejor capa pasiva formada en el proceso de anodizado es la que representa la figura 3.6 (voltaje de 15 y tiempo de inmersión de 60 minutos).

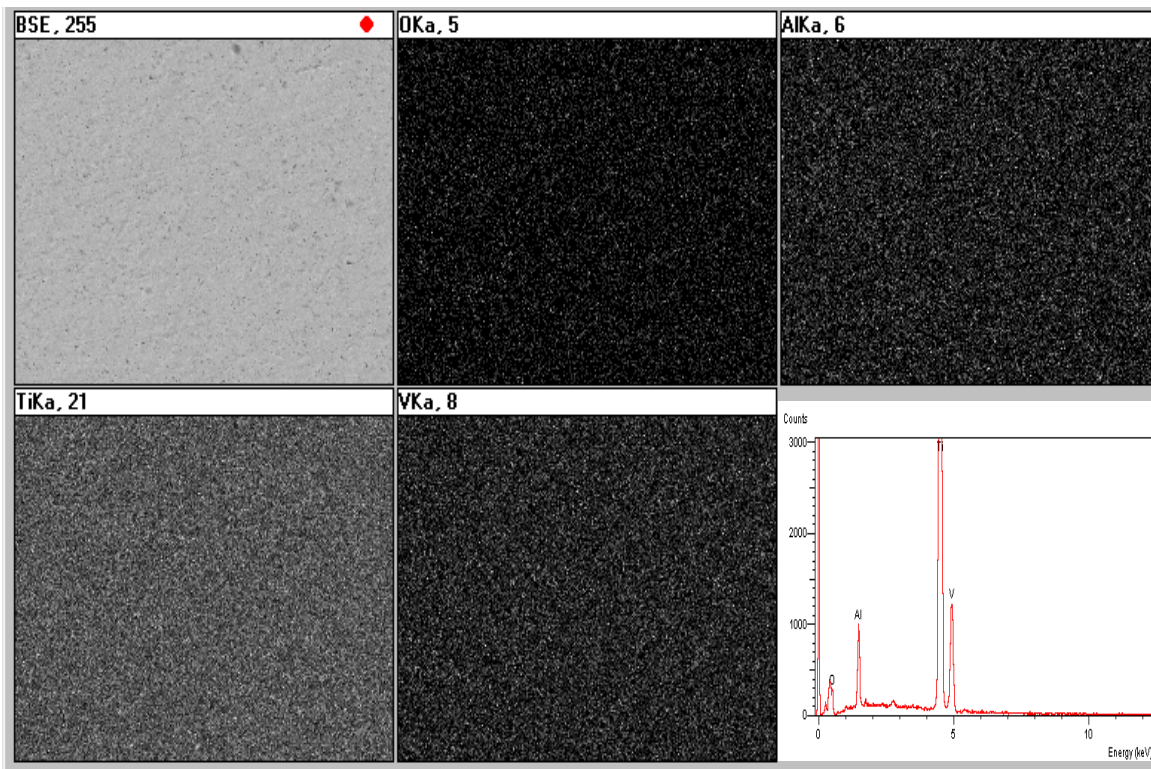


Figura 3.5: Análisis EDS y espectro de composición para la probeta de Ti-6Al-4V anodizada a 5V por 60 minutos a un aumento de 250X.

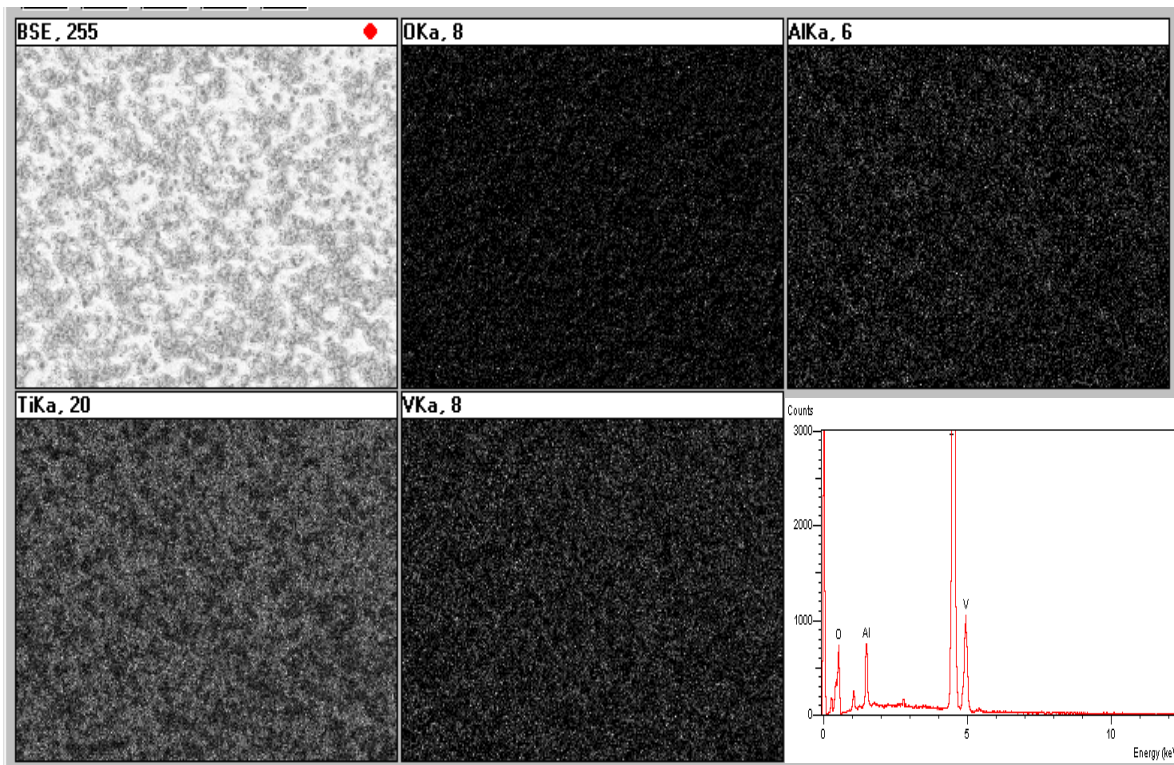


Figura 3.6: Análisis EDS y espectro de composición para la probeta de Ti-6Al-4V anodizada a 15V por 60 minutos a un aumento de 250X.



En la figura 3.7 se presentan las micrografías obtenidas para cada una de las diferentes condiciones de anodizado en donde la capa pasiva formada se ve favorecida, es decir, la porosidad de esta disminuye (la densidad de los poros es menor) teniendo como consecuencia el aumento de las propiedades del material cuando se encuentra en contacto con el electrolito en solución, esto es corroborado más adelante con los resultados en las pruebas electroquímicas realizadas.

Para las figuras 3.7-A, 3.7-B y 3.7-C, se observa a simple vista una homogeneidad similar, tampoco se aprecia ningún tipo de porosidad, lo que indica que a las condiciones de anodizado a 5 y 15 volts, la superficie presentan resultados muy similares. La figura 3.7-D la que corresponde al anodizado con voltaje de 5 y tiempo de 60 minutos es considerada como una condición intermedia de anodizado; la capa de óxido formada en la superficie de la aleación mejora de manera notable en comparación con las figuras 3.7-A a 3.7-C, además se nota la aparición de tubos (puntos de color negro sobre la capa de TiO_2).

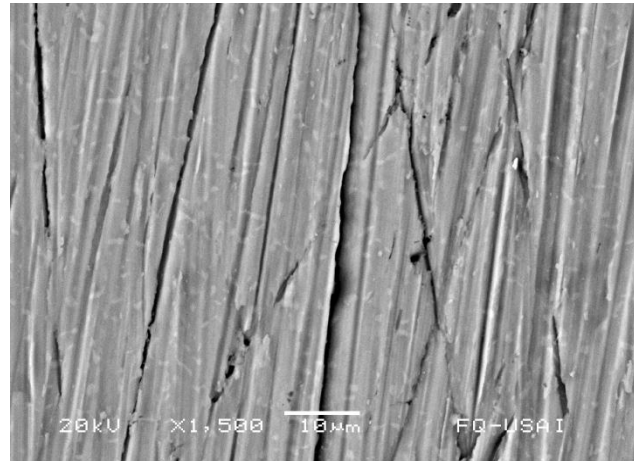
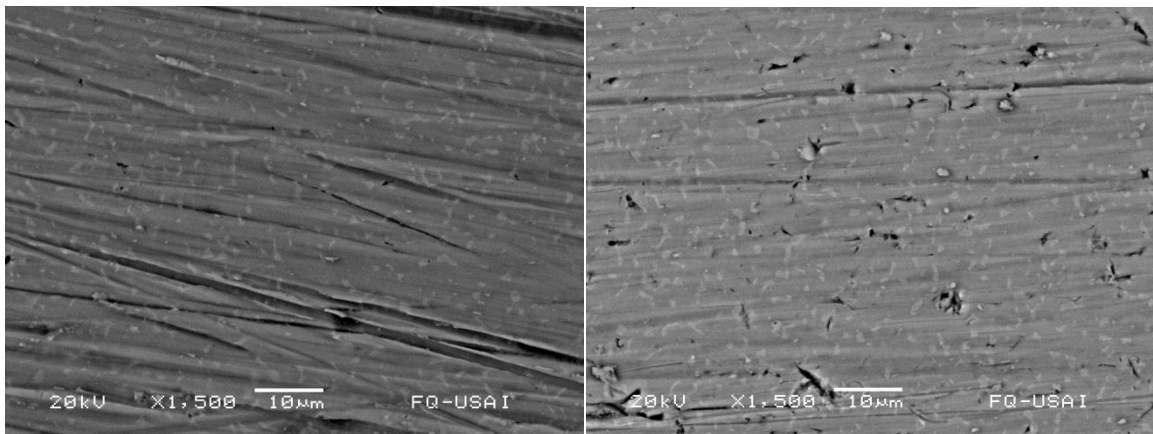
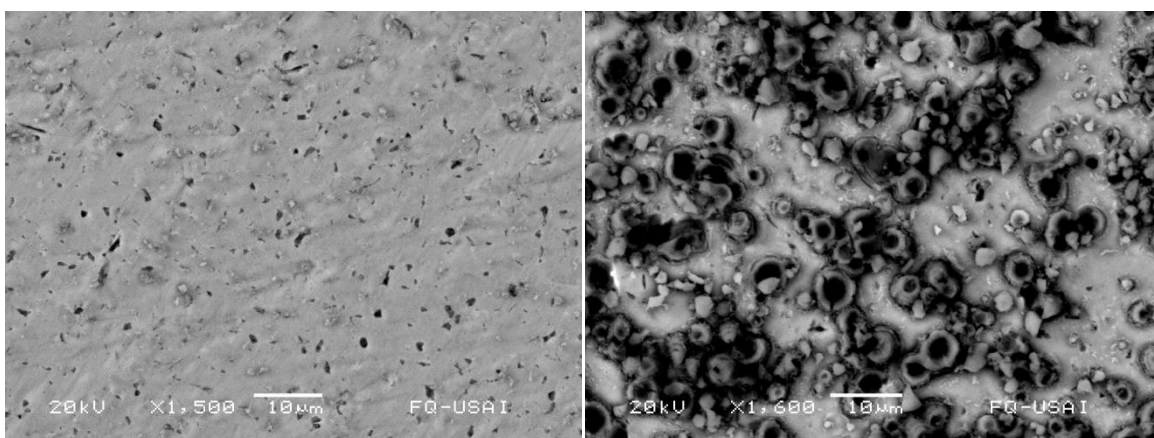
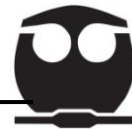
**A)****B)****C)****D)****E)**

Figura 3.7: Microscopia *SEM* (1500X) de las muestras; A) Probeta Ti-6Al-4V sin anodizar, B) Probeta Ti-6Al-4V anodizada a 5V por 30 minutos, C) Probeta Ti-6Al-4V anodizada a 15V por 30 minutos, D) Probeta Ti-6Al-4V anodizada a 5V por 60 minutos, E) Probeta Ti-6Al-4V anodizada a 15V por 60 minutos.



En la figura 3.7-E se puede ver que al aumentar el tiempo de anodizado en la superficie la capa de la capa de óxido presente es más homogénea y cuenta con un mayor espesor (tabla 3.4), considerando como capa homogénea a la capa de color blanco (figura 3.7-E2) que corresponde al TiO_2 , en donde la presencia de tubos es mayor que en la figura 3.7-D, y a partir de esto se pueden establecer las condiciones para realizar el posterior tratamiento de conversión química de lantano: anodizado en hidróxido de sodio, con un voltaje de trabajo igual a 15V por un tiempo de operación de 60 minutos.

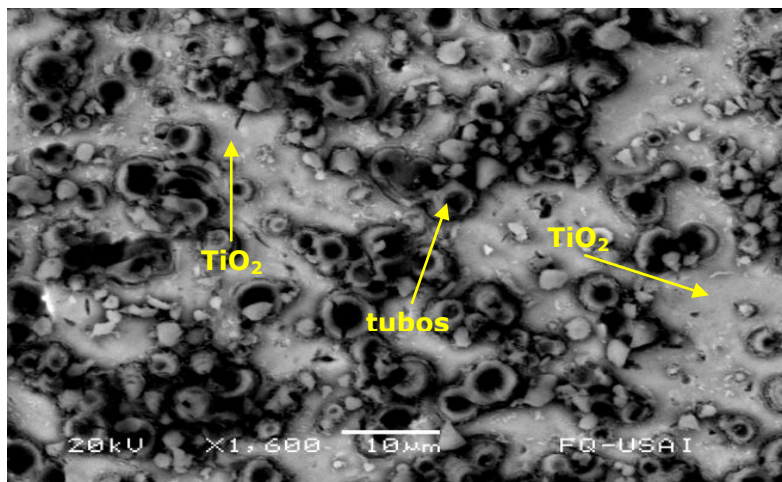
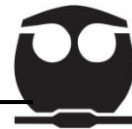


Figura 3.7-E2: Probeta Ti-6Al-4V anodizada a 15V por 60 minutos (1500X).

3.3. Ensayos electroquímicos

Los resultados de las pruebas electroquímicas son divididas en dos partes: en la primera se muestran las curvas obtenidas de potencial vs tiempo, R_p , EIS y curvas de polarización para las condiciones de anodizado previas (voltaje de 5 y 15 volts por 30 minutos sin tratamiento de conversión química). En la segunda parte, a partir del análisis de las probetas en SEM y de optar por el anodizado realizado a un voltaje de 15 V por 60 minutos y del posterior tratamiento de conversión química se presentan las mismas pruebas electroquímicas



(potencial vs tiempo, R_p , EIS y curvas de polarización), evaluando todos los anodizados en solución de Kokubo.

PARTE 1: Ti-6Al-4V anodizado a 5 V y 15 V por un tiempo de 30 minutos, sin tratamiento de conversión química de lantano.

3.3.1. Potencial vs tiempo

En la figura 3.10, se aprecia el comportamiento del potencial de corrosión en función del tiempo para cada una de las pruebas realizadas en las distintas condiciones de oxidación electrolítica en comparación con la muestra de Ti-6Al-4V que fue evaluada sin anodizar, obteniendo valores de potencial negativos para esta última y una estabilización de potencial alrededor del segundo 850, en las curvas que representan los anodizados a un voltaje de 5 y 15 volts los valores de potencial son positivos lo que muestra el efecto de la capa de óxido formada, ambas curvas presentan una buena estabilización del potencial de corrosión a partir de los primeros 1000 segundos, mostrando una tendencia paralela entre ambas curvas.

Se habla de una estabilización cuando el potencial entre la capa pasiva de óxido formada y el medio (en este caso la solución de Kokubo) es constante, lo que indica que las reacciones anódicas y catódicas se encuentran en estado estable en función del tiempo para cada una de las pruebas.

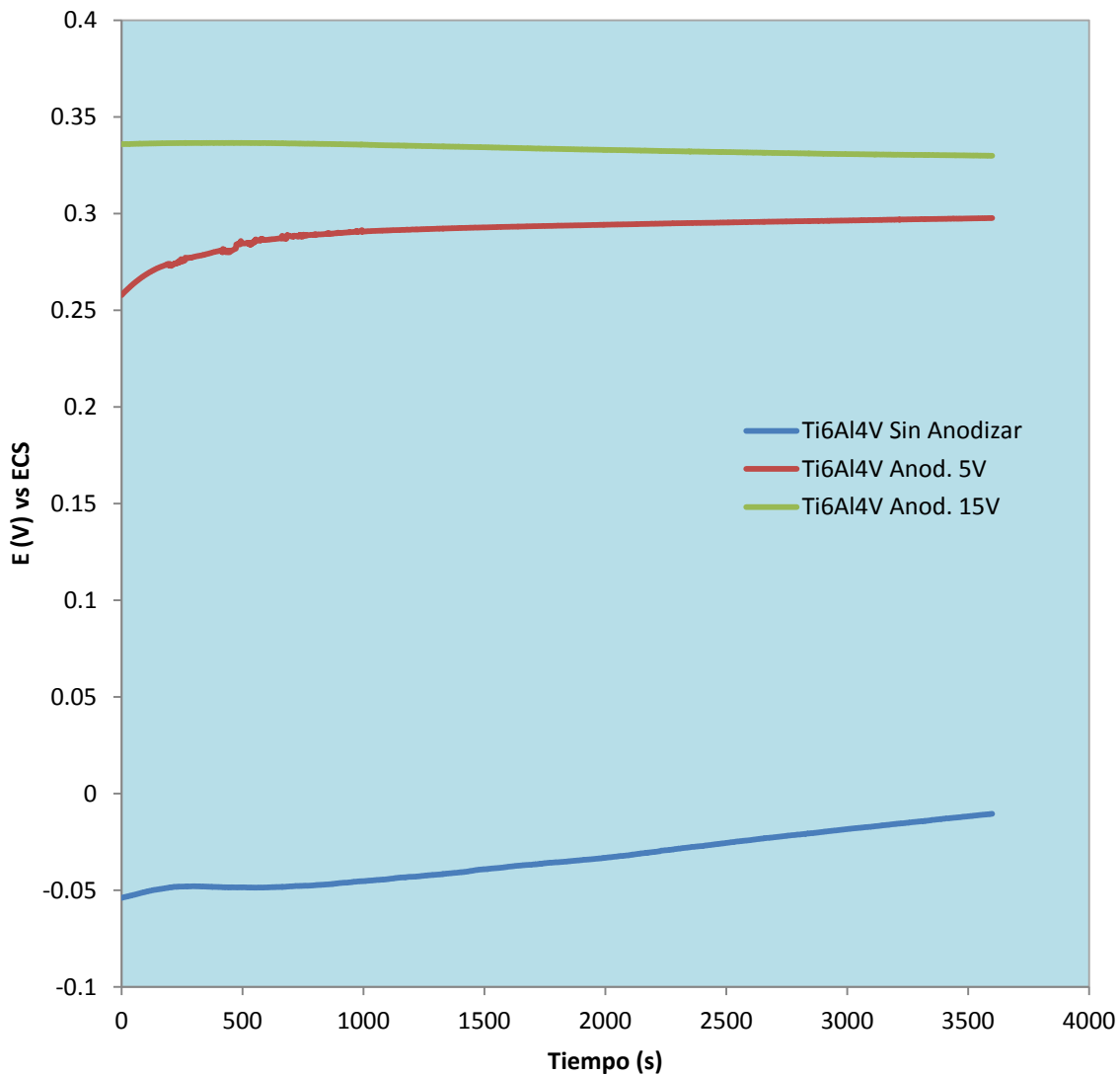
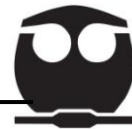


Figura 3.10: Curva de potencial (referido al electrodo de calomel saturado) contra tiempo, para el monitoreo de potencial de la capa pasiva natural y capa pasiva artificial creada por el anodizado a 5V y 15V por 30 minutos en la aleación Ti-6Al-4V.

La variación del potencial es similar en cada uno de los casos de estudio, por ejemplo para la curva que representa la muestra sin anodizar el potencial de corrosión se estabiliza alrededor de los primeros 20 mV (0.02 V) al igual que la curva para la muestra anodizada a 15 volts, para el anodizado a 5 volts la estabilización del potencial correspondiente tarda ligeramente un poco más, pero el comportamiento es parecido, la



formación de la capa pasiva y la homogeneidad de esta determina la variación en los valores de potencial obtenidos.

Cabe mencionar que la estabilidad que presenta la muestra de la aleación sin anodizar se debe a que la capa pasiva se forma de manera natural una vez que el titanio entra en contacto con un medio con oxígeno presente, este fenómeno ocurre en cuestión de milisegundos.

La tendencia a tener valores más electropositivos en las curvas presentes en la figura 3.10 indica que la resistencia a la corrosión de la capa de óxido en la aleación es mayor, cuanto mayor sea el tiempo de exposición con el medio agresivo (solución SBF). De otra manera se dice que la aleación se hace menos susceptible a la corrosión.

3.3.2. Resistencia a la polarización

Como se sabe la resistencia a la polarización es inversamente proporcional al valor de la velocidad de corrosión, es decir que al obtener valores grandes de R_p conforme se eleva el voltaje de anodizado, se obtienen velocidades de corrosión menores.

Los valores de R_p obtenidos para cada uno de los casos son de: 553.26 $k\Omega \cdot cm^2$, 6532.66 $k\Omega \cdot cm^2$ y 46263.34 $k\Omega \cdot cm^2$ para la probeta sin anodizar y anodizadas a un voltaje de 5 y 15 volts, respectivamente.

Al ser considerada como una técnica no destructiva, permite conocer de manera instantánea el valor de la densidad de corriente al aplicar la ecuación (13) (Stern-Geary); obteniendo un valor más alto de R_p en el anodizado a 15 volts, lo que indica la proporcionalidad de la resistencia con el voltaje aplicado en el proceso de anodización.



3.3.3. EIS

Para determinar la resistencia del anodizado en las muestras de la aleación de titanio se realizaron pruebas de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), donde se aplicó una pequeña señal de potencial (E) y se midió su respuesta en corriente (I) a diferentes frecuencias (10000 Hz a 0.01 Hz) y a partir de estos estímulos-respuestas el potencióstato Gill procesa las mediciones de potencial-tiempo y corriente-tiempo, arrojando como resultando los valores de impedancia correspondientes a cada frecuencia estudiada (espectro de impedancias).

Las pruebas fueron realizadas en la solución de Kokubo para cada condición de anodizado; se presentan a continuación los diagramas de Nyquist y Bode obtenidos experimentalmente.

Las curvas presentadas en la figura 3.11 permiten predecir el comportamiento de la capa pasiva formada en cada uno de los anodizados realizados. En donde el grado de protección del óxido de titanio se encuentra en función del voltaje aplicado, presentando una mayor resistencia a la polarización en la prueba correspondiente a un anodizado de 15V y se observa una mejora en comparación con la muestra de Ti-6Al-4V sin anodizar, donde la resistencia de ésta última es menor.

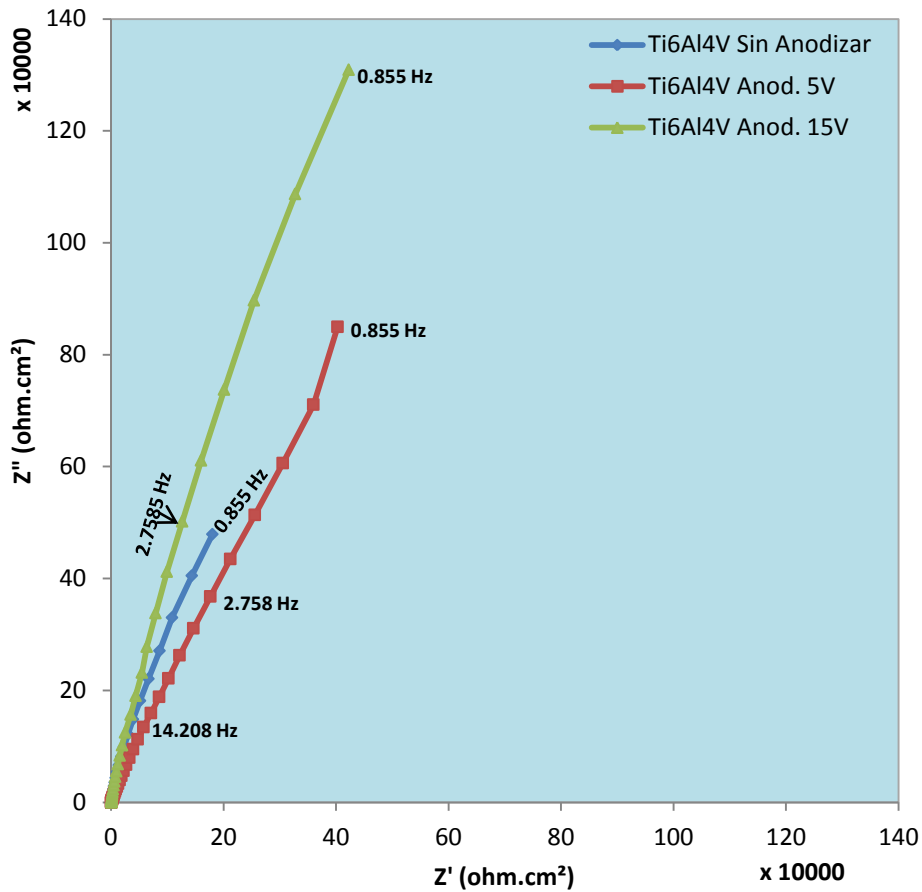


Figura 3.11: Diagrama de Nyquist para las probetas de Ti-6Al-4V sin anodizar y anodizadas a 5 y 15 volts por 30 minutos.

Puede apreciarse también el comportamiento de la impedancia total (impedancia medida en baja frecuencia) del sistema (figura 3.12) en donde en la probeta anodizada a los 15 volts la impedancia es mayor y por ello se obtiene una mejor protección contra la corrosión.

De igual forma las campanas apreciadas en la figura 3.13 representan la zona de pasivación de la aleación, correspondiente a la capa de TiO_2 ; como se observa la protección que presentan las curvas está en aumento, es decir, una vez que en el proceso de anodización se incrementa el voltaje el espesor del TiO_2 aumenta. Así también se dice que la protección se encuentra ligada al comportamiento capacitivo y



resistivo de la aleación anodizada, mismo que se observa en los valores de frecuencia en el cual se encuentra dicho comportamiento.

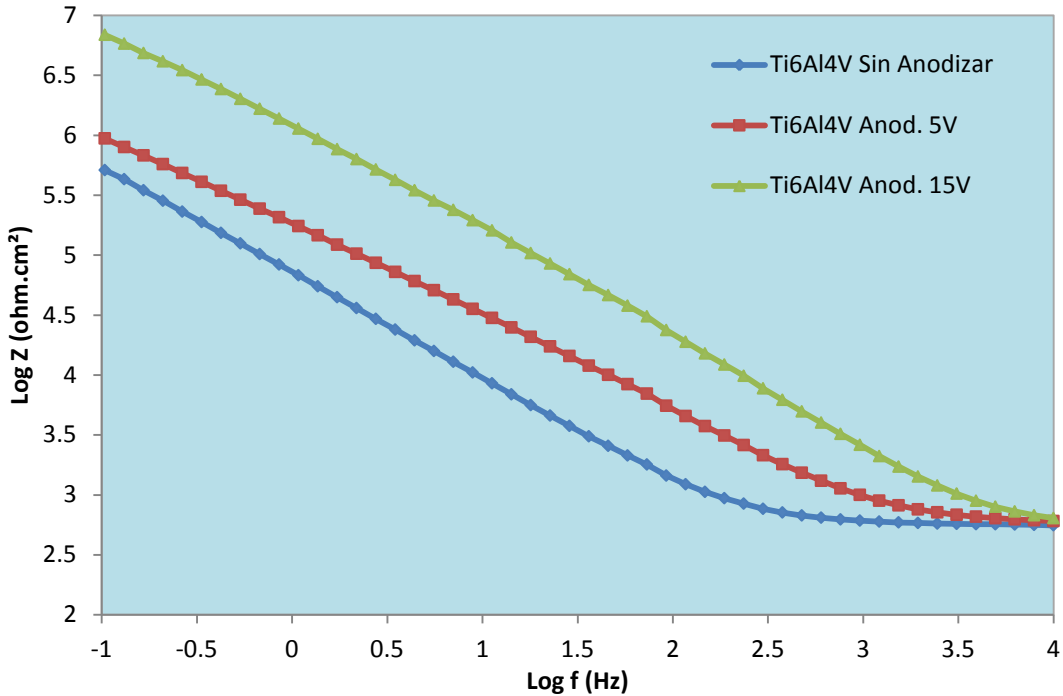


Figura 3.12: Diagrama de Bode para el Log de la Impedancia correspondiente a las probetas de Ti-6Al-4V sin anodizar y anodizadas a 5 y 15 volts por 30 minutos.

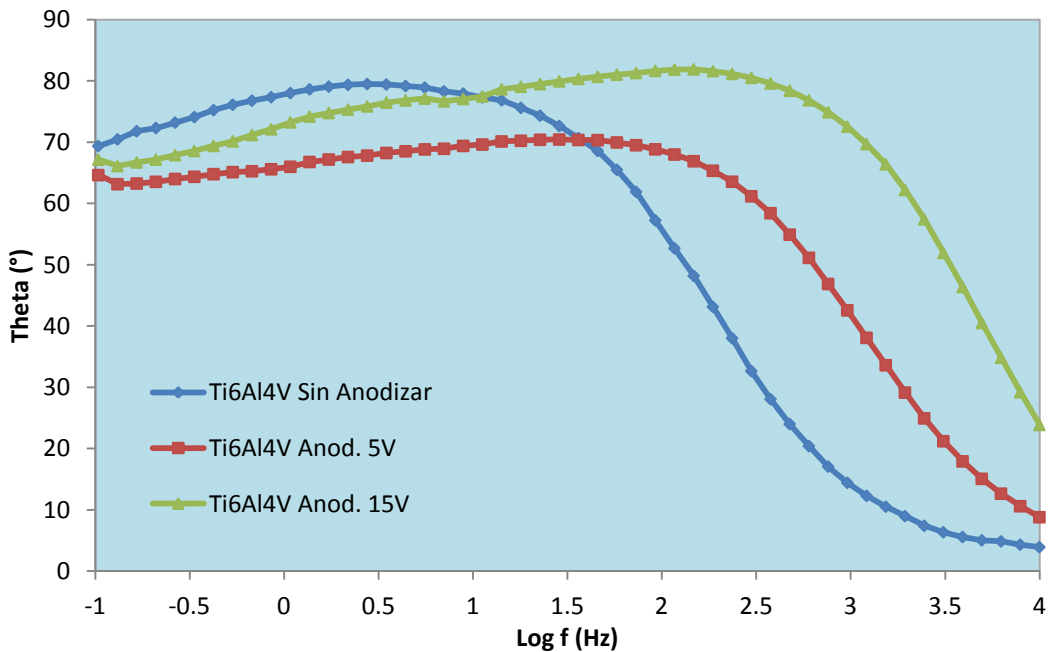
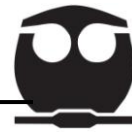


Figura 3.13: Diagrama de Bode para el Ángulo de Fase correspondiente a las probetas de Ti-6Al-4V sin anodizar y anodizadas a 5 y 15 volts por 30 minutos.



3.3.4. Curvas de polarización (zona anódica)

Se realizaron curvas de polarización catódicas y anódicas en las cuales el control catódico mostrado es menor, siendo el control anódico el predominante, esto como consecuencia de la presencia de la capa de óxido formada de manera natural en las muestras sin anodizado y las capas formadas artificialmente, por tal motivo el análisis realizado será con base en las curvas anódicas obtenidas.

El comportamiento anódico que se presenta en un metal capaz de pasivarse se muestra en la figura 3.14 en donde las zonas que se observan son: zona activacional, zona activo-pasiva, zona de pasivación y zona de transpasivación. Con base en esta figura se analiza el comportamiento de los anodizados realizados y del anodizado seleccionado con el tratamiento de conversión química.

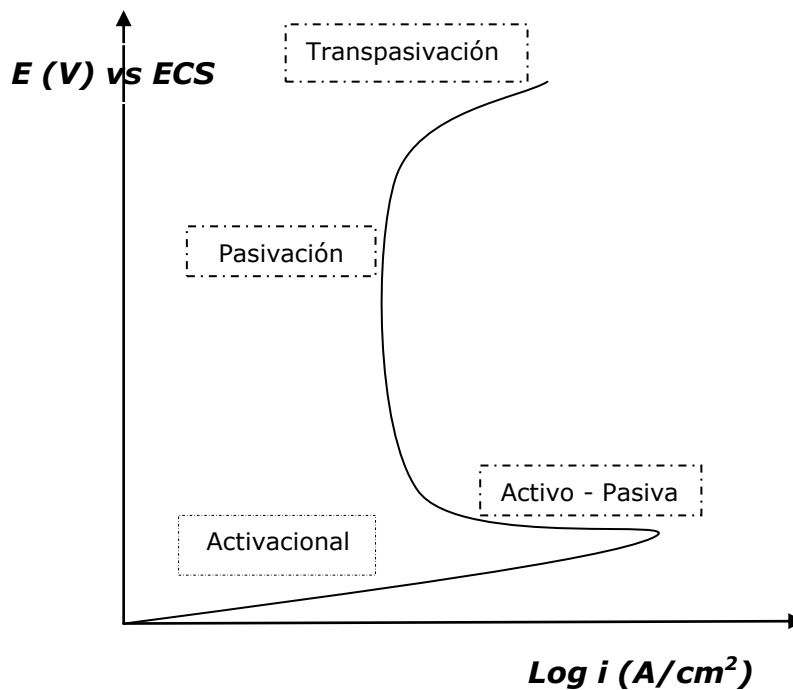
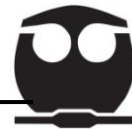


Figura 3.14: Zonas en una curva de polarización de la rama anódica⁷.



En la figura 3.15 se muestran las curvas obtenidas a partir del potencióstato GILL AC para los anodizados propuestos evaluados en la solución SBF, el comportamiento que presenta la muestra de Ti-6Al-4V sin anodizado respecto a la figura 3.14 es activacional, por otra parte el comportamiento de los anodizados a 5 y 15 volts es muy similar en donde se observa claramente la zona de pasivación de la aleación, lo que indica que efectivamente se lleva a cabo el proceso de oxidación electrolítica y la capa de óxido es homogénea y proporciona una mejora en la resistencia del material.

Así también la primera curva mencionada muestra un potencial de corrosión más negativo y una densidad de corriente más alta, lo que puede ser traducido en una mayor velocidad de corrosión, siendo variable importante en el proceso de anodizado el voltaje, ya que conforme éste aumenta el potencial se hace más positivo y la corriente es más baja, lo que indica que la aleación tiene una mayor protección una vez que es evaluada electroquímicamente en la solución de Kokubo. En un principio al aumentar el E_{corr} la tendencia a la corrosión es menor, tal como sucede en la prueba en donde no se cuenta con el anodizado previo, es decir, la resistencia de la capa natural del material es baja.

Por otro lado ocurre lo mismo para la prueba del anodizado a 5 volts, sin embargo, una vez que se llega a un valor de potencial aproximadamente de 0.1V vs ECS la curva es desplazada a la izquierda lo cual da como resultado que la resistencia a la corrosión aumente entendiéndose como una velocidad de corrosión menor. Esto sucede una vez que se empieza a formar la capa pasiva y es conocido como el proceso de pasivación.

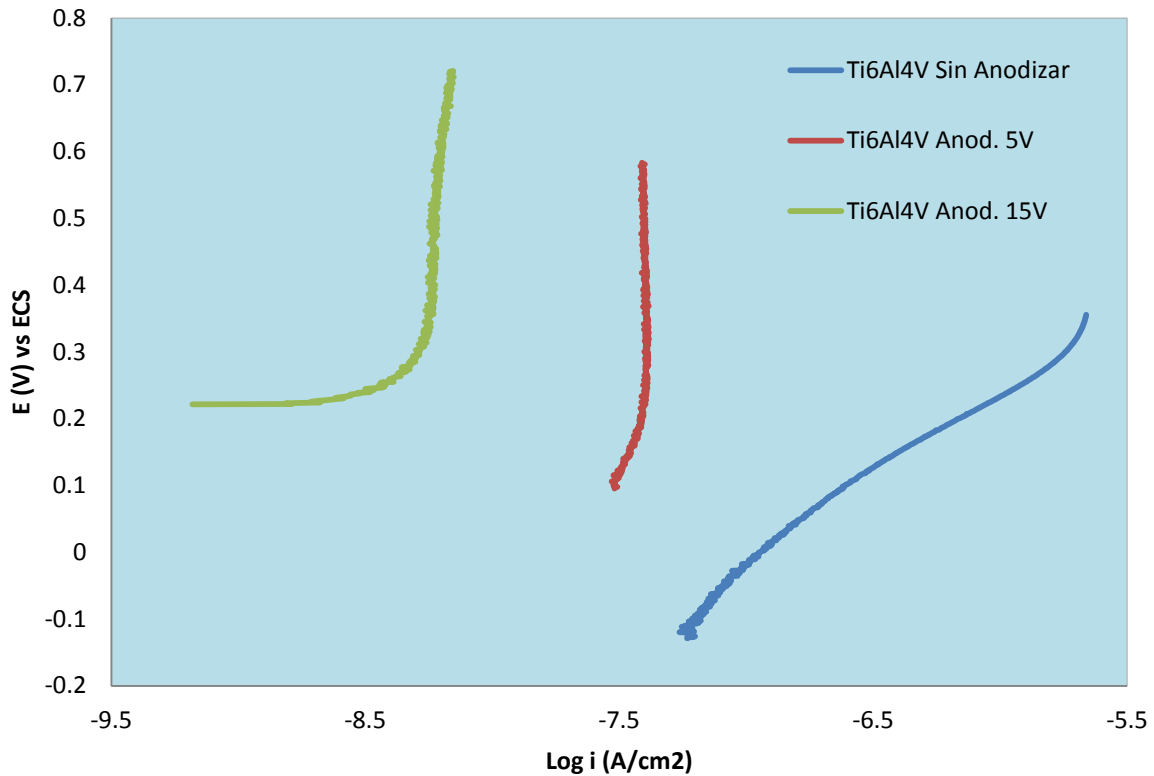
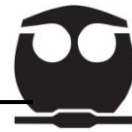


Figura 3.15: Curvas de polarización de la zona anódica para las muestras de Ti-6Al-4V sin anodizar y anodizadas a un voltaje de 5 y 15 volts por 30 minutos.

Cabe mencionar entonces que esta capa ya es formada previamente en la oxidación electrolítica y lo que se estudia es su comportamiento en el fluido corporal simulado. Donde ocurre un mismo comportamiento para la muestra anodizada a 15 volts donde como primera etapa el valor de densidad de corriente se estabiliza en cuestión de segundos y posteriormente se lleva a cabo la evaluación electroquímica de la capa de óxido.

La evaluación electroquímica que se lleva a cabo es sobre el óxido de titanio, rutilo y anatasa, obtenidos en un voltaje de operación de anodizado de 5 V y 15 V, respectivamente.



Por otra parte los valores de potencial obtenidos se hacen más anódicos en función del voltaje aplicado, por consecuencia de la resistencia a la corrosión de la capa de óxido formada durante este proceso.

Después del análisis del comportamiento electroquímico de los anodizados realizados expuestos en la solución de Kokubo se puede hablar sobre la porosidad de la capa pasiva, esta puede interpretarse a través de las pendientes de las curvas anódicas correspondientes a cada anodizado, donde la pendiente de la curva que representa la capa pasiva formada de manera natural (Ti-6Al-4V sin anodizar) es la más baja, consecuencia de su alta porosidad misma que disminuye conforme aumenta el voltaje aplicado en el proceso de oxidación electrolítica, siendo entonces que para los anodizados por 5 y 15 volts las pendientes son mayores respecto a la muestra sin anodizado lo que da como resultado una menor porosidad.

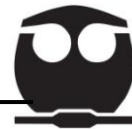
3.3.4.1. Valores de velocidad de corrosión

A continuación se presentan las velocidades de corrosión calculadas a partir de los valores de Rp obtenidos en el punto 3.4.2 y aplicando las ecuaciones (23) y (24), (tabla 3.5).

Tabla 3.5: Velocidades de corrosión obtenidas para las muestras de Ti-6Al-4V sin anodizar y anodizadas a 5 y 15 Volts por 30 minutos.

Prueba	i_{corr} (A/cm ²)	V_{corr} (mm/año)	V_{corr} (mpy)
Ti6Al4V Sin Anodizar	4.69×10^{-8}	4.15×10^{-4}	1.63×10^{-2}
Ti6Al4V Anodizado 5V - 30 min.	3.98×10^{-9}	3.51×10^{-5}	1.38×10^{-3}
Ti6Al4V Anodizado 15V - 30 min.	5.62×10^{-10}	4.96×10^{-6}	1.95×10^{-4}

Con base en las curvas obtenidas se consideran los valores correspondientes a la zona anódica, ya que estos valores numéricos,



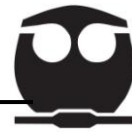
indican la relación con la vida útil del material (prótesis), es decir, al ser un valor de V_{corr} mayor su vida útil es menor, por esta razón son considerados los valores de densidad de corriente presentados en la tabla 3.5, para conocer de esta manera el comportamiento de las capas pasivas formadas durante el proceso de anodización.

Los resultados presentados en la tabla 3.5 permiten corroborar el efecto del voltaje aplicado en el proceso de anodizado en las probetas evaluadas electroquímicamente en la solución de Kokubo, ya que el comportamiento de la degradación de la aleación se encuentra ligada al voltaje aplicado, siendo entonces que a mayor voltaje de operación la capa de óxido formada es más resistente a la polarización arrojando como resultado valores de velocidades de corrosión más pequeñas en comparación con la probeta de Ti-6Al-4V sin anodizar, muestra de que la capa de óxido del metal desnudo no es lo suficientemente resistente en comparación al anodizado a 15V. Por otra parte la protección proporcionada por un anodizado a 5V puede ser considerada ya que la V_{corr} correspondiente es menor por un orden de magnitud del valor que proporciona la probeta sin anodizado previo, pero se opta por un anodizado a 15V por las propiedades del óxido obtenido (espesor).

PARTE 2: Ti-6Al-4V anodizado a 15 V por 60 minutos más tratamiento de conversión química de lantano.

3.4. Determinación del tiempo de inmersión (LaCl_3)

A partir del estudio electroquímico del potencial en función del tiempo para las probetas anodizadas a 15V por 60 minutos, se determina el tiempo de inmersión en cloruro de lantano para realizar el tratamiento de conversión química.



En la figura 3.16 se presenta el comportamiento del potencial en función del tiempo, en el cual se observa un comportamiento similar para cada una de las curvas presentadas, en donde se observa que el potencial encuentra su estabilidad en un tiempo aproximado a los 500-600 segundos. (Se realizaron 5 pruebas y a partir de su comportamiento se determina el tiempo de inmersión.)

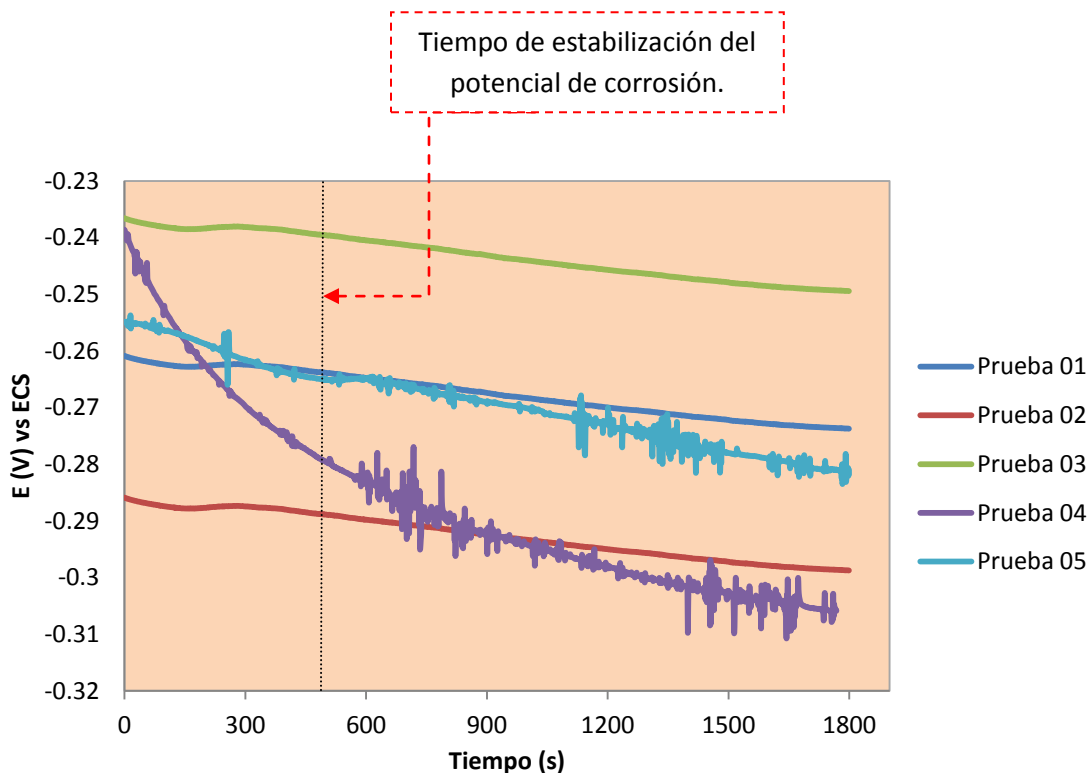
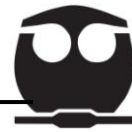


Figura 3.16: Curvas de potencial (referido al electrodo de calomel saturado) contra tiempo, para la determinación del tiempo de inmersión en LaCl_3 para las muestras de Ti-6Al-4V anodizadas en 15V por 60 minutos.

Considerando lo anterior el tiempo de inmersión para las probetas en LaCl_3 será de 10 minutos (600 segundos) antes de su evaluación electroquímica en la solución de Kokubo.



3.5. Ensayos electroquímicos

En seguida se presentan los resultados obtenidos para las probetas anodizadas a 15V por 60 minutos y con posterior tratamiento de conversión química de lantano evaluadas electroquímicamente en la solución SBF.

3.5.1. Potencial vs tiempo

En la figura 3.17 se aprecia el comportamiento del potencial de corrosión en función del tiempo para la aleación con y sin tratamiento de conversión química de lantano y un previo anodizado a 15 volts.

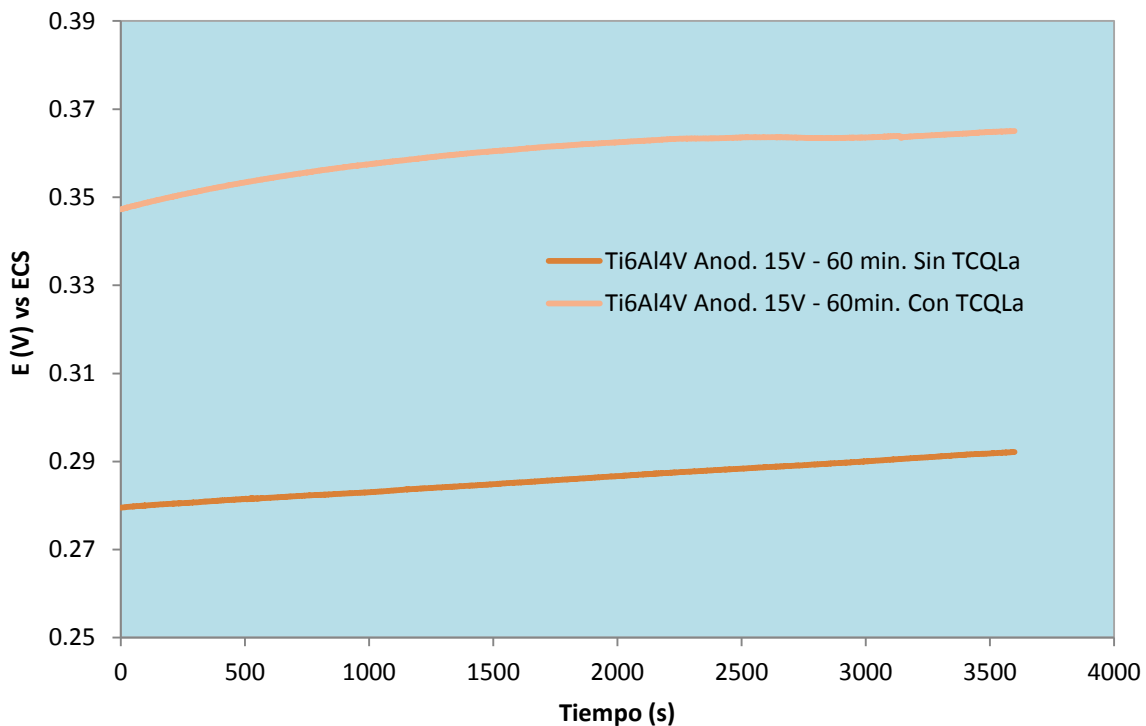


Figura 3.17: Curvas de potencial (referido al electrodo de calomel saturado) contra tiempo, para la evaluación de la capa pasiva artificial creada en un anodizado a 15 V con y sin tratamiento de conversión química con LaCl_3 (TCQLa) para la aleación Ti-6Al-4V.



El comportamiento entre la prueba con y sin tratamiento de conversión química es similar, la variación de potencial ocurre en un rango aproximado a los 20 mV lo que corrobora la estabilidad del potencial de la capa pasiva en cada una de las pruebas realizadas y reportadas, teniendo un valor de potencial más noble el anodizado que cuenta con un posterior tratamiento con lantano.

3.5.2. Resistencia a la polarización

El valor de R_p obtenida para este caso es igual a $94510.21 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ lo que indica que la capa de óxido es reforzada una vez que se realiza el tratamiento de conversión correspondiente, ya que la resistencia a salir del estado estacionario es mayor comparada con los valores obtenidos en el punto 3.4.2, específicamente con el valor de $73321.55 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ el cual corresponde al anodizado a 15 volts por 60 minutos sin tratamiento de lantano.

En la tabla 3.6 se presentan los valores obtenidos del punto 3.4.2 y el valor de la prueba con tratamiento de conversión química. La R_p incrementa conforme la capa pasiva es más densa y se ve reforzada con el tratamiento de conversión de lantano.

Tabla 3.6: Valores de R_p obtenidos para las pruebas realizadas.

Prueba	$R_p \text{ (k}\Omega\cdot\text{cm}^2)$
Ti-6Al-4V Sin anodizar	553.26
Ti-6Al-4V Anodiza a 5V - 30 min.	6532.66
Ti-6Al-4V Anodiza a 15V - 30 min.	46263.34
Ti-6Al-4V Anodizada a 15V – 60min. sin tratamiento de conversión química.	73321.55
Ti-6Al-4V Anodiza a 15V - 60 min más tratamiento de conversión química.	94510.21



3.5.3. EIS

En la figura 3.18 puede observarse el efecto del tratamiento de conversión con lantano donde en una primera instancia éste incrementa la resistencia al deterioro del material, específicamente con la muestra anodizada sin tratamiento de conversión con lantano.

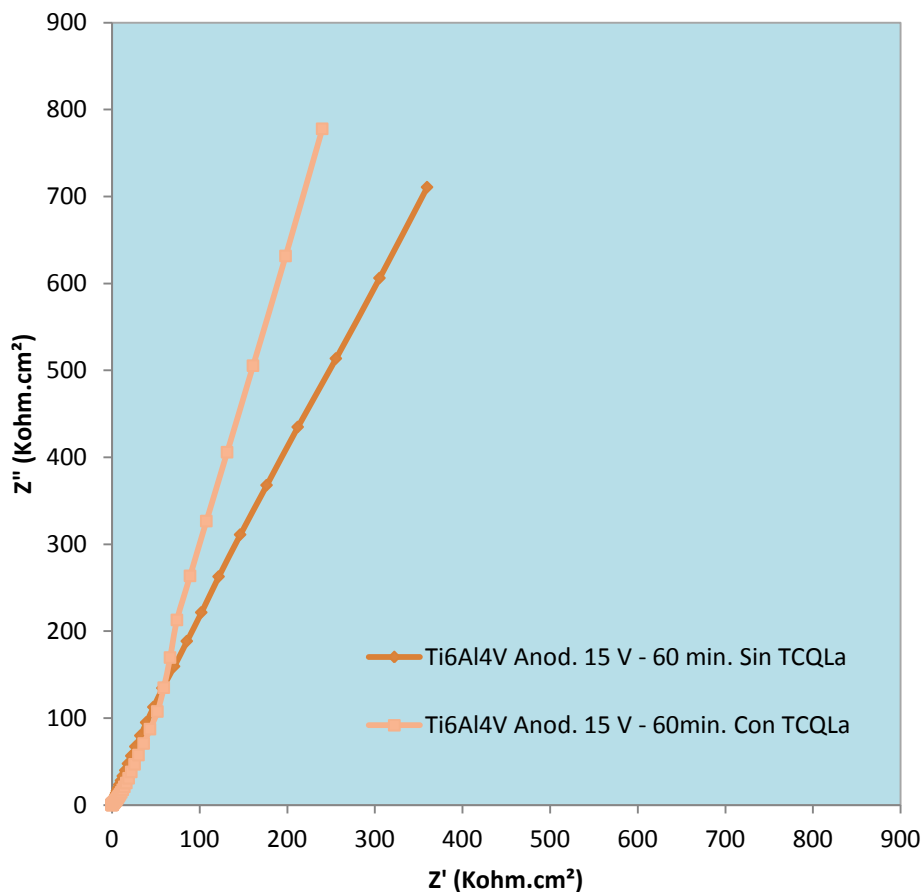


Figura 3.18: Diagrama de Nyquist para la probetas de Ti-6Al-4V anodizada a 15 volts por 60 minutos con un posterior tratamiento de conversión química con LaCl_3 .

A partir del espectro de impedancia medida en baja frecuencia, se dice que sobre la aleación de Ti-6Al-4V crece una película pasiva de óxido misma que se comporta como un sólido denso que posee una muy buena resistencia a la corrosión (ver figura 3.19).

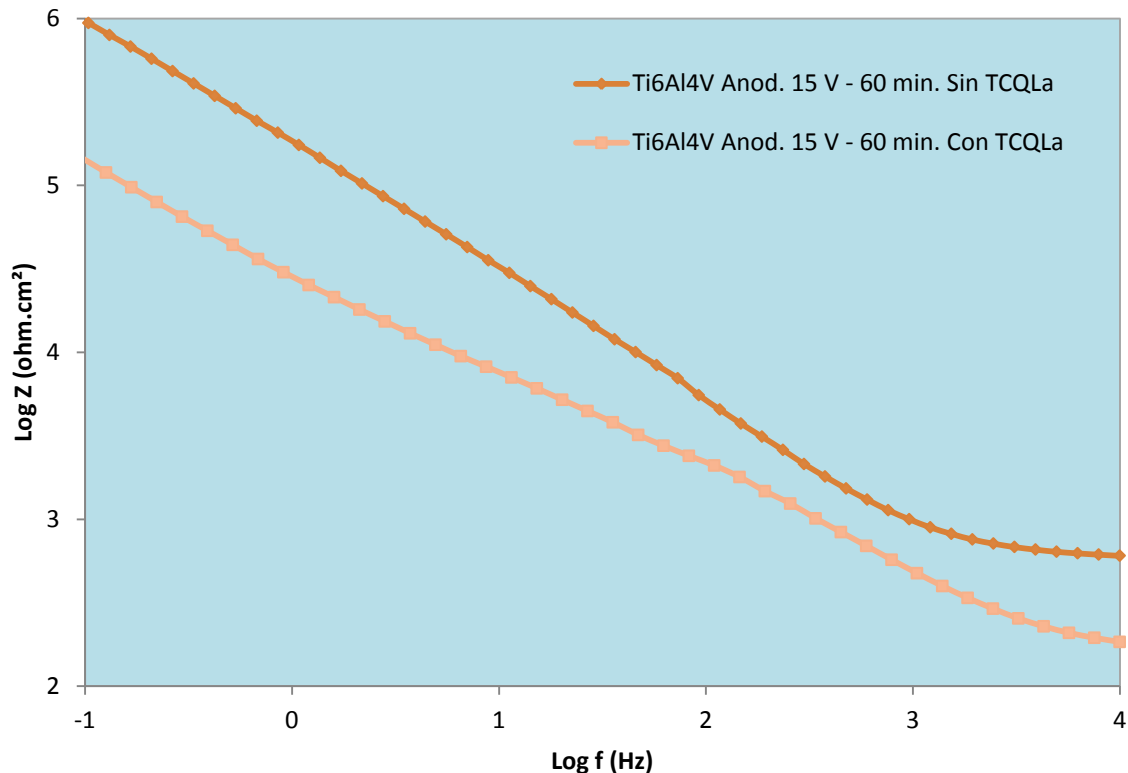
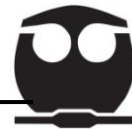
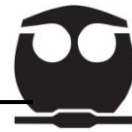


Figura 3.19: Diagrama de Bode para el Log de la Impedancia correspondiente a la probeta de Ti-6Al-4V anodizada a 15 volts por 60 minutos y con un posterior tratamiento de conversión química con LaCl_3 .

Lo mismo sucede con la figura 3.20 en donde el ángulo de fase obtenido indica la presencia de una capa de óxido, presentando una mejor resistencia el anodizado sin tratamiento de lantano, entonces estos espectros de impedancia indican el comportamiento de la capa pasiva en presencia de la solución de lantano en la muestra de Ti-6Al-4V.

Al considerar las propiedades (resistencia a la corrosión) que presenta la aleación una vez que se le aplica el tratamiento de conversión al anodizado, éste según las curvas presentadas tanto en la figura 3.19 y 3.20, no presenta un efecto de mejora, ya que dichas curvas en los diagramas indican que la aleación anodizada sin el tratamiento de conversión cuenta con resistencias a la corrosión mayores que una



probeta anodizada y con este tratamiento, lo que más adelante podrá ser corroborado con los valores de V_{corr} obtenidos para estas probetas.

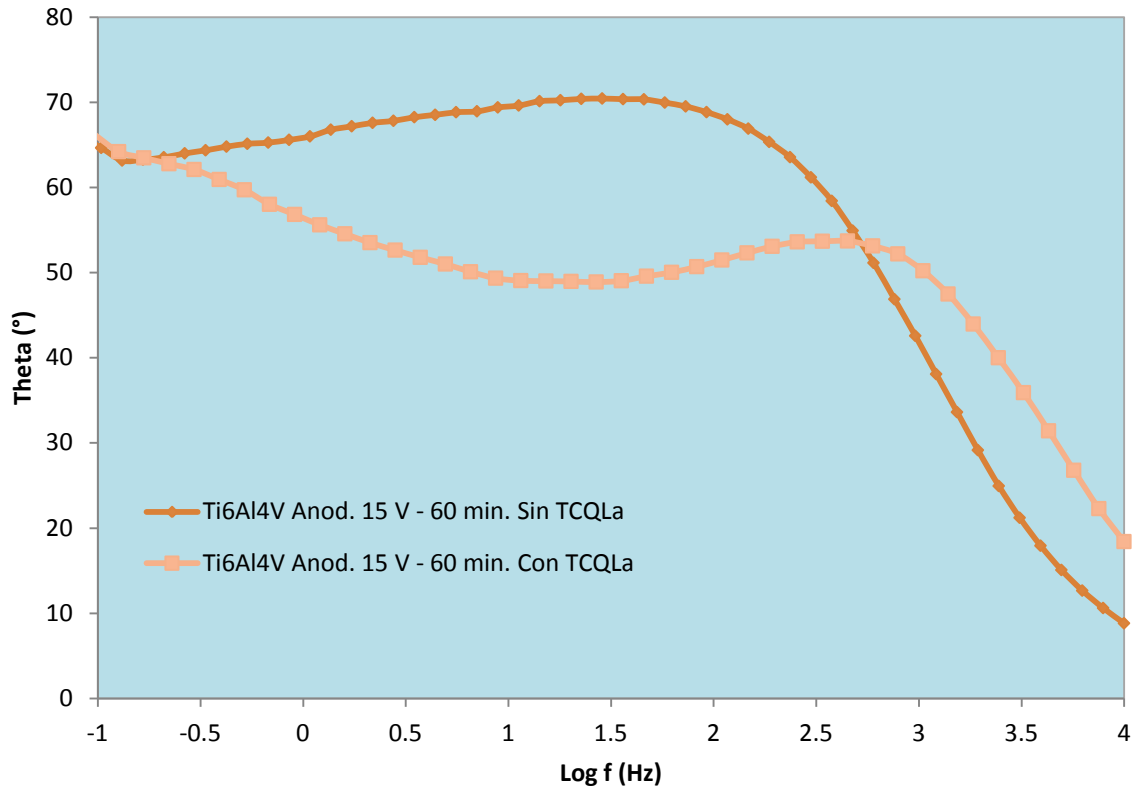


Figura 3.20: Diagrama de Bode para el Ángulo de Fase correspondiente a la probeta de Ti-6Al-4V anodizada a 15 volts por 60 minutos con un posterior tratamiento de conversión química con LaCl_3 .

3.5.4. Curvas de polarización (zona anódica)

Realizando la comparación pertinente con la figura 3.14 en donde se muestran las zonas típicas de una curva de polarización anódica, se tiene que en la figura 3.21 es apreciable un comportamiento de pasivación muy similar al presentado en una de las pruebas reportada en la figura 3.15 en donde en cuestión de segundos la densidad de corriente se estabiliza, pero en esta ocasión para las probetas anodizadas a 15 V por un tiempo de 60 minutos sin y con un



tratamiento de conversión química que fortalece su resistencia a la corrosión, además de que a partir de los espesores presentados en la tabla 3.4 a este tiempo de anodizado la capa es más gruesa y por ende se obtendrá un valor de V_{corr} menor.

Los datos obtenidos, así como las curvas de polarización en cada caso de estudio con y sin tratamiento de conversión química confirman la hipótesis del buen comportamiento electroquímico de la aleación de Ti-6Al-4V anodizada y con el tratamiento de conversión con lantano durante la evaluación en la solución de Kokubo.

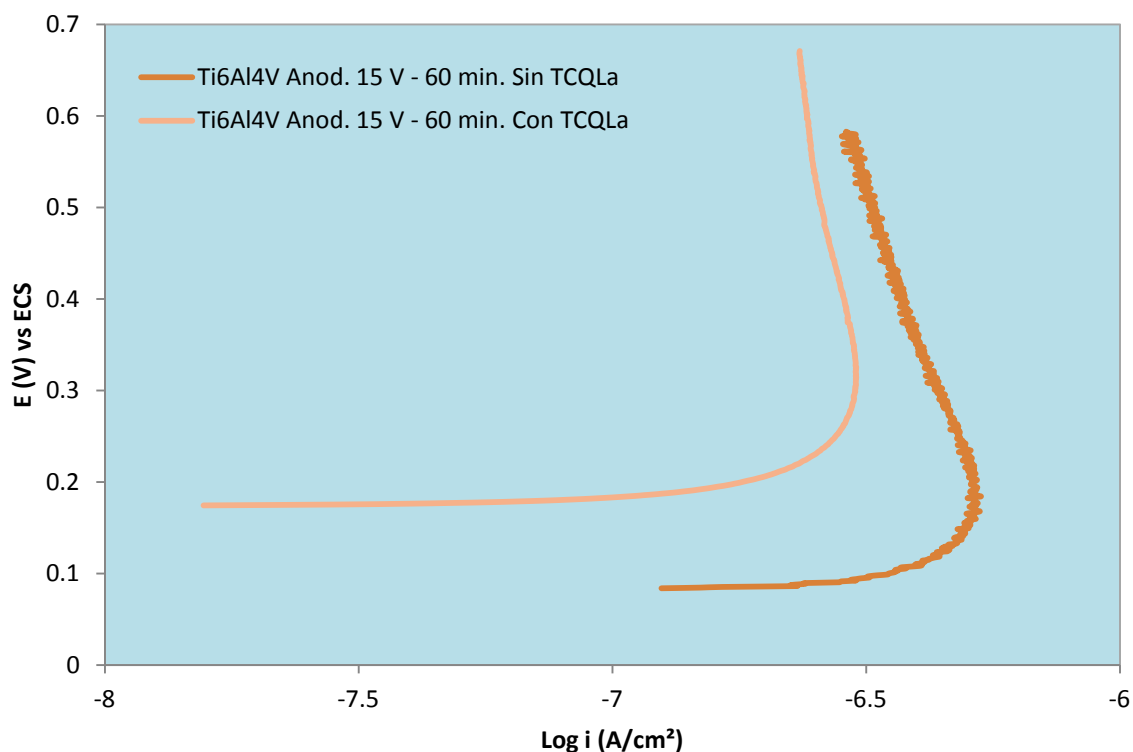


Figura 3.21: Curva de polarización de la zona anódica para la muestra de Ti-6Al-4V anodizada a un voltaje de 15V por 60 minutos con posterior tratamiento de conversión química con LaCl_3 .



3.5.4.1. Valores de velocidad de corrosión y eficiencia de protección

Para el cálculo de las velocidades de corrosión se utiliza la ecuación (13)(Stern-Geary) y al aplicar de nueva cuenta las ecuaciones (23) y (24) se obtiene el valor de velocidad de corrosión igual a 9.56×10^{-5} mpy siendo notoria la mejora que proporciona el tratamiento posterior al anodizado una vez que la probeta es evaluada en la solución de Kokubo. Para hacer más visible esto en la tabla 3.7 se realiza la comparación de las V_{corr} considerando los valores previos de tabla 3.5 de los anodizados realizados con anterioridad.

Tabla 3.7: Comparación de las velocidades de corrosión en mpy.

Prueba	i_{corr} (A/cm ²)	V_{corr} (mpy)
Ti6Al4V Sin Anodizar	4.69×10^{-8}	1.63×10^{-2}
Ti6Al4V Anodizado 5V - 30 min.	3.98×10^{-9}	1.38×10^{-3}
Ti6Al4V Anodizado 15V - 30 min.	5.62×10^{-10}	1.95×10^{-4}
Ti6Al4V Anodizado 15V - 60 min. Sin Tratamiento con LaCl₃	3.55×10^{-10}	1.23×10^{-4}
Ti6Al4V Anodizado 15V - 60 min. + Tratamiento con LaCl₃	2.75×10^{-10}	9.56×10^{-5}

Los valores presentados en la tabla 3.7 indican que la velocidad de corrosión disminuye aproximadamente un orden de magnitud en función del voltaje que se aplica en el proceso de anodización, así mismo doblar el tiempo de exposición de la aleación y someter esta muestra de Ti-6Al-4V al tratamiento de conversión química mejora la resistencia del material a ser corroído.



Para determinar la eficiencia de protección en cada uno de los anodizados y del anodizado más el tratamiento de conversión química se realiza la siguiente operación en cada uno de los casos:

$$\%eficiencia = \frac{V_{corr} \text{ muestra sin anodizar} - V_{corr} \text{ muestra anodizada}}{V_{corr} \text{ muestra sin anodizar}} \times 100$$

Por ejemplo para la muestra anodizada a 5V por 30 minutos se tiene que la eficiencia es igual a:

$$\%eficiencia = \frac{1.63 \times 10^{-2} - 1.38 \times 10^{-3}}{1.63 \times 10^{-2}} \times 100 = 91.53 \%$$

Las eficiencias correspondientes a cada caso de anodizado y con tratamiento de conversión química se muestran en la tabla 3.8.

Tabla 3.8: Porcentaje de eficiencia de protección de los anodizados y tratamiento de conversión química de lantano.

Prueba	%Eficiencia
Ti6Al4V Sin Anodizar	0
Ti6Al4V Anodizado 5V - 30 min.	91.530
Ti6Al4V Anodizado 15V - 30 min.	98.804
Ti6Al4V Anodizado 15V - 60 min. sin Tratamiento con LaCl₃	99.245
Ti6Al4V Anodizado 15V - 60 min + Tratamiento con LaCl₃	99.415

La tabla anterior permite corroborar el efecto del voltaje de anodizado en la protección de la aleación así también el efecto del tratamiento de conversión química, en la tabla 3.8 se indica con un cero por ciento a la muestra de Ti-6Al-4V sin anodizar debido a que las comparaciones y análisis se realizan en función de dicha muestra.



La eficiencia de protección aumenta en un 7.3% entre el anodizado realizado a 5 y 15 volts (por un tiempo de 30 minutos), siendo para este último un porcentaje del 98.8%.

Considerando el espesor obtenido para la muestra anodizada a 15 volts por 60 minutos y el efecto del tratamiento de conversión con LaCl_3 la eficiencia obtenida se incrementa en un 0.17% entre dicha muestra y aquella que no cuenta con el tratamiento de conversión, lo que permite decir que entonces la mejora en la resistencia del material a ser corroído se debe al espesor obtenido al realizar el anodizado a estas condiciones y no al tratamiento de conversión con sal de lantano, mismo que es justificado con las velocidades de corrosión presentadas en la tabla 3.7.

Entonces a mayor voltaje y tiempo de exposición se incrementa la eficiencia de protección obtenida en los distintos casos de estudio, aumentando de esta manera la vida útil de la aleación Ti-6Al-4V.

CONCLUSIONES



Conclusiones

Las condiciones óptimas de formación de capas pasivas, se obtienen con un voltaje de 15 V por un tiempo de 60 minutos, presentando una buena homogeneidad y mayor eficiencia de protección, una vez que son evaluadas en un fluido corporal simulado (solución de Kokubo).

El tratamiento de conversión química de lantano refuerza la capa pasiva formada en los anodizados al actuar como inhibidor, pero el incremento de la resistencia a la corrosión de la aleación de titanio es de un 0.17%, en comparación con la muestra de Ti-6Al-4V anodizada y sin tratamiento de conversión de lantano.

La eficiencia del 99% se debe al espesor de la capa de óxido obtenida y no al tratamiento de conversión química aplicado posteriormente.

REFERENCIAS

**REFERENCIAS**

1. Durning D. E., *Corrosion Atlas*, Elsevier, pp. XVI-XIIX, Holanda, 1997.
2. Fontana M. G., and N. D Green, *Corrosion Engineering*, Mc Graw Hill Book Company, pp. 7-12, USA, 1967.
3. Videla, H. A., *Manual of Biocorrosion*, Lewis Publisher, USA, 1996.
4. Evans U. R., *An Introduction to Metallic Corrosion*, Reading in the Science of Metallic Corrosion, Cambridge University, 1981.
5. *Técnicas Electroquímicas Para el Control y Estudio de la Corrosión*, editor Juan Genescá Llongueras, México, D.F.: UNAM, Programa Universitario de Materiales, 2002, p.p. 28-34.
6. Ávila Mendoza Javier y Genescá Llongueras Joan, *Tres Métodos Para Evaluar Una Velocidad de Corrosión*, Ingeniería Hidráulica en México, 1991.
7. Perez, Nestor, *Electrochemistry and Corrosion Science*, Kluwer Academic Publishers, New York, USA, 2004, p.p. 83-109, 170-177.
8. Sheir L., *Corrosion Metal/Environment Reactions*, Vol.1, Newnes-Butterworths, USA, 1979.
9. Corrosion Science, Edited by: G.S. Frankel, H.S. Isaacs, J.R. Scully and J.D. Sinclair, The Electrochemical Society, Volume 2002-13, New Jersey, USA, p.p. 33-39.
10. Orozco, R., *Corrosión de Aleaciones Utilizadas en Platos Separadores de Celdas de Combustible de Carbonatos Fundidos*, Tesis de maestría en ciencia de materiales, UNAM, Facultad de Química, 2001.
11. Winston, R., *Uhlig's Corrosion Handbook*, 2nd Edition, Ed. Electrochemical Society Series, New York, March 2000.



12. Loveday D., Peterson P., *Fundamentals of Electrochemical Impedance Spectroscopy*, JCT Coating Tech, Warminster, 2004, pp.46-48.
13. Mendoza Flores Juan, Durán Romero Rubén y Genescá Llongueras Joan, *Espectroscopía de Impedancia Electroquímica en Corrosión*, IPM y FQ UNAM. (<http://labcorr.net/libro/Manual-EIS-IMP-UNAM.PDF> - Consultado 27 Julio 2014).
14. Pino Mínguez, Jesús, *Estudio Nanométrico de Biocompatibilidad y Adhesividad Celular a Biomateriales Utilizados en Cirugía Ortopédica*, Tesis Doctoral, Universidad de Santiago Compostela, 2008.
15. Nolla M., Meseguer, LR., *Biomateriales en Cirugía Ortopédica*, SECOT, Oviedo, 1999.
16. Teoh, S., *Introduction to Biomaterials Engineering and Processing*, Vol. I, World Scientific, USA, 2004.
17. Kamachi, U., *Corrosion of Bio Implants*, Sadhana Vol 28, Parts 3 & 4, June/August, 2003.
18. Mompean, L., *El Titanio y sus Aleaciones*, Revista Soldadura 21-3, ISSN: 0048-7759, 1991.
19. Callister, William D., *Materials Science and Engineering an Introduction*, Ed John Wiley & Sons, Fifth Edition.
20. Assis, S. Wolynech, I. Costa, *Corrosion Characterization of Titanium Alloys in Total Joint Replacement a Materials Science Perspective*; *Electrochemical Acta*; 51, 2066, 1815-1819.
21. ASM Handbook, *Titanium and Titanium Alloys*, Formerly ninth edition, Metals Handbook, Committee of Metallography.
22. Base de Datos de Propiedades de Diferentes Materiales (www.matweb.com Consultado 02 Agosto 2014).
23. Pastor, Ester, *Contribución al Estudio del Comportamiento de Silicio Poroso Nanoestructurado en Fluidos Corporales Simulados*



- para el Desarrollo de Nuevos Materiales Biocompatibles y Biodegradables*, Tesis doctoral, Departamento de Física Aplicada, Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, 2008, p.p. 34-35.
24. Perez Teixeira, G., Duraes, C., *Calcium Phosphate Formation On Alkali-Treated Titanium Alloy and Stainless Steel*, Materials Research, Vol. 7, No. 2.
25. Guéhennec L., A. Soueidan, P. Layrolle, Y. Amouriq. *Surface Treatments of Titanium Dental Implants for Rapid Osseointegration: Review*. Dental materials. Vol. 23. 2007.
26. <http://www.ranf.com/> (consultado 24 Agosto 2014).
27. Sharma A.K., *Anodizing Titanium for Space Applications*. Thermal Systems Division, ISRO Satellite Centre. Bangalore, India, 1992.
28. Valentí, J., Guasch, P., *Anodización del Titanio Para la Mejora Ante la Degradación Química de Material Quirúrgico*, Dept. Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalurgica. ETSEIB, Universidad Politécnica de Cataluña, Barcelona, Biomecánica, 12(1), 2004, p.p. 24-30.
29. ASTM E3-01, *Standard Practice for Preparation of Metallographic Specimens*.
30. Cottis, R. A., Graham M. J., Richardson, J. A. (Editors), *SHREIR'S CORROSION*, Fourth Edition, Volume 1: Basic Concepts, Corrosion and Protection Centre, University of Manchester, UK, p.p. 1-13.
31. Aperador W., J.H. Bautista Ruíz y O. Prado Cuervo, *Comportamiento electroquímico de las películas delgadas de CrN/Cr obtenidas varando el potencial BIAS*, Revista Mexicana de Ingeniería Química, Vol. 11, No. 1 (2012) 145-154, p.p 146-147.
32. <http://www.inegi.org.mx/> (consultado 22 agosto 2014).



33. Guerra, N., Hernández, Mónica L., *Cementos Óseos Acrílicos Modificados con Hidroxiapatita/Acetato de Vinilo. Caracterización Mecánica, Termodinámica y Bioactividad In Vitro*, Centro Nacional de Investigaciones Científicas, Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales, Polímeros, Vol. 20, No. 2, p.p. 98-100.
34. Ebisawa Y, Kokubo T, Ohura K, Yamamuro T, *J Mater. Sci.-Mater. M.* 1990; 1 (4): 239-244.
35. Kokubo, T. 2008 Bioactive glass-ceramics. In *Bioceramics and their clinical applications* (ed. T. Kokubo), Cambridge UK: Woodhead Publishing, p.p. 284-301.
36. ASTM F-136-13, *Standard Specification for Wrought Titanium-6Aluminium-4Vanadium ELI (Extra Low Interstitial) Alloy for Surgical Implant Applications* (UNS R56401).
37. Pourbaix Marcel, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, Section 8.1 Titanium, National Association of Corrosion Engineers, 1974, p.p. 214-221.