

**EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DEL Ti6Al4V
ANODIZADO POR MEDIO DE LA ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA
ELECTROQUÍMICA EIS**



ING. MANUEL JOSÉ ANDRADE ROMERO



**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER.
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO – QUÍMICAS.
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES.
BUCARAMANGA.**

2008.

**EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DEL Ti6Al4V
ANODIZADO POR MEDIO DE LA ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA
ELECTROQUIMICA EIS**

ING. MANUEL JOSÉ ANDRADE ROMERO

**Trabajo de Investigación, para optar al título de Magíster en Ingeniería
Metalúrgica.**

Director.

CUSTODIO VASQUEZ QUINTERO.

Ingeniero Metalúrgico Magíster.

Co-Director.

HUGO ARMANDO ESTUPIÑAN DURAN

Ingeniero Metalúrgico Magíster.

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER.

FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO – QUÍMICAS.

ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES.

BUCARAMANGA.

2008.

DEDICATORIA

En el logro de los objetivos trazados en mi proyecto de vida, he necesitado de muchas personas que han servido de motor y fuente de inspiración.

A **DIOS** todopoderoso por darme la vida, salud, paciencia, tolerancia, nobleza y la sabiduría para guiarme al lugar en el cual me encuentro.

Esta tesis de maestría esta dedicada a dos de las personas más importantes en mi vida. A mis padres **Beatriz Romero de Andrade** y **Manuel Guillermo Andrade Cera**, quienes han sido mis guías formadores de valores y entregándome su amor, apoyo y sacrificio incondicional para que este sueño se hiciese realidad.

A mi Hermana **Ana Milena** por ser una de las gestoras y motores de mi vida.

A **Cristina** por la comprensión, paciencia y cariño incondicional que posibilitaron la consecución de una de mis metas.

A todos los amigos de la U y de Santa Marta que siempre estuvieron ahí brindándome una voz de aliento.

A mi caribe, en especial a mi ciudad natal **Santa Marta** y el municipio de **Chivolo**, pueblos llenos de música, amor y alegría en cada una de sus esquinas

MANUEL JOSÉ ANDRADE ROMERO

AGRADECIMIENTOS

La realización de esta tesis de maestría no hubiese sido posible sin la colaboración de muchas personas que de manera desinteresada realizaron valiosos aportes para el éxito de este proyecto.

En primer lugar, agradezco al Grupo de Investigaciones en Corrosión GIC, en cabeza del director de esta tesis de maestría, Ingeniero MSc. Custodio Vásquez Quintero, el Ingeniero PhD Dario Yesid Peña Ballesteros y al Codirector Ingeniero MSc. Hugo Armando Estupiñán Duran, por los conocimientos transmitidos, por su calidad humana, don de gente, dedicación, apoyo, atención, colaboración y sobre todo mucha paciencia.

Deseo expresar mi gratitud y admiración a todos los profesores de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales por las orientaciones y aportes a mi formación como persona y profesional.

De la misma manera quiero expresar mis agradecimientos al Ingeniero PhD. Félix Echeverría de la Universidad de Antioquia y al Ingeniero PhD Dario Yesid Peña Ballesteros de la Universidad Industrial de Santander por su objetividad en la revisión y evaluación final de este trabajo. Sus valiosos aportes enriquecen la investigación y la academia.

A mis amigos: David Pérez, Jair Mora, Luis Enrique Fuentes, Edwar Gómez, Carlos Zarate, Raúl Gonzáles, Luz Adriana Cañas, Monika García, Shirley Rey, Johanna Salazar, Laura Lara, Carlos Melgarejo, Enelfo Millan Castro, Félix Barajas, Jhon Mojica, Wilson Vesga, José Luis Tristancho, Ricardo Martínez, Yezid García, Jhon Fredy Palacios, Paola Juliana Reyes, Carlos Mauricio Ordóñez, Carlos Mejía, Jackeline Saavedra, Luis Eduardo Zapata, Fredy Rincón. **Recuerden las tertulias rockeras en “BUDDA”**

Y a todas aquellas personas que de una u otra manera contribuyeron a que se llevara a feliz termino este proyecto.

CONTENIDO

	Pág
INTRODUCCIÓN	1
1. MARCO TEORICO	6
1.1 GENERALIDADES DE LOS IMPLANTES	6
1.2 CARACTERISTICAS DEL TITANIO Y SUS ÓXIDOS	10
1.2.1 Titanio y la aleación Ti6Al4V	10
1.3 OXIDACIÓN ANÓDICA	18
1.3.1 Proceso de anodizado	20
1.3.2. Modelo de crecimiento de la capa de óxido anódico de titanio	22
1.3.3 Oxidación anódica por debajo de la ruptura dieléctrica	27
1.3.4 Parámetros del proceso de oxidación anódica	29
1.3.4.1 Variables eléctricas	29
1.3.4.2 Solución electrolítica	30
1.4 COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE LOS IMPLANTES	30
1.4.1 Corrosión-compatibilidad química y electroquímica	32
1.4.2 Ambiente fisiológico del implante ortopédico	33
1.4.3 Liberación de iones en medios salinos	36
1.4.4. Mecanismo de crecimiento de la capa de óxido	39
1.5 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA	41
1.5.1. Técnicas de caracterización electroquímica	41
1.5.2 Espectroscopia de impedancias	42
1.5.3. La técnica de espectroscopia y el estudio de fenómenos superficiales en biomateriales	44
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	52
2.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	53
2.2 OBTENCIÓN DE LAS CONDICIONES DE TRABAJO	53
2.3 ENSAYOS PRELIMINARES Y DETERMINACIÓN DE LAS VARIABLES MANIPULABLES Y DE TRABAJO	57

2.4 OBTENCION DE LOS RECUBRIMIENTOS ANODICOS	62
2.4.1 Preparación superficial.	62
2.4.2 Proceso de oxidación anódica potencioestática	63
2.5 CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS ANÓDICOS	65
2.5.1 Caracterización Electroquímica	65
2.5.2 Caracterización química	67
2.5.3 Caracterización morfológica	68
3. RESULTADOS EXPERIMENTALES. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN	70
3.1 ESTUDIO CRONOAMPEROMÉTRICO DE LAS PELICULAS ANÓDICAS	70
3.2 EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LOS RECUBRIMIENTOS ANÓDICOS A TRAVÉS DE EIS	74
3.3 EVALUACIÓN MORFOLÓGICA DE LOS RECUBRIMIENTOS ANÓDICOS A TRAVÉS DE SEM	90
3.4 EVALUACIÓN QUÍMICA DE LOS RECUBRIMIENTOS ANÓDICOS A TRAVÉS DE EDX Y DRX	96
3.5 ANÁLISIS DEL MECANISMO ELECTROQUÍMICO DEL SISTEMA METAL/RECUBRIMIENTO DE ÓXIDO ANÓDICO A TRAVÉS DE EIS	105
4. CONCLUSIONES	116
BIBLIOGRAFIA	119
ANEXO A	125
ANEXO B	140

LISTA DE TABLAS

Pág.

Tabla 1. Propiedades mecánicas y físicas del titanio [11, 12, 13]	11
Tabla 2. Densidad y modulo elástico de una selección de biomateriales. [12,13]	13
Tabla 3. Composición de Ti-6Al-4V [17]	15
Tabla 4. Propiedades mecánicas y físicas de la aleación Ti6Al4V [18,19]	16
Tabla 5. Composición de la aleación de titanio Ti-6Al-4V [18]	55
Tabla 6 Electrolitos empleados en el proceso de oxidación anódica potencioestática	56
Tabla 7. Composición de la solución fisiológica simulada Ringer. Solución salina balanceada [54]	57
Tabla 8. Programación del diseño de experimentos	58
Tabla 9. Variables establecidas para el diseño final de experimentos	60
Tabla 10. Variables establecidas para el proceso de anodizado del Ti-6Al-4V (ASTM F-136)	61
Tabla 11. Composición de química de los recubrimientos anódicos obtenidos en H ₂ SO ₄	97
Tabla 12. Composición de química de los recubrimientos anódicos obtenidos en H ₃ PO ₄	98
Tabla 13. Composición de química de los recubrimientos anódicos obtenidos en NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O	98
Tabla 14. Valores de los elementos del circuito equivalente del modelo $Z(w)=R_s(R_p[CPE])$.	110
Tabla 15. Valores de los elementos del modelo de circuito equivalente $Z(w)=R_s(R_b[CPE_b].R_p[CPE_p])$	115

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Voltagrama de barrido lineal (LSV) del aluminio y titanio [26] [23
Figura 2. Estructura esquemática de la doble capa eléctrica en la interfase óxido de titanio/electrolito. [7]	25
Figura 3. Implantes dentales de titanio anodizados galvanostáticamente a 20, 40, 80, 100, 180 y 200 V en ácido tartárico 0.5M [7	28
Figura 4. Relación de los colores formados sobre un ánodo de titanio en ácido sulfúrico 1M respecto al espesor del óxido y el voltaje de anodizado [7	28
Figura 5. Cantidad de iones de titanio disueltos después de estar inmersos en un suero fisiológico	38_
Figura 6. Modelo de crecimiento de la película de óxido anódico en el titanio	40
Figura 7. Modelo de circuito eléctrico equivalente de un electrodo simple sometido a corrosión	48
Figura 8. Gráfico de Nyquist para el circuito de la Figura 7	50
Figura 9. Gráficos de Bode típico para el modelo del circuito de la figura 7	51
Figura 10. Diagrama de la metodología empleada en esta investigación	54
Figura 11. Dimensiones de las probetas de trabajo, Aleación de Ti6Al4V ASTM F136	55
Figura 12. Preparación superficial de las probetas de ensayo. Desbaste mecánico	62
Figura 13. Equipo para el baño ultrasónico	63
Figura 14. Montaje y detalle de la celda electrolítica de anodizado potencioestático.[57	64
Figura 15. Montaje de la conexión entre la fuente de potencia y el osciloscopio FLUKE	64
Figura 16. Montaje para las pruebas electroquímicas [57	66
Figura 17. Cronoamperogramas obtenidos para muestras anodizadas en 0.01 M de $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a 100, 200 y 300 voltios durante 5 minutos.	70

Figura 18. Cronoamperogramas obtenidos para muestras anodizadas en 0.01 M de $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a 100, 200 y 300 voltios durante 15 minutos	71
Figura 19. Cronoamperogramas a 100 voltios y 5 minutos de anodizado en los diferentes electrolitos de 0.01 M de H_2SO_4 , 0.01 M H_3PO_4 y 0.01 M $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.	71
Figura 20. Cronoamperogramas a 200 voltios y 5 minutos de anodizado en los diferentes electrolitos de 0.01 M de H_2SO_4 , 0.01 M H_3PO_4 y 0.01 M $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.	72
Figura 21. Diagrama de Bode y Nyquist de la Muestra C3. $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 100 V 15 Min	75
Figura 22. Diagrama de Bode y Nyquist de la Muestra C2. . $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 200 V 15 Min	76
Figura 23. Microscopía Electrónica de Barrido para muestras anodizadas en 0.01M de $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a 100 V 15 Min (C3) y 200 V 15 Min (C2) a 2500 y 5000 aumentos.	80
Figura 24. Espectro EIS, diagrama de Bode, Angulo de Fase vs Logaritmo de Frecuencia, para las muestras anodizadas a 100 voltios y 5 minutos de anodizado en los diferentes electrolitos de 0.01 M de H_2SO_4 , 0.01 M H_3PO_4 y 0.01 M $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	81
Figura 25. Espectro EIS, diagrama de Bode, Logaritmo Modulo de Impedancia vs Logaritmo de Frecuencia, para las muestras anodizadas a 100 voltios y 5 minutos de anodizado en los diferentes electrolitos de 0.01 M de H_2SO_4 , 0.01 M H_3PO_4 y 0.01 M $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.	81
Figura 26. Espectro EIS, diagrama de Bode, Angulo de Fase vs Logaritmo de Frecuencia, para las muestras anodizadas a 300 voltios y 5 minutos de anodizado en los diferentes electrolitos de H_2SO_4 , 0.01 M H_3PO_4 y 0.01 M $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.	83
Figura 27. Espectro EIS, diagrama de Bode, Logaritmo Modulo de Impedancia vs Logaritmo de Frecuencia, para las muestras anodizadas a 300 voltios y 5 minutos de anodizado en los diferentes electrolitos de H_2SO_4 , 0.01 M H_3PO_4 y 0.01 M $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.	83

- Figura 28. Espectro EIS, diagrama de Bode, Angulo de Fase vs Logaritmo de Frecuencia, para las muestras anodizadas a 100 voltios y 15 minutos de anodizado en los diferentes electrolitos 0.01 M de H_2SO_4 , 0.01 M H_3PO_4 y 0.01 M $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$. 86
- Figura 29. Espectro EIS, diagrama de Bode, Logaritmo Modulo de Impedancia vs Logaritmo de Frecuencia, para las muestras anodizadas a 100 voltios y 15 minutos de anodizado en los diferentes electrolitos 0.01 M de H_2SO_4 , 0.01 M H_3PO_4 y 0.01 M $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$. 87
- Figura 30. Espectro EIS, diagrama de Bode, Angulo de Fase vs Logaritmo de Frecuencia, para las muestras anodizadas a 200 voltios y 15 minutos de anodizado en los diferentes electrolitos de H_2SO_4 , 0.01 M H_3PO_4 y 0.01 M $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$. 89
- Figura 31. Espectro EIS, diagrama de Bode, Logaritmo Modulo de Impedancia vs Logaritmo de Frecuencia, para las muestras anodizadas a 200 voltios y 15 minutos de anodizado en los diferentes electrolitos de H_2SO_4 , 0.01 M H_3PO_4 y 0.01 M $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$. 89
- Figura 32. Microscopía Electrónica de Barrido para muestras anodizadas a 100 voltios durante 5 minutos, H_2SO_4 (A9), H_3PO_4 (B9) y $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ (C9) a 2500 y 5000 aumentos. 92
- Figura 33. Microscopía Electrónica de Barrido para muestras anodizadas a 300 voltios durante 5 minutos, H_2SO_4 (A7), H_3PO_4 (B7) y $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ (C7) a 2500 y 5000 aumentos. 93
- Figura 34. Microscopía Electrónica de Barrido para muestras anodizadas a 100 voltios durante 15 minutos, H_2SO_4 (A3), H_3PO_4 (B3) y $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ (C3) a 2500 y 5000 aumentos. 94
- Figura 35. Microscopía Electrónica de Barrido para muestras anodizadas a 200 voltios durante 15 minutos, H_2SO_4 (A2), H_3PO_4 (B2) y $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ (C2) a 2500 y 5000 aumentos. 95

Figura 36. Espectros de difracción de rayos X para muestras anodizadas en H ₂ SO ₄ a 300 V y 15 Min (A1), 100 V 15 Min (A3), 300 V y 5 Min (A7), 100 V 5 Min (A9),	100
Figura 37. Espectros de difracción de rayos X para muestras anodizadas en H ₂ SO ₄ a 300 V y 15 Min (A1) y 300 V 5 Min (A7).	100
Figura 38. Espectros de difracción de rayos X para muestras anodizadas en H ₃ PO ₄ a 300 V y 15 Min (B1), 100 V 15 Min (B3), 300 V y 5 Min (B7), 100 V 5 Min (B9),	101
Figura 39. Espectros de difracción de rayos X para muestras anodizadas en H ₃ PO ₄ a 300 V y 15 Min (B1) y 300 V y 5 Min (B7).	102
Figura 40. Espectros de difracción de rayos X para muestras anodizadas en NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O a 300 V y 15 Min (C1), 100 V 15 Min (C3), 300 V y 5 Min (C7), 100V 5 Min (C9),	103
Figura 41. Espectros de difracción de rayos X para muestras anodizadas en NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O a 300 V y 15 Min (C1) y 300 V y 5 Min (C7).	103
Figura 42. Estimación del error absoluto en los ensayos de EIS	106
Figura 43. Espectros de impedancia del primer modelo de circuito equivalente	107
Figura 44. Circuito equivalente del modelo de circuito equivalente $Z(w)=R_s(R_p[CPE])$	107
Figura 45. Espectros de impedancia del segundo modelo de circuito equivalente.	111
Figura 46. Circuito equivalente del modelo de circuito equivalente $Z(w)=R_s(R_b[CPE_b].R_p[CPE_p])$.	112

RESUMEN

TÍTULO:

EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DEL Ti6Al4V ANODIZADO POR MEDIO DE LA ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA EIS

AUTOR:

ANDRADE ROMERO, Manuel José*

PALABRAS CLAVES:

Anodizado (Anodización), Comportamiento electroquímico, EIS, Ti6Al4V ELI,

DESCRIPCIÓN DEL CONTENIDO:

La aleación Ti6Al4V es uno de los materiales más empleados en la fabricación de implantes biológicos para reemplazos de componentes estructurales, por su adecuada biocompatibilidad y alta resistencia a la corrosión, debido a que tienen la cualidad de formar sobre su superficie un óxido protector capaz de resistir los ataques químicos producidos por el ambiente biológico del cuerpo humano, además de proporcionar resistencia tribológica.

Se investigó el comportamiento electroquímico de la aleación de titanio Ti6Al4V anodizada potencioestáticamente en soluciones 0.01M de H_2SO_4 , H_3PO_4 y $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$, en una solución *Ringer* a 27 °C. El proceso de anodización se llevo a cabo bajo la imposición de voltajes de 100, 200 y 300 Voltios, durante 5, 10 y 15 Minutos. El objetivo de este estudio fue evaluar la resistencia a la corrosión en una solución fisiológica artificial in vitro, a través de la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica *EIS*. A partir de los resultados obtenidos se propuso un modelo de circuito equivalente, cuyos elementos resistivos y capacitivos representan el comportamiento electroquímico de un solo tipo de óxido anódico, con diferentes estratos de capa: monocapa y bicapa, formadas por una densa capa barrera y una capa porosa, las cuales cambian notablemente con el voltaje aplicado, la naturaleza y concentración del electrolito, y el tiempo de anodización. Se encontró que las capas obtenidas a mayores voltajes de anodización exhiben menores valores de resistencia a la polarización debido a la presencia de fases cristalinas como Anatasa y/o Rutilo.

* Trabajo de Investigación.

** Facultad de Ingeniería Físicoquímica, Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales. Director MSc. Custodio Vásquez Quintero. Codirector MSc. Hugo Armando Estupiñán Duran

ABSTRACT

TITLE:

EVALUATION OF THE ELECTROCHEMICAL BEHAVIOUR OF Ti-6Al-4V ELI ANODIZING BY ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY EIS¹

AUTHOR:

ANDRADE ROMERO, Manuel José**

KEYWORDS:

Anodizing (Anodization), Electrochemical Behaviour, EIS, Ti6Al4V ELI,

DESCRIPTION OR CONTENT

The Ti6Al4V alloy is one of the most materials used in the manufacture of biological implants for replacement of structural components, due to its biocompatibility and high corrosion resistance because they have the quality to form on its surface a protective oxide capable of withstanding chemical attacks produced by the biological environment of the human body, apart providing a tribological resistance.

The electrochemical behavior of Ti6Al4V alloy potentiostatically anodized in 0.01 M of H₂SO₄, H₃PO₄ y NaH₂PO₄·2H₂O was investigated in a Ringer solution at 27 °C. The anodizing process was carry to under the imposition of next voltages: 100, 200 and 300 Volts, during 5, 10 and 15 minutes. The aim of this study was to evaluate the corrosion resistance in a saline physiologic artificial in vitro solution, through the electrochemical impedance spectroscopy technique EIS. Based on the results obtained, it was suggest a equivalent circuit model, whose resistive and capacitive elements represent the electrochemical behaviour of a single type of anodic oxide, with different stratum layer: monolayer and bilayer, composed of a dense or barrier layer and a porous layer, which changed remarkably with the voltage applied, the nature and concentration of electrolyte, and the time of anodizing. It was found that the layers obtained to highest voltages of anodizing showed low values of polarization resistance due to the presence of crystalline phases like Anatase and/or Rutile.

* Research Work

** Faculty of Physique Chemical Engineering, School of Metallurgical Engineering and Science of Materials. MSc in Metallurgical Engineering, Director MSc. Custodio Vásquez Quintero. Codirector MSc. Hugo Armando Estupiñán Duran

INTRODUCCIÓN

En el mundo, la esperanza de vida ha aumentado considerablemente en los últimos años gracias a los adelantos tecnológicos. Sin embargo, a pesar de este hecho, un gran porcentaje de la población mayor de 40 años ha tenido la necesidad de sustituir algún tejido por un biomaterial a causa del envejecimiento progresivo. No obstante, esto no es solo un problema de los adultos mayores, sino también de personas jóvenes que han sufrido y pueden sufrir algún tipo de accidente traumatológico. Por esta razón se han aunado esfuerzos en el desarrollo de materiales de aplicación biomédica, biomateriales, con el objeto de reparar o reconstruir las partes del cuerpo humano que han sufrido daño o se han perdido, restituir las funciones, preservar al máximo la movilidad, la independencia y la calidad de vida de las personas, buscando mitigar el dolor o sufrimiento.

En la sustitución de tejidos duros, como el hueso, se necesitan materiales resistentes a la corrosión, biocompatibles y resistencia mecánica para cumplir su función en el cuerpo humano. Los metales y sus aleaciones presentan las mejores propiedades, debido a que los cerámicos son demasiado frágiles y los polímeros presentan fenómenos de fluencia que los hacen no adecuados para este tipo de aplicaciones.

El campo de los biomateriales evoluciona constantemente gracias a la búsqueda de nuevos materiales implantables y a la mejora de las propiedades de los ya existentes, siendo esto último, el motivo del presente estudio, la mejora en la calidad superficial del implante, de las características fisicoquímicas de la interfase presente entre la superficie del material implantado y los tejidos circundantes. En la actualidad, existe la necesidad de encontrar materiales más fiables para el uso como biomateriales, en los implantes ortopédicos, debido a la presencia de

diferencias fisicoquímicas de las superficies de los biomateriales de reemplazo respecto a los del tejido óseo. Debido a este hecho, se han presentado numerosos reportes clínicos de fallas post-operatorias en cirugía traumática, dirigiendo las investigaciones hacia la obtención de materiales con excelentes características estructurales y superficiales, así como alta resistencia al desgaste y al ataque electroquímico, para que funcionen como sustitutos artificiales para el tejido óseo.

La aleación de titanio Ti6Al4V es uno de los materiales más empleados en la fabricación de implantes biológicos para reemplazos de componentes estructurales, por su buena osteointegración, adecuada biocompatibilidad, excelente relación propiedades mecánicas y densidad, y por último, una alta resistencia a la corrosión, debido a que tienen la cualidad de formar espontáneamente sobre sus superficies, óxidos protectores capaces de resistir los ataques químicos producidos por el ambiente biológico del cuerpo humano, además de proporcionar cierta resistencia tribológica. Sin embargo, a pesar de la presencia de esta capa de óxido se ha comprobado que el material libera iones, tanto en la sangre como en la orina de los pacientes implantados, cantidades de iones de vanadio, aluminio y titanio, que han sido liberados desde la superficie del material implantado hacia los tejidos circundantes del implante. La liberación de iones puede causar toxicidad, citocompatibilidad, alergia o alguna otra influencia biológica al combinarse con las biomoléculas.

Dentro de las posibles causas de fracaso de un material metálico implantable, está la corrosión o el deterioro que sufre debido a la interacción con el medio biológico que lo rodea. Precisamente, uno de los principales problemas que presentan este tipo de material, es la liberación de iones metálicos y más concretamente de iones de Ti, Al y V. La liberación de iones está determinada por las leyes de la electroquímica, la resistencia a la corrosión se inhibe con la formación de una película o capa de óxido, por lo tanto, se debe modificar superficialmente el biomaterial, de tal manera se reduzca la corrosión (liberación de iones) se alcance

una mejor biocompatibilidad, y mejorar el funcionamiento del dispositivo ortopédico. La presencia de una capa de óxido con unas características eléctricas no conductoras evitaría la interacción de los iones con el ambiente biológico alrededor del implante. De tal forma se pueden evitar los efectos nocivos del Ti, Al y V.

Sobre la aleación de titanio Ti6Al4V se forma una capa de óxido espontánea, ya sea por el contacto con el aire o con la humedad, la película formada es demasiado delgada, poco homogénea, puede contener gran cantidad de impurezas, baja resistencia al desgaste y una restringida biocompatibilidad. Para mejorar electroquímicamente las propiedades de resistencia a la corrosión de los materiales usados en cirugía traumática, como la aleación de titanio, se propone desarrollar el proceso de oxidación anódica o anodización, la cual es una de las técnicas electrolítica de modificación superficial a través de la cual se pueden hacer crecer de una manera controlada películas de óxido de mayores espesores, composición más homogénea, alta resistencia al desgaste y a la corrosión, brindando mejores características de protección que las capas naturales o formadas de manera espontánea, así como se mejora extensiblemente los problemas de biocompatibilidad, al favorecer la adhesión celular y el crecimiento del hueso, así como, al evitar la disolución y liberación de los iones de Ti, Al, y V en el organismo.

En el proceso de oxidación anódica existen un gran número de variables involucradas, entre ellas el tipo de electrolito, la concentración, la conductividad de la solución, el voltaje aplicado, el tiempo de electroformación de óxido, la temperatura, la agitación y el dimensionamiento, son entre otras, las variables que se pueden manipular para lograr las características eléctricas y fisicoquímicas de una barrera de óxido en el material implantado.

En este trabajo se evaluó el comportamiento electroquímico de la aleación Ti6Al4V anodizada a través de la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica EIS. En la primera parte se obtienen los recubrimientos de películas de óxidos anódicos sobre sustratos de Ti6Al4V, crecidas a través de un proceso de oxidación anódica potencioestática en diferentes electrolitos, con el objeto de obtener implantes con una mejor resistencia a la corrosión, biocompatibilidad y osteointegración. En la segunda parte se evalúa el comportamiento electroquímico de la aleación Ti6Al4V anodizada, en un ambiente *In Vitro* (Solución *Ringer*) por medio de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (*EIS*); además, se caracterizarán la morfología y composición química de los recubrimientos de óxidos anódicos crecidos, mediante las técnicas de Microscopia de Barrido Electrónico (*SEM*), Espectrometría de Energía Dispersa (*EDS*) y Difracción de Rayos X (*DRX*). Por último, se pretende proponer posibles modelos, por medio de circuitos equivalentes, que simulen el comportamiento electroquímico de la aleación Ti6Al4V anodizada.

Los métodos electroquímicos poseen la ventaja de estimar en ensayos de corta duración la evolución de los materiales en un largo tiempo y en diferentes condiciones del medio. Además, cabe resaltar que tanto la capacidad de osteointegración de un implante, así como la velocidad de liberación de iones metálicos al medio, estarían relacionadas con las propiedades superficiales del material, y entre ellas, se encuentra el espesor, las propiedades eléctricas, estructurales y morfológicas de la película de óxido. Los recubrimientos electroquímicos se alteran en sus características fisicoquímicas y en composición química, según las diferentes condiciones a la cual se hayan construido: temperatura, pH, voltaje, densidad de corriente, agitación, concentración y composición del electrolito y diseño de celda; la cual les permite obtener gran variedad de propiedades superficiales, vitales para el funcionamiento del biomaterial implantado.

Por estas consideraciones se ha realizado el presente estudio de proyecto de investigación, donde se mejore electroquímicamente las propiedades de resistencia a la corrosión y liberación iónica, de la aleación de titanio Ti6Al4V; desarrollando un estudio de crecimiento de las capas anódicas a partir de métodos electroquímicos (potenciostáticos y galvanostáticos), logrando la incorporación y adecuación de tecnología relacionada con los fenómenos superficiales que se pueden presentar con las interacciones entre posibles elementos activadores y las capas de óxido de los materiales metálicos para implantes usados en esta investigación, con el propósito de mejorar su biocompatibilidad, así como estimar los criterios de selección de las mejores condiciones para llevar a cabo la incorporación electrolítica de elementos bioactivos en los recubrimientos anódicos.

1. MARCO TEORICO

1.1 GENERALIDADES DE LOS IMPLANTES

Estudios arqueológicos han encontrado evidencias de craneotomías, amputaciones, tratamientos de fracturas de huesos, operaciones cesáreas, etcétera, cirugías practicadas desde la antigüedad en civilizaciones de América, India, Medio Oriente, Grecia y Roma; quienes la llevaban a cabo combinaban magia, religión y medicina.

Se tienen antecedentes de *Gluck* en 1880, del implante de una prótesis de marfil anclada con colofonia (una resina sólida), donde se analiza la compatibilidad y analogía en la composición entre el marfil y el hueso. Cuatro años más tarde *Pean* realiza una artoplastía de cadera con interposición metálica. Para el año 1938 *Bives-Willis* produjo la primera prótesis de metal, hecha con una aleación llamada vitallium, pero sólo después de la Segunda Guerra Mundial se empezaron a implantar prótesis científicamente, es decir se comenzaron a probar diferentes tipos de materiales y sus efectos en el organismo. En la década de los sesenta ya se había producido un avance considerable en el estudio de acoplamientos de materiales, como metal-teflón, metal-polietileno y metal-acrílico, entre otros, además de avances en términos de geometría, anclaje y fijación; sin embargo las primeras pruebas de materiales implantados en animales generaron muchas dudas sobre los efectos que éstos tenían sobre los organismos vivos. Así, se descubrieron materiales con poder carcinogénico, citotóxico y otros de tolerancia escasa. En 1972 *Boutin* introdujo materiales con menos desventajas biológicas, como Al_2O_3 , ZrO_2 y aluminato cálcico.

El titanio fue descubierto en 1791. Es el noveno elemento más abundante en la corteza terrestre, y el cuarto entre los metales más empleados habitualmente, después del Al, Fe y Mg, con una concentración media del 0.80% en peso, se puede encontrar en forma de dióxidos de titanio y diversas clases de titanatos en minerales como la ilmenita, la anosovita, el rutilo y la pseudobrookita. Sin embargo, los principales minerales de titanio se encuentran en forma de rutilo (TiO_2 de estructura tetragonal) o ilmenita ($\text{FeO}\cdot\text{TiO}_2$ de estructura romboédrica) en rocas y en ciertas arenas de playa. Otros minerales que aparecen junto al rutilo son la anatasa y la brookita, ambas TiO_2 tetragonal y romboédrico, respectivamente, siendo el rutilo el más abundante de todos. Hacia la década de 1950 se potencializaron los estudios sobre el titanio y sus aleaciones, debido a sus excelentes propiedades, caracterizada por una baja densidad, excelente relación resistencia mecánica y densidad, así como un buen comportamiento a altas temperaturas, lo que le permitió constituirse como un material muy usado en la industria aeroespacial y militar.

Desde la década de 1960 se amplió el uso del titanio y sus aleaciones hacia la industria química, debido a su excelente resistencia a la corrosión. Estas propiedades, así como otras, biocompatibilidad y osteointegración, han hecho que el titanio y sus aleaciones sean ampliamente empleados en la industria médica, como implantes, ya que tienen la cualidad de formar espontáneamente sobre su superficie un óxido protector capaz de resistir los ataques químicos producidos por el ambiente biológico del cuerpo humano, además de proporcionar resistencia tribológica [1,2,3] ^[2 3 4]. La película de óxido formada sobre la superficie del metal, principalmente TiO_2 , juega un papel importante por su alta estabilidad

[1] A. Schmidt, D. Azambuja; *Semiconductive properties of titanium anodic oxide films in McIlvaine buffer solution*; Corrosion Science; 48, 2006; 2901-2912.

[2] M. Long, H. Rack; *Titanium alloys in total joint replacement a materials science perspective*; Biomaterials; 19, 1998; 1621-1639.

[3] S. Assis, S. Wolyneć, I. Costa; *Corrosion characterization of titanium alloys by electrochemical techniques*; Electrochimica Acta; 51, 2006; 1815-1819.

termodinámica y efecto pasivante [4] ^[5], al actuar como un inhibidor de la liberación de iones. Los implantes fabricados a partir de titanio y sus aleaciones, Ti-6Al-4V ELI, poseen un gran éxito clínico por su buena osteointegración, la cual es mejorada por múltiples factores, uno de los cuales es la calidad superficial del implante, características fisicoquímicas de la interfase presente entre la superficie del material implantado y los tejidos circundantes.

Una forma de mejorar la calidad superficial del material empleado como implante, manteniendo sus buenas propiedades, es a través de un proceso de oxidación superficial, el cual le permite al titanio y/o su aleación, aumentar la dureza de forma local, así como la resistencia al desgaste y a la corrosión. Una característica de los óxidos de titanio es la gran variedad de colores atractivos que presentan. Existen diversas técnicas que permitan llevar a cabo la oxidación superficial del titanio que permite su coloración, como son el tratamiento térmico, el procesado con plasma o la oxidación electrolítica, también denominada oxidación anódica o anodización, siendo esta última la más utilizada en la industria. Una de las primeras aplicaciones del proceso de oxidación anódica fue la coloración para la identificación de herramientas y piezas industriales. Sin embargo, estudios posteriores de Ammar, Delplancke, Sharma y Sul, por destacar algunos, han determinado que el coloreado del titanio, o mejor aun, los colores que presenta la capa de óxido de titanio, son atribuidos a un fenómeno de interferencia sobre una capa de óxido transparente, el color corresponde a la interpretación psicológica de la respuesta de la retina estimulada por una radiación electromagnética de composición espectral determinada, donde la absorción y/o reflexión selectiva de la luz incidente sobre la capa de óxido transparente y el sustrato metálico, dará lugar al cambio de la composición espectral de ésta, de manera que la persona lo

[4] Mihai V. Popa et al; *Corrosion susceptibility of implant materials Ti-5Al-4V and Ti-6Al-4Fe in artificial extra-cellular fluids*; Electrochimica Acta; 49, 2004; 2113-2121

perciba como un cambio del color. [5] ^[6] Este cambio dependerá de la composición, morfología, el espesor y la estequiometría del óxido crecido.

La técnica de oxidación anódica o anodizado permite crecer una capa o película de óxido metálico de forma controlada, de tal manera se puedan manipular las condiciones para lograr características eléctricas y fisicoquímicas de una capa barrera de óxido homogénea y de gran espesor, de tal forma infiera en las propiedades de adhesión, resistencia al desgaste y a la corrosión.

Como resultado del proceso de anodizado potencioestático, se presenta un coloreado de las probetas de Ti6Al4V, el cual depende principalmente del espesor del óxido anódico [6] ^[7]. Los colores presentes a diferentes voltajes de anodización son diferentes, debido a diferentes densidades de corriente y tasas anódicas de formación, causando un cambio en la estequiometría del óxido anódico formado. Otra explicación para los diferentes colores de óxido de titanio del mismo espesor puede ser adscrito a las diferentes estructuras cristalinas del óxido anódico, principalmente TiO₂, sea en la forma de anatasa o rutilo, lo cual implica cambios en la densidad de la película de óxido anódico [7] ^[8] así como, según lo describe Delplancke [8] ^[9] la estructura, composición, espesor y las propiedades eléctricas de la película de óxido dependen del modo o forma como crecen, si y solo si, se efectúa el proceso de anodización de modo potencioestático.

[5] PÉREZ del PINO, Ángel. Coloración del titanio mediante el tratamiento superficial de oxidación con láser, Universidad de Barcelona, 2003

[6] J. -L. Delplancke, M. Degrez, A. Fontana and R. Winand; *Self-colour anodizing of titanium*; *Surface Technology*; 16, 1982; 153–62.

[7] Y. Sul, et al; *The electrochemical oxide growth behaviour on titanium in acid and alkaline electrolytes*; *Medical Engineering and Physics*; 23, 2001; 329-346.

[8] J. -L. Delplancke, A. Garnier, Y. Massiani and R. Winand; *Influence of the anodizing procedure on the structure and the properties of titanium oxide films and its effect on copper nucleation*; *Electrochimica Acta*; 39, 1994; 1281-1289

1.2 CARACTERISTICAS DEL TITANIO Y SUS ÓXIDOS

1.2.1 Titanio y la aleación Ti6Al4V

El titanio es un metal de transición de número atómico 22, peso atómico 47.88 g/mol y cuya configuración electrónica es [Ar] 3d²4s². La capa d incompleta hace del titanio un elemento muy reactivo, lo cual favorece la formación de soluciones sólidas con muchos elementos sustitucionales, con un factor de tamaño atómico de hasta un 20% y, además, puede adoptar las valencias +2, +3 y +4. Ha sido clasificado como un metal ligero, aunque su densidad de 4.51 g/cm³ es casi el doble de la densidad del aluminio; la denominación de metal ligero se debe a su excelente relación entre su alta resistencia mecánica y la baja densidad. [9] ^[10]

El titanio en estado metálico es un material alotrópico, a temperatura ambiente presenta una estructura hexagonal compacta HCP (fase α) cuya densidad es de 4.5 g/cm³. Sin embargo, a temperaturas superiores a 885 °C sufre una transformación reversible a la estructura cúbica centrada en el cuerpo BCC (fase β) con una densidad de 4.4 g/cm³ [2,9,10] ^[11]. Un resumen de las propiedades físicas del titanio están consignadas en la tabla 1.

[9] RODRÍGUEZ, Daniel. Obtención de capas de nitruro de titanio mediante tratamiento termoquímico en titanio y Ti6Al4V y caracterización de sus propiedades para aplicaciones biomédicas, Universidad Politécnica de Catalunya, 1999.

[10] X. Liu et al. Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications. *Materials Science and Engineering R* 47 (2004) 49–121.

Tabla 1. Propiedades mecánicas y físicas del titanio [11, 12, 13] ^[12 13 14]

PROPIEDADES	VALORES TÍPICOS
Numero atómico	22
Peso atómico (g/mol)	47.88
Volumen atómico (A ³)	10.6
Radio covalente (A)	1.32
Primer potencial de ionización (eV)	6.83
Valencia	2, 3, 4
Punto de fusión (°C ± 5°C)	1670
Punto de ebullición (°C)	3260
Estructura cristalina	α (HCP) para T<882 °C β (BCC) para T>882 °C
Parámetros de red cristalina	α: a=0.295 nm; c=0.468 nm β: a=0.332 nm (a 900 °C)
Temperatura de transición α-β (°C ± 2°C)	882
Densidad (g/cm ³)	fase α (20 °C): 4.51 fase β (885 °C): 4.35
Capacidad calorífica (J/Kg °C)	523
Conductividad térmica (W/m.°C)	17
Calor latente de fusión (J/g)	435.4
Coefficiente de expansión térmica (20 °C)	8.41 x 10 ⁻⁶ / °C

[11] www.matweb.com. Titanium

[12] www.azom.com. Titanium¹³

[13] www.azom.com. Titanium and Titanium Alloys as Biomaterials. ¹⁴

Resistividad eléctrica ($\Omega \cdot m$)	0.0026
Conductividad eléctrica (relativa al cobre)	0.031
Susceptibilidad magnética	1.25×10^{-6}
Resistencia a la tracción (MPa)	103
Módulo Elástico (GPa)	108

El titanio metálico es un metal blanco y lustroso. El titanio puro es un material metálico rígido y dúctil, posee un alto módulo de elasticidad y una elevada resistencia a la tracción, además de ser muy tenaz. Sin embargo, posee una baja resistencia al desgaste debido al bajo valor de relación entre los parámetros de red HCP c/a igual a 1.59, por este hecho, el titanio puro comercial con un 98.635 – 99.500% de pureza se le añaden impurezas intersticiales de C, H, O, N, Fe y algunas otras que disminuyen su reactividad, más aún, incrementan la relación c/a , mejorando de esta forma sus propiedades mecánicas.

Entre otras propiedades, el titanio posee una excelente resistencia a la corrosión, debido a que soporta el ataque de ácidos inorgánicos, de la mayoría de orgánicos y del cloro húmedo. Pocas son las sustancias capaces de degradarlo o corroerlo, dentro de ellas altas concentraciones de ácido clorhídrico HCl, ácido sulfúrico H_2SO_4 , soda cáustica NaOH o ácido fluorhídrico HF en caliente. No obstante, posee una gran actividad por el oxígeno, nitrógeno, hidrógeno y carbono, al reaccionar muy rápidamente con ellos. Esta excelente resistencia a la corrosión unida a las buenas propiedades mecánicas, módulo de elasticidad cercano al hueso cortical (7 – 30 GPa,) [13,14] ^[15] y elevada relación resistencia mecánica / densidad, determinan la biocompatibilidad del titanio, convirtiéndolo en un material

[14] Rodríguez, Brendamari. Romero, Annette. Soto, Omar. De Varorona, Oswaldo. Biomaterial for Orthopedics.

metálico adecuado para aplicaciones biomédicas que impliquen la utilización de implantes, tal y como lo muestra la tabla 2.

Tabla 2. Densidad y modulo elástico de una selección de biomateriales. [12,13]

MATERIAL	DENSIDAD (g/cm³)	MODULO DE ELASTICIDAD (GPa)
Hueso cortical	~ 2.0	7-30
Aleación de Cobalto-Cromo	~ 8.5	230
Acero Inoxidable 316L	8.0	200
Titanio CP	4.51	110
Ti6Al4V	4.40	106

Se puede realizar una clasificación de las aleaciones de titanio, a partir de los diagramas de fases que presenta el titanio cuando se combina con diferentes elementos de aleación. La clasificación se realiza según el tipo de fase que presente la estructura de la aleación a temperatura ambiente. Las aleaciones de titanio pueden ser tipo α , β y $\alpha+\beta$ o α/β . El titanio se puede alea con impurezas tanto intersticiales como sustitucionales. Los elementos de aleación alfégenos, con menos de cuatro electrones de valencia por átomo, quienes tienden a estabilizar la fase α son el Al, Ga, Ge, C, O y N. Mientras que los elementos de aleación betágenos, con más de cuatro electrones de valencia por átomo, quienes tienden a estabilizar la fase β son el Mo, V, Ta. Sin embargo, existen otra serie de elementos aleantes que son solubles tanto en la fase α como β , los cuales no estabilizan ninguna de ellas, pero mejoran su dureza, estos son el Mn, Fe, Cr, Co, Ni, Cu y Si. Luego entonces, dependiendo de las impurezas o elementos de aleación disueltos en el titanio, así como las concentraciones en la que estos se encuentren, se podrán obtener aleaciones tipo α , β y $\alpha+\beta$ o α/β . [5,9]

La aleación de titanio Ti6Al4V ELI, con una baja presencia de elementos intersticiales (Extra Low Interstitial), es la más empleada en los implantes ortopédicos, con la composición según la norma ASTM F136. Los principales elementos de aleación son el aluminio y el vanadio, estabilizadores de las fases α y β respectivamente, los cuales están limitados a 5.5 - 6.5 en peso para el aluminio y 3.5-4.5 en peso para el vanadio; por esta razón también se le denomina Ti-6Al-4V o simplemente Ti-6-4. Esta aleación pertenece a las aleaciones de titanio tipo $\alpha+\beta$ o α/β , debido a la presencia de dos elementos de aleación, el aluminio alfégeno y el vanadio betágeno, posee una microestructura de fase alfa de grano fino con una fase beta presente en forma de partículas aisladas que precipitan en los bordes de grano, además, mantiene una muy baja concentración de oxígeno, todo ello a fin de evitar su fragilización y maximizar su resistencia mecánica y ductilidad. Las propiedades mecánicas de la aleación de titanio Ti6Al4V son las más adecuadas para ser empleadas en los implantes ortopédicos, ya que posee un módulo elástico o de Young aproximadamente la mitad del de los aceros inoxidable y de las aleaciones de cobalto, haciendo de esta aleación un candidato ideal para reducir la rigidez estructural de un dispositivo sin cambiar su forma [15]^[16]. (ver tabla 2)

Las observaciones clínicas han demostrado un significativo rayado y desgaste de las cabezas femorales de cadera total hechas con aleación de titanio. Las mediciones de los niveles de titanio y aluminio de los tejidos y fluidos tomados de articulaciones de cadera, han confirmado el desprendimiento de cantidades significativas de estos elementos desde las cabezas femorales. Estas observaciones sugieren que las aleaciones de titanio que no han sido sujetas a procesos superficiales adicionales, como la oxidación anódica, no deberían ser usadas en superficies articulares. [15]

[15] www.monografias.com. Implantes ortopédicos

Algunas de las características favorables que tiene esta aleación de titanio son, la resistencia a la corrosión (incluso a temperaturas altas), la biocompatibilidad, la inmunidad, alta tenacidad (la cual es determinada con sus impurezas), dispone de una estructura con una fase a temperaturas bajas (la cual no puede ser tratada térmicamente), valores bajos de módulo de elasticidad y de densidad (lo cual hace que el implante presente un comportamiento mecánico semejante al hueso), y capacidad para integrarse con los huesos y con los tejidos. El contenido de oxígeno en esta aleación de titanio, afecta severamente la ductilidad y tenacidad; de tal manera que a mayor concentración de este, el material es más tenaz y más duro [16] ^[17]. La composición típica de la aleación de Ti6Al4V, es mostrada en la tabla 3.

Tabla 3. Composición de Ti-6Al-4V [17] ^[18]

	C	Fe	N₂	O₂	Al	V	Ti
Composición (%)	0.08	0.25	0.05	0.20	5.5-6.76	3.5-4.5	Balance

En sí, el Ti6Al4V ELI es un material que tiene gran afinidad con el oxígeno. Este forma una capa de óxido (=10 nm) muy impermeable sobre la superficie del material, disminuyendo así la corrosión en la pieza. Esta capa superficial incrementa su potencial galvánico, convirtiendo de esta manera la aleación de titanio en un elemento catódico frente a la mayoría de los metales.

[16] Haïdopoulos, Marie. Étude expérimentale d'optimisation de procédés de modifications de surface de l'acier inoxydable 316 pour application aux dispositifs endovasculaires. Faculté des Sciences et Génie Université Laval, en Québec. (2005).

[17] Composición obtenida por la técnica de Espectrometría de fluorescencia de Rayos X (XRF)

La aleación Ti6Al4V ELI se diferencia del grupo de las aleaciones de Titanio, en que posee menos contenido de oxígeno (0.13% máximo); mejorando de esta manera la ductilidad y la resistencia a la fractura. Este material es clasificado como un material biológicamente inerte o bioinerte, además de poseer la característica de no inducir reacciones alérgicas al cuerpo humano. La Tabla 4, resume las propiedades mecánicas y físicas de Ti6Al4V [18] ^[19]

Tabla 4. Propiedades mecánicas y físicas de la aleación Ti6Al4V [18,19] ^[20]

PROPIEDADES	VALORES TÍPICOS
Densidad (g/cm ³)	4.42
Rango de fusión (°C ± 15°C)	16.49
Calentamiento específico (J/Kg.°C)	560
Resistividad eléctrica volumétrica (Ω.cm)	170
Conductividad Térmica (W/m.K)	7.2
Esfuerzo Tensión (MPa)	949
Porcentaje de Elongación	14
Módulo Elástico (GPa)	114
Dureza Rockwell C	36
Ensayos de impacto Charpi, V-Notch (J)	24
Resistencia a la rotura [MPa]	850
Límite elástico [MPa]	795

El aluminio, uno de sus elementos aleantes, tiene efecto sobre la temperatura de transformación entre las fases alfa y beta, produciendo un aumento en está; y el

[18] www.azom.com. Ti6Al4V

[19] www.matweb.com. Ti6Al4V

vanadio, el otro elemento de la aleación, produce disminución sobre esta temperatura. Este material en elevadas concentraciones, ha sido asociado a defectos en la formación ósea y a enfermedades cerebrales. [9]

Respecto al vanadio, estudios in vitro muestran una elevada citotoxicidad. Sin embargo, se ha mostrado que este elemento prácticamente no es absorbido e incluso decrece el grado de absorción con la presencia del titanio. De igual manera, otras investigaciones han indicado que el vanadio es rara vez absorbido por los tejidos, y que cuando esto sucede es excretado rápidamente por el organismo; aunque en altas dosis de sales se pudo medir un incremento de la concentración en el hígado y en el bazo, probablemente debido a la función filtrante y al gran volumen de sangre. También se observaron incrementos significativos en la concentración de vanadio en los tejidos pulmonares y regiones linfáticas, al igual que el titanio, [9,20] ^[21] lo cual no implica necesariamente que el Ti6Al4V produzca una elevada liberación de iones cuando es implantado en el cuerpo humano.

La fase alfa presenta poca ductilidad, pero un buen comportamiento a fluencia, mientras que la fase beta tiene una buena resistencia en frío y una buena conformabilidad. La fase alfa es la responsable de la excelente resistencia a la corrosión mientras la fase beta es la responsable de la excelente resistencia a la tracción. Precisamente, por este motivo, la aleación de titanio Ti6Al4V es la más usada en prótesis, posee un excelente balance entre sus propiedades mecánicas, su resistencia a la corrosión y su buen comportamiento a temperaturas elevadas, destacándose además, su capacidad para ser trabajada mecánicamente y modificar sus propiedades mediante tratamientos térmicos.

[20] Delgado alvarado, Carolina. A study of the corrosion resistance of gamma titanium aluminide in ringer's solution, 3.5 wt% NaCl and seawater. University of puerto rico mayagüez. (2005).

1.3 OXIDACIÓN ANÓDICA

Algunos metales son protegidos por medio de una capa de óxido superficial de crecimiento espontáneo al contacto con el aire y pueden formar una capa de óxido de carácter semiconductor o aislante de considerable espesor, 20 a 400nm cuando hay un crecimiento anódico. En estas películas anódicas el espesor es determinado por el potencial aplicado y puede ser estimado de la velocidad de anodización el cual es típicamente de 1 a 2 nm/V. El crecimiento de estas películas anódicas comúnmente irreversible, ocurre con una estequiometria fija bajo una tensión de capa eléctrica de 10^6 a 10^7 V/cm la densidad de corriente (j) descrita por la ecuación de campo $j = A e^{(Bv)}$, donde A y B son constantes que dependen del material. La velocidad de anodización en el titanio es de 1,4 nm/V hacia potenciales de formación bajos, $E_f=2,5$ nm/V, o hacia grandes E_f como 7,1nm/V.

Diferentes óxidos (TiO , TiO_2 , Ti_2O_3 y Ti_3O_5) se pueden presentar en las películas de óxido anódico sobre el titanio, el TiO_2 es el más estable, y según esto, estudios sobre la estabilidad de la capa pasiva sobre el titanio, han sido llevados a cabo debido a su importancia desde el punto de vista de la corrosión.

Se ha estudiado la estabilidad de la película pasiva de titanio en una variedad de electrolitos y temperaturas a diferentes velocidades de barrido. Después de un periodo de potencial de circuito abierto, la velocidad de disolución se ha determinado por recrecimiento potenciodinámico de las capas, y se ha establecido que su estabilidad depende fuertemente de la velocidad a la cual ellos han sido formados. Esta velocidad de crecimiento tiene una marcada influencia sobre las propiedades de las capas anódicas.

También se ha encontrado que la electroformación de capas está acompañada por diferentes procesos de disolución, los cuales corresponden a disoluciones químicas independientes del potencial [21] [22].

La ley de crecimiento y la velocidad de anodización según el método potenciodinámico descrito por Oliveira [22] [23], describe que el grosor de la capa l_f depende en gran medida de la carga anódica de formación Q_f cuya relación se describe así:

$$l_f = Q_f M / (Z * F * A * r * \rho) \quad (1)$$

Donde, M es la masa molar de la capa de óxido, Z es el número de electrones involucrados en la reacción electroquímica, F es la constante de Faraday, A es el área del electrodo de trabajo, r la rugosidad y ρ la densidad. Sin embargo en experimentos realizados a diferentes pH, no demostraron diferencias significativas en la velocidad de crecimiento y engrosamiento de la capa. [21]

Consecutivamente, relacionado con el anterior proceso, el coloreado con anodización del titanio y sus aleaciones es un proceso de pasivación superficial electroquímica que puede realizarse a bajo o alto voltaje. Este proceso de coloreado del titanio no emplea agentes colorantes o pigmentos. Los productos no son alterados en términos de dimensiones. El color adquirido, va de los más débiles del espectro del amarillo, rosado, verde o azul suave, al color sólido más subido o gris oscuro, el cual es obtenido con un máximo grosor de capa de óxido (250 – 350 nm) [23] [24]

[21] Marino, Claudia E. B., Oliveira, Ester M. de., Rocha-Filho Romeu C. and Biaggio, Sonia R. On the stability of thin-anodic- oxide films of titanium in acid phosphoric media, Corrosion science (2001), p. 1465-1476.

[22] Hallab, N., Jacobs, J.J., Black, J. Hypersensitivity to metallic biomaterials: A review of leukocyte migration inhibition assays. Biomaterials 21 (2000), p. 1301-1314.

[23] Niyomsoan, S., Grant, W., Olson, D.L. and Mishra, B. Variation of color in titanium and zirconium nitride decorative thin films, Thin Solid Films 415 (2002), p. 187-194.

La formación controlada de una capa pasivada de espesor deseado y en un ambiente libre de polución, proporciona al material a implantar la apariencia coloreada que se requiere para codificar tales productos, permite descubrir más fácilmente cualquier daño que a menudo causa el ataque de la corrosión y la rotura subsecuente de las prótesis, proporciona al cirujano seguridad en la utilización de los biomateriales, ya que algunos reportes clínicos de problemas con el brillo de los materiales han sido motivos de distorsión ocular por parte del cirujano con consecuencias de errores que afectan la salud del paciente y proporciona el medio superficial que aporta el enlace fisicoquímico con el tejido humano. Por tal razón, la formación de una capa protectora homogénea, da a la prótesis implantada, el mayor inertismo en términos de liberación de iones metálicos en el ambiente biológico. Hay algunos procesos de anodizado que involucran la participación de iones que dan a las películas protectoras carácter antibacterial, este es el caso de un anodizado en medios cloruros. [24] ^[25]

1.3.1 Proceso de anodizado

La anodización es un proceso electroquímico empleado para obtener una película del óxido protectora en un sustrato metálico. La anodización en el titanio se realiza para lograr varias aplicaciones, entre ellas se encuentran:

1. Proteger el metal de la corrosión: el titanio es un metal reactivo; es atacado rápidamente por el oxígeno atmosférico o que está presente en el medio de contacto. El anodizado proporciona una película protectora estable sobre el metal.
2. Reducir la fricción en las superficies en contacto. Es conocido que una película anódica es generalmente más dura que el metal desnudo, este hecho ayuda a reducir la fricción sobre las partes que están en movimiento. Además, un

[24] Oliveira, N.T.C., Biaggio, S.R., Piazza, S., Sunseri, C., Di Quarto, F. Photo-electrochemical and impedance investigation of passive layers grown anodically on titanium alloys. *Electrochimica Acta* 49 (2004), p. 4563-4576.

recubrimiento anódico, debido a su naturaleza porosa, mejora la lubricación proveyendo una base para la retención de fluidos que de alguna manera actúan como lubricantes. Como el titanio tiene una tendencia severa a fallar por falta de lubricación, son críticos los problemas que se presentan en el diseño de biomateriales para las aplicaciones que requieran alto contacto y movimiento.

3. Proporcionar un acabado decorativo. Como la anodización en el titanio bajo diferentes condiciones, da un rango de colores estables atractivos, por esto es usado para producir un recubrimiento decorativo sobre los artículos.

Antes realizar el anodizado de la aleación de Titanio Ti6Al4V, ELI, se requiere realizar una preparación adecuada de la superficie. Esto consiste en eliminar primero la grasa y suciedad que pueda existir en la superficie ya que ésta impide la formación de la capa de óxido protectora. Posteriormente se elimina completamente la fina capa de óxido formada espontáneamente para poder formar mediante el anodizado una capa de óxido con el espesor deseado.

Todas las piezas a anodizar se someten a una limpieza en ultrasonido para desengrasarlas y eliminar cualquier rastro de abrasivo. Todo esto se lleva a cabo empleando agua deionizada todo el tiempo.

Para la eliminación de la capa de óxido formada espontáneamente puede sumergirse la pieza en ácidos diluidos, este procedimiento puede variar según el tipo de electrolito a utilizar. Se pueden señalar dos tipos de reacciones anódicas, que presentan variantes:

1. En los electrolitos que no tienen acción disolvente sobre la capa de óxido, se forma una película muy adherente y no conductora. El crecimiento de la película se realiza hasta que su resistencia eléctrica es tan elevada que impide la circulación de la corriente hacia el ánodo. Se forma entonces una capa llamada «capa barrera».

2. En los electrolitos que tienen una acción disolvente sobre la capa de óxido, si el metal mismo es disuelto y si los productos de reacción son solubles en el electrolito, no se forma capa de óxido. [25] ^[26]

1.3.2. Modelo de crecimiento de la capa de óxido anódico de titanio

El modo de crecimiento de los óxidos anódicos están influenciados por la manera o forma de llevarse a cabo el proceso de oxidación anódica, si es de forma potencioestática, potencial constante, o si es de manera galvanostática, corriente o densidad de corriente constante [8].

El modo de crecimiento de capas a través de un proceso de oxidación anódica sobre un sustrato de titanio ha sido estudiado por Sul [7] y Choi [26] ^[27]. Ambos coinciden en el hecho de que en el caso de la anodización del titanio, el óxido que crece exhibe una transición de fases desde una fase amorfa hacia una fase cristalina. Investigadores del prestigio de Delplancke [27] ^[28], Shibata [28] ^[29] y Marino [21] han sugerido que la transición de fase amorfa a cristalina se presenta de Anatasa, fase metaestable, a Rutilo fase estable termodinámicamente, la cual esta regida por un incremento en el potencial de anodización, si el proceso es de tipo potencioestático [7,26-28]. Esta transformación cristalográfica esta muy relacionada con el potencial rompimiento de capa, el cual es dependiente de los parámetros electroquímicos, tal como la concentración o actividad del electrolito y la densidad de corriente.

[25] Sharma, A. K. Anodizing titanium for space applications. *Thin solid films* 208 (1991), p. 48-54.

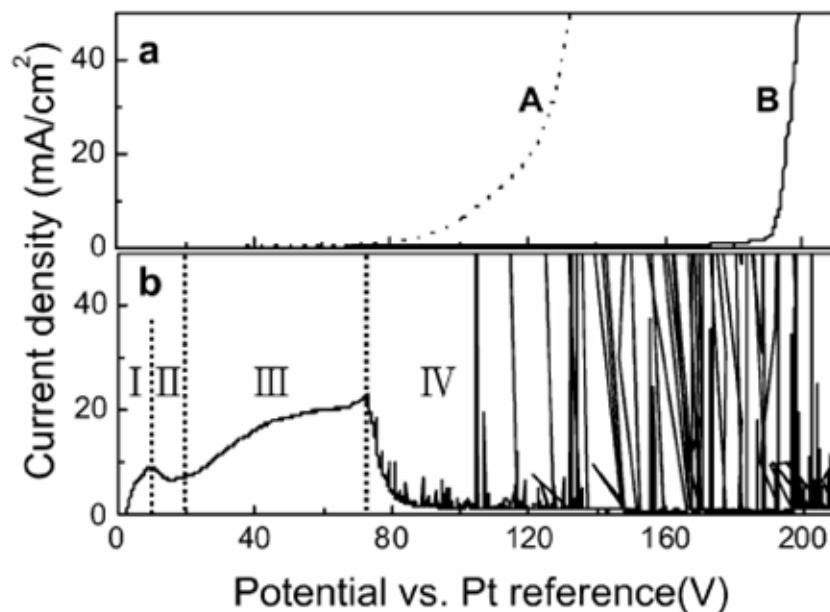
[26] Choi, Jinsub et al. Anodization of nanoimprinted titanium: a comparison with formation of porous alumina. *Electrochimica Acta*. 49 (2004) 2645-2652

[27] J.-L. Delplancke, R. Winand, *Electrochim. Acta* 33 (1988) 1539.

[28] T. Shibata, Y.C. Zhu, *Corros. Sci.* 37 (1995) 133.

Choi estudió detalladamente la anodización electroquímica del titanio en diferentes electrolitos, además de comparar el modo de crecimiento de los óxidos anódicos con los crecidos en el aluminio. Choi demostró a través de ensayos de voltametría de barrido lineal (Lineal Sweep Voltammetry, LSV) la transición de fases amorfa a cristalina exhibida por el titanio anodizado puede ser dividida en cuatro regiones: la formación de un óxido amorfo que corresponde a la fase I, la transformación hacia anatasa o la formación de anatasa sobre una capa de óxido amorfo preexistente que corresponde a las fases II-III, y por último la transformación hacia rutilo que corresponde a la fase IV. Figura 1.

Figura 1. Voltagrama de barrido lineal (LSV) del aluminio y titanio [26] [26]



La figura 1 representa el voltagrama de barrido lineal LSV realizado a una probeta de aluminio y de titanio respectivamente, el LSV se realizó a una velocidad de barrido de 0.1 V/s en un rango de 0 a 210 V. La figura 1 parte (a) representa el LSV del aluminio anodizado en (A) 0.26M de K_2HPO_4 a 60 C y (B) en 0.1M H_3PO_4

a 5 C; mientras que la parte (b) de la figura 1, hace referencia al LSV del titanio anodizado a 60 C en una solución 4M de H₃PO₄.

En la figura 1 la parte (b) corresponde al caso del titanio, se pueden observar las cuatro fases, índice de la existencia de la transición en la estructura o la formación de nuevas fases cristalinas sobre una capa amorfa preexistente durante el anodizado, como se había descrito anteriormente.

Se ha reportado que la resistividad electrónica de la fase rutilo es tres ordenes de magnitud mas altas que la de Anatasa a 100 C [29]. Por lo cual se puede asumir que la resistividad iónica de la fase de rutilo es mayor que la de anatasa, además que el TiO₂ rutilo (4.25 g/cm³) es una fase densa y termodinámicamente más estable que el TiO₂ anatasa (3.9 g/cm³) [29] [30]

La disminución en la densidad de corriente en la fase o etapa IV de la figura 1 **b** puede ser atribuido a la transición de la fase anatasa o anatasa+oxido amorfo preexistente hacia la fase de rutilo. Como se había mencionado anteriormente, los potenciales exactos de cambio de fase dependen de las condiciones o parámetros electroquímicos del proceso de anodización, tales como condiciones del electrolito y temperatura [30, 31, 32] [31, 32, 33]

El efecto de la concentración del electrolito muestra que el voltaje anódico de formación aparentemente disminuye con el incremento en la concentración. Por lo tanto la cantidad total de carga anódica así como el tiempo de anodizado consumido para cualquier voltaje preestablecido se incrementa. Este fenómeno se explica a través de la teoría de la doble capa eléctrica.

[29] H. Tang, K. Prasad, R. Sanjinbs, P.E. Schmid, F. Lévy, J. Appl. Phys. 75 (1994) 2042.

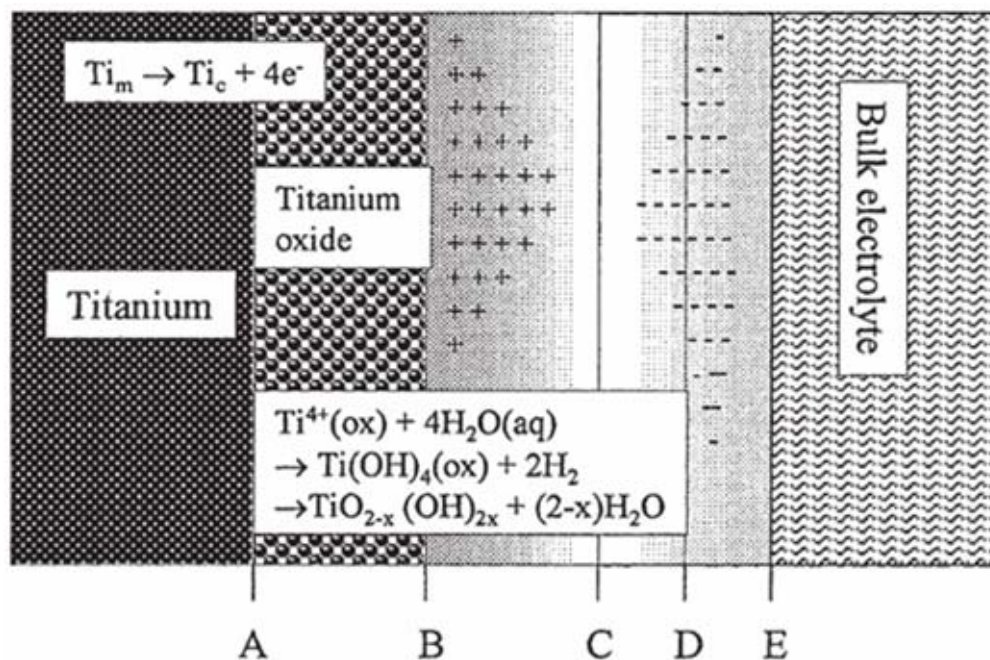
[30] L. Arsov, M. Froelicher, M. Froment, A.H.-L. Goff, J. de Chim. Phys. 72 (1975) 275.

[31] ARSOV, L.J.D. *Proprietes electrochimiques du titanium dans l'acide sulfurique*. Electrochimica Acta 27, pp. 663-672. 1982.

[32] G. Blondeau, M. Froelicher, M. Froment, A.H.-L. Goff, Thin Solid Films 42 (1977) 147

Teóricamente se ha propuesto que durante el anodizado electroquímico, la “doble capa eléctrica” se forma en la interfase película óxido/electrolito, la cual consiste de un exceso o déficit de electrones sobre el lado del metal y de un exceso o déficit de iones del lado del electrolito.

Figura 2. Estructura esquemática de la doble capa eléctrica en la interfase oxido de titanio/electrolito. [7] ^[7]



Durante el proceso de oxidación anódica, normalmente se presenta un determinado gradiente de distribución de la concentración del electrolito en la interfase de la película de óxido/electrolito, por ejemplo, la capa interna posee la más baja concentración (**capa C-D en la fig 2**) y la capa externa establece la más alta concentración (**capa D-E en la fig 2**). En esta situación, un incremento en la concentración del electrolito es suficiente para aumentar la concentración más baja de la capa interna, la reacción electroquímica en la interfase se acelera y por ello se reduce la resistencia eléctrica.

Los factores o características esenciales en la teoría de formación de capas de óxido porosas son los siguientes:

1. Crecimiento de la capa de óxido del exterior al interior como consecuencia de un fenómeno electro-químico puro, de donde resulta una cierta velocidad de oxidación V_o .

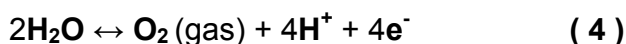
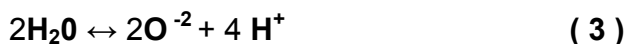
2. Disolución de la capa de óxido a la medida que se forma por un fenómeno puramente químico (naturalmente, relacionado con el fenómeno eléctrico), de donde resulta una cierta velocidad de disolución V_d .

En la oxidación anódica, las reacciones en los electrodos combinadas con la difusión de iones de oxígeno y del metal llevan a la formación de una capa de óxido a la superficie del ánodo. Así se pueden producir capas sobre metales como titanio y aluminio. La oxidación anódica suele ser utilizada para conseguir capas de óxido gruesas, coloración y revestimientos porosos. Las características fisicoquímicas, morfológicas y estructurales de los óxidos anódicos de titanio pueden ser controladas modificando los parámetros del proceso: potencial del ánodo, densidad de corriente, composición y temperatura del electrolito [33] [34]. Las reacciones químicas principales que ocurren durante la oxidación anódica de las superficies de titanio son las siguientes.

En la interfaz Ti/óxido de Ti:

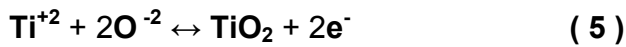


En la interfaz óxido de Ti/electrolito:



[33] R. Chiesa, E. Sandrini, M. Santin, G. Rondelli, A. Cigada. Osteointegration of titanium and its alloys by anodic spark deposition and other electrochemical techniques: a review. *Journal of Applied Biomaterials and Biomechanics* (2003), p. 91-107.

A los dos interfaces:



Al cátodo:



El campo eléctrico aplicado hace difundir a través del óxido los iones Ti y O formados por las reacciones redox. Por consiguiente la capa de óxido se ensancha. Esta capa posee una resistividad eléctrica elevada en comparación con el electrolito o las partes metálicas del circuito, y la caída de potencial que ocurre durante el anodizado es debida en gran parte a ésta. La capa de óxido sigue creciendo mientras el campo eléctrico es suficientemente fuerte para conducir los iones a través del óxido. El óxido aumenta su espesor con una velocidad de crecimiento bastante lineal [33] hasta que ocurre la ruptura dieléctrica. Se puede anodizar controlando o la corriente (corriente constante) o el voltaje (voltaje constante). Para voltajes superiores al límite dieléctrico se desprende más gas y a menudo se observen chispas. Además, se presenta un aumento del espesor de la capa y al desarrollo de una morfología porosa del óxido.

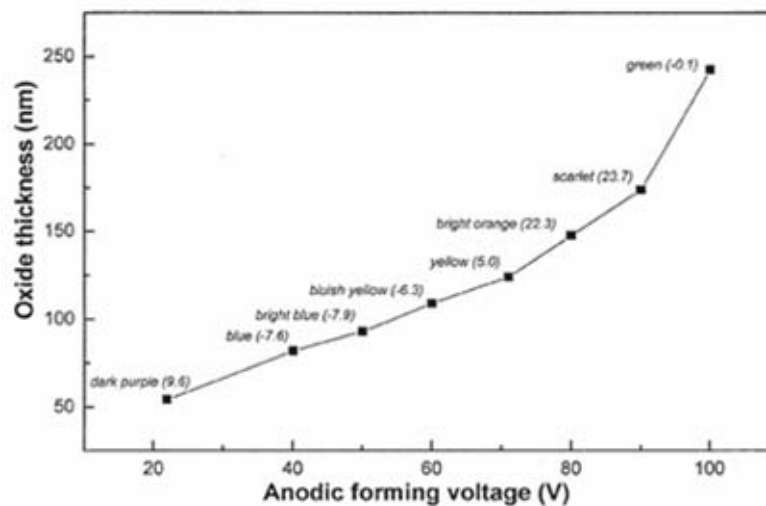
1.3.3 Oxidación anódica por debajo de la ruptura dieléctrica

Cuando se anodiza el titanio a un voltaje inferior al límite dieléctrico, el óxido posee colores debidas a interferencias de la luz a través de diferentes espesores de la capa. La figura 3 presenta varios colores de la capa de óxido obtenida sobre implantes dentales. La figura 4 muestra que la coloración del óxido de titanio se expresa en función del voltaje de anodizado y del espesor de la capa de óxido.

Figura 3. Implantes dentales de titanio anodizados galvanostáticamente a 20, 40, 80, 100, 180 y 200 V en ácido tartárico 0.5M [7]



Figura 4. Relación de los colores formados sobre un ánodo de titanio en ácido sulfúrico 1M respecto al espesor del óxido y el voltaje de anodizado [7]



La composición química de la capa de óxido es ante todo dióxido de titanio así como elementos del electrolito y un enriquecimiento en oxígeno [33]. La aleación Ti6Al4V se comporta como el Ti, aunque haya concentración de Al superior en el

óxido que en el metal y un enriquecimiento del vanadio en las capas más externas del óxido [33]. Estudios de difracción muestran que el óxido es o totalmente amorfo o parcialmente cristalino. Las fases observadas pueden ser Anatasa y Rutilo TiO_2 (ambas tetragonales) o también Ti_3O_5 y Brookita (ortorrómbica o tetragonal) [33].

El cambio de estructura amorfa a cristalina ocurre cuando el óxido alcanza un espesor crítico, el cual se encuentra relacionado con la ruptura dieléctrica [7].

1.3.4 Parámetros del proceso de oxidación anódica

Muchos parámetros han sido probados por diferentes autores tal como: la composición del electrolito, las concentraciones de las diferentes especies, el tipo de corriente y de voltaje, la temperatura del electrolito, la intensidad de la corriente, la agitación del electrolito, la corriente y el voltaje finales, el pH y la conductividad de la solución electrolítica [33].

1.3.4.1 Variables eléctricas

Generalmente se usan una corriente o un voltaje constante, el voltaje o la corriente respectivamente aumentan con el espesor de la capa anodizada, debido al aumento de la resistencia eléctrica. Cuando se usa una corriente constante, las curvas Voltaje vs. Tiempo suelen ser lineales al principio y después logarítmicas [33]. Y cuando ocurre la ruptura dieléctrica, el voltaje empieza a oscilar alrededor de un valor medio pero sigue aumentando ligeramente. Las fluctuaciones de la caída de potencial aumentan constantemente mientras que el voltaje sube lentamente hasta alcanzar un estado estacionario [33].

1.3.4.2 Solución electrolítica

Es necesario seleccionar de manera adecuada los aniones y cationes de la solución electrolítica para evitar la precipitación espontánea de los elementos de la solución. Este aspecto tiene implicaciones económicas importantes porque permite un uso reiterado de la solución en la industria.

La conductividad de la solución debe ser suficientemente elevada para evitar las posibles pérdidas de energía. Las sales disueltas deben ser lo más solubles posible, sin embargo, no se debe omitir que en soluciones muy concentradas el proceso de anodizado puede llevar a la formación de revestimientos agrietados [33].

La solución electrolítica no debe contener iones cloruros porque los óxidos metálicos suelen ser muy solubles en soluciones que contienen una alta concentración de estos iones. Dentro de los electrolitos recomendados para el proceso de oxidación anódica sobre el titanio y sus aleaciones son los que contienen fosfatos, aluminatos, acetatos y carbonatos [33].

1.4 COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE LOS IMPLANTES

El uso de materiales metálicos en medios acuosos como lo es el cuerpo humano, da lugar a la aparición de fenómenos corrosivos, llamados procesos electroquímicos. La liberación de productos de corrosión y de iones metálicos producida por la corrosión electroquímica, y en especial por la remoción mecánica de la capa de pasivación y la corrosión galvánica, es causa de preocupación en las aplicaciones de los metales como biomateriales debido a sus posibles efectos citotóxicos.

La excelente resistencia práctica a la corrosión mostrada por el titanio y sus aleaciones es una de las principales razones de su uso como biomateriales. A partir de los años 60s, casi cualquier tipo de implante o prótesis hecha con acero inoxidable o aleaciones cromo-cobalto, fue rediseñada con Ti o Ti6Al4V con gran éxito.

Gran parte de la excelencia del titanio como biomaterial se debe a la capa de pasivación que se forma en la superficie, la cual lo protege del ataque electroquímico en el cuerpo humano. Dicha capa está compuesta por óxidos amorfos de titanio, desde Ti_2O hasta TiO_2 , con un espesor variable entre 0,5 y 10 nm o más, según el tratamiento, el acabado superficial, el medio etc. La capa de pasivación se forma naturalmente tras pocos milisegundos de contacto del titanio con un medio con oxígeno presente, aunque también se puede producir y hacer más gruesa mediante tratamientos químicos y electroquímicos. Esta capa de pasivación del titanio le proporciona una elevada estabilidad electroquímica. La capa natural de pasivación del óxido de titanio posee unas pobres propiedades mecánicas, que lo hacen muy susceptible a fractura por pequeñas abrasiones superficiales. Esto dificulta el uso del titanio y sus aleaciones en aplicaciones en presencia de fricción o micro movimientos. [34] ^[35]

Para solucionar este problema, se han estudiado métodos de estabilizar mecánicamente la capa de óxido de titanio, generalmente mediante un crecimiento controlado de esta por anodización. Otra posible solución sería generar una capa endurecida en la superficie del titanio, capaz de soportar las cargas mecánicas, mejorando las propiedades electroquímicas del titanio.

[34] Young-Taeg, Johansson, Petronis, Krozerd. Characteristics of the surface oxides on turned and electrochemically oxidized pure titanium implants up to dielectric breakdown: the oxide thickness, micropore configurations, surface roughness, crystal structure and chemical composition, *Biomaterials*, 23 (2002), p. 491-501.

1.4.1 Corrosión-compatibilidad química y electroquímica

En los años sesenta, Pourbaix desarrolló un nuevo concepto para describir los procesos de corrosión. Estableció una diferencia entre "termodinámicamente noble" y "prácticamente noble". El mecanismo de corrosión se puede predecir sólo si se sabe qué reacciones suceden espontáneamente y qué productos de corrosión (de todos los posibles) son estables. Los iones metálicos no son los únicos productos de reacción; se pueden formar también óxidos metálicos, compuestos halógenos (Cl, F. etc.) y otros

El titanio aparece justamente por debajo del oro en la serie galvánica, lo que significa que estos dos materiales ofrecen una resistencia a la corrosión muy similar. Una fina capa de óxido eléctricamente aislante protege al titanio reactivo del medio corrosivo. Las tres series son útiles en tanto que identifican metales resistentes; sin embargo no dicen nada a cerca del índice de corrosión ni de su intensidad o, lo que es lo mismo, sobre la cantidad de productos de la corrosión que se producen. Pero precisamente se necesita este valor a la hora de evaluar la "compatibilidad química" debido a que en última instancia, todas las respuestas tisulares dependen de las cantidades de productos de reacción "indeseables".

La corrosión de biomateriales metálicos puede ser estudiada sólo a través de métodos electroquímicos, ya que la corrosión no es visible ni detectable por pérdida de peso. Los metales resistentes tales como el acero inoxidable y el titanio poseen realmente muy baja velocidad de corrosión en medios acuosos que simulen el cuerpo humano. La corrosión es equivalente a menos de una capa de átomos del metal por día, lo que significa que llevaría más de un millón de años el oxidar totalmente un implante de titanio. Una alta resistencia a la polarización indica una buena resistencia a la corrosión [24]

1.4.2 Ambiente fisiológico del implante ortopédico

La citotoxicidad de los elementos metálicos en los implante quirúrgicos ha sido estudiada por Steinemann [35] ^[36], el cual ha demostrado la elevada citotoxicidad del vanadio y la respuesta al encapsulamiento de los tejidos como consecuencia de la presencia del aluminio, mientras que otros elementos como el titanio presentan una excelente biocompatibilidad. También se ha sugerido la existencia de una conexión entre la presencia de aluminio y el proceso de demencia senil asociado con la enfermedad de Alzheimer [36,37] ^[37 38]. Otro estudioso como Agins [38] ^[39] ha confirmado la presencia en los tejidos humanos de iones de titanio, aluminio y vanadio en pacientes en los cuales había fallado la implantación quirúrgica de la aleación de Ti6Al4V en la articulación de cadera. Cuando en los tejidos de la zona implantada existe una concentración elevada de aluminio y vanadio, la reacción histológica produce leucocitos polinucleares, células gigantes y frecuentemente se pueden observar plasmocitos, causando en el paciente síntomas similares a una reacción alérgica e inflamatoria.

En los implantes quirúrgicos la corrosión puede ser un fenómeno crítico, que afecte tanto a la biocompatibilidad del implante como a la integridad estructural de la prótesis. La corrosión y la disolución de las capas superficiales del material son dos mecanismos que pueden derivar en la introducción de iones metálicos en el cuerpo humano, originando efectos adversos por reacción biológica de los mismos.

[35] Steinemann, S.G. Evaluation of Biomaterials. Bioinorganic Chemistry, 1, 1980

[36] Kaim, W. Schwederski, B. Inorganic elements in the chemistry of life. Bioinorganic chemistry, pp 330, 1994.

[37] Chichester, W. Aluminium in biology and medicine. Ciba foundation symposium, 169, pp 254, 1992.

[38] Agins. H.J. Alock. N. W. Bansal. M. Salvati, E. A. Wilson, P. D. Pellici Jr, P. M. Bullonough, P. G. Journal of Bone and Joint Surgery, 70°, pp

La degradación del material se debe generalmente a una combinación de efectos electroquímicos, como la corrosión, junto con efectos mecánicos. Debido a la tendencia actual en el empleo de prótesis para resolver problemas en personas cada vez más jóvenes y al aumento de la longevidad media de la población, cada vez son más exigentes los requerimientos de resistencia a la corrosión de los materiales empleados como implantes. Además, siempre existe la preocupación sobre los efectos carcinogénicos producidos por materiales extraños al cuerpo humano, especialmente durante periodos prolongados (superiores a los 20 años). La biocompatibilidad de un material comprende todas las reacciones y efectos que tienen lugar entre el implante y el cuerpo humano. La fase inicial del contacto está asociada con la interacción con un fluido, ya sea sangre, saliva o fluidos extracelulares, produciéndose una adsorción de macromoléculas desde el fluido hacia la superficie del implante. En este proceso normalmente intervienen proteínas, la adsorción de las cuales juega un papel muy importante en el mecanismo de biocompatibilidad, la cual está ligada con las interacciones directas que se producen en la interfase. Por una parte, el cuerpo humano ejerce una influencia sobre el material provocando un cambio en sus características, principalmente debido a procesos de corrosión y degradación, y por otra parte la presencia del material provoca cambios en los tejidos circundantes a través de procesos de inflamación.

Estos procesos inflamatorios se producen en los tejidos blandos que rodean al implante, pudiéndose diferenciar dos etapas: primero se produce una inflamación aguda como respuesta inmediata a la presencia del implante, produciéndose dilataciones vasculares con un aumento de permeabilidad capilar. En esta etapa las células sanguíneas fagocitan las sustancias extrañas.

La concentración iónica del hidrógeno o pH del ambiente en vivo es mantenida dentro de límites definidos mediante mecanismos de regulación químicos y fisiológicos. Esta acción de regulación es devuelta principalmente mediante

fosfatos, bicarbonatos y proteínas ionizadas en plasma y fluido intersticial. Otra acción de regulación también se genera mediante la apatita (cristal de hueso).

El pH nominal para la sangre arterial y venosa es de 7,35 a 7,45. Estos mecanismos de trabajo a través del control fisiológico son necesarios para restaurar la normalidad en el ambiente en vivo. Allí puede haber cambios en la composición del electrolito y en el pH. Esto puede ocurrir en el trauma post-cirugía, en una enfermedad degenerativa o a partir una infección. El pH cerca de la línea del implante es 5,5 a 9,0 en el periodo postoperatorio.

En adición a las especies mencionadas arriba, el ambiente en vivo contiene gases disueltos en forma de componentes respiratorios, que constan de nitrógeno y oxígeno principalmente, con dióxido de carbono producido en el curso del metabolismo [39,40] ^[40 41].

En el caso de tejidos duros la implantación depende de la relación entre el hueso y el implante, tendiendo en todos hacia el crecimiento o remodelación ósea. En general, el titanio es uno de los pocos materiales que no induce a la formación de barreras de tejidos fibrosos cuando se pone en contacto con los huesos sanos, lo cual es deseable ya que permite al hueso crecer encima de la superficie del implante y rellenar las estrías o poros que pueden haber sido introducidos deliberadamente para facilitar que la prótesis quede más firmemente incrustada.

Se buscan poros superiores a los 100 μm , de tal forma se produzca el crecimiento óseo y se alcance así una buena fijación del implante al hueso.

[39] Estupinan, Hugo. Preparación y evaluación de materiales porosos base titanio para fines biomédicos. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, 2005.

[40] Lucas, L.C., Lemons J.E., LEE J. "et al.", "In Vitro Corrosion of Porous Alloys", American Society for Testing and Materials, pp. 124-136, Philadelphia, 1987

1.4.3 Liberación de iones en medios salinos

Como ya se había mencionado antes, la elevada resistencia a la corrosión del titanio y sus aleaciones proviene de la existencia de una capa protectora en la superficie del metal. Por otra parte, se considera el titanio como material inerte lo cual permite su utilización en el campo de los materiales, siendo adecuado su uso en la fabricación de implantes ya que no debería provocar inflamaciones, infecciones o irritaciones.

Sin embargo, a pesar de la existencia en la superficie del material de dicha capa de óxido, se han publicado numerosos artículos sobre la presencia de un cierto contenido de iones de titanio en los tejidos que rodean los implantes. Ferguson [41] [42] detectó niveles elevados de titanio en los tejidos musculares que rodeaban los implantes colocados en los conejos así como en los pulmones de los mismos. Meachim y Williams [42] [43] encontraron titanio en los tejidos adyacentes a los implantes de titanio, no observándose ningún proceso de corrosión, desgaste o fractura. Así mismo, la liberación de iones se puede producir alrededor de las prótesis empleadas en articulaciones como consecuencia de un proceso de desgaste [43,44] [44, 45]

El análisis de los tejidos y fluidos del cuerpo humano puede proporcionar cierta información sobre los mecanismos por los cuales se produce la liberación de iones. Así por ejemplo, si dicha liberación es consecuencia de un proceso mecánico de desgaste y partículas del material se sitúan en los tejidos

[41] Ferguson Jr, A.B. Akahoshi, Y. Laing, P.G. Hodge, E. S. Characteristics of released ions from embedded metal implants in the rabbit. *Journal Bone Joint Surgery*. 44, pp. 323-336, 1962

[42] Mecachim, G. Williams, D. F. Changes in nonosseous tissue adjacent to titanium implants. *Journal Biomedical Materials. Res*, 7. pp. 555-572. 1973.

[43] Agins, H. J. Metallic wear in failed titanium alloy total hip replacements: a histological and quantitative analysis. *Journal and Bone Joint Surgery*, 70, pp. 347-356. 1988.

[44] Jacobs, J. J. Skipor, A. K. Black, J. Urban, R. M. Galante, J. O. Release and excretion of metal in patients who have a total hip replacement component made of titanium base alloy. *Journal Bone Joint Surgery*, 73. pp. 475-486. 1991.

circundantes, las concentraciones obtenidas del análisis químico de los tejidos presentaran la misma proporción de elementos que tenia la aleación empleada en la fabricación del implante [43]. Si la concentración del tejido no corresponde con la proporción de la aleación, entonces la liberación puede ser debida a un proceso de disolución pasiva [45] [46], por corrosión del implante o por corrosión de las partículas producidas en el desgaste.

El mecanismo de corrosión por desgaste “fretting corrosion”, se puede dar cuando las oscilaciones se produce en un rango entre 10 y 300 um bajo cargas alrededor de 0.01 N, transformándose en un proceso de desgaste por deslizamiento para movimientos macroscópicos [46] [47]. La corrosión por desgaste es consecuencia de la ruptura de la capa de óxido presente en la superficie del metal, con lo cual los trozos de óxido son eliminados y el metal puede sufrir un proceso de corrosión y reoxidarse.

Además, la reoxidación de la superficie metálica puede afectar el consumo del oxígeno existente alrededor del implante, con lo cual el desgaste puede propiciar el inicio del proceso de corrosión por rendijas “crevice corrosion” conjuntamente con una disminución local del pH [47] [48].

En la mayoría de los casos el proceso de corrosión metálica es la principal causa de la liberación de iones, y una disminución en la resistencia a la corrosión del material, ocasiona un aumento en la liberación de iones en el medio que rodea el implante [48] [49].

[45] Healy, K. E. Ducheyne, P. The mechanism of passive dissolution of titanium in a model physiological environment. *Journal Biomed Material. Res*, 36. pp 319-338. 1992.

[46] Bundinski, K. G. Evaluation of fretting corrosion by means of a new device for the control of oscillations amplitudes. *Materials Evaluation Under fretting Conditions*, pp. 49-67. ASTM Special Technical Publication, 780. Edited by S. R. Brown, Philadelphia, American Society for Testing and Materials, 1992.

[47] Steinemann, S. G. Corrosion of surgical implants in vivo and in vitro tests. *Evaluation of biomaterials*, pp 1-34. edited by G. D. Winter, J. L. Leray and K. de Groot. Chichester, Wiley, 1980.

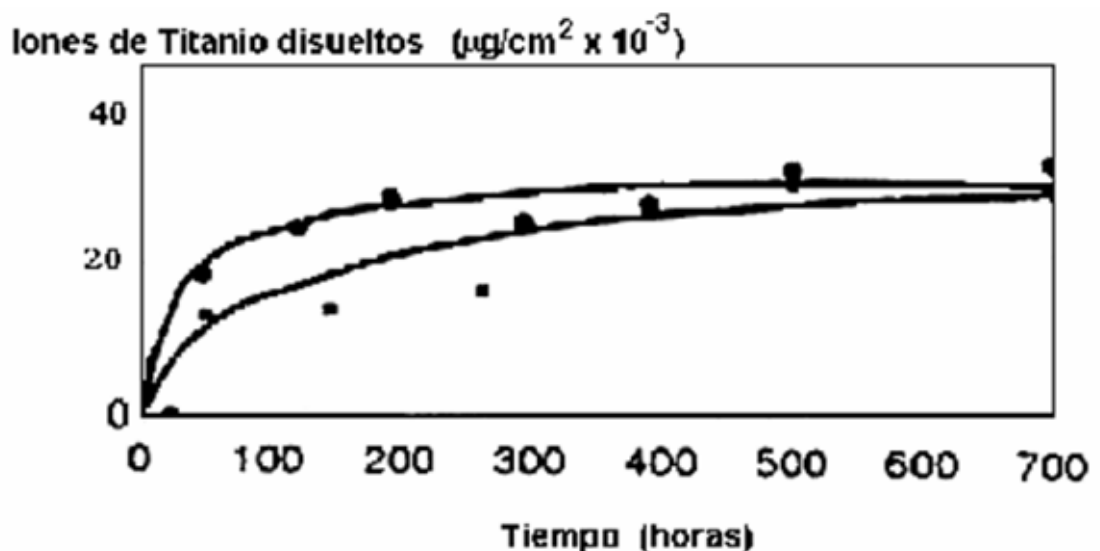
[48] Wataha, J. C. Craig, R. G. Hanks, C. T. The release of elements of dental casting alloys into cell-culture medium. *Journal dental. Res*, 70, pp. 1014-1018, 1991.

Los resultados obtenidos siguen el mismo comportamiento que los presentados en los estudios realizados por Browne y Gregson [49] ^[50] sobre el proceso de liberación de iones de titanio en la aleación de Ti6Al4V sumergida en suero fisiológico. En la figura 5 puede observarse la variación de la concentración de iones de titanio con el tiempo de permanencia en la solución, en la que se puede ver la existencia de una elevada velocidad inicial de disolución, la cual se reduce con el tiempo.

El comportamiento químico de la aleación, y por lo tanto del proceso de liberación de iones, vendrán determinados por la creación de una capa de óxido superficial (pasivación de la superficie) y la interacción de esta capa con el medio salino.

Cuando una muestra de la aleación se sumerge en una disolución acuosa se producen una serie de procesos, cada uno de los cuales puede tener una eventual influencia en la disolución del titanio, aluminio y vanadio.

Figura 5. Cantidad de iones de titanio disueltos después de estar inmersos en un suero fisiológico



[49] Browne, M. Gregson, P. J. Surface modification of titanium alloy implants. *Biomaterials*, 15, 11, pp. 895-898, 1994.

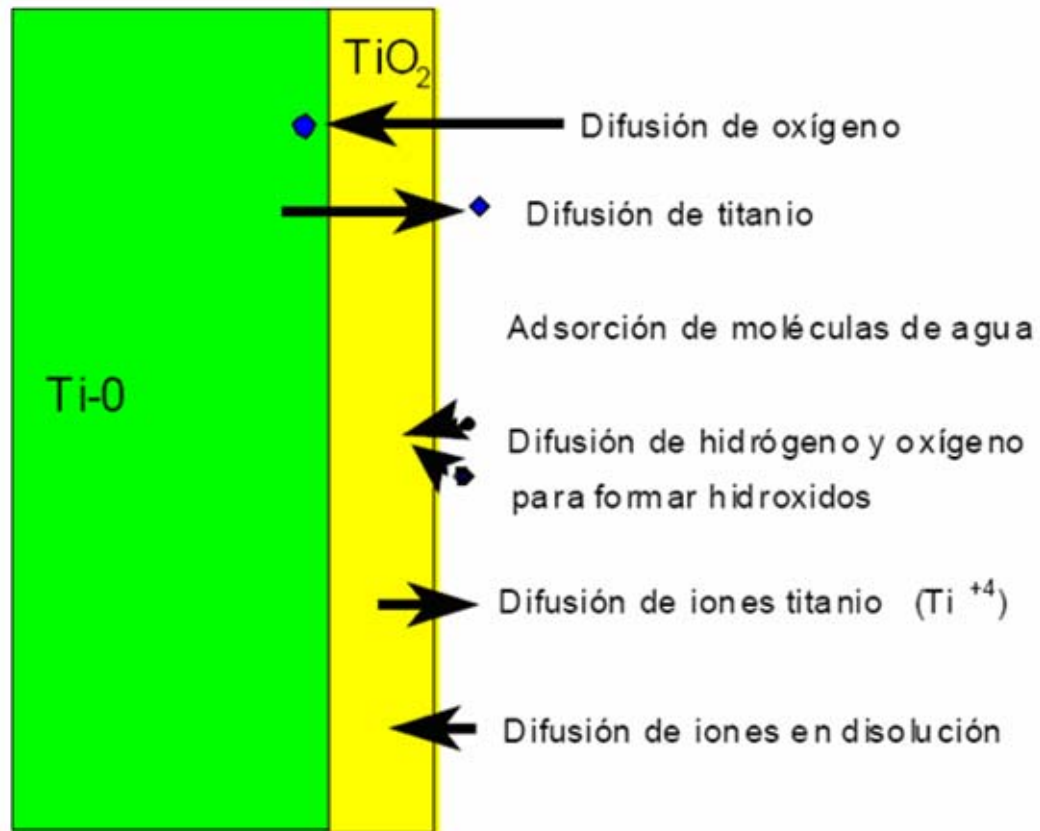
1.4.4. Mecanismo de crecimiento de la capa de óxido

El modelo mostrado en la Figura 6 es capaz de justificar los resultados experimentales. Al principio de la oxidación, la velocidad de migración de los átomos de oxígeno es mayor que la de los cationes (Ti, Al, V). A medida que la capa aumenta en espesor la velocidad de migración del oxígeno disminuye y aumenta la de cationes, este encuentro se produce a una distancia de la superficie, donde se sigue formando la nueva capa de óxido. Esto explica que la posición de la máxima de concentración de oxígeno no dependa del espesor del recubrimiento.

Junto con el proceso de oxidación se produce un mecanismo de difusión del titanio desde la interfase titanio-óxido hacia la interfase óxido-disolución. Este mecanismo puede estar controlado por diferentes factores:

- Por la naturaleza y la fuerza de los enlaces titanio-óxido.
- Por el espesor de la capa superficial de óxido.
- Por la existencia de defectos estructurales en el óxido (vacantes, elementos intersticiales, etc) así como por el grado de ordenamiento de la estructura cristalina del mismo.

Figura 6. Modelo de crecimiento de la película de óxido anódico en el titanio



Por otra parte, como consecuencia de la fuerte polaridad de la capa de óxido [50] [51], las moléculas de agua se ven atraídas hacia la superficie del material, lo cual comporta la creación en la superficie de grupos hidróxido [51] [52]. Tanto el proceso de oxidación como el de disolución estarán favorecidos por la existencia del campo eléctrico, como resultado del potencial generado a través de la capa de óxido consecuencia de la absorción superficial de H_2O , O^{2-} y OH^- .

[50] Boehm, H. P. Chemical identification of surface groups on titanium dioxide. Adv. Catalysis, 16, pp. 249-254. 1966.

[51] Wataha, J. C. Malcom, C. T. Hanks, C. T. Correlation between cytotoxicity and the elements released by dental casting alloys.

A medida que aumenta el espesor de la capa de óxido, la diferencia de potencial a través de dicha capa disminuye, con lo cual la fuerza de difusión decrece. Esto puede justificar la resistencia a la disolución que presentan las muestras anodizadas, en las cuales el proceso de pasivación, es decir, el aumento del espesor de la capa de óxido, se produce más rápidamente.

En cuanto al proceso de liberación de iones de V, Al, podemos observar como la concentración de V, Al en solución es mucho mas pequeña que la del titanio, si hay una alta concentración de estos iones en los bordes o frontera de grano, esto podría favorecer el proceso de difusión de los mismos a través de la capa superficial del óxido y así justificar la mayor presencia de estos iones en disolución. Siempre hay una aumento en la concentración inicial de los elementos con el tiempo, hasta una vez se ha obtenido un determinado espesor de la capa superficial de óxido, el proceso de difusión de Al y V a través de ella es prácticamente insignificante.

1.5 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

1.5.1. Técnicas de caracterización electroquímica

Existen diversas técnicas de caracterización electroquímica, dentro de estas se puede destacar las siguientes: Las curvas cronopotenciométricas de potencial-tiempo, la cual se lleva a cabo teniendo en cuenta la Norma ASTM G31, permitiendo establecer el potencial de circuito abierto de la probeta en estudio; las curvas de polarización potenciodinámica o cíclica, siguiendo la Norma ASTM G5, la cual permite determinar el potencial de picadura, si existe, y la estabilidad de la capa de pasivación al estudiar la histéresis de la curva; y por ultimo, la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica, de relevancia en el desarrollo de esta tesis de grado debido a la descripción de los fenómenos electroquímicos que

tienen lugar en la probeta de estudio cuando esta expuesta a un ambiente determinado, además, puede relacionar las propiedades eléctricas en función de un circuito equivalente, cuyos elementos determinan la estructura del sistema electroquímica (película pasiva formada) [3].

El método EIS es una técnica que permite el estudio de los fenómenos electroquímicos característicos que se presentan en un sistema corrosivo. Esta técnica emplea corrientes alternas de baja amplitud para conseguir el espectro en frecuencia de la probeta en un cierto medio agresivo. Es un método muy sensible que permite estudiar la probeta incluso en medios poco conductores. Además, esta técnica nos proporciona información sobre el mecanismo de corrosión.

1.5.2 Espectroscopia de impedancias

Las medidas de impedancia se han utilizado desde hace tiempo en las investigaciones de electroquímica fundamental. Dos factores han influido para que esta técnica haya tenido una aplicación muy limitada en los estudios de corrosión. Por una parte, se requerían equipos electrónicos muy precisos y, a su vez, la dificultad centrada en la interpretación de los parámetros de medidas.

Impedancia de la interfase metal/electrolito

Dada la naturaleza electroquímica de la corrosión a temperatura ambiente, determinar lo que ocurre en la interfase metal/electrolito es de la mayor trascendencia y ayudará a conocer y comprender de una mejor manera el mecanismo íntimo del fenómeno de la corrosión. Considerando un sistema electroquímico formado por dos electrodos planos paralelos de área suficientemente grande, en los cuales hay una distribución homogénea de la densidad de corriente, el sistema contiene suficiente cantidad de electrolito soporte, y los reactantes O y R con una reacción simple de una sola etapa y en condiciones cerca del equilibrio.



Asimismo, se supone que no hay adsorción de especies sobre el electrodo ni reacción química y la velocidad del metal que se corroe está controlada por la transferencia de carga y de masa. La impedancia de la interfase metal/electrolito será una combinación de la resistencia óhmica del sistema, R_e , la doble capa electroquímica, C , y la reacción del electrodo, Z_f , denominada impedancia Faradaica.

La resistencia óhmica del sistema electrodo/electrolito, R_e , consiste en una combinación de la resistencia del electrolito entre los electrodos, las resistencias metálicas de los electrodos y de posibles películas sobre el electrodo objeto de estudio.

Al introducir un metal en una solución, la superficie de separación metal/electrolito, consecuencia de la ordenación de iones cargados y dipolos orientados, puede considerarse como un sistema capaz de almacenar cargas respecto a la masa de la disolución. La capacidad para almacenar cargas es la propiedad característica de un condensador eléctrico. Por ello, el comportamiento de una interfase electrificada metal/electrolito, denominada doble capa electroquímica, C , se puede asimilar al de un condensador de láminas paralelas.

La doble capa electroquímica no es un condensador perfecto, la relación entre la carga a través de la interfase y el potencial aplicado no es lineal. Sin embargo, para pequeñas perturbaciones de potencial ($\Delta E < 20\text{mV}$) sin adsorción, y asimismo suponiendo el electrodo idealmente polarizable (no hay reacción electroquímica), la relación $C = \Delta q / \Delta E$ es aproximadamente lineal.

Como se acaba de mencionar, la doble capa no equivale exactamente a un condensador. Así mismo, la impedancia faradaica Z_f (que describe el proceso corrosivo), es una función del voltaje. Ambos factores tienen como consecuencia que, perturbando el sistema electroquímico con una señal sinusoidal de potencial, a una determinada frecuencia angular ω , siendo $\omega=2\pi f$ (donde f es la frecuencia en Hz), resulta una corriente sinusoidal no sólo de la misma frecuencia, sino también de frecuencias superiores, 2ω , 3ω , etc.

El diagrama de impedancia ofrece al experimentador una visión completa de los fenómenos que tienen lugar sobre la superficie del electrodo que se corroe así, permite separar la contribución de la doble capa electroquímica, la resistencia de la transferencia de carga (corrosión) y también saber el valor de la resistencia óhmica del electrolito con base en la interpretación de señales de corriente alterna sobre el sistema [52].

1.5.3. La técnica de espectroscopia y el estudio de fenómenos superficiales en biomateriales

La espectroscopia de impedancias es una técnica electroquímica muy dinámica, ya que permite el estudio tanto de la corriente como de la impedancia de transferencia del sistema estudiado adecuada para el estudio de los materiales de uso habitual como biomateriales.

La técnica consiste en la aplicación de un potencial eléctrico de frecuencia variable al material estudiado y en la medición en el campo complejo de la intensidad resultante, se mide el desfase respecto a la frecuencia del potencial aplicado, lo que requiere el uso de un analizador de frecuencias. A partir de las mediciones de

[52] ⁵³ Allen J. Bard, Larry R. Faulkner, Electrochemical Methods Fundamentals and Applications. 2002. John Wiley & Sons

desfase y de la amplitud de la corriente resultante, es posible obtener la impedancia de transferencia electroquímica del material estudiado, en forma de número complejo, del cual pueden ser separadas las componentes real e imaginaria mediante un análisis matemático adecuado.

La interpretación de los resultados experimentales en términos de parámetros de corrosión requiere el uso de una analogía entre el sistema material-medio estudiado y un circuito eléctrico. Existe una amplia variedad de circuitos que modelan diferentes comportamientos electroquímicos, si bien en los materiales comúnmente usados como biomaterial, el número de circuitos aplicables se reduce en gran medida.

Otra representación gráfica, el diagrama de Bode, permite conocer la impedancia de transferencia de carga tanto del material como del medio de trabajo. Ahora bien, para lograr unos buenos resultados es necesario trabajar con un rango de frecuencias muy dinámico, de un mínimo de 7 décadas, con un límite inferior sumamente bajo, de al menos 1 mHz. Esto obliga a los ensayos de larga duración, incluso mediante manipulación matemática por transformadas rápidas de Fourier de una superposición de frecuencias para reducir el tiempo de ensayo necesario. Además de obtener los parámetros ya mencionados la espectroscopia de impedancia permite obtener otros parámetros tras un proceso de calibración con patrones conocidos. Entre los parámetros que se pueden calcular destacan el área real de la probeta estudiada (esto es la formación de picaduras u otros procesos de degradación del material), la existencia de capas en la superficie de la probeta, su espesor y características, la respuesta del material cuando se encuentra sometido a potenciales diferentes del natural, etc. Diversas aplicaciones industriales usan esta técnica para el control de calidad de metales recubiertos con capas de pintura o dieléctricos, y su comportamiento en medios corrosivos.

Debido a la elevada cantidad de información que permite obtener, y a la elevada sensibilidad que presenta a variaciones del medio, del equipo o del sistema estudiado, esta técnica requiere la realización de ensayos en condiciones muy controladas.

Dada la baja relación señal- ruido de las señales estudiadas en un ensayo de espectroscopia de impedancias, es necesario tomar precauciones para apantallar el sistema estudiado y así evitar la aparición de ruido en las señales. Para ello, se aísla el sistema estudiado del exterior mediante una jaula Faradaica. Con los datos obtenidos recalcula el circuito eléctrico que modelará las curvas obtenidas mediante un software de ajuste no lineal, específicamente diseñado para el estudio de datos obtenidos por EIS, así como la impedancia de transferencia de cargas de las muestras estudiadas, y su modificación con el tiempo de inmersión en algún fluido fisiológico.

Para estudiar las muestras, el circuito equivalente para un metal con formación de una capa de óxido superficial pasivante y con una segunda capa porosa es necesario modelarlo de esta forma añadiendo un circuito en RC paralelo u otro característico. Las simulaciones realizadas con estos circuitos equivalentes necesitan realizar un refinamiento, consistente en la sustitución de los elementos capacitivos por elementos CPE (elementos de fase constante), cuya admitancia se define como: $Y(\omega) = Q^* (j\omega)^n$. Si el exponente $n=1$, el CPE se comporta como una capacitancia pura, y si $n=0$, se comporta como una resistencia pura. Este elemento ha sido asociado por diversos autores con la geometría fractal de la superficie y de la interfaz de las capas superficiales estudiadas, esto se requiere cuando existen irregularidades en las muestras e irregularidades en las interfaces entre capas.

Los parámetros calculados de la capa de óxido de titanio $R_{\text{ELECTROLITO}}$, C_p y C_b se refieren directamente a las variaciones en el espesor y el área de la capa más

superficial porosa, así como a cambios en las relaciones geométricas entre capas de óxido. Otro parámetro que presenta interés es la capacidad de la capa anodizada o formada (C). Dada la expresión que relaciona el espesor de un material dieléctrico (capa de pasivación) con su capacidad de carga:

$$C = \epsilon A/d \quad (8)$$

Siendo C la capacidad del condensador, ϵ la permitividad del dieléctrico (constante dieléctrica), A el área y d el espesor. Se podría encontrar algún tipo de relación que permita obtener el espesor de la capa formada (anodizada por ejemplo) en una muestra a partir de un ensayo de impedancias (espesor relacionado con el voltaje aplicado y tiempo de tratamiento).

El método de impedancia proporciona una información amplia, ya que permite deducir el comportamiento de la interfaz metal-solución como una red de elementos resistivos y capacitivos, ya que el diagrama de impedancias ofrece una visión completa de los fenómenos corrosivos que tienen lugar.

Esta técnica se caracteriza por utilizar una señal de corriente alterna para excitar el electrodo de trabajo, a una amplitud de voltaje de ± 20 voltios y un barrido de frecuencia desde 0.1 mHz hasta 100 KHz. Cuando la corriente alterna atraviesa la interfaz del electrodo esta se divide en dos partes: una corriente motivada por el comportamiento capacitivo de la interfaz y la otra como una corriente de transferencia que se refiere al intercambio de cargas de las reacciones electroquímicas. Para analizar la variación de la impedancia con la frecuencia, se recurre al concepto de circuito equivalente.

Mediante la técnica de EIS se pueden determinar los valores de resistencia a la transferencia de carga, que se puede sustituir en la ecuación de Stern-Geary, al

igual que en la técnica de resistencia a la polarización lineal, y obtener un valor de la velocidad de corrosión. Para el registro de los datos de EIS, se utilizan los gráficos de Nyquist, Bode y formatos de Admitancia [53] ^[54].

A continuación se discutirán para un sistema de electrodo simple modelado por un circuito eléctrico equivalente como el mostrado en la Figura 7. Aquí la impedancia se define como:

$$Z = Z' + jZ'' \quad (9)$$

Donde:

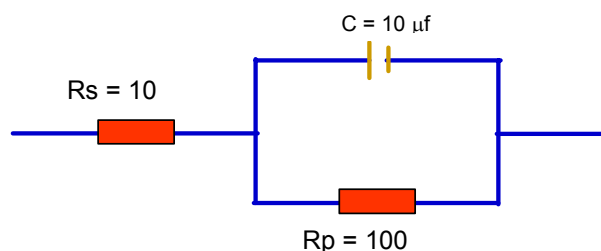
Z' = Componente de impedancia real o en fase

Z'' = Componente de impedancia imaginaria o fuera de fase

$$j^2 = -1$$

La magnitud de la impedancia o modulo como $|Z|^2 = (Z')^2 + (Z'')^2$ y el componente imaginario de la impedancia es:

Figura 7. Modelo de circuito eléctrico equivalente de un electrodo simple sometido a corrosión



$$Z'' = -1 / (2\pi fC) \quad (10)$$

[53] N. Ibris, J. C. Mirza Rosca, EIS study of Ti and its alloys in biological media, journal of Electroanalytical Chemistry 526 2002; 53-62

Donde:

f = Frecuencia en ciclos por segundo (Hertz, Hz, donde 1Hz es igual a 2π radianes/segundo y $\omega = 2\pi f$, las unidades para ω son radianes/segundo), C = Capacitancia en faradios

El ángulo de fase, ϕ , es definido como:

$$\phi = \arctan(Z''/Z') \quad (11)$$

La admitancia Y está dada por:

$$Y = 1/Z = Y' + jY'' \quad (12)$$

Donde:

Y' = Componente de admitancia real o en fase

Y'' = Componente de admitancia imaginario o fuera de fase

En el formato de Nyquist se grafica en el plano complejo, el componente real de impedancia se grafica sobre la abscisa y el negativo del componente imaginario se grafica sobre la ordenada; Los valores positivos del componente real de la impedancia se registra a la derecha del origen paralelos al eje x y los valores negativos del componente imaginario de la impedancia se registran paralelos al eje y^{ibid}.

La Figura 8 muestra un gráfico de Nyquist correspondiente al circuito equivalente de la Figura 7, donde la frecuencia de los datos no se muestra explícitamente. La magnitud del componente real de impedancia incrementa cuando se aleja del

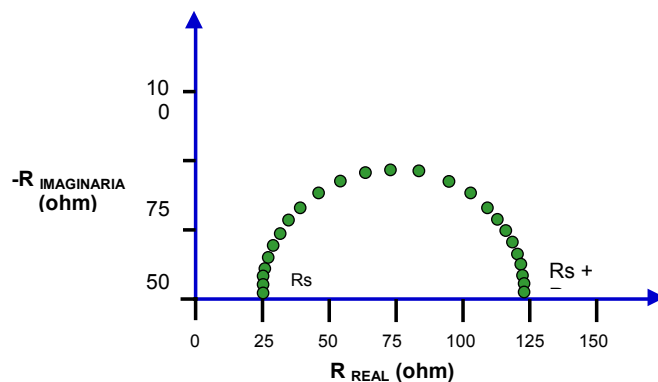
ibid

origen y los puntos de alta frecuencia se localizan cerca al origen de la gráfica, mientras que los puntos de baja frecuencia corresponden a un incremento en magnitud de los componentes de la impedancia.

De los datos de impedancia mostrados en la Figura 8, la distancia desde el origen hasta el primer intercepto con la abscisa corresponde a la resistencia de la solución, R_s y la distancia entre el primer y segundo intercepto con la abscisa corresponde a la resistencia a la polarización, R_p .

Los datos de impedancia electroquímica, también pueden ser reportados en dos tipos de gráficos de Bode. En el primer caso, el logaritmo en base 10 de la magnitud de la impedancia o modulo $|Z|$ se registra sobre el eje y, y el incremento en la frecuencia se registra a la derecha del origen, paralelo al eje x.

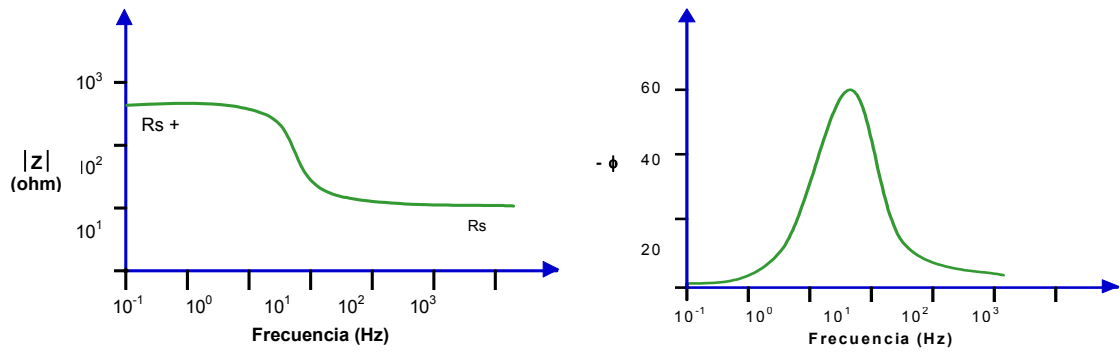
Figura 8. Gráfico de Nyquist para el circuito de la Figura 7



La Figura 9 muestra un gráfico típico; la magnitud de la impedancia a alta frecuencia corresponde a la R_s y la diferencia en magnitud entre la alta y baja frecuencia, denominada región de frecuencia independiente de la magnitud de la impedancia, corresponde a la R_p . Estas resistencias son idénticas a las encontradas en el formato de Nyquist. En el segundo tipo de gráficos de Bode, el

negativo del ángulo de fase, $-\phi$, se registra sobre la ordenada y el logaritmo base 10 de la frecuencia se grafica sobre la abscisa.

Figura 9. Gráficos de Bode típico para el modelo del circuito de la figura 7



2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

La metodología definida en este estudio está acorde a los objetivos planteados y se ha enfocado en la obtención y/o desarrollo de recubrimientos anódicos a partir de los siguientes electrolitos H_2SO_4 , H_3PO_4 y $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, así como el desarrollo de un método electroquímico que permita formar, controladamente y electroquímicamente, una película de óxido de titanio con una excelente resistencia a la corrosión, indicada desde el punto de vista electroquímico por su bajo nivel de conductividad eléctrica. De esta manera, se minimice la posible tendencia a la liberación de iones del implante, favoreciendo la respuesta del tejido al implante de titanio: evitando inflamaciones y un posible rechazo por parte del paciente, promoviendo a una excelente biocompatibilidad.

La interacción entre el implante y el ambiente biológico en la interface implante-tejido es dependiente de las propiedades superficiales de la capa de óxido anódico crecido y no del titanio propiamente. Por lo tanto se aunaron esfuerzos para mejorar las características fisicoquímicas de superficie de la aleación de titanio Ti6Al4V, por mencionar algunas: el espesor, propiedades eléctricas, estructurales y morfológicas (homogeneidad, tamaño y % de porosidad), adherencia y resistencia a la corrosión de la capa formada.

Este capítulo contiene las especificaciones de las probetas de trabajo, la selección de los baños electrolíticos, los equipos de laboratorio empleados y el procedimiento experimental; incluyendo la descripción de la preparación superficial de las probetas, el anodizado potencioestático, las técnicas electroquímicas y de caracterización de la capa. La metodología experimental desarrollada se realizó siguiendo las etapas descritas en la figura 10.

2.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Con el fin de obtener la adecuada documentación en éste trabajo de grado se hizo una revisión del estado del arte en cuanto al desarrollo y evaluación de recubrimientos anódicos, teniendo en cuenta palabras claves como: anodización, EIS, aleaciones de titanio, biomateriales, técnicas electroquímicas, oxidación anódica, películas de óxido anódico, crecimiento de películas, circuitos equivalentes y parámetros electroquímicos por mencionar algunos. Las fuentes a partir de las cuales se recolectó la información fueron diversas, tales como libros, bases de datos, artículos, páginas web.

Durante el desarrollo de esta fase, se obtuvo la documentación que permitió la planeación y descripción de las actividades a desarrollar, se elaboró un plan detallado de trabajo, que incluyó un procedimiento para la preparación, control y evaluación del recubrimiento anódico, así como su análisis a través de las diferentes técnicas de caracterización: EIS, SEM, EDS y DRX.

2.2 OBTENCIÓN DE LAS CONDICIONES DE TRABAJO

El desarrollo de los recubrimientos anódicos se realizó sobre la aleación de Ti6Al4V ASTM F136, la cual fue suministrada por la empresa QUIRURGICOS ESPECIALIZADOS S.A. los ensayos experimentales se llevaron a cabo en probetas de sección circular de 12 mm de diámetro por 2 mm de espesor, figura 11. El dimensionamiento estuvo acorde a los requerimientos de desarrollo de pruebas In Vitro, viabilidad económica para la empresa beneficiaria: costos en consumo del material de titanio, de los baños electrolíticos de anodizado y condiciones energéticas del proceso de anodizado potencioestático; así como el desarrollo de los ensayos de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica en laboratorio.

Figura 10. Diagrama de la metodología empleada en esta investigación.

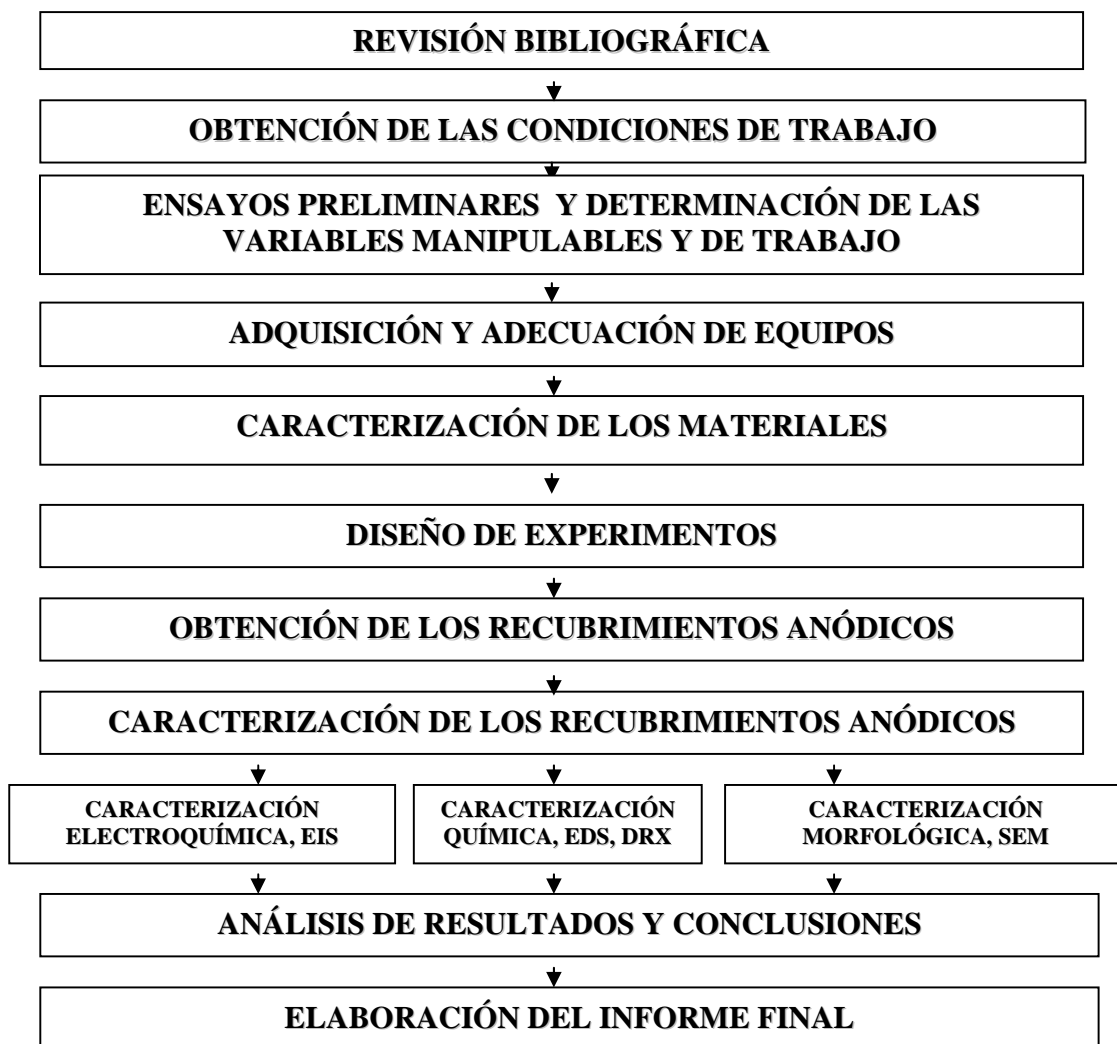
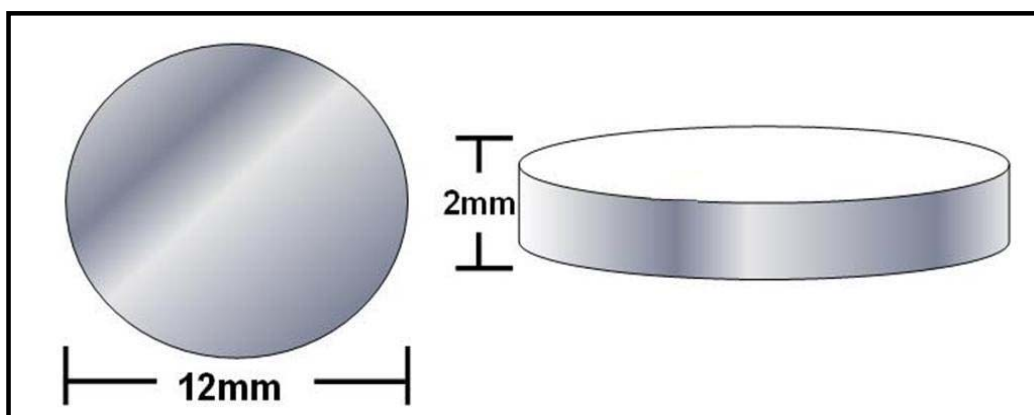


Figura 11. Dimensiones de las probetas de trabajo, Aleación de Ti6Al4V ASTM F136



La caracterización química de las probetas de ensayo, se desarrolló a través del análisis químico elemental, empleando la técnica de Espectrometría de fluorescencia de Rayos X (XRF), llevada a cabo en las instalaciones del Laboratorio de Fluorescencia de Rayos X del Centro de Desarrollo Productivo de Joyería en Bucaramanga. El informe entregado reportó la siguiente composición:

Tabla 5. Composición de la aleación de titanio Ti-6Al-4V [18]

	Fe	N ₂	Al	V	Ti
Composición (%)	0.183	0.05	6.102	4.119	88.66

La revisión bibliográfica permitió establecer la naturaleza y concentración de los electrolitos que se emplearon para el desarrollo del proceso de oxidación anódica o anodización potencioestática, los cuales se ilustran en la Tabla 6. Los parámetros de selección de los electrolitos de anodizado fueron: efectividad de oxidación y crecimiento de capa, viabilidad económica (después se realizará un escalamiento en planta piloto).

Tabla 6 Electrolitos empleados en el proceso de oxidación anódica potencioestática

Electrolito	Concentración [M]	Conductividad [S/cm]
Ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄)	0.01	9.8 x 10 ⁻³
Ácido fosfórico (H ₃ PO ₄)	0.01	3.47 x 10 ⁻³
Fosfato ácido de sodio dihidratado (NaH ₂ PO ₄ ·2H ₂ O)	0.01	1374 x 10 ⁻⁶

El desarrollo de los ensayos de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica EIS se llevó a cabo en una solución de suero fisiológico Ringer, solución salina que simula la concentración iónica del medio fisiológico humano. Se empleó una solución Ringer expuesta por Ricardo Souto [54]⁵⁵, cuya composición se presenta en la Tabla 7.

Antes de realizar la preparación de la solución fisiológica Ringer, se limpiaron y purgaron, los recipientes con ácido diluido, jabón neutro y agua desionizada. Se mezcló en 500 mL de agua desionizada los reactivos mostrados en la Tabla 7, esperando a que se disuelva cada reactivo antes de añadir el siguiente. Posteriormente, se ajustó el pH de la solución con NaH₂CO₃ entre 6.7 y 7.4. Finalmente se añade agua desionizada hasta completar 1 Litro de solución.

[54] Ricardo M. Souto, María M. Laz, Rui L. Reis. Degradation characteristics of hydroxyapatite coatings on orthopaedic TiAlV in simulated physiological media investigated by electrochemical impedance spectroscopy. *Biomaterials* 24 (2003) 4213–4221

**Tabla 7. Composición de la solución fisiológica simulada Ringer.
Solución salina balanceada [54]**

Reactivo	Concentración de la solución Ringer (g/L)
NaCl	8.6
CaCl ₂	0.48
KCl	0.3

2.3 ENSAYOS PRELIMINARES Y DETERMINACIÓN DE LAS VARIABLES MANIPULABLES Y DE TRABAJO

En el proceso de anodizado de la aleación de titanio Ti6Al4V ASTM F 136 intervienen por lo general las siguientes variables de trabajo: dimensionamiento de la celda (tipo de material, distancia entre electrodos, volumen del baño, material del cátodo y áreas de trabajo), voltaje, naturaleza y concentración del electrolito, tiempo, temperatura y agitación; las cuales influyen en las posibles variables respuesta de: espesor de capa, rugosidad superficial, propiedades ópticas, propiedades tribológicas, microestructura y composición química. Los factores que se incluyen en el dimensionamiento de la celda se mantendrán constantes, variando los restantes, dentro de un diseño factorial 2^k , indicando que se han elegido dos (2) posibles valores para cada parámetro.

Se realizarán los ensayos de acuerdo al planteamiento de la siguiente programación de experimentos:

Tabla 8. Programación del diseño de experimentos

Variables independientes	Variables Dependientes	Variables Constantes
<ul style="list-style-type: none"> • Voltaje • Tiempo • Naturaleza de Electrolito • Concentración Electrolito • Temperatura • Agitación 	<ul style="list-style-type: none"> • Estructura y composición de la capa • Espesor de la capa • Resistencia electroquímica 	<ul style="list-style-type: none"> • Volumen de celda • Distancia entre Electrodo • Área Electrodo • Material Cátodo • Atmósfera

Como se puede apreciar el número de variables es grande, el número de corridas del diseño factorial completo sería $2^6 = 64$; además, si se hiciesen para cada experimento 2 réplicas, el número de ensayos sube a 128, lo que significa mucho en materia de dinero y tiempo, lo cual en la práctica resultan antieconómico. Por eso se intentan realizar menos experimentos pero de manera que permite obtener resultados plausibles o sea, obtener la “máxima información con el mínimo de recursos”. Se realizaron pruebas preliminares con el objeto de corroborar los resultados obtenidos por otros investigadores producto de la revisión bibliográfica. A partir del análisis del diseño de experimentos a los ensayos preliminares se determinaron las variables operativas que permitieran identificar los cambios

significativos sobre las variables respuesta (para encontrar las condiciones experimentales).

Por último, se elaboró un diseño estadístico final de experimentos, el cual consiste en obtener un número adecuado de pruebas a realizar y así sus resultados pueden ser analizados de forma estadística con la finalidad de lograr un mayor conocimiento del proceso, conclusiones válidas y objetivas con relación al proceso de anodizado, así como obtener un modelo estadístico-matemático que permita predecir respuestas futuras. Se propuso, para cada tipo o naturaleza de electrolito, un diseño de experimentos factorial 3^2 , el cual trabaja con dos factores o variables: Voltaje y tiempo, bajo tres niveles o rango de variables de trabajo codificados con -1 para el nivel mínimo, 0 para el nivel del centro y +1 para el nivel máximo; se hicieron tres repeticiones aleatorias para garantizar la evaluación del error experimental.

La naturaleza y concentración de los electrolitos que se emplearon para el desarrollo del proceso de oxidación anódica o anodización potencioestática, se especificó en la etapa de revisión bibliográfica, ver tabla 6. La codificación de los electrolitos empleados en el proceso de oxidación anódica fue el siguiente: **A** para probetas anodizadas con ácido sulfúrico H_2SO_4 0.01 M, **B** para los ensayos de anodizado con ácido fosfórico H_3PO_4 0.01 M y **C** para las muestras anodizadas con Fosfato ácido de sodio dihidratado $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ 0.01M.

Los valores de las variables constantes son los siguientes: Temperatura de trabajo: temperatura ambiente ($\approx 24 \pm 1^\circ C$); distancia ánodo/cátodo 7cm; volumen de electrolito 600 ml; agitación 0 rpm; área ánodo 3.016 cm^2 , y área cátodo 133 cm^2 . Las variables establecidas para el diseño final de experimentos se encuentran en la tabla 9.

Tabla 9. Variables establecidas para el diseño final de experimentos

Variables	Valores		
	-	0	+
Voltaje [V]	100	200	300
Tiempo [minutos]	5	10	15

El diseño final de experimentos se presenta en la tabla 10, con su respectiva codificación.

El orden de realización de los experimentos fue aleatorio, a fin de no seguir el orden estándar de la matriz, y de esta forma se protege, al experimentador, de la influencia de variables sobre la respuesta, al desconocer cuales son y qué efecto tienen, pudiéndose ver afectada la evaluación e interpretación de los resultados.

Tabla 10. Variables establecidas para el proceso de anodizado del Ti-6Al-4V (ASTM F-136)

Experimentos	Voltaje [Voltios]	Tiempo [Minutos]
A1, B1, C1	300	15
A2, B2, C2	200	15
A3, B3, C3	100	15
A4, B4, C4	300	10
A5, B5, C5	200	10
A6, B6, C6	100	10
A7, B7, C7	300	5
A8, B8, C8	200	5
A9, B9, C9	100	5
A10, B10, C10	REPLICA	ALEATORIA
A11, B11, C11	REPLICA	ALEATORIA

Además, se han incluido dentro del diseño experimental la repetición de dos experimentos, seleccionados aleatoriamente, a los cuales se les denomina réplicas, con el objeto de estimar la variabilidad de la variable respuesta, se considera la media de estas réplicas como la única respuesta, y se procede a calcular los efectos como si sólo hubiese experimentado una vez bajo cada condición y el resultado hubiese sido precisamente esa media.

2.4 OBTENCION DE LOS RECUBRIMIENTOS ANODICOS

2.4.1 Preparación superficial.

Antes de realizar el proceso de oxidación anódica potencioestática, la aleación de Titanio Ti6Al4V ELI requiere de una preparación superficial adecuada. La primera etapa consistió de un desbaste mecánico de las probetas de ensayo, las cuales fueron preparadas siguiendo la norma ASTM E3-01 [55]⁵⁶, como lo muestra la figura 12, empleando papel de carburo de silicio desde 240 hasta el 1200, con el objeto de obtener una superficie homogénea y con determinada rugosidad.

Figura 12. Preparación superficial de las probetas de ensayo. Desbaste mecánico



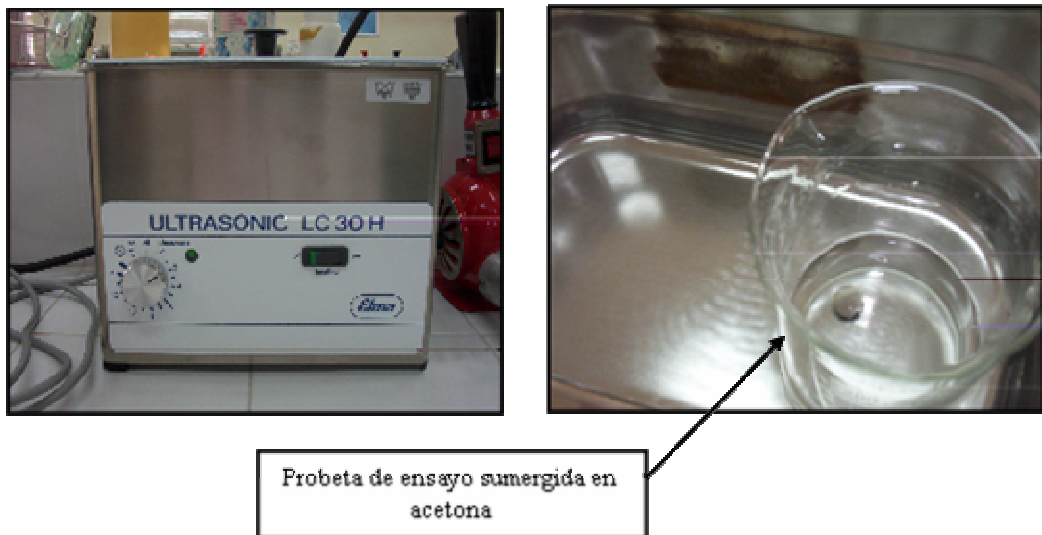
Luego, se procedió a realizar una limpieza en baño ultrasónico, marca elma LC 30H, en acetona, durante 15 minutos, con calentamiento, siguiendo la norma ASTM G1-01 [56]⁵⁷, como se puede observar en la figura 13, todo ello con el fin de eliminar grasa y rastros de suciedad o material abrasivo provenientes de la etapa anterior; además, cualquier tipo de irregularidad o heterogeneidad presente en la superficie de la probeta de ensayo puede dificultar la formación de la capa de

[55] Designation ASTM E3-01. Standard Practice for Preparation of Metallographics Specimens, 2001.

[56] Designation ASTM G1-01. Standard Practice for Preparing, Clearing and Evaluating Corrosion Test Specimens, 2001.

óxido protectora. Posteriormente, las probetas de ensayo fueron secadas con aire frío.

Figura 13. Equipo para el baño ultrasónico



2.4.2 Proceso de oxidación anódica potencioestática

El proceso de anodizado se realizó en una celda de acero inoxidable 316L (Cátodo), con ganchos de soporte de Ti6Al4V, la probeta de ensayo Ti6Al4V (Ánodo) se ubicó en el centro de la celda, con el objeto de obtener una mejor distribución de la densidad de corriente, que proporcionara una homogeneidad en el crecimiento de la película de óxido. El montaje y detalle de la celda se puede apreciar en la figura 14.

El registro de potencial eléctrico se suministró a través de una fuente reguladora de potencia EC 570-90 de *Termo Electron Corporation*, conectada a un osciloscopio *FLUKE*, con el cual se monitorearon los cambios de la corriente (densidad de corriente) en función del tiempo de anodizado. El montaje se puede apreciar en la figura 15.

Figura 14. Montaje y detalle de la celda electrolítica de anodizado potenciostático.[57]⁵⁸

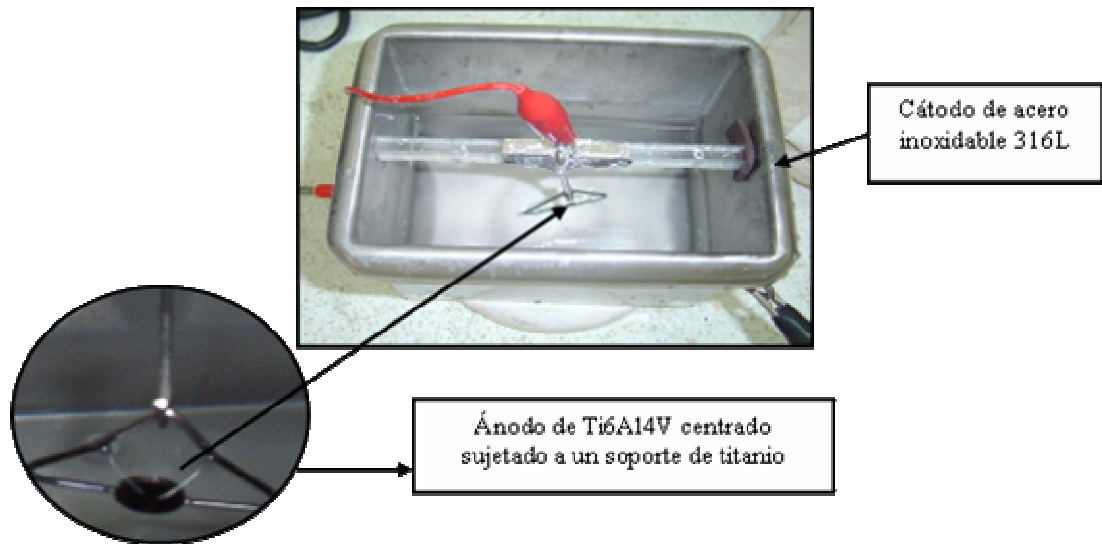


Figura 15. Montaje de la conexión entre la fuente de potencia y el osciloscopio FLUKE.



Paralelo al proceso de anodizado potenciostático se hizo un monitoreo de la variación de la corriente (densidad de corriente) con el tiempo y se realizaron las curvas cronoamperométricas para cada electrolito. A partir de estas curvas se

[57] SALAZAR, Johanna. Evaluación de la resistencia electroquímica de la aleación de Ti6Al4V ASTM F-136 anodizada potenciostáticamente. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, 2007.

pudo observar el comportamiento del material al ser expuesto a las condiciones de anodizado establecidas.

Terminado el tiempo de anodizado, las probetas se retiraron del baño electrolítico y se sumergieron en agua destilada a temperatura ambiente con agitación, con el fin de remover todo el reactivo de la superficie del material y evitar que siga actuando sobre su superficie.

De la misma manera, si hizo un control en la conductividad del electrolito de anodización, con el objeto de evitar cambios en la composición, responsables de posibles pérdidas de energía de oxidación.

2.5 CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS ANÓDICOS

2.5.1 Caracterización Electroquímica

La evaluación de la estabilidad electroquímica de la aleación de titanio Ti6Al4V se efectuó por medio de la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica EIS, teniendo como base la Norma ASTM G3-99 [58] ⁵⁹.

El montaje del ensayo de EIS se realizó en una celda plana, empleando un Potenciostato/Galvanostato *Gamry* mediante la imposición de un potencial eléctrico sinusoidal entre la muestra de ensayo y el contraelectrodo de grafito, se empleó un electrodo de referencia de Calomelanos (SCE), donde se establecieron los siguiente valores de ensayo: Rango de Frecuencias 0,01 a 100.000 Hz y Voltaje AC 20mV; el electrolito empleado fue una solución *Ringer* con un pH de 6,9, solución que simula el fluido fisiológico y se emplea en ensayos *in Vitro* de biomateriales a 25 °C. En cada ensayo se empleó una solución *Ringer* fresca.

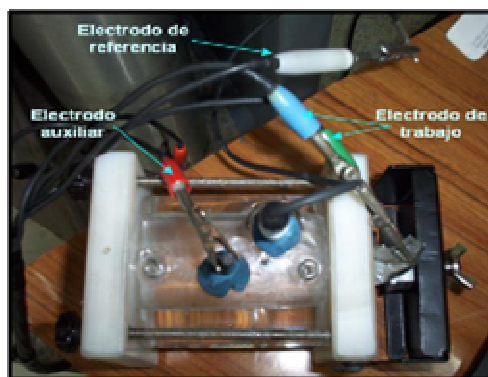
[58] Designation ASTM G3-99. Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing, 1999.

En la figura 16 se ilustra el montaje de los ensayos de espectroscopia de impedancia electroquímica EIS de acuerdo con la Norma ASTM G5-94 [59]⁶⁰.

Figura 16. Montaje para las pruebas electroquímicas [57]



a) Celda conectada al GAMRY



b) Conexiones de la celda

La evaluación de la resistencia a la polarización se determinó a partir de los espectros de impedancia: Bode y Nyquist, de acuerdo a la Norma ASTM G106-99 [60]⁶¹, determinándose valores de impedancias, capacitancias del sistema sustrato metálico/capa de óxido/electrolito. De la misma manera, se obtuvieron circuitos equivalentes que representan el comportamiento eléctrico del sistema. El cálculo del espesor de la capa de óxido anódico se obtuvo a partir de la capacitancia a media frecuencia, mediante la expresión [61]⁶²

$$d = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_1 A}{C_{\text{máx}}} \quad (13)$$

donde

[59] Designation ASTM G5-94. Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements, 1994.

[60] Designation ASTM G106-99. Standard Practice for Verification of Algorithm and Equipment for Electrochemical Impedance Measurements, 1999.

[61] V. Zwilling, M. Aucouturier, E. Darque-Ceretti. "Anodic oxidation of titanium and TA6V alloy in chromic media. An electrochemical approach". *Electrochimica Acta* 45, pp. 921-929. 1999

d: Espesor de la capa de óxido [cm]
 ϵ_0 : Permisividad en el vacío = $8,85E-14$ F/cm
 ϵ_1 : Permisividad relativa del óxido = 56 [1]
A: Área de trabajo = $0,81\text{cm}^2$
 $C_{\text{máx}}$: Capacitancia a media frecuencia [F]

2.5.2 Caracterización química

La caracterización química se efectuó a través de las técnicas de difracción de Rayos X (*DRX*) y espectroscopia de energía dispersa (*EDS*), con el objeto de conocer la composición de las fases cristalinas y la composición elemental de las fases de la capa de óxido anódico crecido potencioestáticamente. La difracción de Rayos X se llevó a cabo en las instalaciones del laboratorio de difracción de Rayos X, perteneciente al Grupo de Investigación en Química Estructural, adscrito a la Escuela de Química de la Universidad Industrial de Santander. La metodología de la realización del ensayo de difracción de Rayos X reportado fue el siguiente:

1. Preparación y Montaje de las muestras

El espécimen seleccionado de la muestra fue montado en un portamuestra de aluminio mediante la técnica de zero background.

2. Toma de datos de difracción

Se realizó en un difractómetro de polvo marca *RIGAKU* modelo *D/MAX III B* bajo las siguientes condiciones:

Voltaje		40(kV)
Corriente		20(mA)
Rendijas (<i>Slits</i>)	DS	1.0°
	RS	0.3mm
	SS	1.0°
Muestreo		0.02° 2theta

Rango de Medición	2-70° 2theta
Radiación	CuKa1
Monocromador	Grafito

Identificación de fases

Tipo de barrido	Continuo
Velocidad de Barrido	1.2°/minuto

3. Análisis por Difracción de Rayos-X

Identificación de fases

El análisis cualitativo de las fases presentes en la muestra se realizó mediante comparación del perfil observado con los perfiles de difracción reportados en la base de datos PDF-2 del *International Centre for Diffraction Data (ICDD)*.

El ensayo de espectroscopia de energía dispersa (*EDS*) se desarrolló en las instalaciones del Laboratorio de Microscopia Avanzada del grupo de Tribología y Superficies, adscrito a la Escuela de Ingeniería de Materiales de la Universidad Nacional, sede Medellín.

2.5.3 Caracterización morfológica

La evaluación morfológica de las capas de óxido anódico crecidas a través del proceso de anodización potencioestática se realizó empleando la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (*SEM*), marca *JEOL JSM-5910LV Scanning Microscope*. La naturaleza no conductora de las muestras a estudiar hizo necesario recubrir su superficie con oro para una correcta visualización. El voltaje de aceleración del haz de electrones fue de 5 kV, ya que capas muy delgadas de óxido pueden ser fácilmente penetradas por haces de electrones más fuertes. Se realizaron diversas micrografías para documentar y justificar el estudio, con

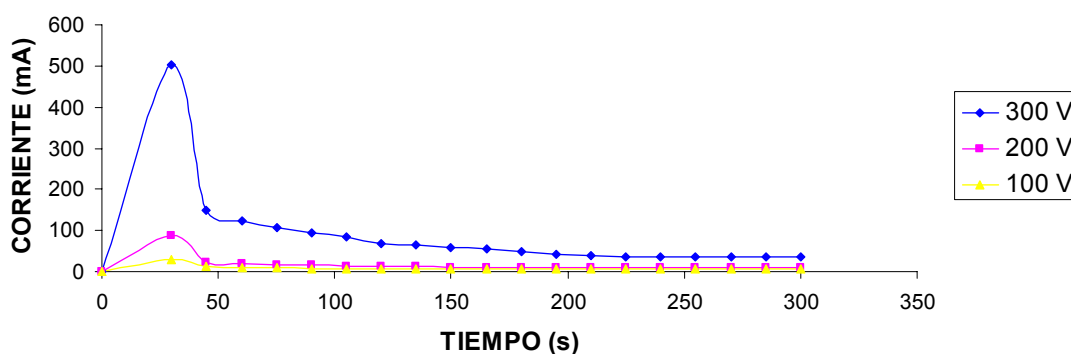
barridos entre 2500-7500 aumentos, y en algunos casos se llegó hasta 12000 aumentos. El ensayo se efectuó en las instalaciones del Laboratorio de Microscopia Avanzada del grupo de Tribología y Superficies, adscrito a la Escuela de Ingeniería de Materiales de la Universidad Nacional, sede Medellín.

3. RESULTADOS EXPERIMENTALES. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN

3.1 ESTUDIO CRONOAMPEROMÉTRICO DE LAS PELICULAS ANÓDICAS

Las figuras 17 y 18 muestran los cronoamperogramas elaborados en el proceso de anodizado en 0.01 M de $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a tiempos constantes de anodizado 5 y 15 minutos. En ambas gráficas se aprecia una mayor demanda de corriente para los procesos de anodizado con altos voltajes, debido al alto potencial eléctrico entre el ánodo y el cátodo, el cual hace que los iones disueltos en el electrolito se muevan con una mayor rapidez hacia los electrodos de carga opuesta, y como consecuencia, se registra una mayor densidad de corriente.

Figura 17. Cronoamperogramas obtenidos para muestras anodizadas en 0.01 M de $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a 100, 200 y 300 voltios durante 5 minutos.



En los primeros segundos al alcanzar el voltaje de anodización, la corriente de anodización alcanza un pico máximo y a partir de allí, esta desciende exponencialmente. La película de óxido anódico formada espontáneamente sobre la aleación de $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$ es la responsable del incremento en la corriente de anodización al inicio del proceso. El descenso exponencial en la corriente de anodización se debe a la formación de una película de óxido delgada y compacta sobre el ánodo, o bien podría ser debido a la oxidación de TiO o Ti_2O_3 hacia TiO_2 .

[3], los cuales incrementan la resistencia del material a medida que desciende la densidad de corriente, convirtiéndose en una barrera al flujo de corriente.

En algunas ocasiones, la densidad de corriente fluctúa alrededor de algún valor, este hecho está relacionado con el crecimiento y disolución de la película de óxido anódico.

Figura 18. Cronoamperogramas obtenidos para muestras anodizadas en 0.01 M de $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a 100, 200 y 300 voltios durante 15 minutos

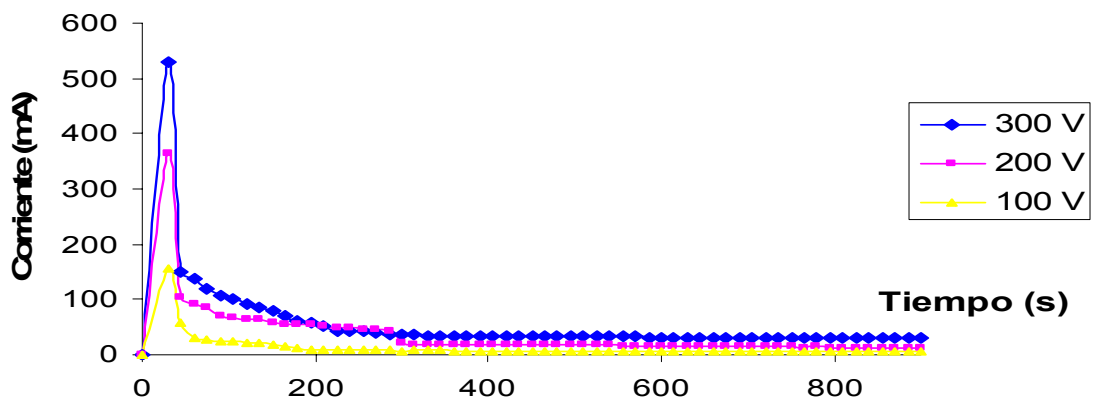
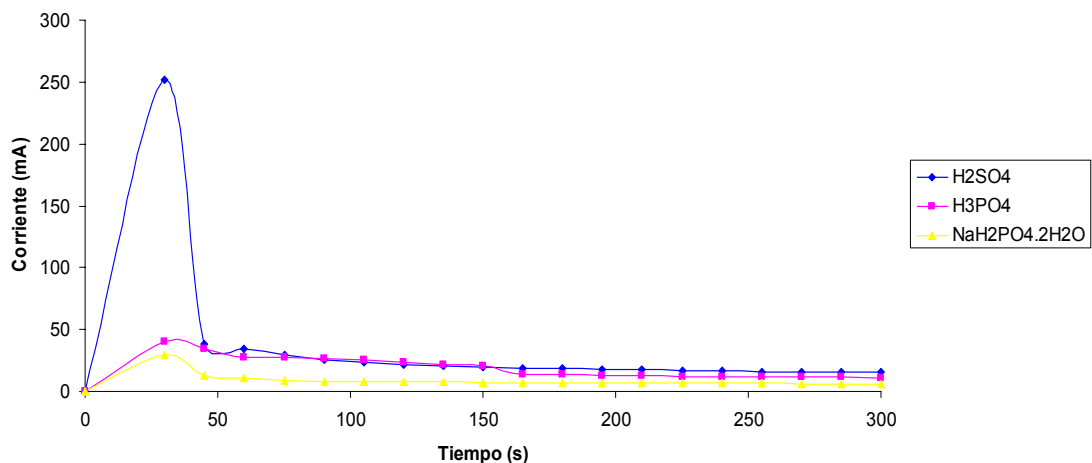


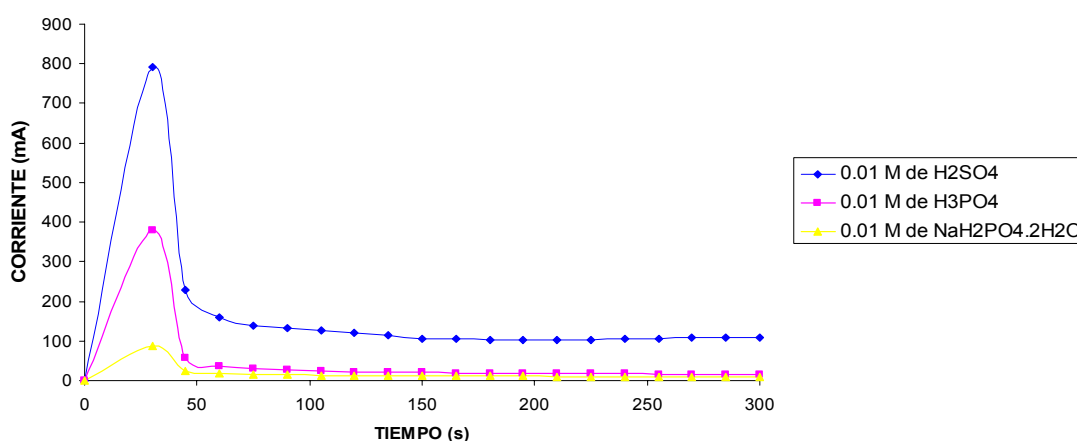
Figura 19. Cronoamperogramas a 100 voltios y 5 minutos de anodizado en los diferentes electrolitos de 0.01 M de H_2SO_4 , 0.01 M H_3PO_4 y 0.01 M $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.



En las figuras 19 y 20 se observa, una mayor demanda de corriente en el proceso de anodizado con el electrolito de H_2SO_4 a 0,01 M, comparada con los electrolitos de 0,01 M H_3PO_4 y 0,01 M de $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$. Aquí se pudo apreciar el efecto de la naturaleza del electrolito empleado en el proceso de anodizado. El ácido sulfúrico posee una mayor conductividad iónica en comparación la del ácido fosfórico y el fosfato ácido de sodio dihidratado, ver tabla 6.

El electrolito de mayor conductividad iónica presentó una mayor movilidad de sus iones disueltos, registrando de esta manera una mayor densidad de corriente, bajo la imposición de un potencial eléctrico. Por lo tanto, se evidenció un incremento de la cantidad de carga anódica con el voltaje de anodización. Este fenómeno puede ser descrito por la teoría de la “Doble Capa Eléctrica” formada en la interfaz película de óxido/electrolito, que consta de un exceso o déficit de electrones en el lado del metal y un exceso o déficit de iones en la parte del electrolito. Los Cronoamperogramas restantes presentaron el mismo comportamiento [52]⁶³.

Figura 20. Cronoamperogramas a 200 voltios y 5 minutos de anodizado en los diferentes electrolitos de 0.01 M de H_2SO_4 , 0.01 M H_3PO_4 y 0.01 M $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$.



[52]⁶³ Allen J. Bard, Larry R. Faulkner, Electrochemical Methods Fundamentals and Applications. 2002. John Wiley & Sons, pp. 11-14,

Durante el proceso de anodizado la película de óxido anódico tiene un límite de crecimiento, más allá del cual la película se rompe por la inestabilidad dieléctrica, este fenómeno se presentó a un potencial determinado, el cual es denominado potencial de rompimiento de la capa. El valor de potencial de rompimiento de capa, reportado, para los electrolitos 1M H₂SO₄, 0.01M H₃PO₄ y 0.01M NaH₂PO₄·2H₂O fueron 100, 354.2 y 324.1 Voltios respectivamente, este valor depende de la naturaleza y concentración del electrolito, y se incrementa con la disminución de su concentración [62]⁶⁶⁴

Como resultado del proceso de anodizado potencioestático, se presentó un coloreado de las probetas de Ti6Al4V, el cual depende principalmente del espesor del óxido anódico. La percepción del color se debe a un fenómeno de interferencia entre el haz reflejado en la superficie del óxido y el haz que penetra la superficie del óxido y posteriormente es reflejado en la interfaz capa de óxido/sustrato de titanio. Los colores presentes a diferentes voltajes de anodización varían, debido a diferentes densidades de corriente y velocidades de oxidación, causando un cambio en el espesor, la estructura y estequiometría del óxido anódico formado. Otra explicación para los diferentes colores de óxido de titanio del mismo espesor puede ser adscrito a las diferentes estructuras cristalinas del óxido anódico, sea en la forma de anatasa o rutilo, lo cual implica cambios en la densidad de la película de óxido anódico, así como, según lo describe Delplancke [8], la estructura, composición, espesor y las propiedades eléctricas de la película de óxido dependen del modo o forma como crecen, si y solo sí, se efectúa el proceso de anodización de modo potencioestático.

[62] D. Capek, M.-P. Gigandet, M. Masmoudi, M. Wery, O. Banakh. *Long-time anodisation of titanium in sulphuric acid*. Surface & Coatings Technology 202, pp. 1379–1384, 2008.

3.2 EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LOS RECUBRIMIENTOS ANÓDICOS A TRAVÉS DE EIS

Los resultados obtenidos en la evaluación electroquímica, a través de la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica, EIS, se presentan con el objeto de conocer el comportamiento de los recubrimientos anódicos, crecidos mediante la técnica de oxidación potenciostática, en un ambiente *In Vitro*, solución *Ringer*.

Los estudios de EIS fueron realizados a potencial de circuito abierto. Se emplearon muestras de Ti6Al4V con un área superficial expuesta de 0.81 cm² como electrodo de trabajo. Los espectros de impedancia fueron registrados en un rango de frecuencia entre 100.000 a 0.01 Hertz con una amplitud de 20 mV. Se obtuvieron los espectros de impedancia, en los diagramas de Nyquist y de Bode.

En los espectros de impedancia se presentan, generalmente, tres regiones de frecuencia distinguibles: alta, media o intermedia y baja frecuencia:

1. La zona de alta frecuencia (100.000 a 1000 Hz), valores del $|Z|$ con el ángulo de fase cerca a 0, que caracteriza la resistencia óhmica del sistema, R_s , incluye entre otros, la resistencia del electrolito, geometría de la celda, la impedancia de los conductores y la del electrodo de referencia.
2. La región de media o intermedia frecuencia (1000 a 1 Hz) tiene el máximo ángulo de fase y presenta, regularmente, una pendiente de -1 en la gráfica $\log |Z|$ versus \log frecuencia, cuya respuesta describe los procesos faradaicos y fenómenos físicos y químicos que suceden en la interfase recubrimiento/electrolito.

3. La región de baja frecuencia (1 a 0.01 Hz aprox) permite estudiar los fenómenos que suceden en la interfase metal/recubrimiento, los cuales pueden ser de transferencia de carga, de transferencia de masa (difusión o migración) o algún otro proceso.

En estos diagramas de Bode es posible detectar las regiones que son dominadas por elementos resistivos tales como R_s y R_p , Resistencia de la solución y Resistencia a la polarización respectivamente, zonas en las que se observa una pendiente baja, cercana a cero, y en las regiones dominadas por los elementos capacitivos, se observa una pendiente de -1 [52].

Las figuras 21 y 22 representan los dos comportamientos más característicos de los recubrimientos anódicos obtenidos a través del proceso de anodización potencioestática en los diferentes electrolitos: H_2SO_4 , H_3PO_4 y $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$.

**Figura 21. Diagrama de Bode y Nyquist de la Muestra C3.
 $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ 100 V 15 Min**

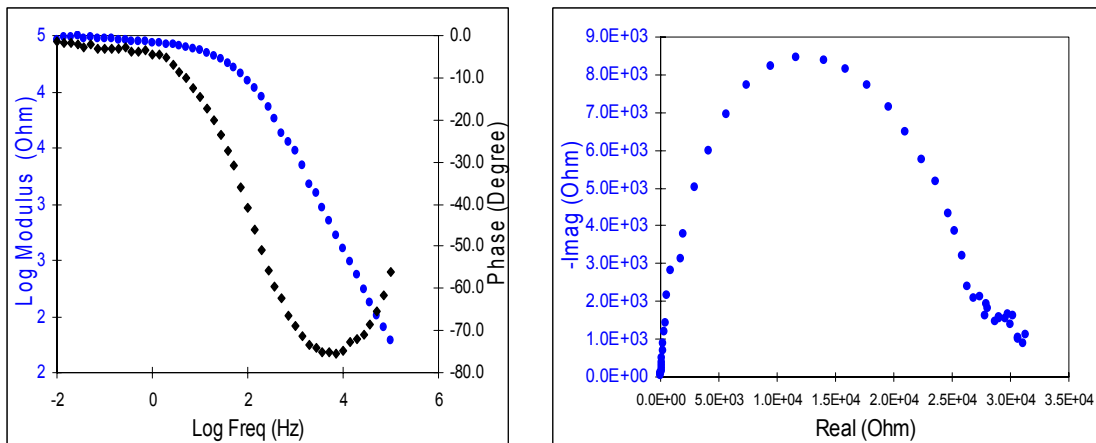
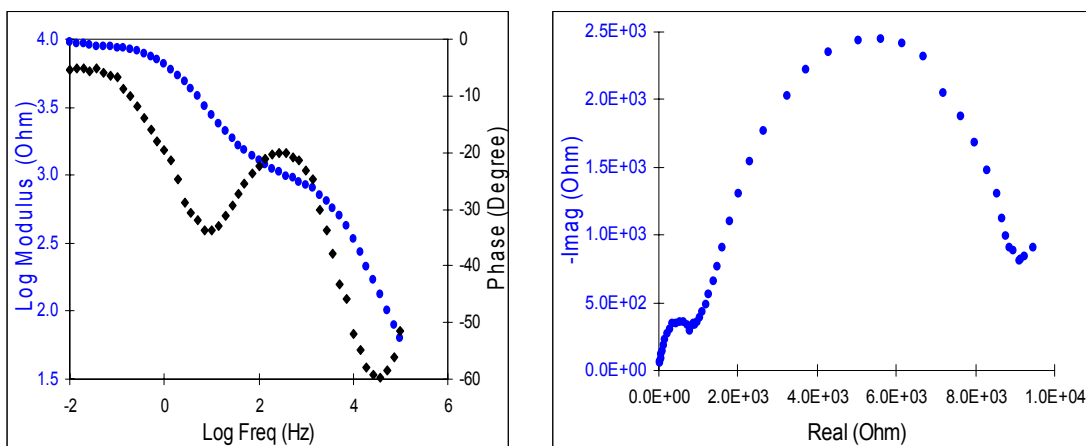


Figura 22. Diagrama de Bode y Nyquist de la Muestra C2. .

NaH₂PO₄·2H₂O 200 V 15 Min



La figura 21 muestra los diagramas Bode y Nyquist de la muestra anodizada en una solución 0.01M de NaH₂PO₄·2H₂O bajo la imposición de 100 Voltios durante 15 minutos de anodización. En el diagrama de Bode se aprecia una sola constante de tiempo, índice de un comportamiento capacitivo, que corresponde a la formación de un domo invertido en la gráfica del ángulo de fase en **-75.1°** y una pendiente de **-0.81** en gráfica log |Z| versus log frecuencia, entre 100 y 10000 Hertz. Esta misma respuesta se evidencia en el diagrama Nyquist como la formación de un semicírculo. Este comportamiento es representado por un modelo de circuito equivalente, asumiendo la formación de una capa compacta, barrera a los procesos de difusión de especies.

Por otra parte, la figura 22 exhibe los diagramas Bode y Nyquist de la muestra anodizada en una solución 0.01M de NaH₂PO₄·2H₂O bajo la imposición de 200 Voltios durante 15 minutos de anodización. En el diagrama Nyquist se presentan dos constantes de tiempo, al registrar dos semicircunferencias superpuestas, y depresadas. Este mismo comportamiento puede observarse en los diagramas de Bode, observándose dos máximos en la gráfica log del ángulo de fase versus log frecuencia. Dicho comportamiento fue estudiado por Cole y Cole en sistemas

dieléctricos, encontrando que este efecto se debe a la presencia de varias constantes de tiempo τ , dependientes de la frecuencia, las cuales pueden representar sitios activos o heterogeneidades superficiales, referentes a las propiedades eléctricas, estructural (compacta, porosa), cristalinidad, composición química y/o formación de compuestos en la capa de óxido anódico crecida [63]⁶⁶⁵.

En este orden de ideas, la presencia de dos constantes de tiempo muestran dos respuestas faradaicas diferentes, índice de las heterogeneidades de tipo eléctrico a baja frecuencia, y a heterogeneidades superficiales a media y alta frecuencia, las cuales pueden estar presentes en la formación del óxido anódico crecido bajo las condiciones de trabajo expuestas.

La primera constante de tiempo se encuentra entre 1 y 100 Hz, se manifiesta como un máximo en la gráfica del ángulo de fase, con un valor de **-33.65°**, y un cambio de pendiente en la gráfica del modulo de impedancia de **-0.4295**, correspondiendo al comportamiento faradaico de la interfase sustrato metálico/recubrimiento anódico. La segunda constante de tiempo se presenta a un valor próximo a 10.000 Hz, con un máximo en la gráfica del ángulo de fase, con un valor de **-60.75°**, una pendiente de **-0.6905** en la gráfica del modulo de impedancia versus frecuencia, y hace referencia al comportamiento faradaico de la interfase recubrimiento/electrolito.

Este tipo de respuestas faradaicas pueden ser descritas a través de un modelo de circuito equivalente. El modelo que más se ajusta, asume que la película de óxido anódico formada sobre el sustrato de Ti6Al4V posee dos estratos, uno interno y el otro externo; los cuales están formados del mismo óxido. El estrato interno creció directamente sobre la superficie del sustrato de Ti6Al4V. El estrato externo se

[63] Jean-Baptiste Jorcin, Mark E. Orazem, Nadine P'eb`ere, Bernard Tribollet. CPE analysis by local electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta* 51, pp. 1473–1479, 2006

formó por la hidrólisis de los cationes disueltos electroquímicamente del estrato interno, correspondiendo a una *Capa Porosa* [64, 65]^{666,667}

La constante de tiempo presente a alta frecuencia corresponde a un mecanismo por transferencia de carga desviado del comportamiento capacitivo ideal y característico de respuestas faradaicas poco conductoras. Posteriormente, se pasa a un comportamiento resistivo a partir de 100 Hz, el cual correspondió a la información de la doble capa en la interfase metal/recubrimiento y representa un mecanismo de transferencia de carga por activación. La superposición o solapamiento de los semicírculos en el diagrama de Nyquist esta relacionado con el desfase del comportamiento capacitivo puro, índice de una directa relación entre el comportamiento activo de la interfase metal/recubrimiento y los sitios activos o discontinuidades dieléctricas originadas por los defectos estructurales.

Este desfase se explica a través del mecanismo de crecimiento de la capa de óxido anódico a medida que se presenta la imposición del campo eléctrico. La primera capa que crece se presenta por el fenómeno electroquímico del proceso de anodizado y es asistido por un proceso de transporte catiónico desde el sustrato hacia la superficie. El campo eléctrico aplicado hace difundir a través del óxido los iones Ti^{+4} y O_2^{-2} formados por las reacciones redox. La capa crece hasta un espesor límite, impuesto por el potencial eléctrico establecido, mientras el campo eléctrico es suficientemente fuerte para conducir los iones a través del óxido. Posteriormente se forma una capa porosa, producto de la transferencia electrónica a través de los defectos de la capa compacta, los cuales se presentan gracias al incremento de las tensiones residuales, quienes actúan como concentradores de esfuerzos, al incrementar el espesor de la capa. Estas series

[64] M.A.S. Oliveira, A.K. Vieira, M. Massi. Electrochemical behavior of the Ti-6Al-4V alloy coated with a-C:H films. *Diamond and Related Materials* 12, pp. 2136–2146, 2003

[65] J. PAN, D. THIERRY and C. LEYGRA. Electrochemical impedance spectroscopy study of the passive oxide film on titanium for implant application. *Electrochimica acta*. Vol. 41, Nos. 7/S, pp. 1143-1153. 1996

de imperfecciones en la superficie del material son lugares susceptibles al rompimiento dieléctrico de la capa, facilitando la disolución en los bordes de los defectos por la alta densidad de corriente, obteniendo una morfología porosa del óxido [33].

A menudo, se presenta una cristalización de la capa, como resultado de un prolongado tiempo de anodizado, fenómeno relacionado con la evolución de oxígeno y el transporte o conducción de electrones, induciendo una alta densidad de límites de grano, con lo cual se incrementa la conducción iónica. La cristalización o recristalización de la capa de óxido compacta es el responsable de los cambios en el comportamiento capacitivo de la película pasiva, a los cuales se les atribuyen los cambios estructurales de la película, así como variaciones en la conductividad iónica o eléctrica de la capa.

Este comportamiento se puede corroborar en la micrografía electrónica de barrido descrita en la figura 23. La muestra anodizada en la condición C3 exhibe una capa compacta, mientras que la probeta anodizada en la condición C2 muestra una capa con un alto nivel de porosidad, desde el punto de vista superficial.

En las figuras 24 y 25 se presentan los diagramas de Bode: $\log |Z|$ versus \log frecuencia y \log del ángulo de fase versus \log frecuencia, para las muestras obtenidas en 0.01 M de H_2SO_4 , 0.01 M H_3PO_4 y 0.01 M $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$, codificadas A9, B9 y C9 respectivamente, correspondiendo a la aplicación de un potencial de 100 Voltios y un tiempo de anodización de 5 minutos.

Figura 23. Microscopía Electrónica de Barrido para muestras anodizadas en 0.01M de $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a 100 V 15 Min (C3) y 200 V 15 Min (C2) a 2500 y 5000 aumentos.

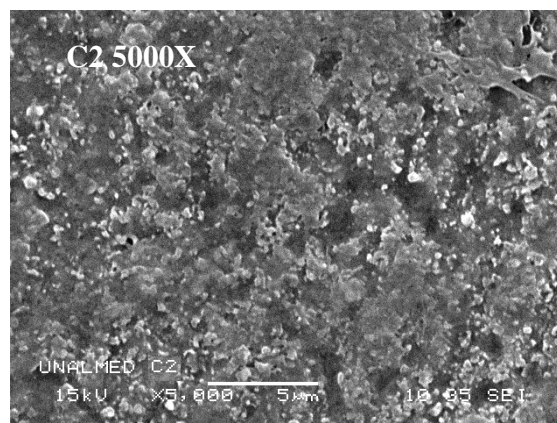
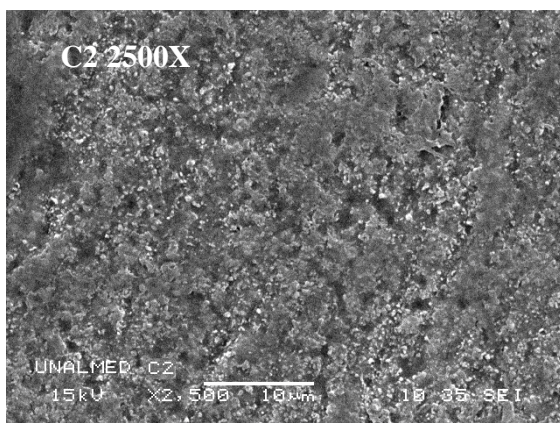
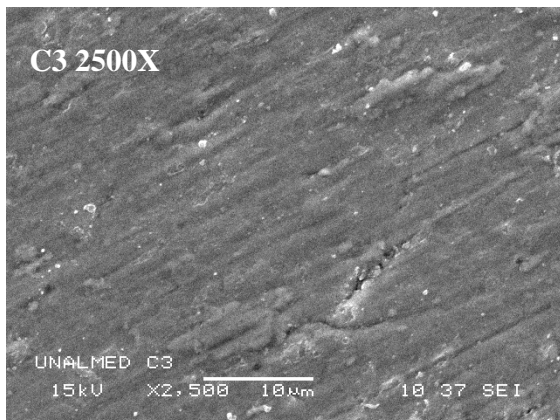


Figura 24. Espectro EIS, diagrama de Bode, Angulo de Fase vs Logaritmo de Frecuencia, para las muestras anodizadas a 100 voltios y 5 minutos de anodizado en los diferentes electrolitos de 0.01 M de H₂SO₄, 0.01 M H₃PO₄ y 0.01 M NaH₂PO₄·2H₂O.

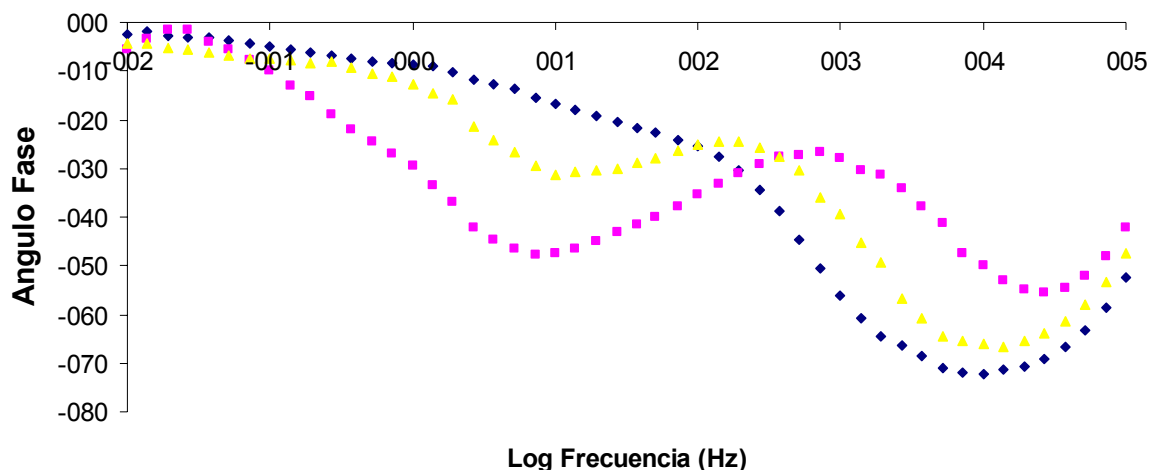
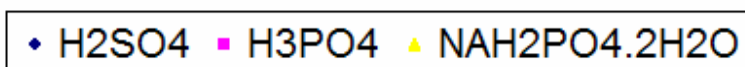
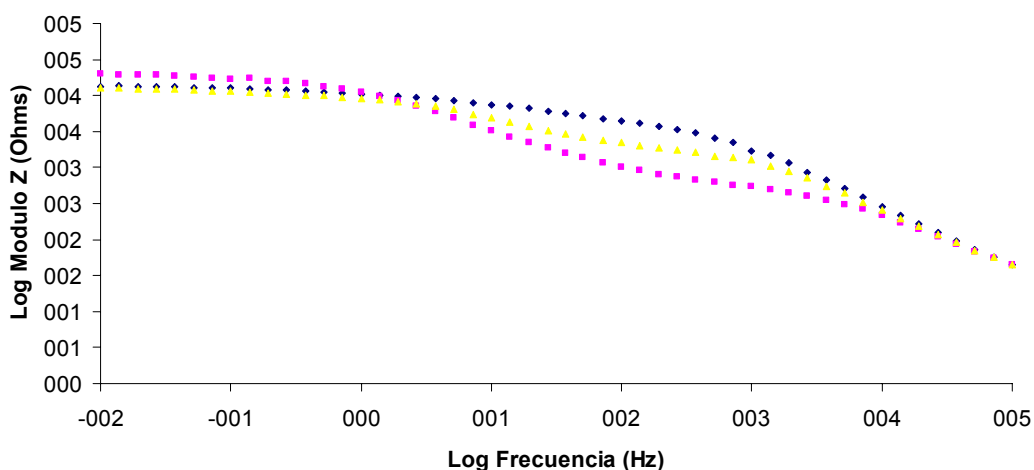


Figura 25. Espectro EIS, diagrama de Bode, Logaritmo Modulo de Impedancia vs Logaritmo de Frecuencia, para las muestras anodizadas a 100 voltios y 5 minutos de anodizado en los diferentes electrolitos de 0.01 M de H₂SO₄, 0.01 M H₃PO₄ y 0.01 M NaH₂PO₄·2H₂O.



Las gráficas del diagrama de Bode muestran que las probetas anodizadas en los electrolitos de H_3PO_4 y $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ presentaron dos constantes de tiempo que indican la formación de dos capas, una capa interna compacta y por otro lado una capa externa porosa. La muestra anodizada en H_3PO_4 (B9) presentó la primera constante de tiempo en la región de alta frecuencia con un ángulo de fase de -55.37° y una pendiente de -0.6306 ; la segunda constante de tiempo se observa en la región de media frecuencia con un ángulo de fase de -47.63° y una pendiente de -0.5896 . La muestra anodizada en $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (C9) posee una primera constante de tiempo en la región de alta frecuencia con un ángulo de fase de -66.60° y una pendiente de -0.7496 ; la segunda constante de tiempo se observa en la región de media frecuencia con un ángulo de fase de -31.27° y una pendiente de -0.3847 .

Las probetas B9 y C9 poseen un comportamiento resistivo en la zona de altas frecuencias, fenómeno relacionado con la primera constante de tiempo. Después pasan a un comportamiento aún más resistivo a partir de 1000 Htz, representando la reacción electroquímica de la interfase película de óxido/sustrato metálico.

La muestra anodizada en H_2SO_4 exhibe la formación de un sistema monocapa o de capa compacta. Tal como se observa en la gráfica del ángulo de fase como un máximo de -72.28° , y una pendiente de -0.7985 en la gráfica del $\log |Z|$ versus \log frecuencia.

De la figuras 24 y 25 se dedujo que la probeta anodizada en la solución de H_3PO_4 posee una mayor resistencia a la polarización, se aprecia un comportamiento más resistivo en comparación con $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y H_2SO_4 . Es posible que este comportamiento se deba a un posible sellamiento de los poros, a causa de la deposición de algunos hidratos, obteniéndose como resultado un incremento en la resistencia a la polarización de las probetas que registraron un sistema bicapa.

En las figuras 26 y 27 se presentan los diagramas de Bode: $\log |Z|$ versus \log frecuencia y \log del ángulo de fase versus \log frecuencia, para las muestras codificadas A7, B7 y C7, correspondiendo a la aplicación de un potencial de 300 Voltios y un tiempo de anodización de 5 minutos.

Figura 26. Espectro EIS, diagrama de Bode, Angulo de Fase vs Logaritmo de Frecuencia, para las muestras anodizadas a 300 voltios y 5 minutos de anodizado en los diferentes electrolitos de H_2SO_4 , 0.01 M H_3PO_4 y 0.01 M $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$.

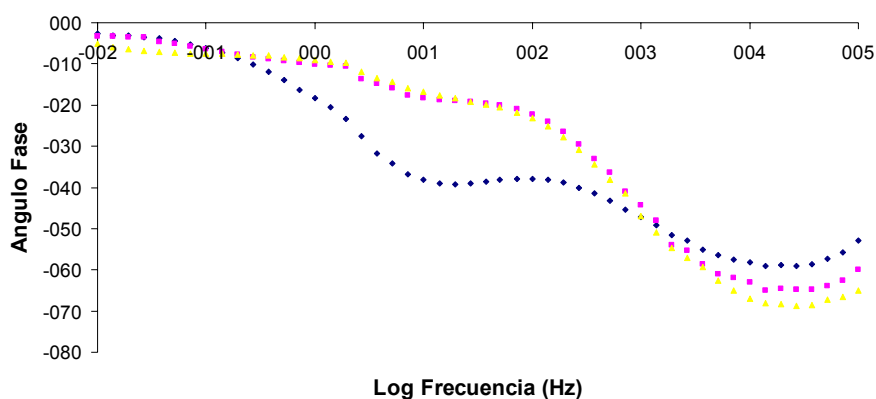
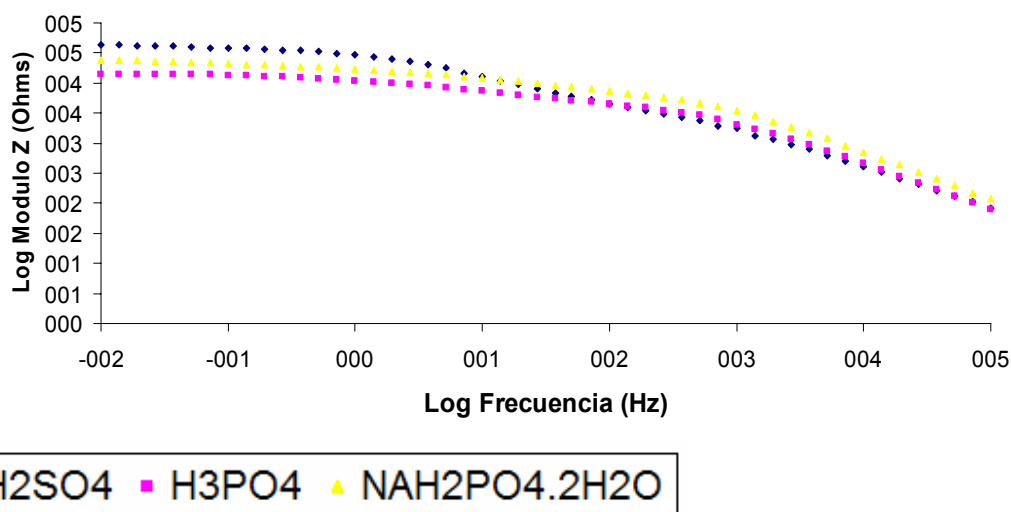


Figura 27. Espectro EIS, diagrama de Bode, Logaritmo Modulo de Impedancia vs Logaritmo de Frecuencia, para las muestras anodizadas a 300 voltios y 5 minutos de anodizado en los diferentes electrolitos de H_2SO_4 , 0.01 M H_3PO_4 y 0.01 M $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$.



◆ H_2SO_4 ■ H_3PO_4 ▲ $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$

Al incrementar el potencial de anodización, de 100 a 300 Voltios, manteniendo constante el tiempo de anodización, se obtiene una mejor respuesta de la probeta anodizada en la solución de H_2SO_4 . La probeta anodizada en ácido sulfúrico exhibe la mayor resistencia a la polarización, además, presenta dos comportamientos resistivos característico de un sistema con dos capas, una compacta y otra porosa, debido a la presencia de dos constantes de tiempo. La imposición de un mayor campo eléctrico da lugar a un incremento del espesor del óxido anódico. Sin embargo, también se puede presentar la disolución de la capa, debido a la dinámica electroquímica del crecimiento de la capa de óxido anódico, y la presencia de defectos al interior de la capa producto del crecimiento.

Las tres probetas anodizadas presentan el mismo comportamiento resistivo, con dos constantes de tiempo. La muestra anodizada en ácido sulfúrico (A7) muestra una primera constante de tiempo en la región de alta frecuencia con un ángulo de fase de -59.2° y una pendiente de -0.6318 ; la segunda constante de tiempo se aprecia en la región de media frecuencia con un ángulo de fase de -39.15° y una pendiente de -0.4618 . La probeta anodizada en ácido fosfórico (B7) registra la primera constante de tiempo en la región de alta frecuencia con un ángulo de fase de -64.93° y una pendiente de -0.6943 ; la segunda constante de tiempo se observa en la región de media frecuencia con un ángulo de fase de -20.02° y una pendiente de -0.2163 . La muestra anodizada en fosfato ácido de sodio dihidratado (C7) posee una primera constante de tiempo en la región de alta frecuencia con un ángulo de fase de -67.38° y una pendiente de -0.7159 ; la segunda constante de tiempo se observa en la región de media frecuencia con un ángulo de fase de -20.57° y una pendiente de -0.2198 .

El comportamiento de las muestras anodizadas B7 y C7 es similar, esto se estima a partir de la semejanza entre los valores de sus constantes de tiempo; la pendiente disminuye en la segunda constante de tiempo, de 100 a 1 Hertz, indicando el paso de un comportamiento capacitivo hacia uno más resistivo. El

mismo fenómeno registra la probeta anodizada A7, la pendiente es más alta en comparación con las anteriores, sin embargo, se evidenció un incremento en la resistencia a la polarización, posiblemente debido a un menor nivel de porosidad, puesto que el ácido sulfúrico posee un mayor carácter oxidante, en comparación con el ácido fosfórico y el fosfato ácido de sodio di-hidratado.

En las figuras 28 y 29 se presentan los diagramas de Bode: log del ángulo de fase versus log frecuencia y log $|Z|$ versus log frecuencia, para las muestras codificadas A3, B3 y C3, correspondiendo a la aplicación de un potencial de 100 Voltios y un tiempo de anodización de 15 minutos.

Las tres muestras anodizadas presentan el mismo comportamiento, la formación de una película de óxido anódico densa y compacta, barrera a los procesos de difusión de especies. Este comportamiento se relaciona con la presencia de una sola constante de tiempo, representado por un máximo en la gráfica del ángulo de fase.

La probeta anodizada en la solución de $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (C3) alcanzó una mayor resistencia a la polarización, dado por el máximo valor de impedancia registrado en la gráfica del módulo de impedancia, así como el mayor valor del ángulo de fase en la gráfica del ángulo de fase. La probeta C3 presenta la constante de tiempo en la región de media frecuencia, 10.000 a 1.000 Hertz, con un ángulo de fase de -75.1° y una pendiente de -0.81 ; mientras que las probetas B3 y A3 registran valores de -70.47 , -0.7683 y -57.42 , -0.6042 respectivamente. Los valores antes expuestos demuestran el orden de las probetas con una mayor resistencia a la polarización; inicia con la probeta C3, seguida por la B3 y por último la A3.

El aumento en el tiempo de anodizado incrementa la velocidad de disolución de la película de óxido compacta, además de promover la formación de compuestos que inhiben redeposición o regeneración de la capa de óxido protectora, por lo

tanto limitan o reducen el espesor de la capa [70]. La disminución del espesor se puede deber al efecto sinérgico de la reducción en la conducción iónica del electrolito y la acción de los compuestos sulfatos y fosfatos que producen la reducción en la regeneración de la capa. La probeta anodizada en el fosfato ácido de sodio di-hidratado registró una mayor resistencia a la polarización, en comparación con las anodizadas en ácido fosfórico y sulfúrico, debido a la naturaleza del electrolito, referente a la agresividad del medio, dada por su capacidad de disolución, donde el ácido sulfúrico posee una mayor capacidad de disolución que el ácido fosfórico y el fosfato ácido de sodio di-hidratado.

Figura 28. Espectro EIS, diagrama de Bode, Angulo de Fase vs Logaritmo de Frecuencia, para las muestras anodizadas a 100 voltios y 15 minutos de anodizado en los diferentes electrolitos 0.01 M de H_2SO_4 , 0.01 M H_3PO_4 y 0.01 M $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$.

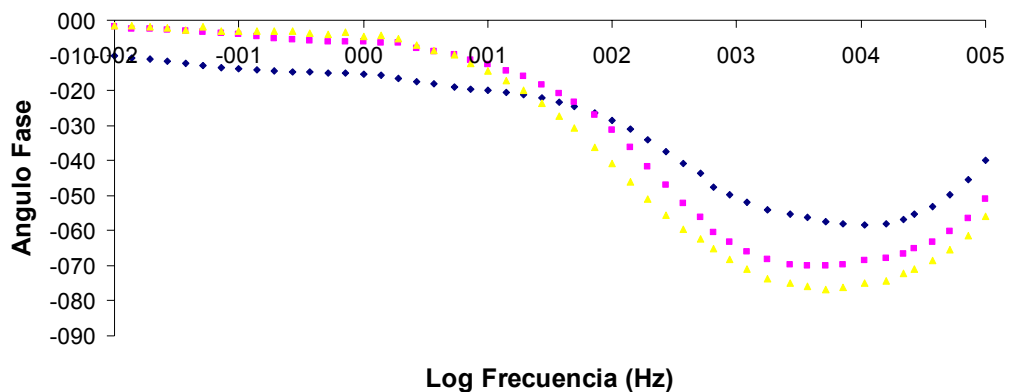
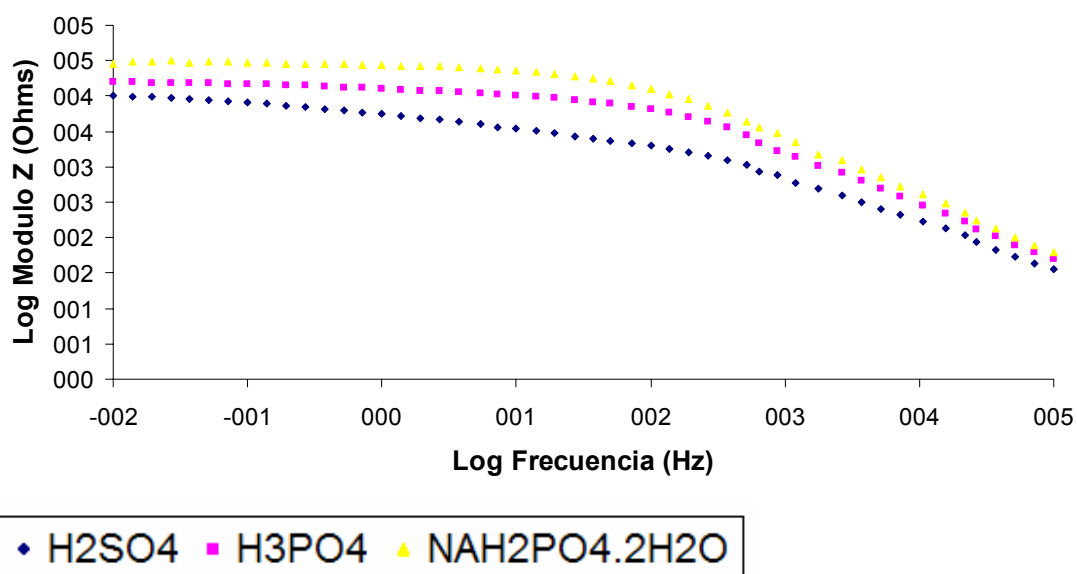


Figura 29. Espectro EIS, diagrama de Bode, Logaritmo Modulo de Impedancia vs Logaritmo de Frecuencia, para las muestras anodizadas a 100 voltios y 15 minutos de anodizado en los diferentes electrolitos 0.01 M de H_2SO_4 , 0.01 M H_3PO_4 y 0.01 M $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$.



Las figuras 30 y 31 representan los diagramas de Bode: log del ángulo de fase versus log frecuencia y log $|Z|$ versus log frecuencia, para las muestras codificadas A2, B2 y C2, correspondiendo a la aplicación de un potencial de 200 Voltios y un tiempo de anodización de 15 minutos.

Al incrementar el potencial de anodización, de 100 a 200 Voltios, se obtuvo un cambio la forma de crecimiento de la capa, así como en la resistencia a la polarización. Se presentó un cambio en conformación de la capa de los óxidos anódicos crecidos en los electrolitos H_2SO_4 (A2) y $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ (C2), registrando el crecimiento de una capa externa porosa sobre una capa interna, barrera y compacta.

La probeta anodizada en la solución H_3PO_4 (B2) posee una mayor resistencia a la polarización, exhibe un comportamiento capacitivo, debido a la presencia de una sola constante de tiempo, con un ángulo de fase de **-64.32°** , así como presenta un valor máximo de impedancia a media frecuencia en la gráfica del módulo de impedancia. La probeta B2 registró, en la región de media frecuencia 1000 a 10 Hertz, una pendiente de **-0.6741** . Por otro lado, las probetas A2 y C2 muestran la presencia de dos constantes de tiempo. La probeta A2 enseña la primera constante de tiempo entre 10 y 10000 Hertz, con un ángulo de fase de **-54.16°** y una pendiente de **-0.6101** ; la segunda constante de tiempo se aprecia en la región de media frecuencia, de 100 a 1 Hertz, con un ángulo de fase de **-40.16°** y una pendiente de **-0.4662** . La probeta anodizada C2 muestra una primera constante de tiempo entre 1000 y 10000 Hertz, con un ángulo de fase de **-60.75°** y una pendiente de **-0.6905** ; la segunda constante de tiempo se estima en la región de media frecuencia, de 1000 a 1 Hertz, con un ángulo de fase de **-33.65°** y una pendiente de **-0.1951** . Los valores antes expuestos demuestran el orden de las probetas con una mayor resistencia a la polarización; inicia con la probeta B2, seguida por la A2 y por último la C2.

En este caso, el incremento en el potencial de anodización y del tiempo de anodización, incrementan la velocidad de disolución de la capa sobre la velocidad de formación de capa en los electrolitos que presentaron la bicapa, limitando la conductividad iónica a través del electrolito y promoviendo la conductividad electrónica en la interfase metal/película de óxido.

Figura 30. Espectro EIS, diagrama de Bode, Angulo de Fase vs Logaritmo de Frecuencia, para las muestras anodizadas a 200 voltios y 15 minutos de anodizado en los diferentes electrolitos de H₂SO₄, 0.01 M H₃PO₄ y 0.01 M NaH₂PO₄.2H₂O.

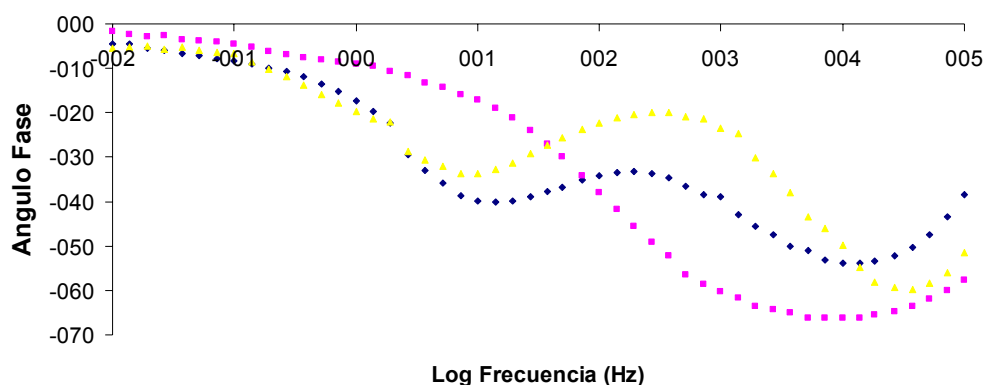
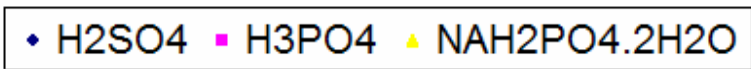
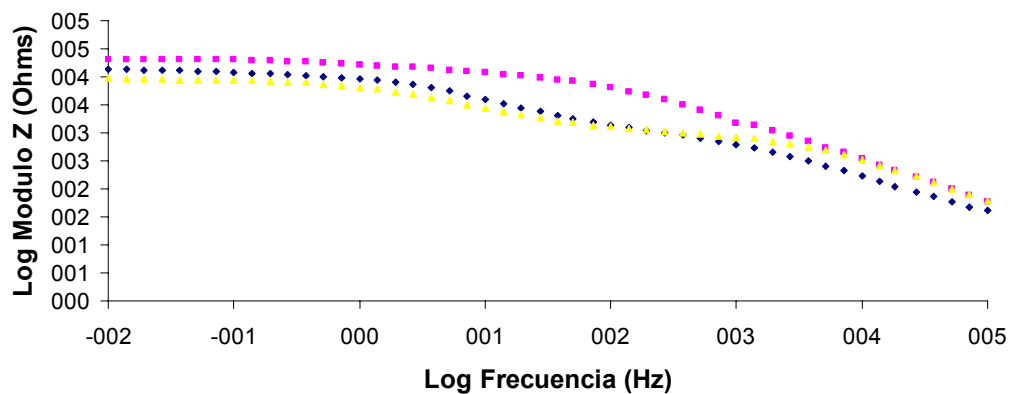


Figura 31. Espectro EIS, diagrama de Bode, Logaritmo Modulo de Impedancia vs Logaritmo de Frecuencia, para las muestras anodizadas a 200 voltios y 15 minutos de anodizado en los diferentes electrolitos de H₂SO₄, 0.01 M H₃PO₄ y 0.01 M NaH₂PO₄.2H₂O.



3.3 EVALUACIÓN MORFOLÓGICA DE LOS RECUBRIMIENTOS ANÓDICOS A TRAVÉS DE SEM

Con el objeto de conocer la morfología de los recubrimientos anódicos, crecidos mediante la técnica de oxidación anódica potencioestática, a continuación se presentan las micrografías de las probetas anodizadas a través de la técnica de Microscopia de Barrido Electrónico, SEM, además, se corroboran las conclusiones elaboradas a partir del estudio electroquímico.

La figura 32 enseña las micrografías de barrido electrónico realizadas a las probetas anodizadas en H_2SO_4 (A9), H_3PO_4 (B9) y $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (C9). Se puede apreciar una estructura porosa en las probetas B9 y C9, anodizadas a 100 Voltios durante 5 minutos. La probeta A9 posee una estructura densa, compacta con un bajo nivel de porosidad. La probeta B9 posee un menor nivel de porosidad en comparación con la probeta C9, razón por la cual alcanza un mayor valor de impedancia. Se corrobora la apreciación realizada en el análisis electroquímico, donde las probetas anodizadas bajo las condiciones C9 y B9 poseen una mayor resistencia a la polarización en comparación con la condición A9. A pesar de registrarse la presencia de dos constantes de tiempo en C9 y B9, posiblemente se produjo un sellado de los poros, obteniéndose como resultado un incremento en la resistencia a la polarización.

La figura 33 ilustra las micrografías de barrido electrónico realizadas a las probetas anodizadas en H_2SO_4 (A7), H_3PO_4 (B7) y $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (C7). Se muestra la estructura porosa de las probetas A7, B7 y C7, anodizadas a 300 Voltios durante 5 minutos. Se ratifica la conclusión realizada a partir del análisis electroquímico, donde la probeta anodizada bajo la condición A7 posee una mayor resistencia a la polarización, con un bajo nivel de porosidad, en comparación con las probetas anodizadas bajo las condiciones C7 y B7. Así como probablemente

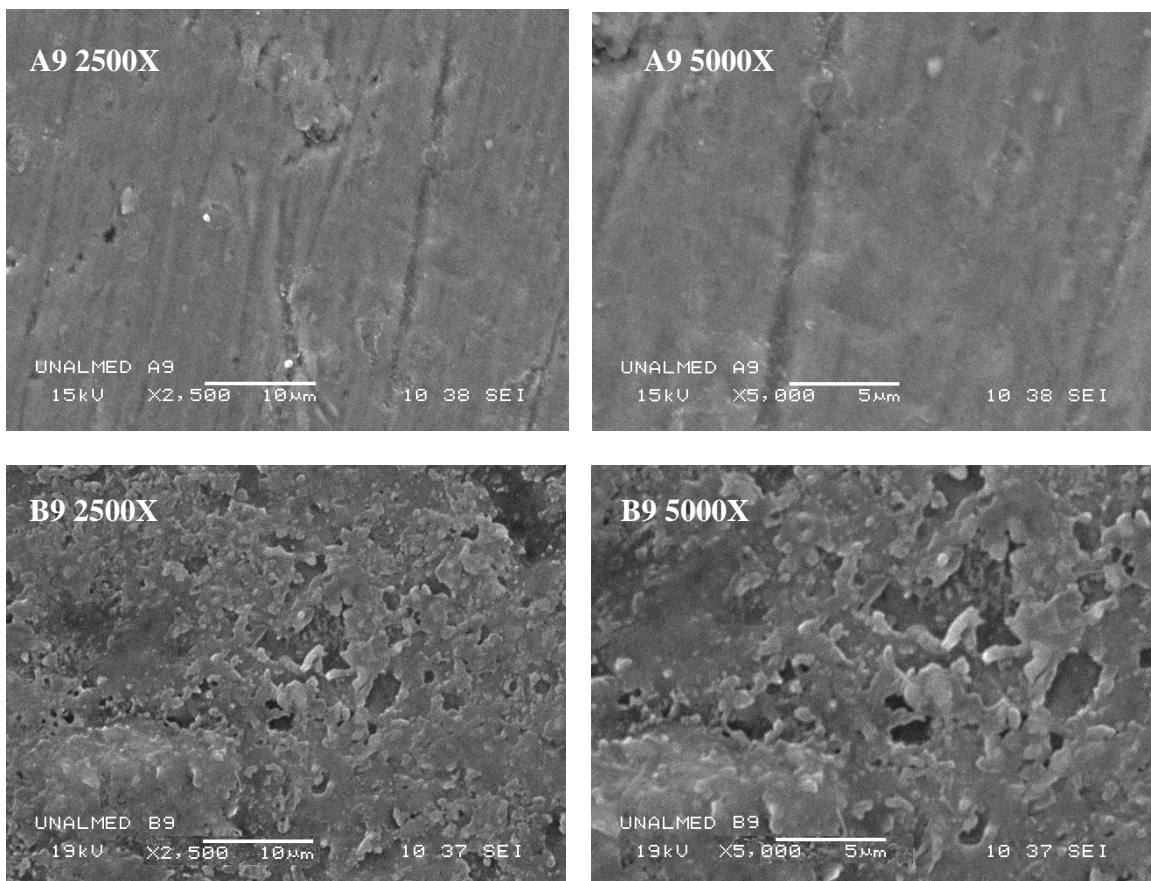
se haya formado una mayor cantidad de TiO_2 en la capa barrera de la probeta anodizada en la condición A7.

La figura 34 presenta las micrografías de barrido electrónico realizadas a las probetas anodizadas en H_2SO_4 (A3), H_3PO_4 (B3) y $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (C3) a 100 Voltios durante 15 minutos. En el análisis electroquímico se había determinado la presencia de una estructura densa, compacta, barrera en todas las muestras de estudio. Sin embargo, a través del SEM se puede observar que la capa no es homogénea, uniforme y posee defectos tales como grietas o poros. El nivel de defecto no es muy alto, por tal razón, no pudo ser estimado por EIS. Dentro del barrido microscópico se aprecia un menor nivel porosidad en la muestra anodizada bajo la condición C3, debido a la menor capacidad de disolución de capa registrada por este electrolito, en comparación con los electrolitos de las muestras B3 y A3.

La figura 35 muestra las micrografías de barrido electrónico realizadas a las probetas anodizadas en H_2SO_4 (A2), H_3PO_4 (B2) y $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (C2) a 200 Voltios durante 15 minutos. Se alcanza a estimar presencia de una estructura porosa en las probetas A2 y C2, donde la que posee poros de mayor tamaño, así como un mayor nivel de porosidad es la C2, por ello posee una menor resistencia a la transferencia de carga. La superficie obtenida no es uniforme, posee defectos como grietas, poros y algunas tensiones residuales, por ello al aumentar del potencial de anodizado sobre la superficie, se ejerce un alto flujo de densidad de corriente por esta área, ocasionando al incremento en el tamaño de los poros. Anteriormente se había concluido que la probeta B2 presentó una capa densa y compacta, sin embargo, se aprecia un nivel de porosidad, aunque es bajo, al parecer es de una muy baja profundidad, razón por la cual su contribución no se aprecia en los espectros de impedancia Bode; por lo tanto registra una mayor impedancia respecto a las probetas anodizadas bajo las condiciones A2 y C2.

En conclusión, se puede observar como en algunos casos la superficie se torna porosa a medida que se incrementa el potencial. También se observa como el sellado de poros, resultado de la deposición de hidratos, produce un incremento en la resistencia a la polarización [70].

Figura 32. Microscopía Electrónica de Barrido para muestras anodizadas a 100 voltios durante 5 minutos, H_2SO_4 (A9), H_3PO_4 (B9) y $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (C9) a 2500 y 5000 aumentos.



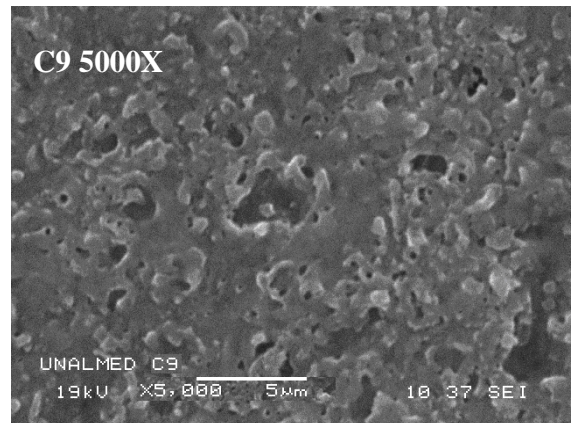
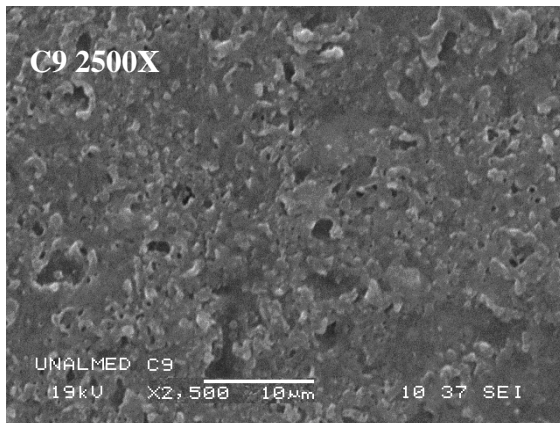
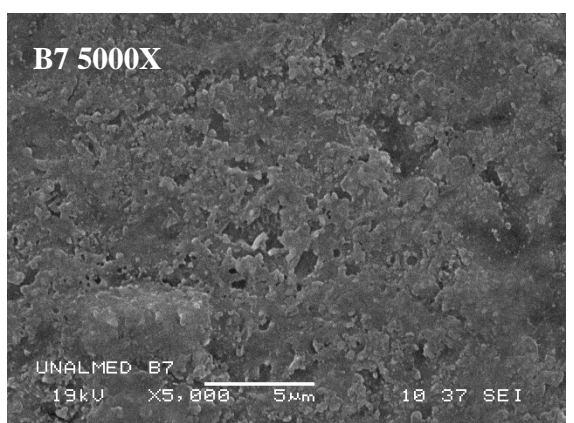
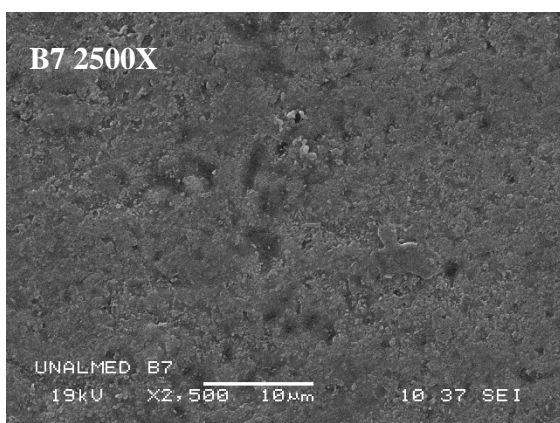
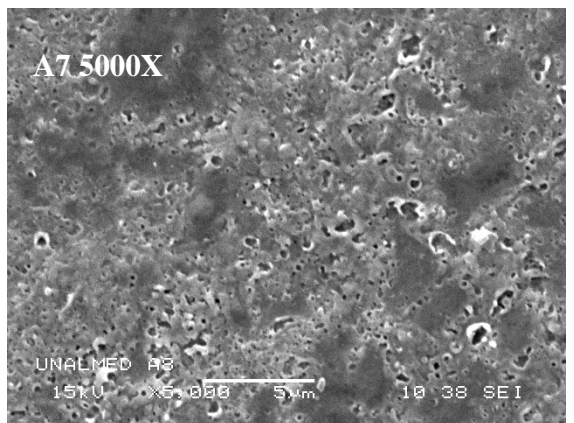
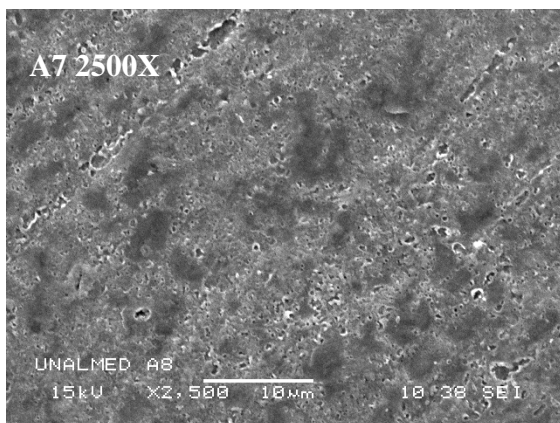


Figura 33. Microscopía Electrónica de Barrido para muestras anodizadas a 300 voltios durante 5 minutos, H_2SO_4 (A7), H_3PO_4 (B7) y $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ (C7) a 2500 y 5000 aumentos.



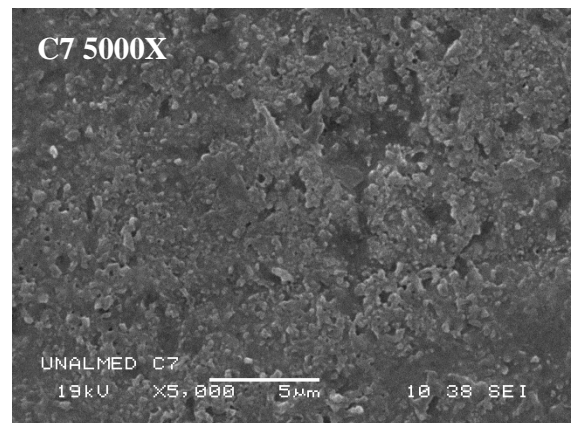
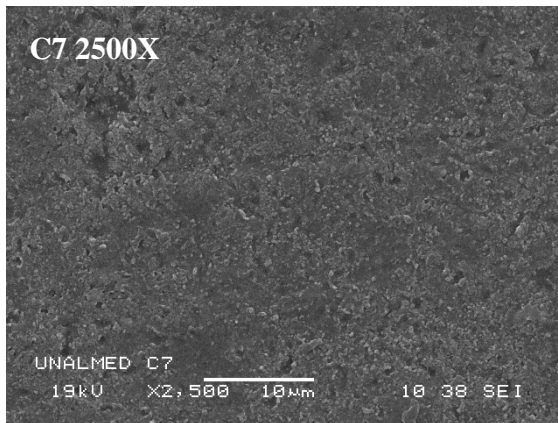
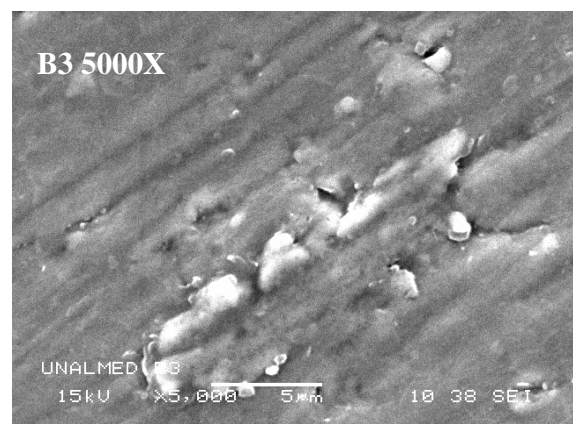
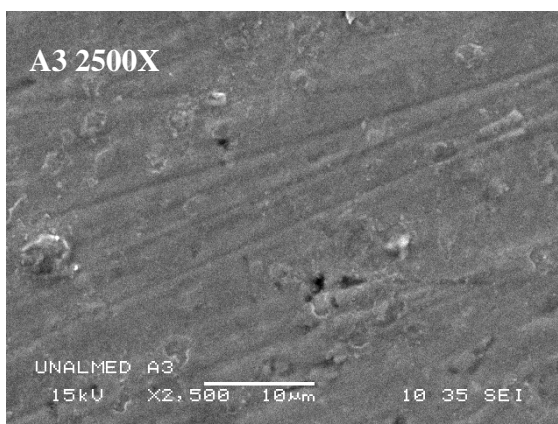


Figura 34. Microscopía Electrónica de Barrido para muestras anodizadas a 100 voltios durante 15 minutos, H_2SO_4 (A3), H_3PO_4 (B3) y $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ (C3) a 2500 y 5000 aumentos.



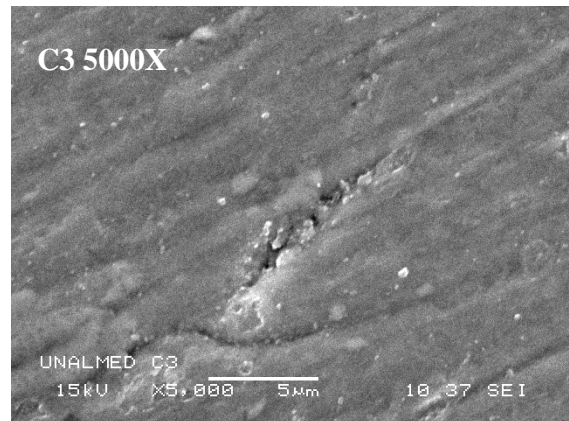
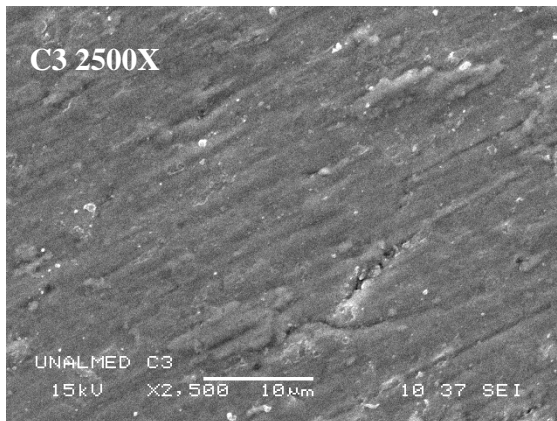
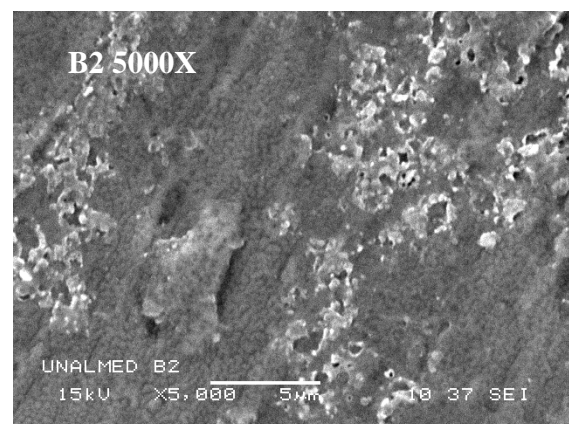
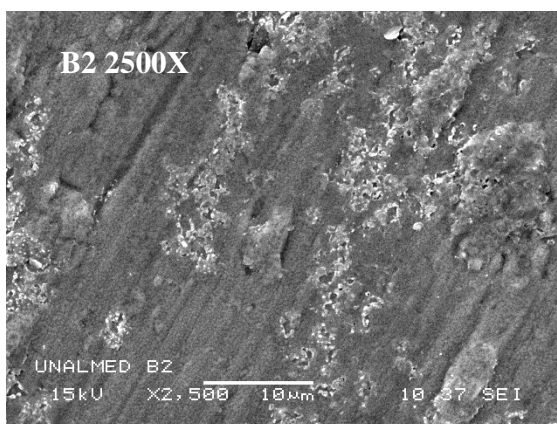
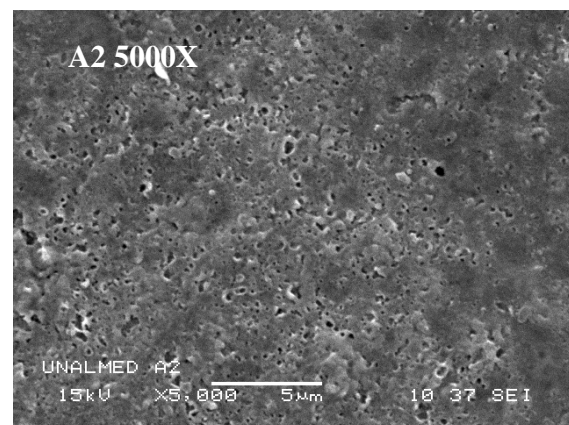
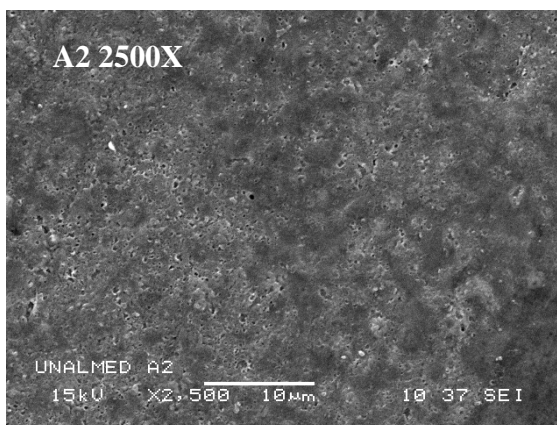
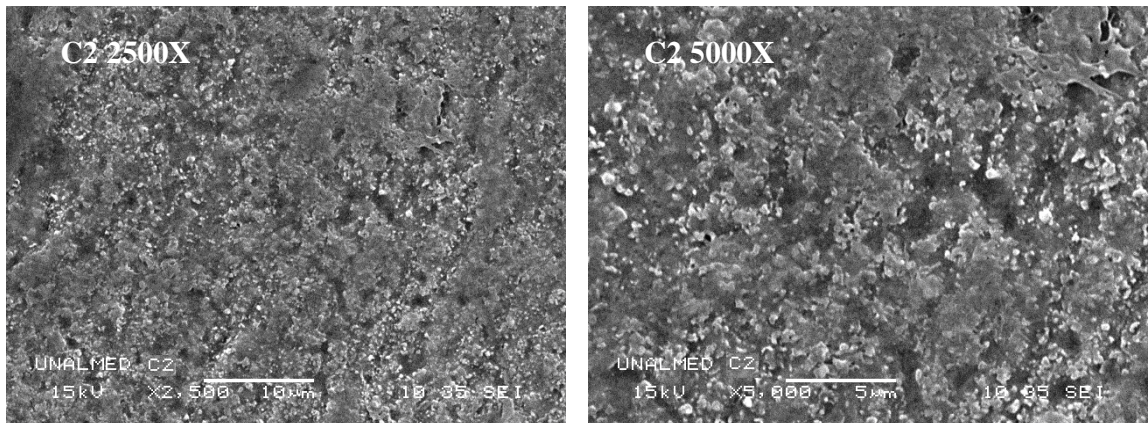


Figura 35. Microscopía Electrónica de Barrido para muestras anodizadas a 200 voltios durante 15 minutos, H_2SO_4 (A2), H_3PO_4 (B2) y $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ (C2) a 2500 y 5000 aumentos.





3.4 EVALUACIÓN QUÍMICA DE LOS RECUBRIMIENTOS ANÓDICOS A TRAVÉS DE EDX Y DRX

En este apartado se exponen los resultados obtenidos de la caracterización química, a través de la técnica de Difracción de Rayos X y Espectroscopía de Energía Dispersa, DRX y EDS respectivamente. La caracterización química tiene por objeto conocer la composición química de los recubrimientos logrados por oxidación anódica potencioestática.

La composición química de la aleación de titanio Ti-6Al-4V antes de anodizar se encuentra en la tabla 5. Se recuerda que 2 medidas fueron hechas (con EDS) para cada muestra. Así, los valores que aparecen en la tabla son el promedio de 2 valores.

La tabla 11 muestra los resultados de composición química, porcentaje en peso, de los espectros de EDS para las probetas anodizadas en H_2SO_4 . Las probetas anodizadas en ácido sulfúrico, muestran que al incrementar el campo eléctrico impuesto, se presenta la incorporación de especies procedentes del electrolito de anodización hacia la capa de óxido anódico [70], para este caso, especies de azufre.

La relación de Ti/O indica la proporción del contenido de titanio y oxígeno presente en la muestra anodizada. Si la proporción es baja indica que hubo una mayor formación de óxidos, pero no necesariamente, indica la cantidad de TiO₂ formada en la capa, puede indicar la formación de otros óxidos.

Tabla 11. Composición de química de los recubrimientos anódicos obtenidos en H₂SO₄

	Ti	Al	V	O	P	S	Ti/O
A1	56.23	1.28	1.24	40.17		1.08	1.40
A2	56.45	3.51	1.76	36.7		0.58	1.54
A3	63.82	3.01	4.17	29			2.20
A4	59.19	1.43	1.09	37.45		0.51	1.58
A5	62.19	3.78	1.65	31.72		0.66	1.96
A6	59.66	2.95	2.51	34.88			1.71
A7	59.91	1.94	0.52	37.01		0.63	1.62
A8	52.09	2.83	2.55	41.06		1.09	1.28
A9	68.98	2.38	3.02	25.52			2.70

En la tabla 12 se ilustran los resultados de composición química, porcentaje en peso, de los espectros de EDS para las probetas anodizadas en H₃PO₄. Se observó el mismo comportamiento de incorporación de especies en las probetas anodizadas en ácido fosfórico, para este caso en particular, la especie de fósforo. Se aprecia un patrón del voltaje aplicado con la relación de Ti/O, a medida que se incrementa el campo eléctrico, promueve la cristalización y el rompimiento de la película anódica, incrementando la conductividad electrónica, que permite la evolución de oxígeno hacia la capa, disminuye la relación de Ti/O, y por ello se incrementa el contenido de óxidos en la capa.

Tabla 12. Composición de química de los recubrimientos anódicos obtenidos en H_3PO_4

	Ti	Al	V	O	P	S	Ti/O
B1	54.88	3.13	2.21	37.01	2.78		1.48
B2	64.74	3.98	1.73	29.38	0.17		2.2
B3	67.85	3.96	2.7	25.48			2.66
B4	50.64	3.02	1.53	42.22	2.59		1.2
B5	58.09	4.13	1.91	35.86			1.62
B7	57.96	3.25	2.29	33.36			1.74
B9	68.66	3.46	2.26	25.62			2.68

La tabla 13 muestra los resultados de composición química, porcentaje en peso, de los espectros de EDS para las probetas anodizadas en $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$. Las probetas anodizadas en fosfato ácido de sodio di-hidrato exhiben el mismo patrón de las probetas anodizadas en ácido fosfórico.

Tabla 13. Composición de química de los recubrimientos anódicos obtenidos en $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$

	Ti	Al	V	O	P	S	Ti/O
C1	60.82	3.85	2.58	30.96	1.8		1.96
C 2	68.31	3.88	3.34	24.11	0.36		2.83
C 3	62.5	4.11	2.52	30.87			2.02
C 4	64.34	3.63	1.19	29.37	0.62		2.19
C 5	65.35	3.73	2.75	28.15			2.32
C 7	59.6	3.02	2.98	32.69	1.71		1.82
C 9	66.84	4.26	2.61	26.29			2.54

Los resultados de EDX muestran que al aumentar el potencial de anodización hay una incorporación significativa de azufre y fósforo en la capa de óxido anódico, probablemente éste se difunde hacia la película, debido a la aplicación de un mayor campo eléctrico. Por otra parte, al incrementarse el tiempo de anodizado se aprecia la disminución en contenido de titanio, este fenómeno se puede explicar si

se considera que al aumentar el tiempo existe una mayor probabilidad que el oxígeno reaccione con los elementos del sustrato, a través de un proceso de difusión. Además, se puede verificar, en parte, lo expuesto en el análisis electroquímico y morfológico, en el cual se concluía que la probeta anodizada en ácido sulfúrico (A7) registraba un incremento en la formación de TiO_2 , dada la más baja relación de Ti/O, en comparación con las probetas anodizadas en ácido fosfórico y fosfato ácido de sodio di-hidratado, B9 y C9 respectivamente. Se emplearon los resultados de los difractogramas de DRX para determinar con exactitud la posible formación de TiO_2 .

La figura 36 muestra los espectros de difracción de rayos X de las películas de óxido anódico TiO_2 crecidas en diferentes condiciones de anodizado con ácido sulfúrico (H_2SO_4). El espectro de difracción de rayos X registró, en todas las muestras, picos de difracción relacionados con las fases del sustrato de la aleación de titanio, así como del óxido de vanadio VO. La fase de anatasa solo se presentó en dos condiciones de anodizado, A1 y A7, condiciones correspondientes a 300 Voltios de imposición de campo eléctrico, durante 15 y 5 minutos respectivamente. La única condición de anodizado que mostró la presencia de anatasa ($2\theta=25.2$) y rutilo ($2\theta=27.4$) fue la A1, y teniendo en cuenta que la fase de TiO_2 rutilo posee una resistividad electrónica de tres ordenes de magnitud, en referencia a la fase de TiO_2 anatasa, por esta razón, dicha muestra poseerá una mayor estabilidad termodinámica. Sin embargo, la figura 37 ilustra los espectros de difracción de rayos X de las probetas anodizadas A1 y A7, en el cual se aprecia una mayor intensidad del pico de difracción característico de la anatasa para la muestra A1, índice de una mayor cantidad de esta fase cristalina, por lo tanto la muestra presentará un mayor número de límites de grano, registrando una menor resistencia a la transferencia de carga que la muestra anodizada bajo la condición A7. Los espectros de difracción de rayos X se encuentran en el anexo 1.

Figura 36. Espectros de difracción de rayos X para muestras anodizadas en H₂SO₄ a 300 V y 15 Min (A1), 100 V 15 Min (A3), 300 V y 5 Min (A7), 100 V 5 Min (A9),

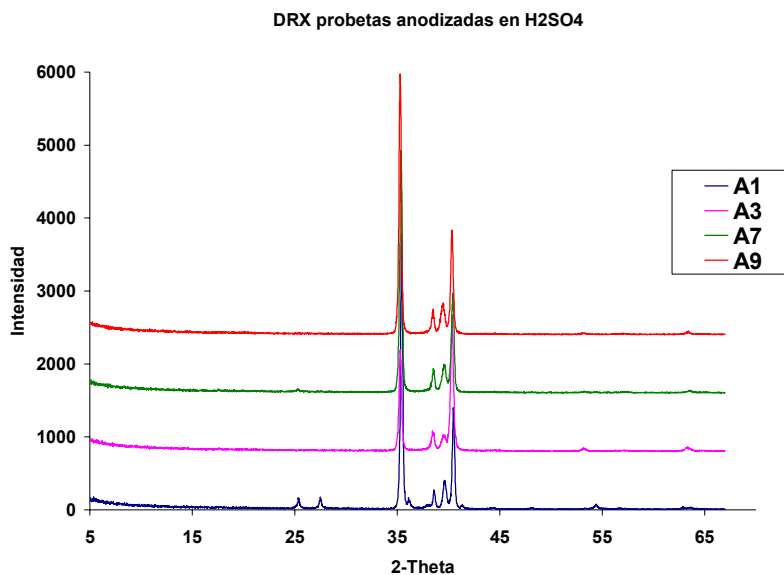
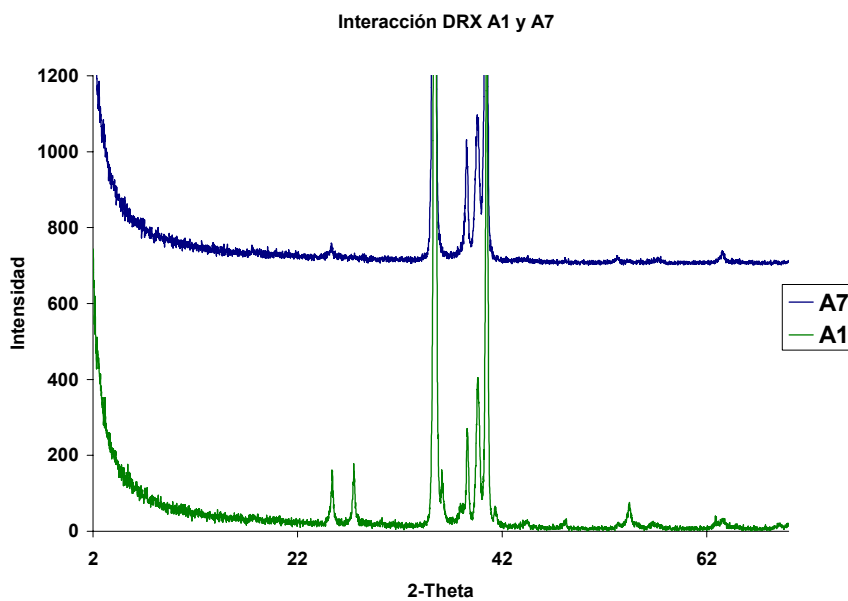


Figura 37. Espectros de difracción de rayos X para muestras anodizadas en H₂SO₄ a 300 V y 15 Min (A1) y 300 V 5 Min (A7).



La figura 38 muestra los espectros de difracción de rayos X de las películas de óxido anódico TiO_2 crecidas en diferentes condiciones de anodizado con ácido fosfórico (H_3PO_4). El espectro de difracción de rayos X mostró, en todas las muestras, picos de difracción relacionados con las fases del sustrato de la aleación de titanio, así como del óxido de vanadio VO. Sin embargo, solo dos condiciones de anodizado, B1 y B7, registraron la fase de anatasa, condiciones correspondientes a 300 Voltios de imposición de campo eléctrico, durante 15 y 5 minutos respectivamente. La figura 39 exhibe los espectros de difracción de rayos X de las probetas anodizadas B1 y B7, en el cual se aprecia una mayor intensidad del pico de difracción característico de la anatasa para la muestra B1, registrando el mismo comportamiento de las probetas anodizadas en ácido sulfúrico entre A1 y A7.

Figura 38. Espectros de difracción de rayos X para muestras anodizadas en H_3PO_4 a 300 V y 15 Min (B1), 100 V 15 Min (B3), 300 V y 5 Min (B7), 100 V 5 Min (B9),

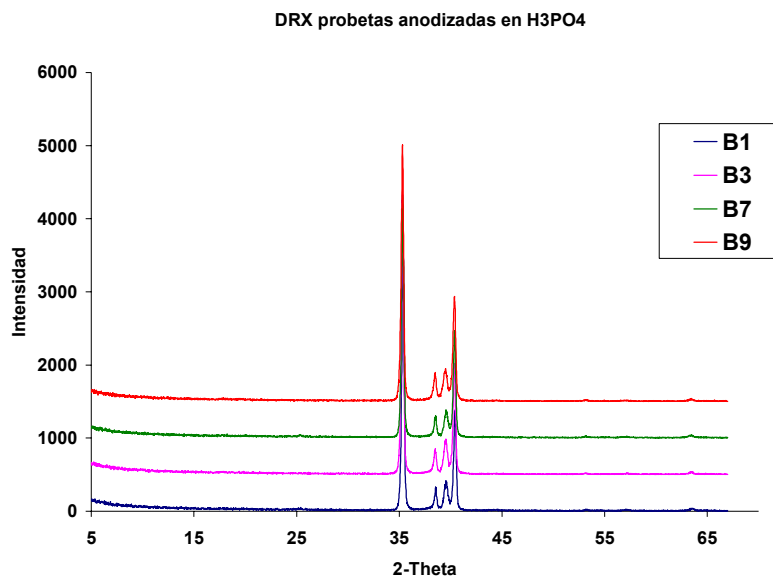
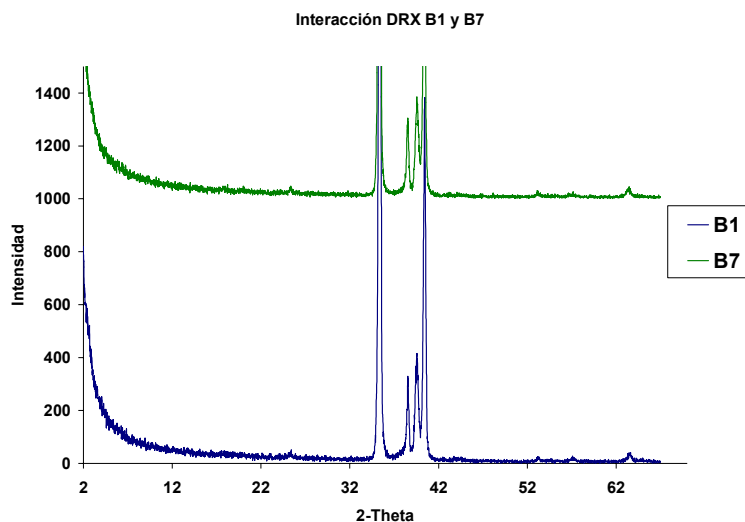


Figura 39. Espectros de difracción de rayos X para muestras anodizadas en H_3PO_4 a 300 V y 15 Min (B1) y 300 V y 5 Min (B7).



Las películas de óxido anódico TiO_2 crecidas en diferentes condiciones de anodizado con fosfato ácido de sodio di-hidratado ($NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$) mostradas en los espectros de difracción de rayos X de las figuras 40 y 41, exhiben el mismo comportamiento cristalino de las muestras anodizadas en ácido sulfúrico. El espectro de difracción de rayos X registró, en todas las muestras, picos de difracción relacionados con las fases del sustrato de la aleación de titanio, así como del óxido de vanadio VO. La fase de anatasa solo se presentó en dos condiciones de anodizado, C1 y C7, condiciones correspondientes a 300 Voltios de imposición de campo eléctrico, durante 15 y 5 minutos respectivamente, registrando el mismo fenómeno expuesto entre las probeta anodizadas ácido sulfúrico (A1 y A7), y ácido fosfórico (B1 y B7).

Figura 40. Espectros de difracción de rayos X para muestras anodizadas en $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a 300 V y 15 Min (C1), 100 V 15 Min (C3), 300 V y 5 Min (C7), 100 V 5 Min (C9),

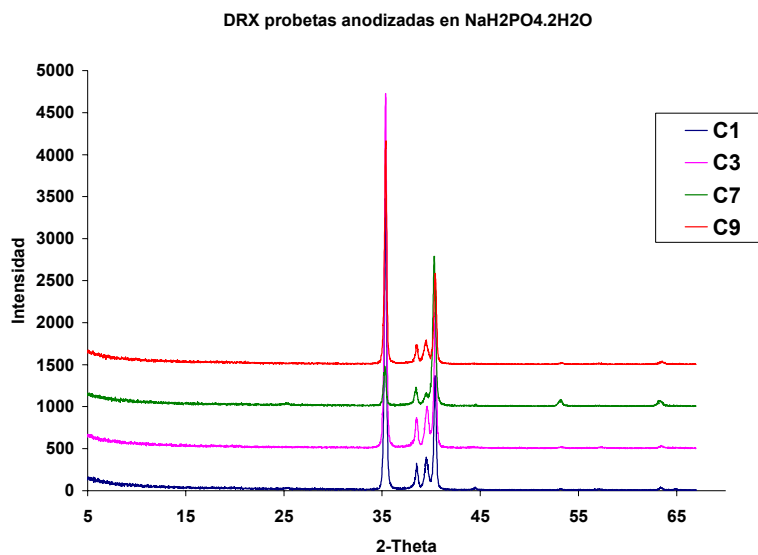
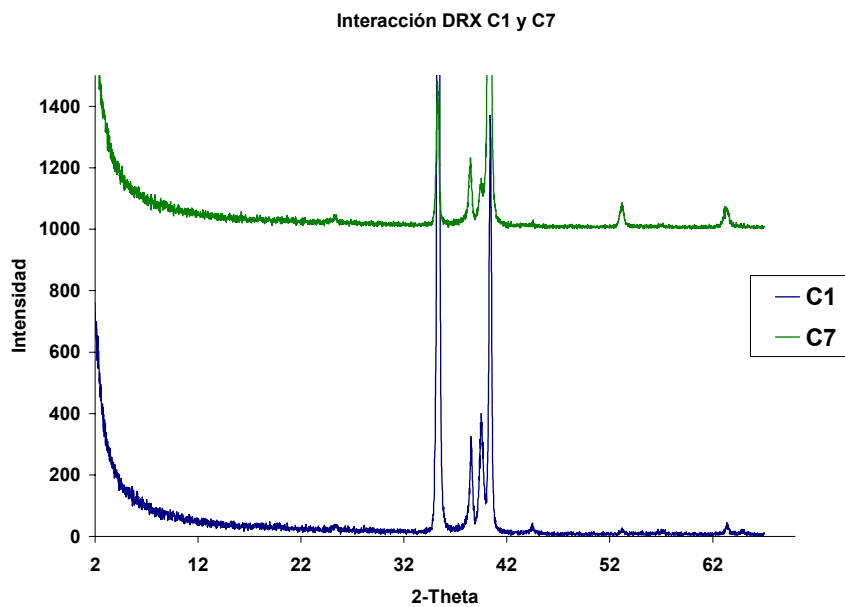


Figura 41. Espectros de difracción de rayos X para muestras anodizadas en $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a 300 V y 15 Min (C1) y 300 V y 5 Min (C7).



En el proceso de oxidación anódica del titanio hay un proceso de transición de fase, de una amorfa a una cristalina o cuasi-cristalina, como anatasa, o rutilo, con el aumento de potencial de anodización. El óxido anódico formado en películas de titanio, expuestas a alto potencial de anodización son cristalinas (principalmente anatasa), y amorfas a bajos potenciales [33,66]⁶⁶⁸. Por esta razón, a valores cercanos al potencial de rompimiento de capa, como lo son 300 V de imposición de campo eléctrico se presento una mayor cristalinidad en todos los recubrimientos de óxido anódico obtenidos en los diferentes electrolitos.

Sin embargo, se observa la sinergia entre el potencial y el tiempo de anodización sobre la presencia de fases cristalinas. Al incrementar el tiempo de anodización se estableció la presencia de la fase anatasa, la cual solo se registró a un tiempo de 15 minutos de anodización, condiciones que hacen referencia a las muestras anodizadas A1, A7, B1, B7, C1 y C7.

Ademas, se resalta que el proceso de transformación cristalina o cristalográfica está relacionado con los parámetros electroquímicos: la naturaleza y concentración del electrolito, densidad de corriente [7]. Este fenómeno es evidente en el caso del anodizado en ácido sulfúrico a 300 Voltios de imposición de campo eléctrico durante 15 minutos, el cual fue el único que presentó rutilo, a parte de la anatasa.

En aquellos difractogramas donde los picos de intensidad de anatasa y sustrato de titanio disminuyen gradualmente con la aplicación del potencial eléctrico o del tiempo de anodizado, indican que durante el proceso de anodización la capa de óxido anódico crece con una mayor rapidez, así como se pueden estar incorporando algunas especies químicas, aniones provenientes del electrolito, las

[66] Jianling Zhao, Xiaohui Wang*, Renzheng Chen, Longtu Li. Fabrication of titanium oxide nanotube arrays by anodic oxidation. Solid State Communications, Volume 134, Issue 10, June 2005, Pages 705-710

cuales pueden interrumpir la formación de anatasa. Por lo tanto, las intensidades de los picos del sustrato de titanio y de anatasa disminuyen ligeramente [67]⁶⁶⁹.

3.5 ANÁLISIS DEL MECANISMO ELECTROQUÍMICO DEL SISTEMA METAL/RECUBRIMIENTO DE ÓXIDO ANÓDICO A TRAVÉS DE EIS

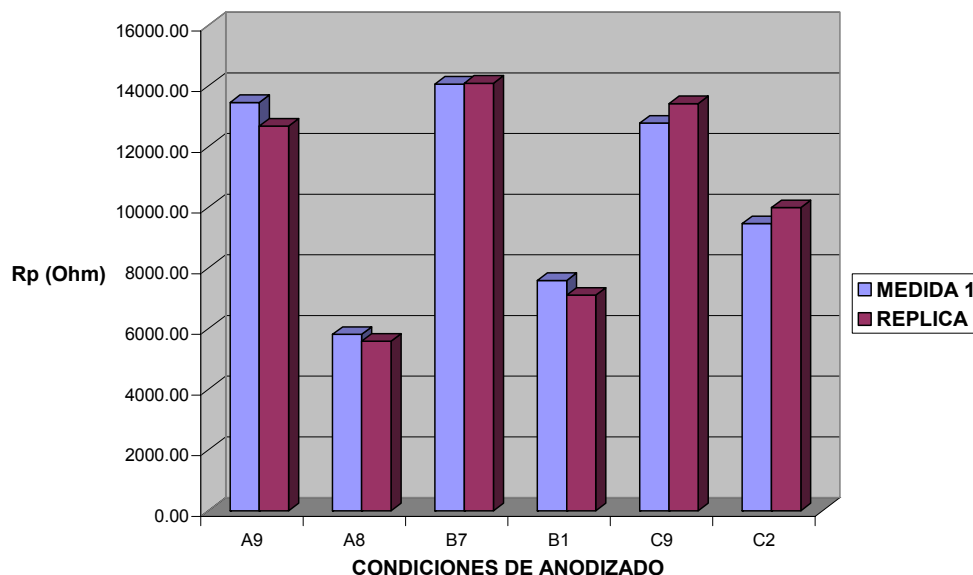
Los ensayos de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica, EIS, permitieron obtener información de las características eléctricas de los recubrimientos de óxido anódico desarrollados por el proceso de oxidación anódica. A partir de los resultados obtenidos se propuso un modelo de circuito equivalente, cuyos elementos resistivos y capacitivos representan el comportamiento electroquímico de la capa de óxido anódico crecida y de la doble capa electroquímica. Los espectros de impedancia obtenidos, diagramas de Nyquist y Bode, se encuentran en el anexo 2.

Con el objeto de estimar la variabilidad en los resultados de EIS, se estimó el valor del error absoluto en las mediciones de la resistencia a la polarización, R_p , entre el valor del ensayo del diseño de experimentos y el valor obtenido de la replica aleatoria del diseño. La figura 42 enseña la estimación del error absoluto. El valor del error absoluto en cada una de las mediciones realizadas estuvo en un rango entre 0.19 y 6.63 %, evidencia de la reproducibilidad y validez de los ensayos.

Existe una cantidad de circuitos que pueden proporcionar un buen ajuste a los datos. Por esta razón es importante realizar una adecuada selección del circuito equivalente, en el cual los elementos, resistivos, capacitivos e inductivos, tengan un significado físico con el proceso que se esté llevando a cabo.

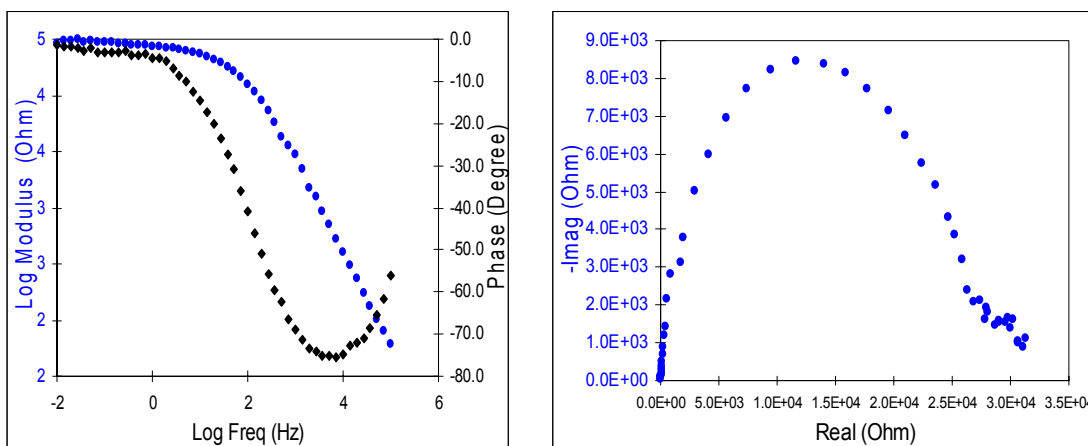
[67]⁶⁹ Jong-Ho Lee, Seung-Eon Kim, Young-Jig Kim, Choong-Soo Chi, Han-Jun Oh. Effects of microstructure of anodic titania on the formation of bioactive compounds. *Materials Chemistry and Physics* 98, pp. 39–43, 2006.

Figura 42. Estimación del error absoluto en los ensayos de EIS



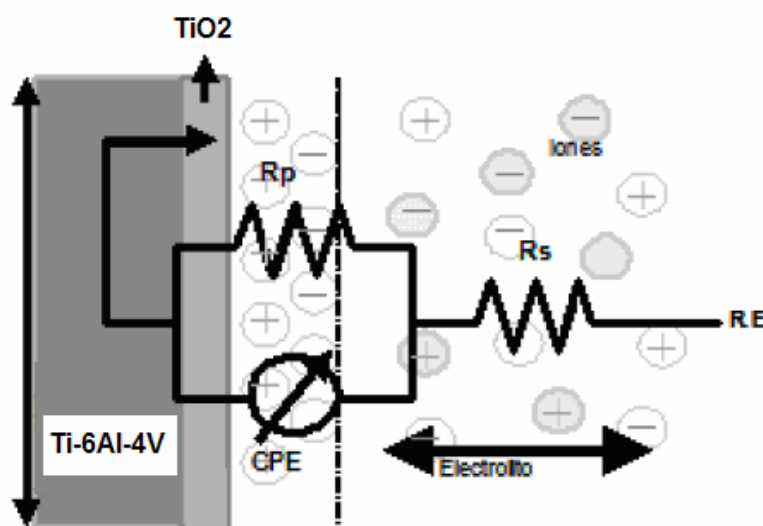
El primer modelo de circuito equivalente corresponde a las muestras anodizadas que registraron la presencia de una sola constante de tiempo, caracterizado por la formación de un semicírculo en el diagrama de Nyquist, así como la formación de un domo invertido en la gráfica del ángulo de fase y una pendiente en la gráfica del módulo de impedancia, en la región de media frecuencia. La figura 43 que corresponde a los espectros de impedancia de C3, muestra anodizada en $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a 100 V y 15 minutos, es ejemplo de las muestras que presentan este modelo de circuito equivalente.

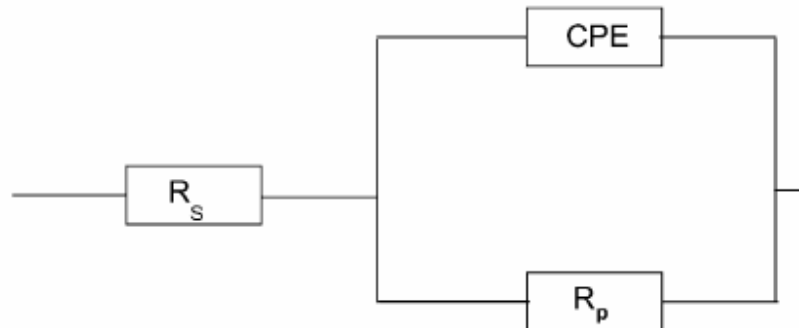
Figura 43. Espectros de impedancia del primer modelo de circuito equivalente.



La figura 43 muestra que el espectro de impedancia, grafico de Nyquist, está formado de un solo domo o semicírculo deflectado o deprimido. Esto indica que el circuito equivalente de la interfase de la aleación de Ti6Al4V esta formada de una resistencia de la solución electrolito en serie con un elemento de fase constante en paralelo, CPE, con la resistencia a la polarización.

Figura 44. Circuito equivalente del modelo de circuito equivalente $Z(w)=R_s(R_p[CPE])$.





La razón del empleo del elemento de fase constante, CPE, es debido que la mayoría de las curvas de los espectros de impedancia medidos en el gráfico de Nyquist, en los experimentos no son semicírculos ideales, pueden ocurrir depresiones debido a heterogeneidades superficiales, rugosidad, cristalinidad y la composición química, que provocan una distribución no uniforme de la densidad de corriente sobre la superficie. El grado de depresión está relacionado con la fase del CPE, n . La capacitancia del CPE depende de factores tales como el potencial electrodo, la concentración de los iones, las impurezas superficiales, etc. [68,69]^{670,671}

La impedancia del componente de fase constante está determinada por la siguiente expresión:

$$Z_{CPE(\omega)} = \frac{1}{Q(j\omega)^n} \quad (14)$$

[68] Rodrigo S. Neves, Eveline De Robertis, Artur J. Motheo. Capacitance dispersion in EIS measurements of halides adsorption on Au (2 1 0). *Electrochimica Acta* 51, pp. 1215–1224, 2006.

[69] Rodrigo S. Neves, Eveline De Robertis, Artur J. Motheo.. Capacitance dispersion in electrochemical impedance spectroscopy measurements of iodide adsorption on Au(1 1 1). *Applied Surface Science* 253, pp. 1379–1386, 2006.

El exponente n del CPE es el factor relacionado con la distribución no uniforme de corriente debido a la presencia de las diferentes heterogeneidades presentes en la superficie de la capa de óxido. El parámetro Q es una constante que representa la capacitancia real de la capa barrera de óxido.

En lugar de una capacitancia de doble capa ideal, se emplea el CPE, el cual representa la desviación del comportamiento capacitivo real.

Los valores del exponente n varían entre 1 y -1, es decir, $1 < n < -1$. Aquellos sistemas donde el exponente $n = 1$ y el valor del ángulo de fase es -90° corresponden al comportamiento de un capacitor o capacitancia ideal o pura. Mientras que sistemas donde el exponente $n = 0$ y $n = -1$ corresponden al comportamiento de un resistor puro o de un inductor puro, respectivamente.

El comportamiento del CPE puede ser cuantificado al graficar la parte imaginaria de la impedancia como función de la frecuencia en coordenadas logarítmicas. Como la parte imaginaria de la impedancia es independiente de la resistencia del electrolito, la pendiente es constante en todo el rango de frecuencia. Los valores de la pendiente representan el valor del exponente n . Por lo tanto esta grafica permite obtener el valor del parámetro de n , el cual puede ser obtenido directamente de los circuitos equivalentes sin regresión.

En la Tabla 14 se presentan los valores de los elementos de circuito equivalente $Z(w)=R_s(R_p[CPE])$. para las condiciones de anodizado que presentaron este comportamiento. Este modelo corresponde a aquellas probetas que presentaron una porosidad cerrada o con un bajo nivel de defectos superficiales, considerando que la transferencia de carga se presente a través del sistema interfacial sustrato de Ti-6Al-4V/Capa de óxido compacta/Electrolito; todo ello evidenciado por los altos valores del exponente n , aproximándose al comportamiento de un capacitor ideal, $n=1$.

Tabla 14. Valores de los elementos del circuito equivalente del modelo $Z(w)=R_s(R_p[CPE])$.

	Rs ± 50 [Ohm*cm²]	Rp ± 50 [Ohm*cm²]	Q [F]	n
A3	27.81	10237.18	4.9686E-09	0.6904
A9	27.35	20635.25	5.3073E-09	0.8054
B2	31.46	20634.34	3.0572E-09	0.7288
B3	31.17	15675.01	6.0640E-09	0.7761
B6	29.41	13547.71	4.4602E-09	0.7827
C3	34.39	31299.90	4.2444E-09	0.8718
C4	34.88	58981.35	1.2254E-09	0.7114
C5	34.49	50906.86	1.0630E-09	0.7058
C8	34.90	48667.98	1.8545E-09	0.7272

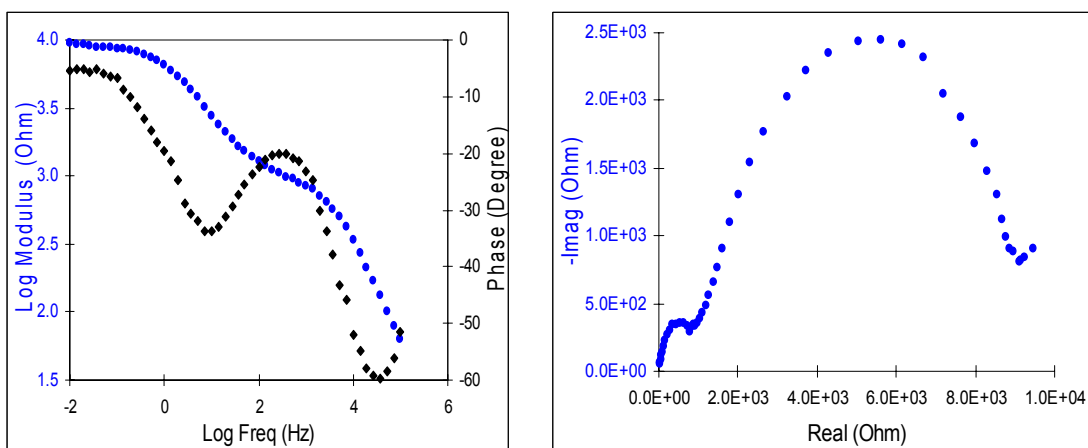
El circuito equivalente $Z(w)=R_s(R_p[CPE])$ fue empleado para ajustar los datos experimentales, R_s es la resistencia a la solución, R_p la resistencia a la polarización y CPE es el elemento de fase constante. El modelo físico para este circuito es la presencia de una sola capa sobre la superficie del metal, la cual posee una resistencia y una capacitancia. El ángulo de fase permanece cercano a -90 sobre un rango de frecuencia, indicando una respuesta aproximadamente capacitiva del sistema faradámico. Este comportamiento es típico de una película de óxido pasiva presente en la superficie.

La película se considera como un circuito en paralelo de una resistencia, debido a la conducción iónica a través de la película, y un elemento de fase constante, capacitor depresado, debido a las propiedades dieléctricas del sistema faradámico.

El segundo modelo de circuito equivalente corresponde a las muestras anodizadas que registraron la presencia de dos constantes de tiempo, caracterizado por la

formación de dos domos o semicírculos en el diagrama de Nyquist, así como la formación de dos domos invertidos en la gráfica del ángulo de fase y dos variaciones en la pendiente en la gráfica del modulo de impedancia, en las regiones de media y alta frecuencia. La figura 45 corresponde a los espectros de impedancia de C2, muestra anodizada en $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a 200 V y 15 minutos, claro ejemplo de las muestras que presentan este modelo de circuito equivalente.

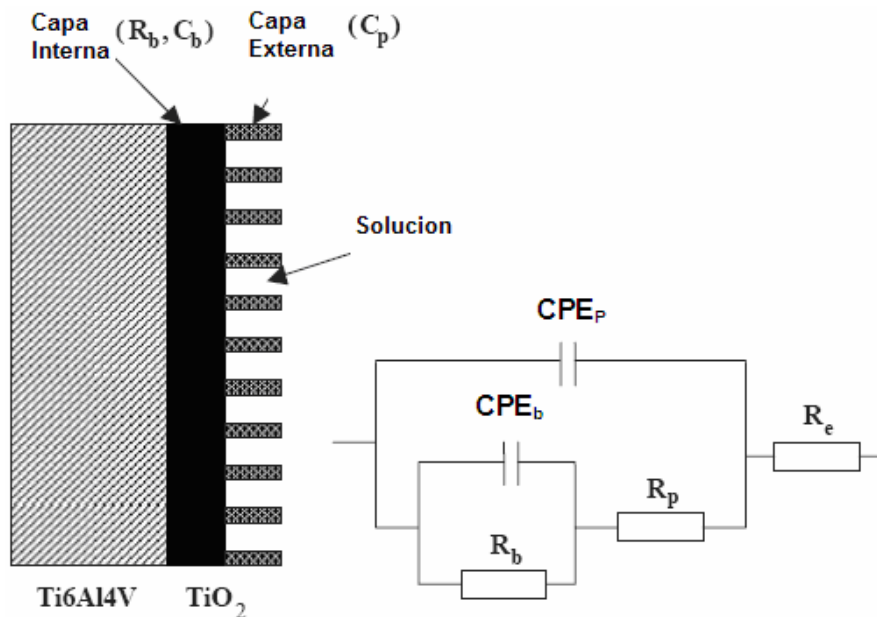
Figura 45. Espectros de impedancia del segundo modelo de circuito equivalente.



Como ya se había descrito anteriormente, los espectros de impedancia que registran este modelo de circuito equivalente, poseen dos constantes de tiempo, muestra de dos respuestas faradáticas diferentes. La constante de tiempo que se presenta a alta frecuencia resulta del efecto de la transferencia de carga en la interfase recubrimiento/electrolito. Mientras, la constante de tiempo que se evidencia a media frecuencia corresponde a heterogeneidades estructurales, referente a la conformación de la capa de óxido, compacta, porosa o procesos de transición de fase, de amorfa a cristalina, de recristalización o regeneración de capa, que se genere en la interfase sustrato de Ti6Al4V /Capa compacta de óxido e interfase Capa compacta/Capa porosa. En esta última constante de tiempo se

presenta un comportamiento aproximadamente resistivo, debido a la cercanía de los valores del exponente n , respecto al comportamiento de un resistor ideal.

Figura 46. Circuito equivalente del modelo de circuito equivalente
 $Z(w)=R_s(R_b[CPE_b].R_p[CPE_p]).$



El circuito equivalente $Z(w)=R_s(R_b[CPE_b].R_p[CPE_p])$ fue empleado para ajustar los datos experimentales de este segundo modelo. R_s hace referencia a la resistencia a la solución, R_b la resistencia de la capa interna, CPE_b es el elemento de fase constante de la capa interna, que oponen resistencia al proceso de difusión de especies; mientras, R_p es la resistencia de la capa externa, CPE_p es el elemento de fase constante de la capa externa, capa porosa. El modelo físico para este circuito es la presencia de una bicapa, conformada por una densa capa compacta interna y una capa porosa externa. El ángulo de fase permanece cercano a -90° en el rango de alta frecuencia, indicando una respuesta aproximadamente capacitiva de la interfase recubrimiento/electrolito, correspondiente a la capa porosa externa. Por otra parte, ángulo de fase decae hacia un valor cercano a -0° en el rango de media frecuencia, comportamiento

típico de una película de óxido pasiva compacta presente en la superficie del sustrato de Ti-6Al-4V, evidencia de la densa capa interna. La tabla 15 registra los valores de los elementos de circuito equivalente $Z(w)=R_s(R_b[CPE_b].R_p[CPE_p])$.

En todos los espectros de impedancia el ángulo de fase cae hacia cero grados a un alto rango de frecuencias, índice que la impedancia es dominada por la resistencia a la solución en este rango de frecuencia. Por otra parte, también se pudo observar que el ángulo de fase decae ligeramente hacia valores más bajos en la región de media y baja frecuencia.

Los cambios en la impedancia de la película de óxido crecida sobre la aleación de Ti-6Al-4V se pueden atribuir a cambios estructurales en la película o cambios en la conductividad, bien sea eléctrica o iónica, de la película. Además, la presencia de los óxidos de vanadio reportados por los espectros de DRX, también pueden contribuir a los cambios en las impedancias del sistema faradaico Electrolito/Recubrimiento anódico/Sustrato Ti-6Al-4V.

Con el incremento en el potencial y el tiempo de anodización se incrementa la velocidad de disolución de la película de óxido compacta en áreas selectivas, producto de los diferentes esfuerzos creados sobre la superficie. Los esfuerzos existen en el óxido debido a los cambios de volumen que acompañan al proceso de oxidación del titanio. A causa de la aplicación de un alto campo eléctrico los enlaces Ti-O se polarizan y se debilitan, promoviendo la disolución o ataque selectivo de la película de óxido anódico. La formación de poros, disolución local o ataque localizado, es un proceso de corrosión no uniforme. En el fondo de los poros la película es relativamente más delgada, en comparación con las paredes del poro, intensificando el campo eléctrico, ocasionando el incremento local de la densidad de corriente, y por último, dando lugar al crecimiento del poro hacia el sustrato metálico [66,70].

Al incrementar el campo eléctrico aplicado, hay un aumento de transporte iónico, el cual favorece la nucleación y el crecimiento de cristales en la película de óxido anódico [70]. La resistencia a la corrosión está directamente relacionada con la estructura cristalina y la estratificación de la película de óxido anódico. La resistencia a la corrosión disminuye con la presencia de fases cristalinas, hay una alta densidad de límites de grano o sitios activos, que facilita el transporte iónico.

Tabla 15. Valores de los elementos del modelo de circuito equivalente $Z(w)=R_s(R_b[CPE_b].R_p[CPE_p])$

	R_{sol} ± 50 [Ohm*cm ²]	R_{pol} ± 50 [Ohm*cm ²]	R_p ± 50 [Ohm*cm ²]	R_b ± 50 [Ohm*cm ²]	Q_b [F]	Q_c [F]	n1	n2
A1	33.35	26776.66	268.66	5470.11	1.2807E-08	4.2915E-07	0.6848	0.3992
A2	31.84	13571.24	169.18	3911.06	3.8543E-07	7.3144E-07	0.6289	0.4298
A4	30.67	8323.26	221.20	3824.11	3.0791E-08	5.3515E-06	0.643	0.2203
A5	43.34	20635.25	219.51	5267.07	9.0749E-09	5.8743E-07	0.6231	0.424
A6	35.00	22801.13	221.55	7276.98	5.5889E-09	2.8146E-07	0.7489	0.4462
A7	50.53	43516.63	325.40	10901.33	9.1072E-09	8.1852E-07	0.6415	0.3896
A8	30.23	5814.26	131.84	1757.07	2.7270E-08	7.9926E-07	0.5854	0.2842
B1	29.29	7588.38	152.63	2365.34	1.4340E-08	9.0843E-07	0.7306	0.4015
B4	46.03	22964.71	552.24	10245.08	2.2180E-09	5.3970E-07	0.7227	0.2222
B5	38.38	12259.31	249.82	4961.11	5.1447E-09	4.5740E-07	0.7123	0.3456
B7	40.30	14065.39	362.75	6766.95	3.1566 E-08	1.6859E-06	0.7182	0.1239
B8	36.75	11103.46	234.36	4130.11	7.5816E-05	5.7113E-07	0.6929	0.3845
B9	33.13	20693.25	139.70	3893.24	1.8372E-08	8.1264E-07	0.7137	0.5655
C1	35.38	8332.17	246.59	4561.92	4.6436E-08	4.8262E-06	0.7073	0.5875
C2	39.05	9461.51	168.44	3191.52	7.0944E-09	1.0991E-06	0.6629	0.4431
C6	34.39	14181.05	275.58	6071.86	1.7638E-08	2.0204E-07	0.7942	0.2206
C7	50.11	24164.63	433.43	12103.10	2.1540E-09	1.7602E-07	0.704	0.1861
C9	30.69	12776.98	260.34	4828.35	9.1634E-09	1.4438E-06	0.8019	0.3885

4. CONCLUSIONES

La aleación de titanio Ti6Al4V anodizada posee un solo tipo de óxido, con diferentes estratos de capa: monocapa y bicapa, formadas por una densa capa compacta o barrera y una capa porosa, las cuales cambian notablemente con el voltaje aplicado, la naturaleza y concentración del electrolito, y el tiempo de anodización.

Los resultados de EIS indican que la mayoría de los recubrimientos de óxido anódico formados sobre la aleación de titanio Ti6Al4V, están compuestos de una capa de óxido, la cual es una película pasiva, capa barrera interna asociada con la alta impedancia y responsables de la protección a la corrosión y una capa porosa externa, de baja impedancia, la cual se presume facilita la osteointegración.

La doble capa electroquímica en la interfase electrodo-electrolito no se comporta completamente como un condensador perfecto, y se representa mejor por un elemento de fase constante, CPE.

Los difractogramas de rayos X de las películas de óxido anódico que no registran de forma clara la presencia de picos de difracción de la especie TiO_2 , indica que la capa de óxido está compuesta de un dióxido de titanio amorfo.

Los resultados de DRX muestran la presencia de un proceso de transición de fase, de una amorfa a una cristalina o cuasi-cristalina, con el incremento del campo eléctrico de anodización.

El óxido anódico formado sobre la aleación de titanio Ti6Al4V, obtenido en los diferentes electrolitos de anodización, bajo la imposición de un alto potencial de anodización es cristalino, compuesto principalmente de anatasa.

Los espectros de EDS muestran que al aumentar el potencial de anodización hay una incorporación significativa de especies aniónicas procedentes de la solución de anodizado, azufre y fósforo principalmente, hacia la capa de óxido anódico.

Los ensayos morfológicos revelan que al incrementar el potencial de anodizado da lugar a superficies no uniformes, con un incremento en el nivel de defectos, tamaño de poros, disminuyendo la resistencia a la transferencia de carga.

El comportamiento electroquímico de los recubrimientos de óxido anódico desarrollados por el proceso de oxidación anódica fue modelado a través de dos circuitos equivalentes: el primero corresponde a las probetas que presentaron una porosidad cerrada o con un bajo nivel de defectos superficiales, mientras el segundo hace referencia a las probetas con heterogeneidades estructurales en la estratificación de la capa de óxido crecida.

Como una forma de permitir la continuidad de investigación en el área de los recubrimientos de óxido anódico sobre la aleación de titanio, Ti-6Al-4V, validar y complementar los resultados del presente trabajo, así como el objetivo de emprender nuevos y futuros trabajos en esta misma línea de investigación, el autor expresa las siguientes recomendaciones:

Desarrollar un tratamiento térmico a las muestras anodizadas con el fin de obtener, bien sea un cambio de una estructura amorfa a una cristalina, o un mayor incremento de la cristalinidad de la capa de óxido anódico crecida, en interés particular sobre las especies cristalinas de TiO_2 , anatasa y/o rutilo inducen a la formación de apatita, compuesto necesario para proporcionar la osteointegración, como lo indicó Bangcheng Yang en su estudio [71].

Caracterizar los recubrimientos anódicos a través de otras técnicas de análisis, dentro de ellas la Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X, XPS, para determinar el estado químico o de valencias de las especies de Ti, Al, V durante el proceso de anodizado. En orden para obtener la mayor información acerca del estado químico del titanio en los compuestos superficiales de Ti-O.

BIBLIOGRAFIA

- [1] SCHMIDT, A. AZAMBUJA, D. *Semiconductive properties of titanium anodic oxide films in McIlvaine buffer solution*. Corrosion Science 48, pp. 2901-2912. 2006.
- [2] LONG, Marc. RACK, H. J. *Review Titanium alloys in total joint replacement a materials science perspective*. Biomaterials 19, pp. 1621-1639. 1998.
- [3] ASSIS, S. WOLYMEC, S. COSTA, I. *Corrosion characterization of titanium alloys by electrochemical techniques*. Electrochimica Acta 51, pp. 1815-1819. 2006.
- [4] MIHAI V. Popa et al; *Corrosion susceptibility of implant materials Ti-5Al-4V and Ti-6Al-4Fe in artificial extra-cellular fluids*; Electrochimica Acta; 49, 2004; 2113-2121
- [5] PÉREZ del PINO, Ángel. *Coloración del titanio mediante el tratamiento superficial de oxidación con láser*, Universidad de Barcelona, 2003
- [6] DELPLANCKEE, J. -L. DEGREEZ, M et al. *Self-colour anodizing of titanium*; *Surface Technology* 16, pp. 153-62. 1982.
- [7] Y. SUL, et al. *The electrochemical oxide growth behaviour on titanium in acid and alkaline electrolytes*. Medical Engineering and Physics 23, pp. 329-346. 2001.
- [8] DELPLANCKE, J. -L. GARNIER, A et al. *Influence of the anodizing procedure on the structure and the properties of titanium oxide films and its effect on copper nucleation*. Electrochimica Acta 39, pp. 1281-1289. 1994.
- [9] RODRÍGUEZ, Daniel. *Obtención de capas de nitruro de titanio mediante tratamiento termoquímico en titanio y Ti6Al4V y caracterización de sus propiedades para aplicaciones biomédicas*, Universidad Politécnica de Catalunya, 1999.
- [10] LIU, X et al. *Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications*. Materials Science and Engineering R 47, pp. 49-121. 2004.
- [11] www.matweb.com. Titanium
- [12] www.azom.com. Titanium

- [13] www.azom.com. Titanium and Titanium Alloys as Biomaterials.
- [14] RODRÍGUEZ, Brendamari. Romero, Annette. Soto, Omar. De Varorona, Oswaldo. Biomaterial for Orthopedics.
- [15] www.monografias.com. **Implantes ortopédicos**
- [16] HAÏDOPOULOS, Marie. *Étude expérimentale d'optimisation de procédés de modifications de surface de l'acier inoxydable 316 pour application aux dispositifs endovasculaires*. Faculté des Sciences et Génie Université Laval, en Québec. (2005).
- [17] Composición obtenida por la técnica de Espectrometría de fluorescencia de Rayos X (XRF)
- [18] www.azom.com. Ti6Al4V
- [19] www.matweb.com. Ti6Al4V
- [20] DELGADO ALVARADO, Carolina. A study of the corrosion resistance of gamma titanium aluminide in ringer's solution, 3.5 wt% Nacl and seawater. University of puerto rico mayagüez. 2005.
- [21] MARINO, Claudia. OLIVEIRA, E. B et al. *On the stability of thin-anodic- oxide films of titanium in acid phosphoric media*. Corrosion science 11, pp. 1465-1476. 2001.
- [22] HALLAB, N. JACOBS, J.J et al. *Hypersensitivity to metallic biomaterials: A review of leukocyte migration inhibition assays*. Biomaterials 21, pp. 1301-1314. 2000.
- [23] NIYOMSOAN, S. GRANT, W et al. *Variation of color in titanium and zirconium nitride decorative thin films*, Thin Solid Films 415, pp. 187-194. 2002.
- [24] OLIVEIRA, N.T.C. BIAGGIO, S.R et al. *Photo-electrochemical and impedance investigation of passive layers grown anodically on titanium alloys*. Electrochimica Acta 49, pp. 4563-4576. 2004.
- [25] SHARMA, A. K. *Anodizing titanium for space applications*. Thin solid films 208, pp. 48-54. 1991.
- [26] CHOI, Jinsub et al. *Anodization of nanoimprinted titanium: a comparison with formation of porous alumina*. Electrochimica Acta. 49, pp. 2645–2652. 2004.

- [27] DELPLANCKE, J.-L. WINAND, R. *Galvanostatic anodization of titanium—I. Structures and compositions of the anodic films*. *Electrochimica Acta* 33, pp. 1539-1549. 1988.
- [28] SHIBATA, T. ZHU, Y.C. *The effect of temperature on the growth of anodic oxide film on titanium*. *Corrosion Science* 37, pp. 133-144. 1995.
- [29] TANG, H. PRASAD, K et al. *Applied Physics*. 75 (1994) 2042.
- [30] ARSOV, L. FROELICHER, M. et al. *Chim. Phys.* 72 (1975) 275.
- [31] ARSOV, L.J.D. *Proprietes electrochimiques du titanium dans l'acide sulfurique*. *Electrochimica Acta* 27, pp. 663-672. 1982.
- [32] BLONDEAU, G. FROELICHER, M et al. *On the optical indices of oxide films as a function of their crystallization: Application to anodic TiO₂ (anatase)*. *Thin Solid Films* 42, pp. 147-153. 1977.
- [33] CHIESA, R. SANDRINI, E et al. *Osteointegration of titanium and its alloys by anodic spark deposition and other electrochemical techniques: a review*. *Journal of Applied Biomaterials and Biomechanics*, pp. 91-107. 2003
- [34] SUL, Young-Taeg et al. *Characteristics of the surface oxides on turned and electrochemically oxidized pure titanium implants up to dielectric breakdown: the oxide thickness, micropore configurations, surface roughness, crystal structure and chemical composition*, *Biomaterials*, 23, pp. 491-501. 2002.
- [35] STEINEMANN, S.G. *Evaluation of Biomaterials*. *Bioinorganic Chemistry*, 1, 1980.
- [36] KAIM, W. SCHWEDERSKI, B. *Inorganic elements in the chemistry of life*. *Bioinorganic chemistry*, pp 330, 1994.
- [37] CHICHESTER, W. *Aluminium in biology and medicine*. *Ciba foundation symposium*, 169, pp 254, 1992.
- [38] AGINS. H.J. ALOCK. N. W. Bansal. M. Salvati, E. A. Wilson, P. D. Pellici Jr, P. M. Bullonough, P. G. *Journal of Bone and Joint Surgery*, 70°, pp
- [39] ESTUPIÑÁN, Hugo. *Preparación y evaluación de materiales porosos base titanio para fines biomédicos*. *Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga*, 2005.

- [40] LUCAS, L.C. LEMONS J.E et al. "In Vitro Corrosion of Porous Alloys", American Society for Testing and Materials, pp. 124-136, Philadelphia, 1987
- [41] FERGUSON Jr, A.B. AKAHOSHI, Y et al. *Characteristics of released ions from embedded metal implants in the rabbit*. Journal Bone Joint Surgery. 44, pp. 323-336, 1962.
- [42] MECACHIM, G. WILLIAMS, D. F. *Changes in nonosseous tissue adjacent to titanium implants*. Journal Biomedical Materials. Res, 7. pp. 555-572. 1973.
- [43] AGINS, H. J. *Metallic wear in failed titanium alloy total hip replacements: a histological and quantitative analysis*. Journal and Bone Joint Surgery, 70.pp. 347-356. 1988.
- [44] JACOBS, J. SKIPOR, J et al. *Release and excretion of metal in patients who have a total hip replacement component made of titanium base alloy*. Journal Bone Joint Surgery, 73. pp. 475-486. 1991.
- [45] HEALY, K. E. DUCHEYNE, P. *The mechanism of passive dissolution of titanium in a model physiological environment*. Journal Biomedical Material. Res, 36. pp 319-338. 1992.
- [46] BUNDINSKI, K. G. *Evaluation of fretting corrosion by means of a new device for the control of oscillations amplitudes*. Materials Evaluation Under fretting Conditions, pp. 49-67. ASTM Special Technical Publication, 780. Edited by S. R. Brown, Philadelphia, American Society for Testing and Materials, 1992.
- [47] STEINEMANN, S. G. *Corrosion of surgical implants in vivo and in vitro tests*. Evaluation of biomaterials, pp 1-34. edited by G. D. Winter, J. L. Leray and K. de Groot. Chichester, Wiley, 1980.
- [48] WATAHA, J. C. CRAIG, R. G. HANKS, C. T. *The release of elements of dental casting alloys into cell-culture medium*. Journal dental. Res, 70, pp. 1014-1018, 1991.
- [49] BROWNE, M. GREGSON, P. J. *Surface modification of titanium alloy implants*. Biomaterials, 15, 11, pp. 895-898, 1994.
- [50] BOEHM, H. P. *Chemical identification of surface groups on titanium dioxide*. Adv. Catalysis, 16, pp. 249-254. 1966.
- [51] WATAHA, J. C. MALCOM, C. T. HANKS, C. T. *Correlation between cytotoxicity and the elements released by dental casting alloys*.

- [52] Allen J. Bard, Larry R. Faulkner, *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*. 2002. John Wiley & Sons
- [53] IBRIS, Nelut, a. Mirza Rosca, Julia Claudia. *EIS study of Ti and its alloys in biological media*. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 526, pp. 53-62. 2002
- [54] Souto, Ricardo. Lazb, Marlia M. Reis, Rui L. Degradation characteristics of hydroxyapatite coatings on orthopaedic TiAlV in simulated physiological media investigated by electrochemical impedance spectroscopy. *Biomaterials* 24, pp. 4213–4221. 2003
- [55] Designation ASTM E3-01. Standard Practice for Preparation of Metallographics Specimens, 2001.
- [56] Designation ASTM G1-01. Standard Practice for Preparing, Clearing and Evaluating Corrosion Test Specimens, 2001.
- [57] SALAZAR, Johanna. Evaluación de la resistencia electroquímica de la aleación de Ti6Al4V ASTM F-136 anodizada potencioestáticamente. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, 2007.
- [58] Designation ASTM G3-99. Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing, 1999.
- [59] Designation ASTM G5-94. Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements, 1994.
- [60] Designation ASTM G106-99. Standard Practice for Verification of Algorithm and Equipment for Electrochemical Impedance Measurements, 1999.
- [61] V. Zwillig, M. Aucouturier, E. Darque-Ceretti. "Anodic oxidation of titanium and TA6V alloy in chromic media. An electrochemical approach". *Electrochimica Acta* 45, pp. 921–929. 1999
- [62] D. Capek, M.-P. Gigandet, M. Masmoudi, M. Wery, O. Banakh. Long-time anodisation of titanium in sulphuric acid. *Surface & Coatings Technology* 202, pp. 1379–1384, 2008.
- [63] Jean-Baptiste Jorcin, Mark E. Orazem, Nadine P'eb`ere, Bernard Tribollet. CPE analysis by local electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta* 51, pp. 1473–1479, 2006
- [64] M.A.S. Oliveira, A.K. Vieira, M. Massi. Electrochemical behavior of the Ti-6Al-4V alloy coated with a-C:H films. *Diamond and Related Materials* 12, pp. 2136–2146, 2003

- [65] J. PAN, D. THIERRY and C. LEYGRA. Electrochemical impedance spectroscopy study of the passive oxide film on titanium for implant application. *Electrochimica acta*. 41, pp. 1143-1153, 1996
- [66] Jianling Zhao, Xiaohui Wang, Renzheng Chen, Longtu Li. Fabrication of titanium oxide nanotube arrays by anodic oxidation. *Solid State Communications* 134, pp. 705-710, 2005
- [67] Jong-Ho Lee, Seung-Eon Kim, Young-Jig Kim, Choong-Soo Chi, Han-Jun Oh. Effects of microstructure of anodic titania on the formation of bioactive compounds. *Materials Chemistry and Physics* 98, pp. 39–43, 2006.
- [68] Rodrigo S. Neves, Eveline De Robertis, Artur J. Motheo. Capacitance dispersion in EIS measurements of halides adsorption on Au (2 1 0). *Electrochimica Acta* 51, pp. 1215–1224, 2006.
- [69] Rodrigo S. Neves, Eveline De Robertis, Artur J. Motheo.. Capacitance dispersion in electrochemical impedance spectroscopy measurements of iodide adsorption on Au(1 1 1). *Applied Surface Science* 253, pp. 1379–1386, 2006.
- [70] H. Habazaki, M. Uozumi, H. Konno, K. Shimizu, P. Skeldon, .E. Thompson. Crystallization of anodic titania on titanium and its alloys. *Corrosion Science* 45, pp. 2063–2073, 2003.
- [71] Bangcheng Yang, Masaiki Uchida, Hyun-Min Kim, Xingdong Zhang, Tadashi Kokubo. Preparation of bioactive titanium metal via anodic oxidation treatment. *Biomaterials* 25, pp.1003–1010, 2004.

ANEXO A

El análisis cualitativo por difracción de rayos X de las fases presentes en la muestra se realizó mediante comparación del perfil observado con los perfiles de difracción reportados en la base de datos PDF-2 del *International Centre for Diffraction Data* (ICDD).

1. A1 (B6HF)			
	FASE	No. TARJETA PDF-2	NOMBRE
Cristalinos	V O	010-71-6420	Oxido de Vanadio
	Ti	000-01-1198	Titanio
	Ti O ₂	010-73-1764	Anatasa
	Ti O ₂	010-89-4920	Rutilo
2. B1 (B6HY)			
	FASE	No. TARJETA PDF-2	NOMBRE
Cristalinos	V ₇ O ₃	010-83-2141	Oxido de Vanadio
	Ti	000-01-1198	Titanio
	Ti O ₂	010-73-1764	Anatasa
3. B3 (B6HZ)			
	FASE	No. TARJETA PDF-2	NOMBRE
Cristalinos	Ti	000-01-1198	Titanio
4. A3 (B6IC)			
	FASE	No. TARJETA PDF-2	NOMBRE
Cristalinos	V O	010-71-6420	Oxido de Vanadio
	Ti	000-01-1198	Titanio
5. B9 (B6ID)			
	FASE	No. TARJETA PDF-2	NOMBRE
Cristalinos	V O	010-71-6420	Oxido de Vanadio
	Ti	000-01-1198	Titanio
6. A9 (B6IE)			
	FASE	No. TARJETA PDF-2	NOMBRE
Cristalinos	V O	010-71-6420	Oxido de Vanadio
	Ti	000-01-1198	Titanio

7. A7 (B6JX)

	FASE	No. TARJETA PDF-2	NOMBRE
Cristalinos	V O	010-71-6420	Oxido de Vanadio
	Ti	000-01-1198	Titanio
	Ti O ₂	010-83-2243	Anatasa

8. B7 (B6JY)

	FASE	No. TARJETA PDF-2	NOMBRE
Cristalinos	Ti O ₂	010-72-7058	Anatasa
	Ti	000-01-1198	Titanio

9. C1 (B6JZ)

	FASE	No. TARJETA PDF-2	NOMBRE
Cristalinos	V O	010-71-6420	Oxido de Vanadio
	Ti	000-01-1198	Titanio
	Ti O ₂	010-73-1764	Anatasa

10. C3 (B6KA)

	FASE	No. TARJETA PDF-2	NOMBRE
Cristalinos	V O	010-71-6420	Oxido de Vanadio
	Ti	000-01-1198	Titanio

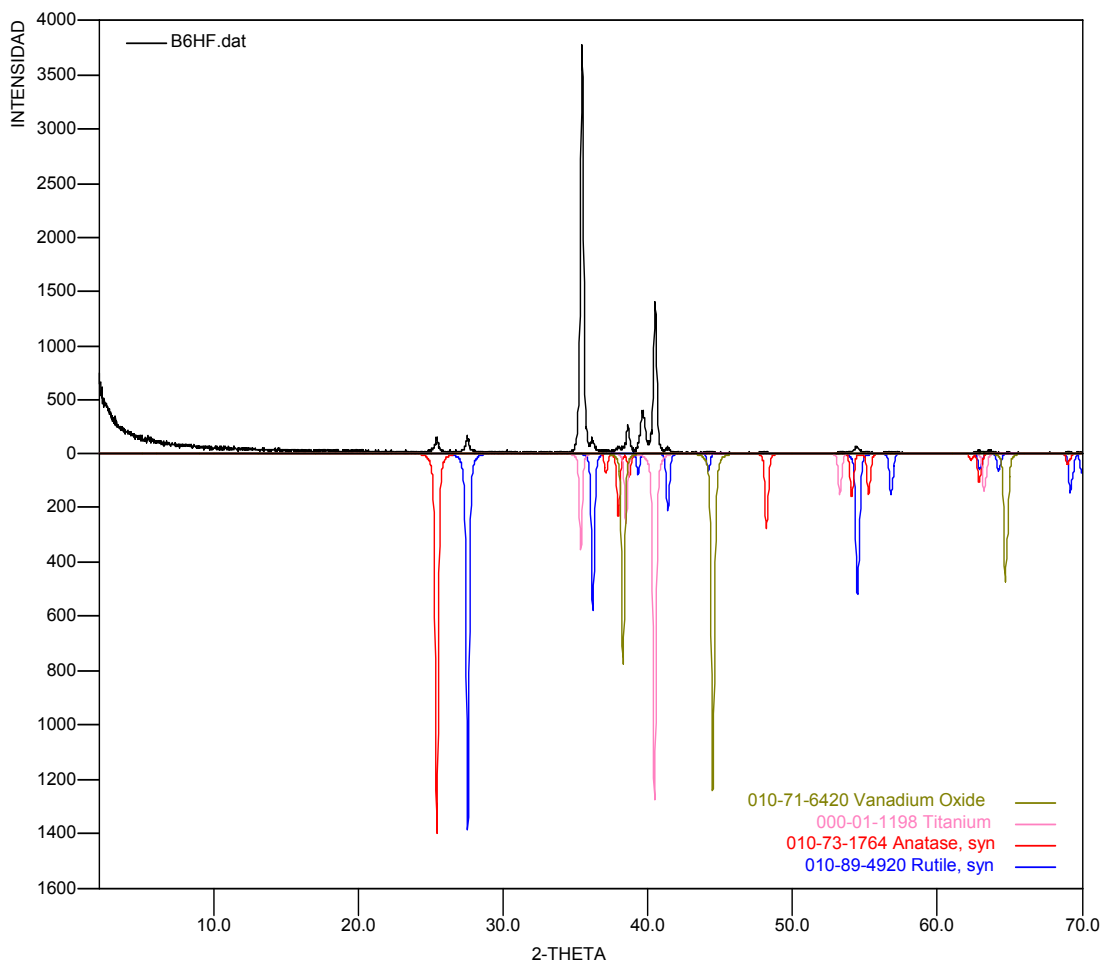
11. C7 (B6KB)

	FASE	No. TARJETA PDF-2	NOMBRE
Cristalinos	V O	010-71-6420	Oxido de Vanadio
	Ti	000-01-1198	Titanio
	Ti O ₂	000-21-1272	Anatasa

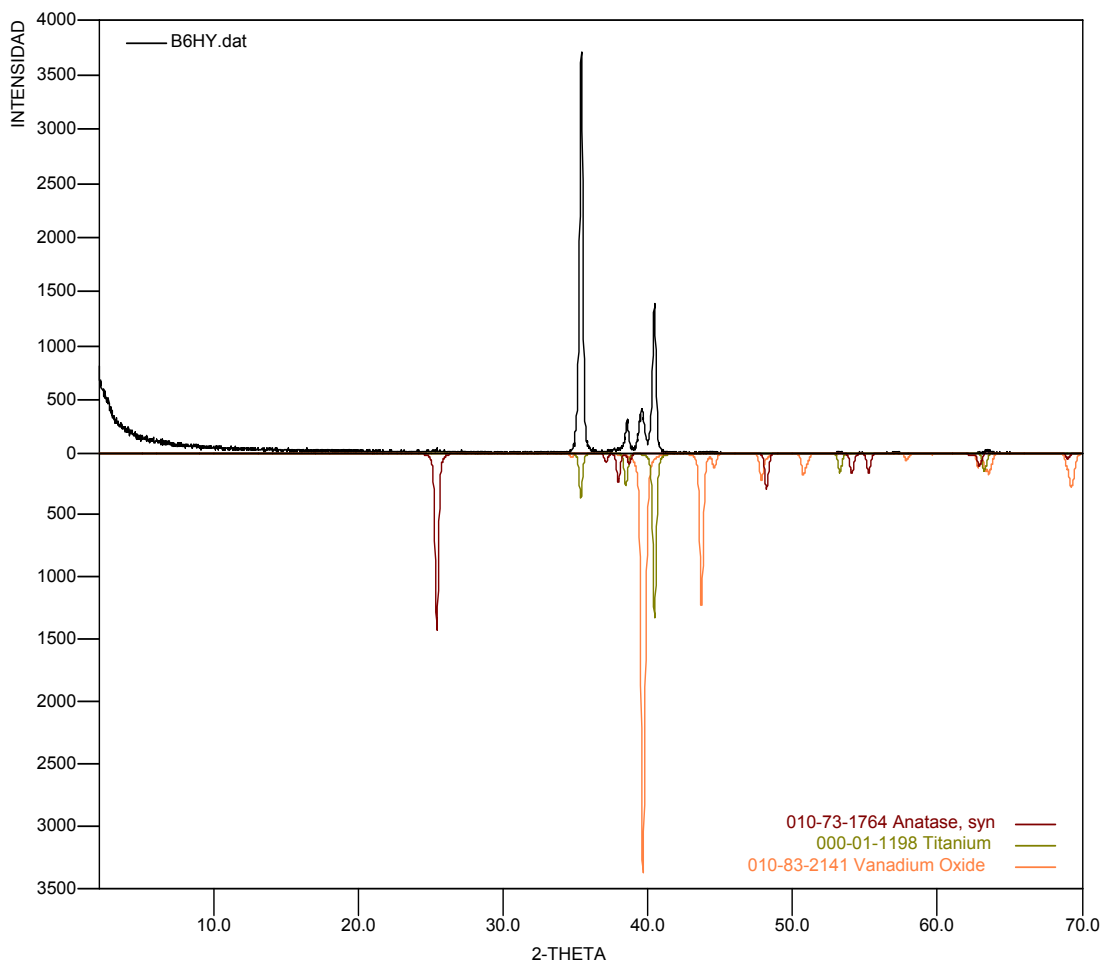
12. C9 (B6KC)

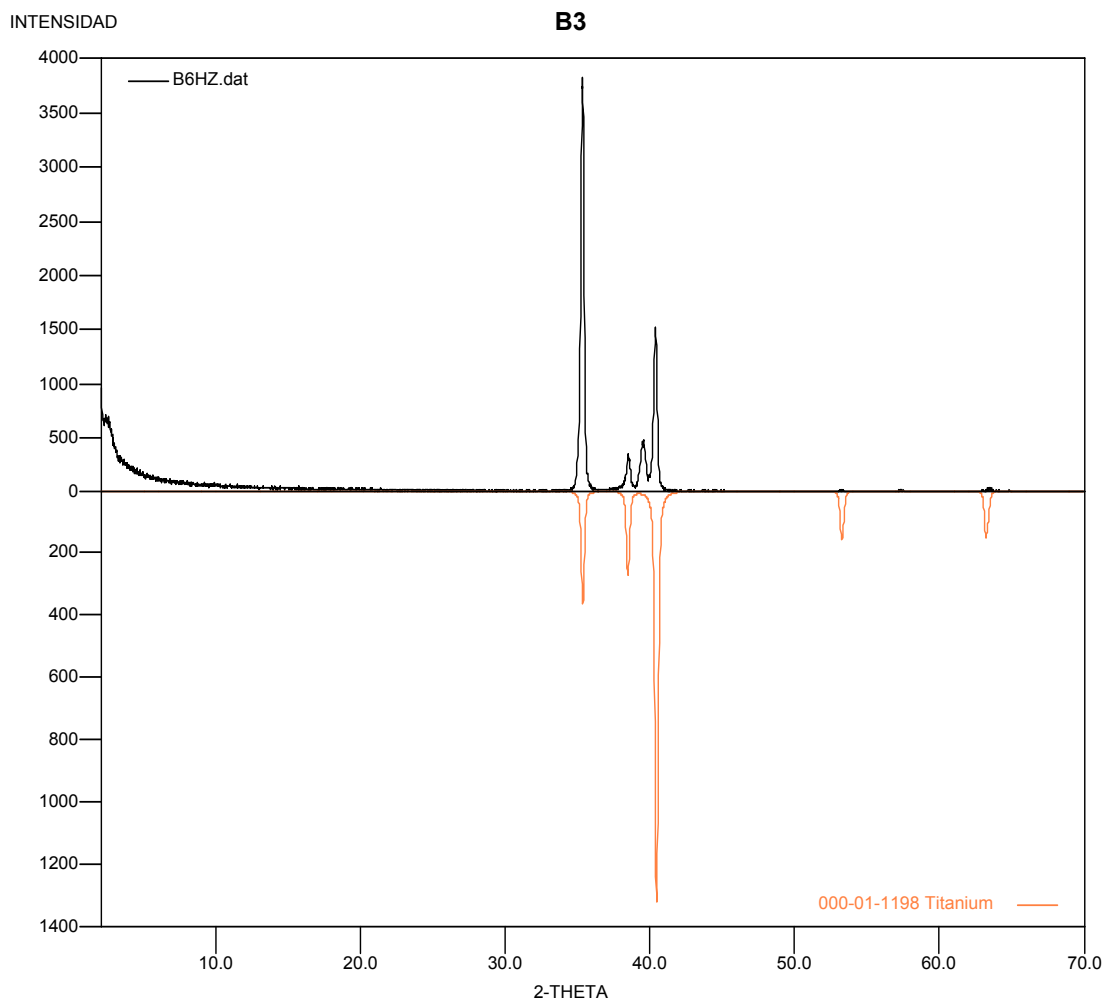
	FASE	No. TARJETA PDF-2	NOMBRE
Cristalinos	V O	010-71-6420	Oxido de Vanadio
	Ti	000-01-1198	Titanio

A1

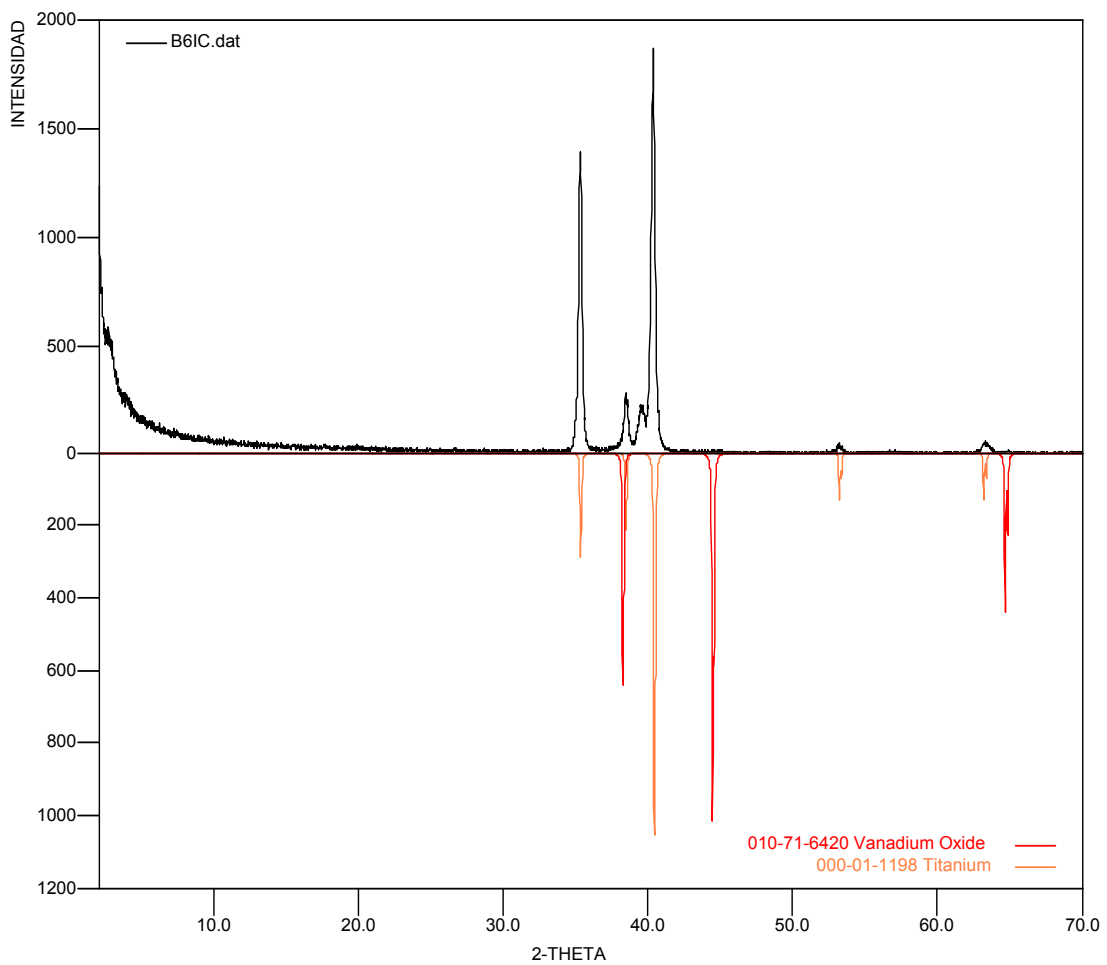


B1

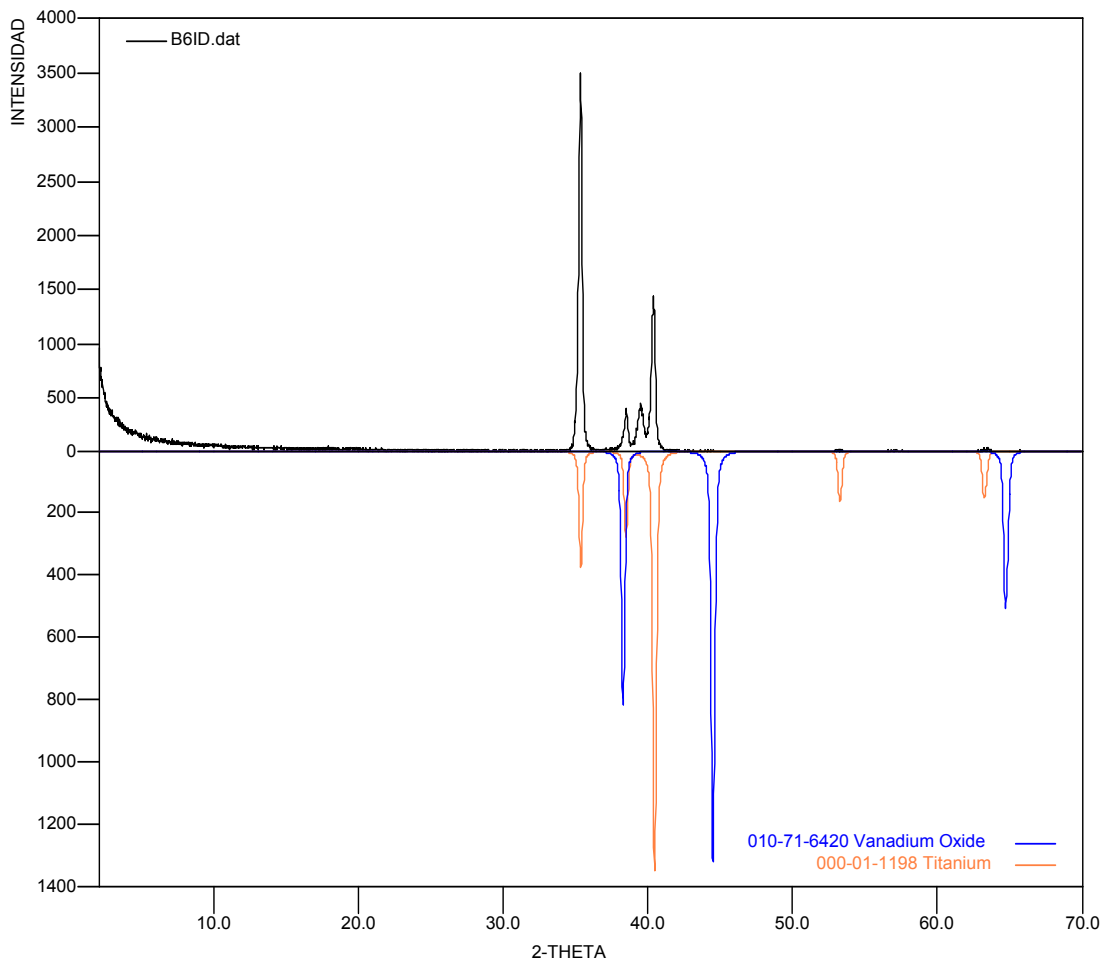




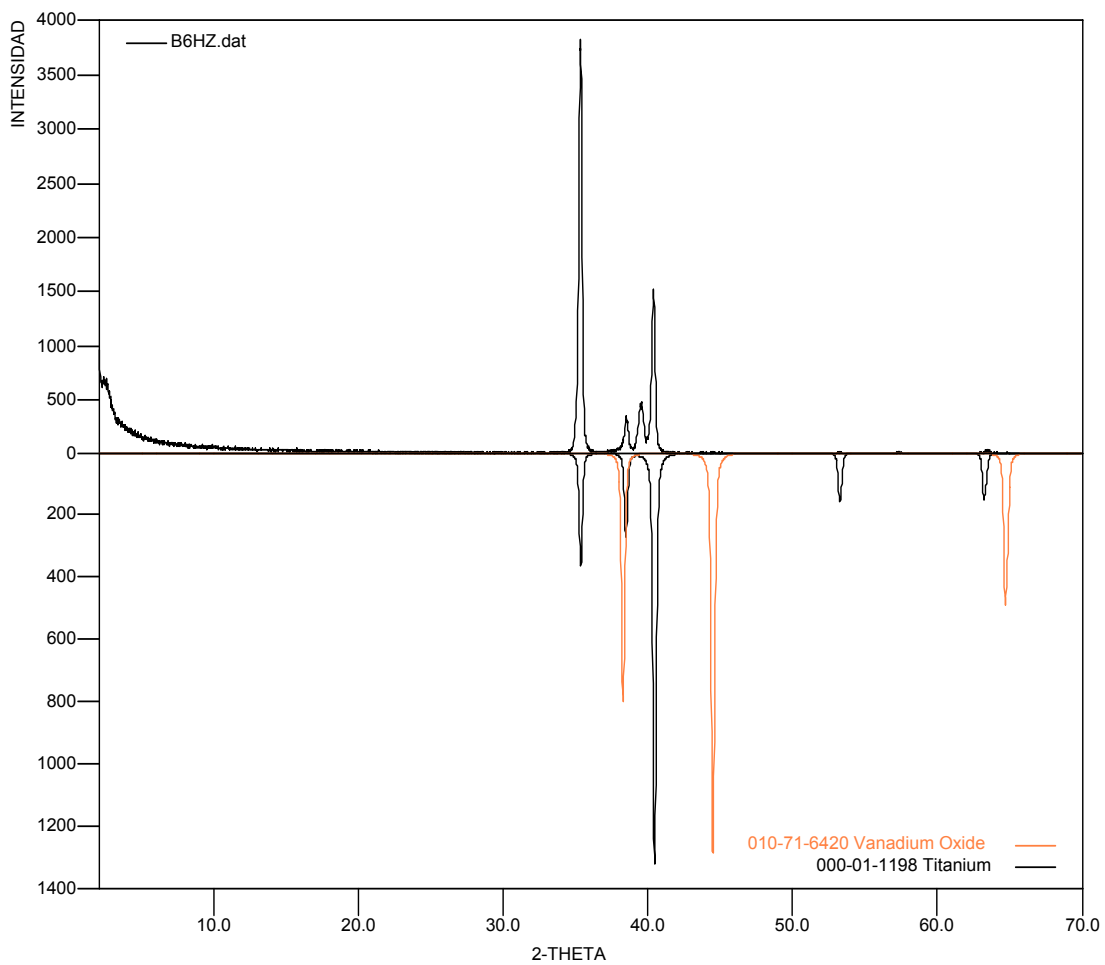
A3



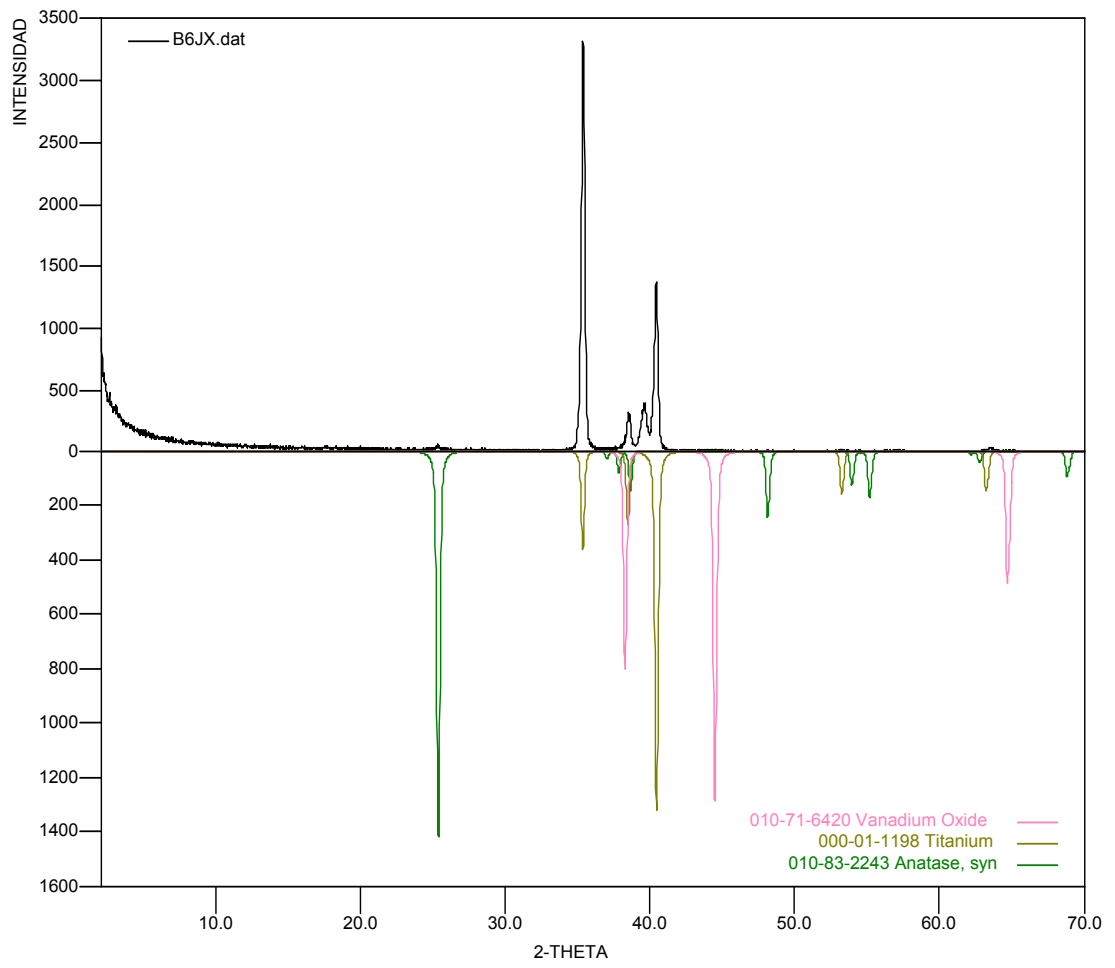
B9



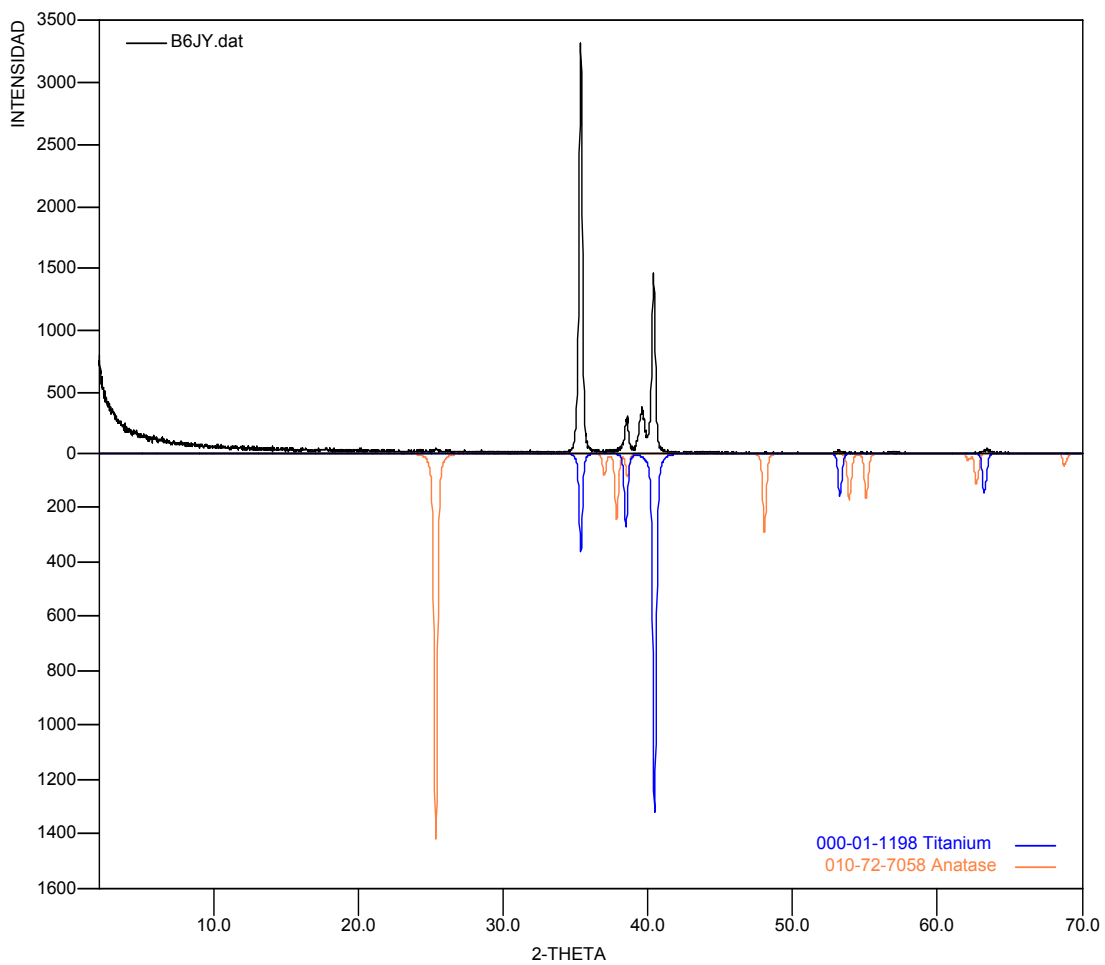
A9

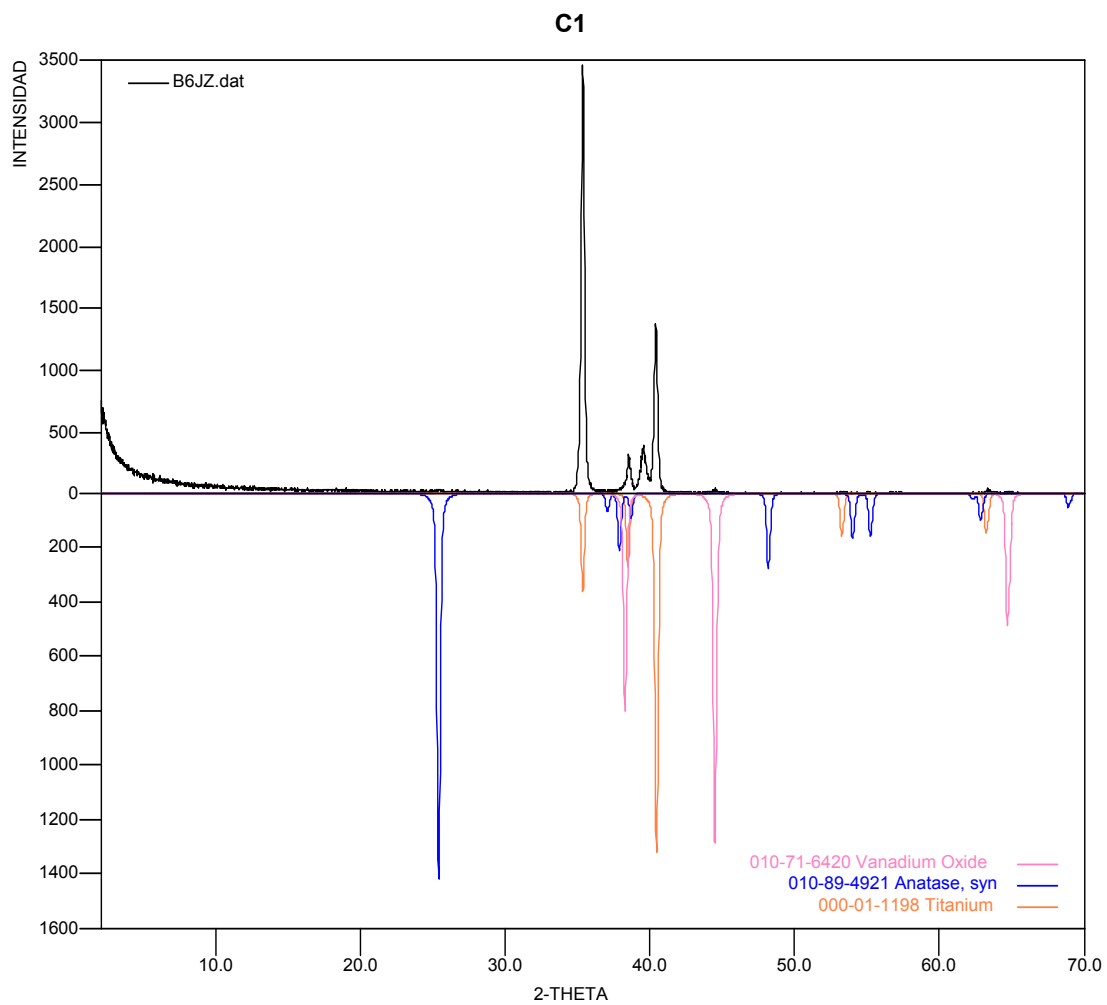


A7

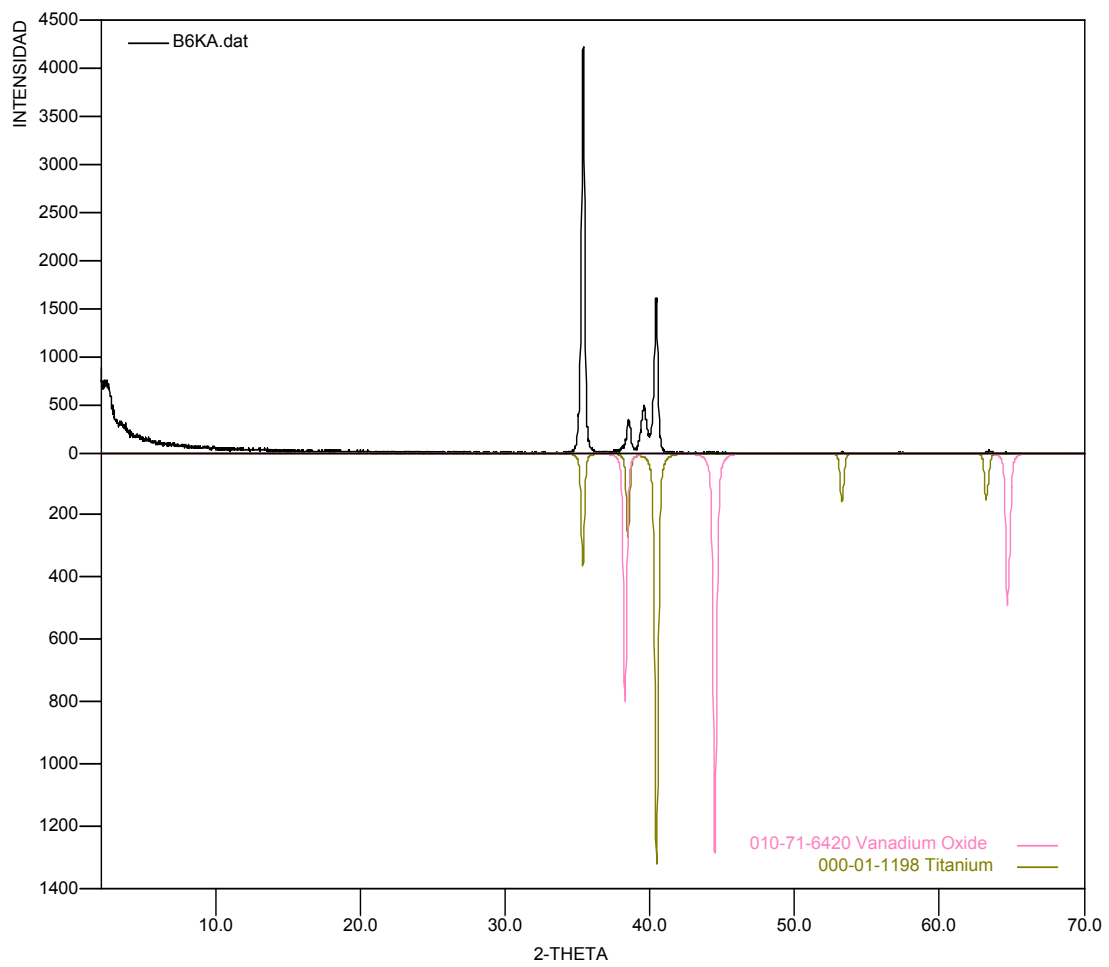


B7

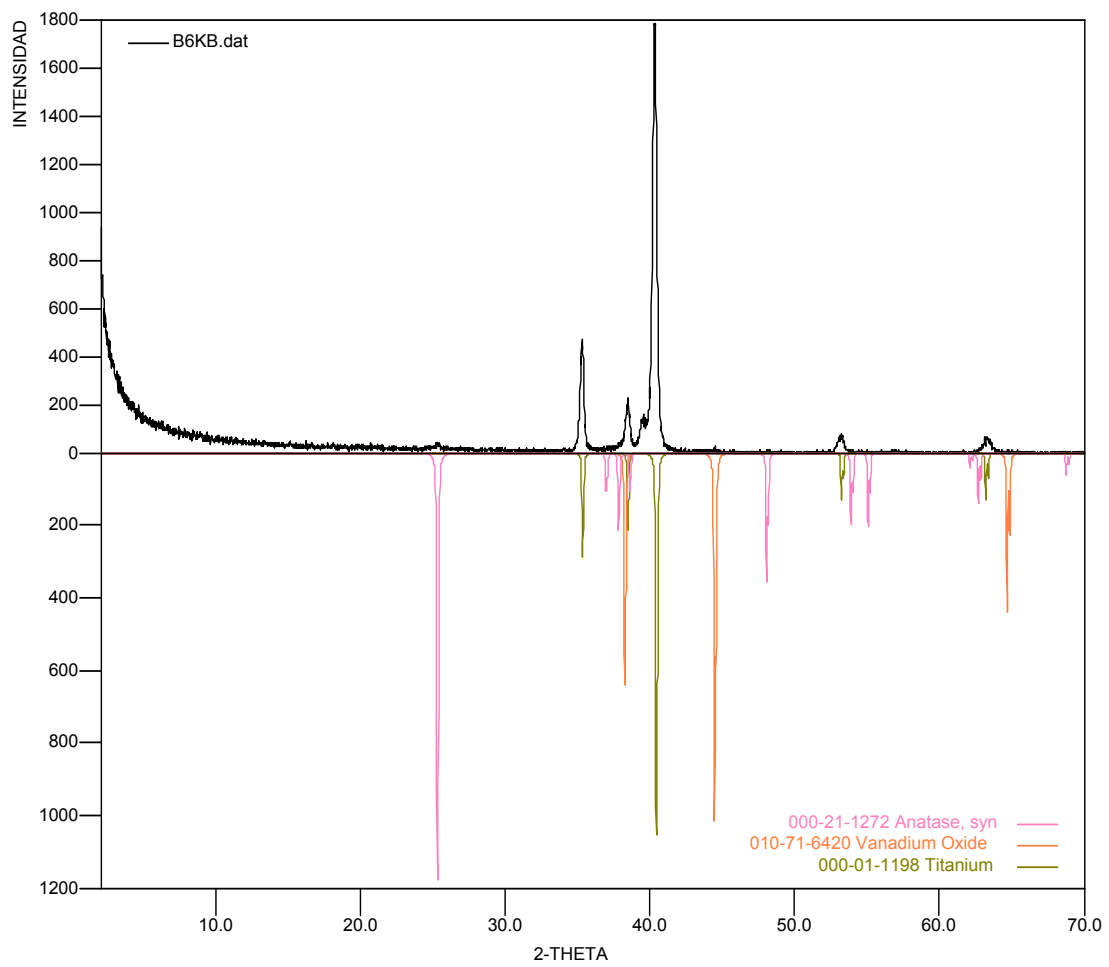




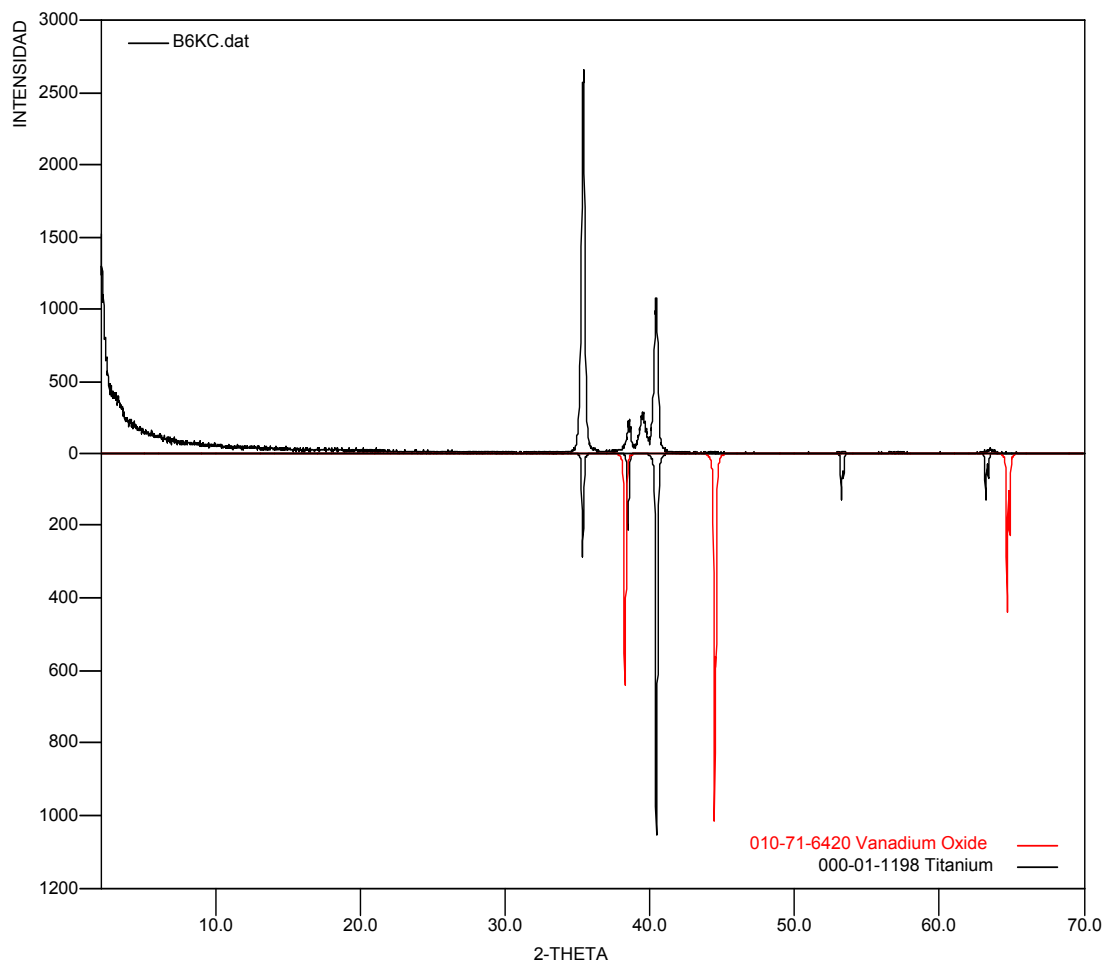
C3



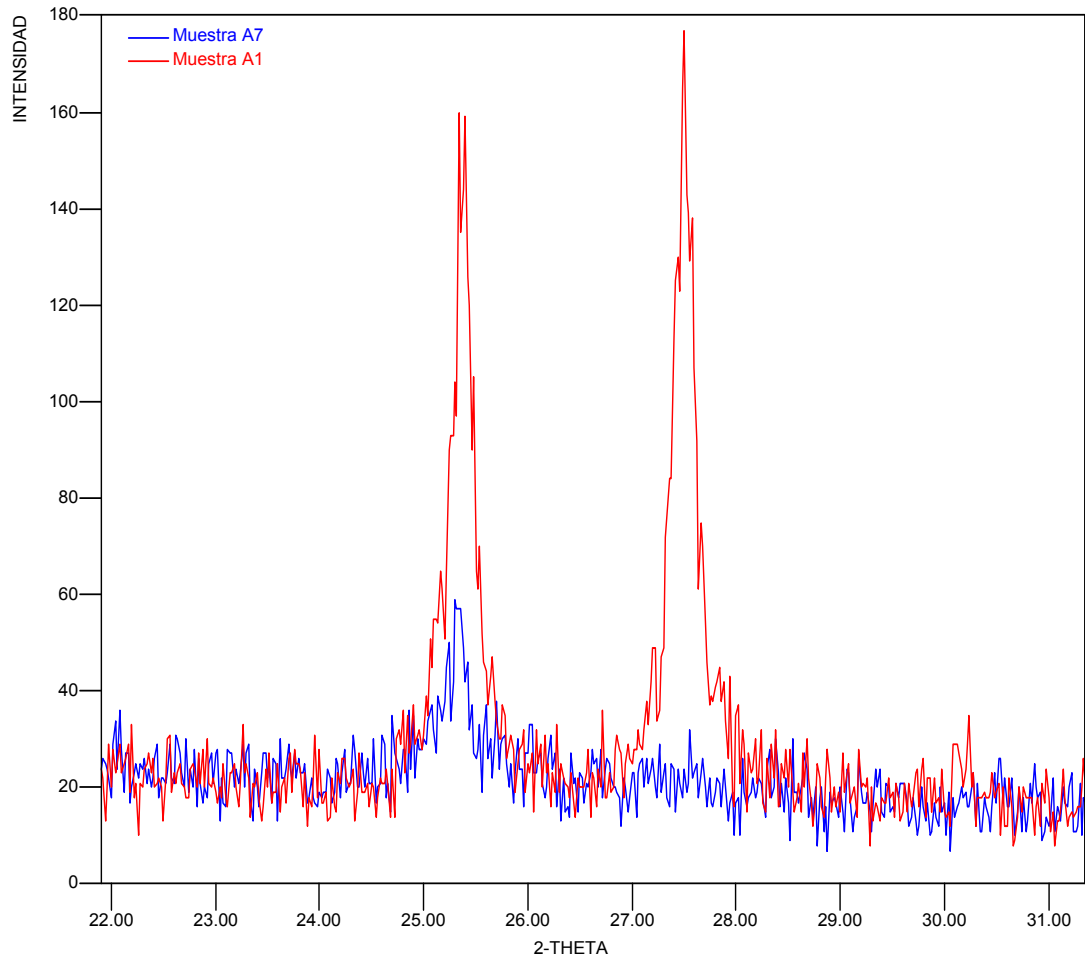
C7



C9



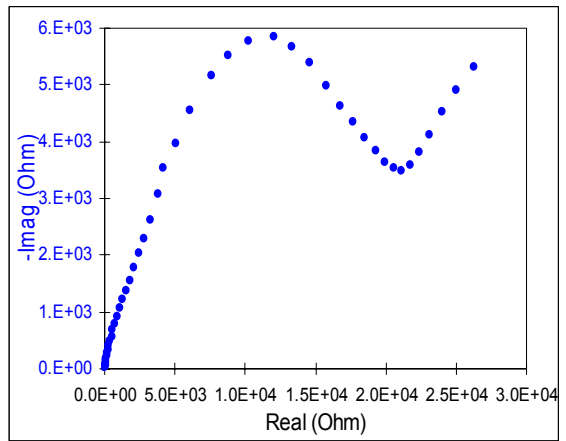
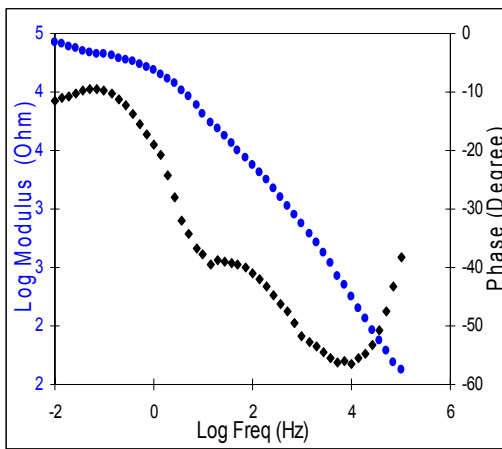
A7 Vs A1



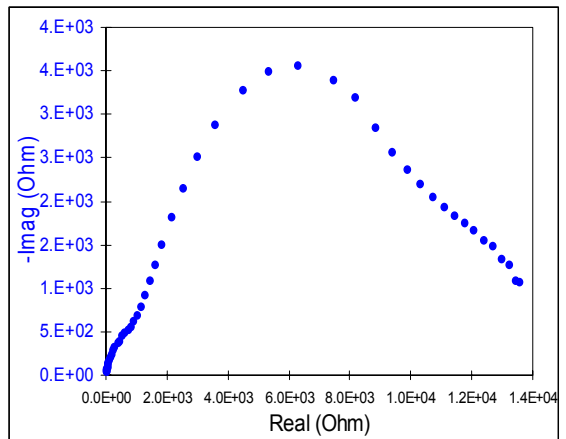
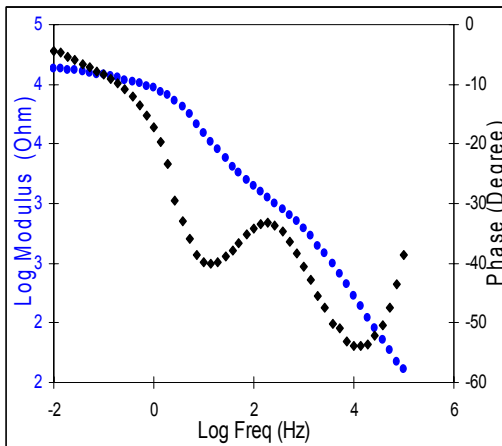
ANEXO B

Diagramas de Bode (Figura de la izquierda) y Niquist (Figura de la derecha), correspondientes a cada uno de los ensayos realizados.

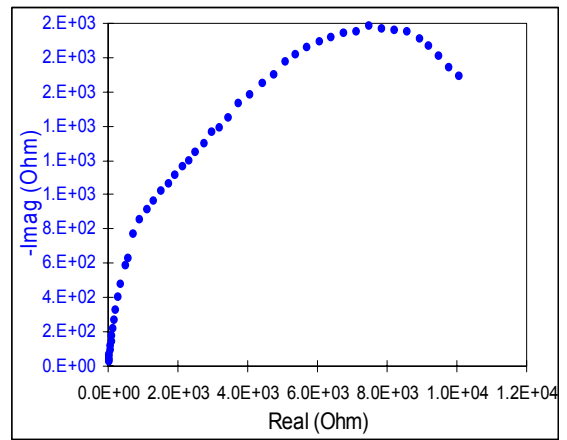
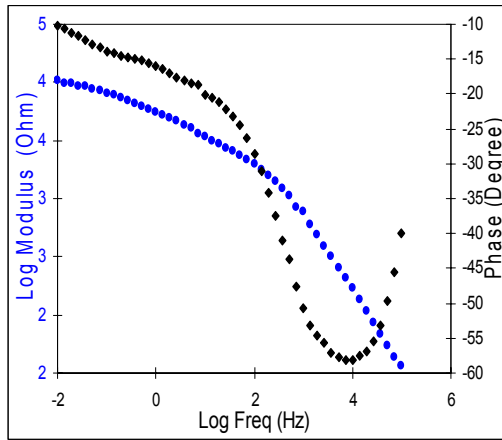
A1



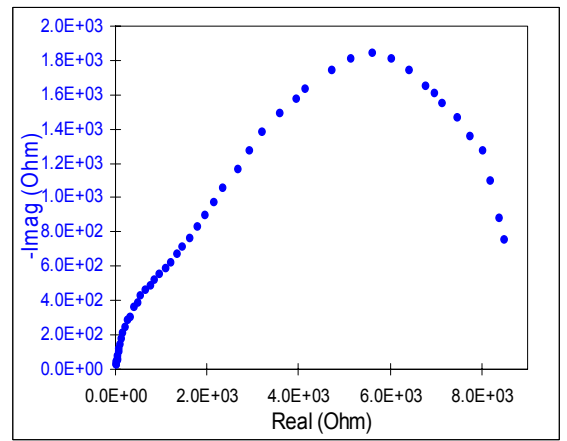
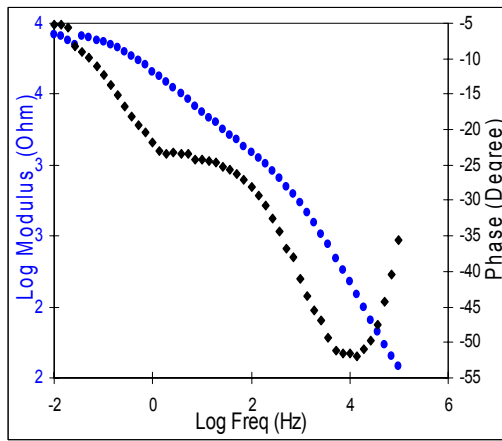
A2



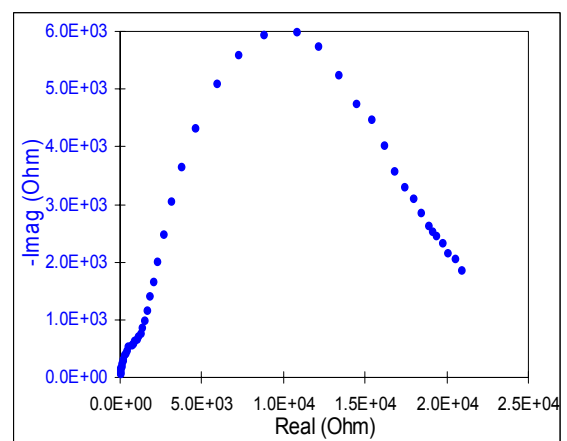
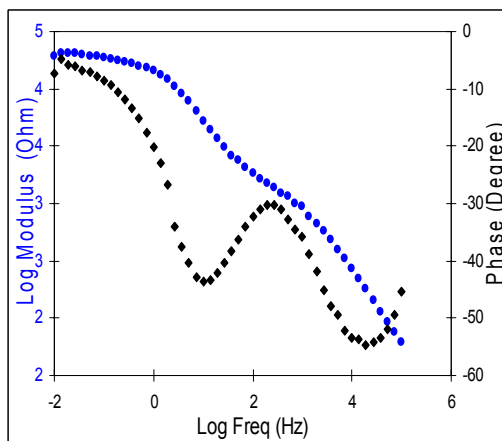
A3



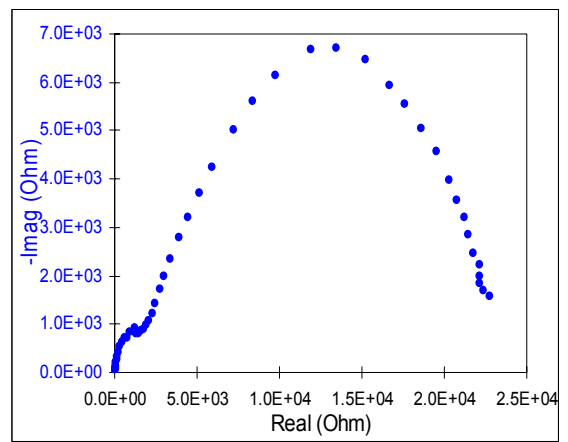
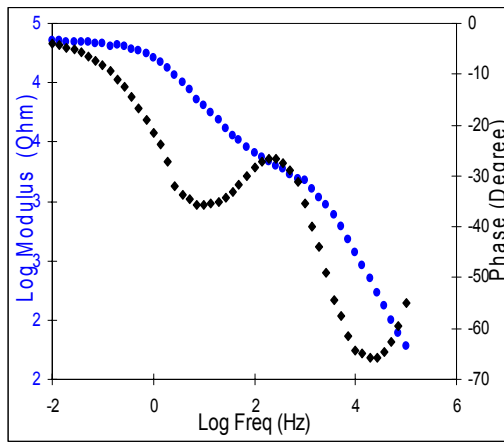
A4



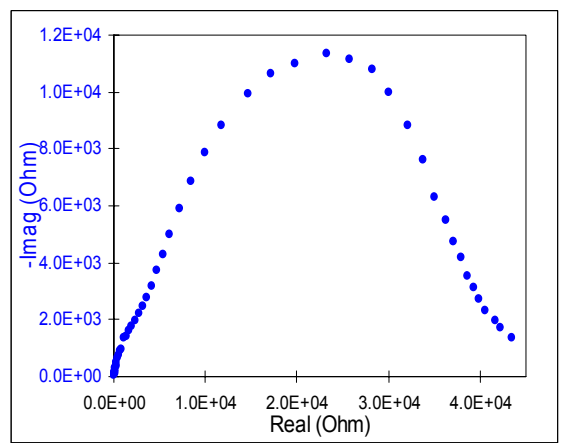
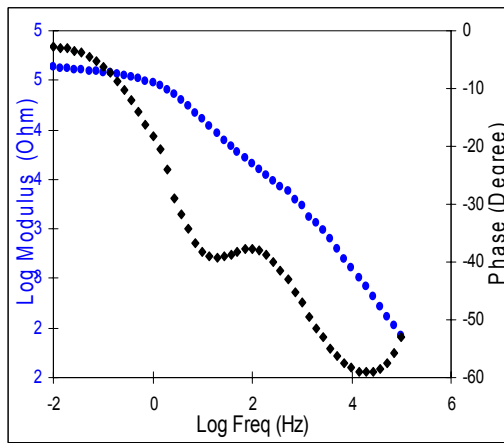
A5



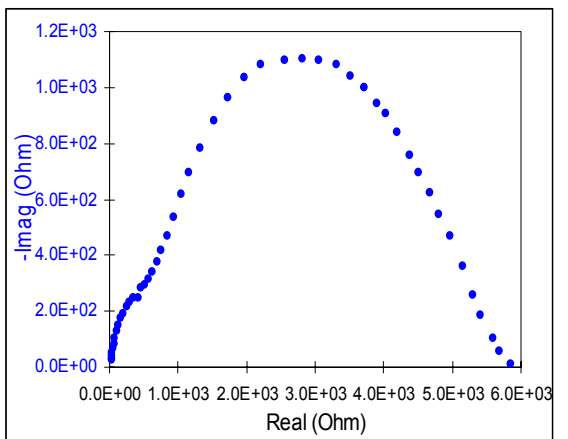
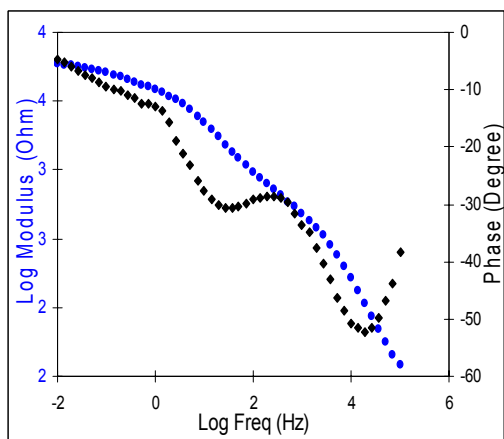
A6



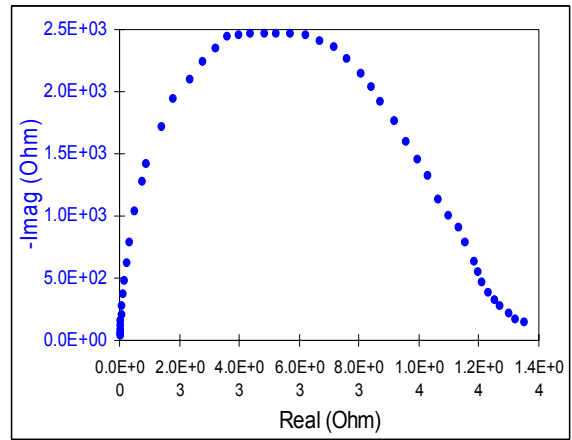
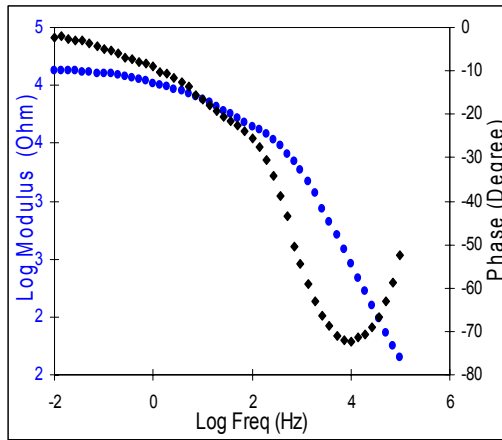
A7



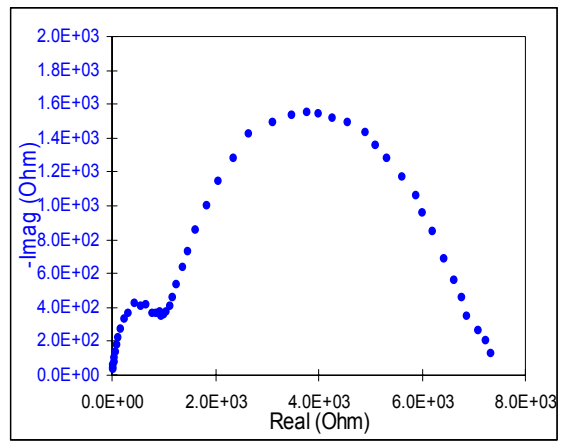
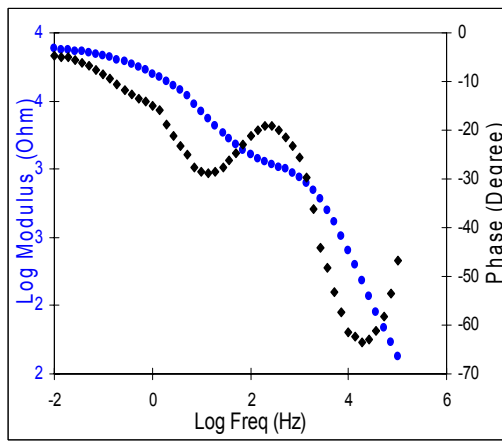
A8



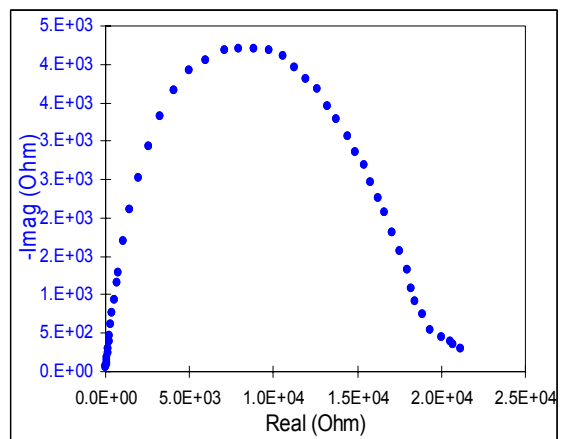
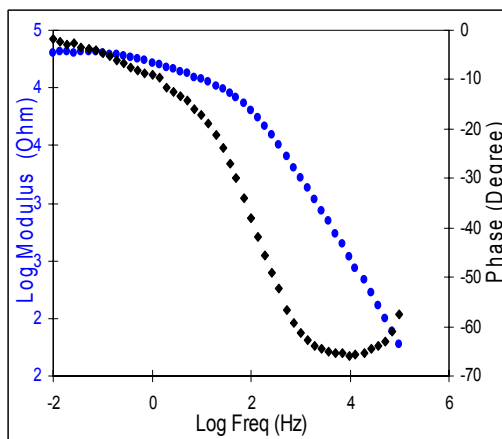
A9

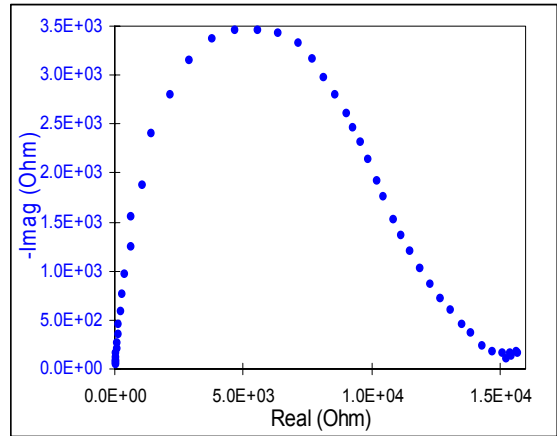
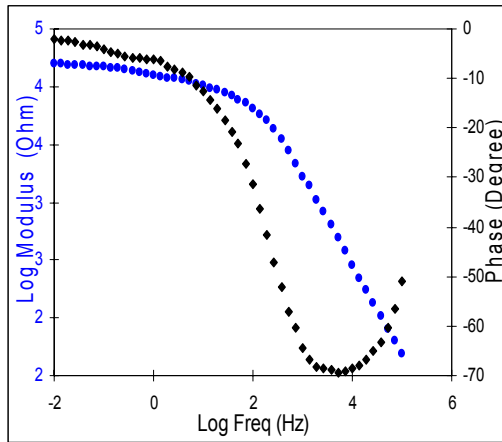
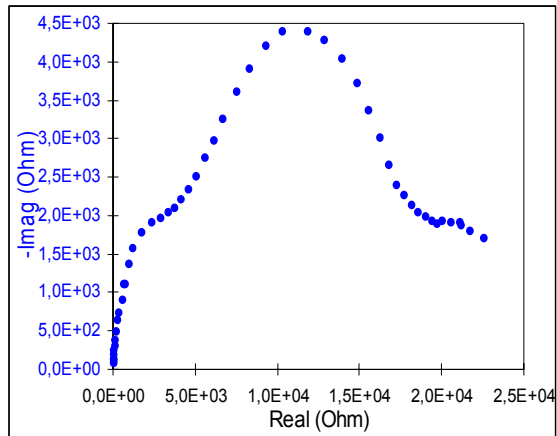
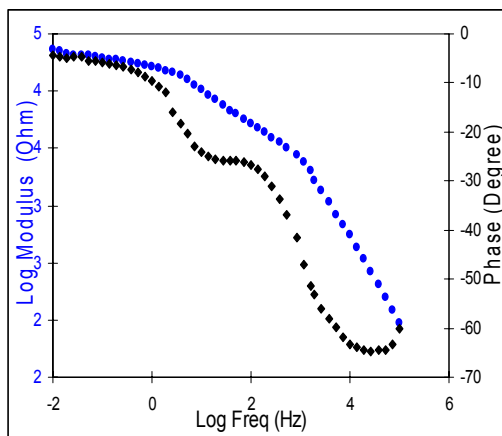
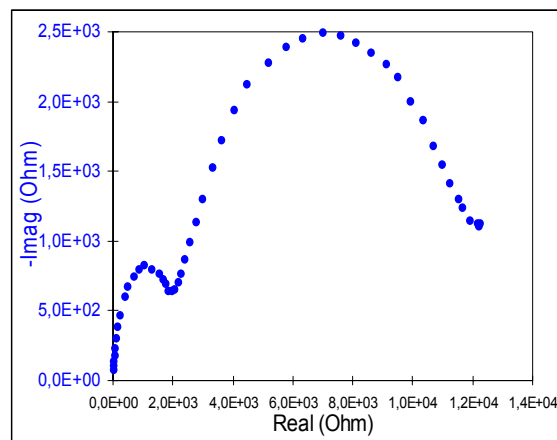
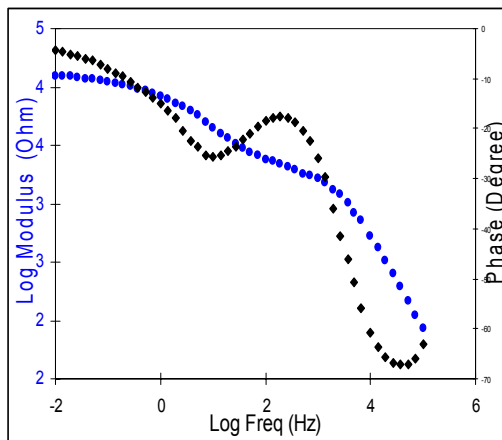


B1

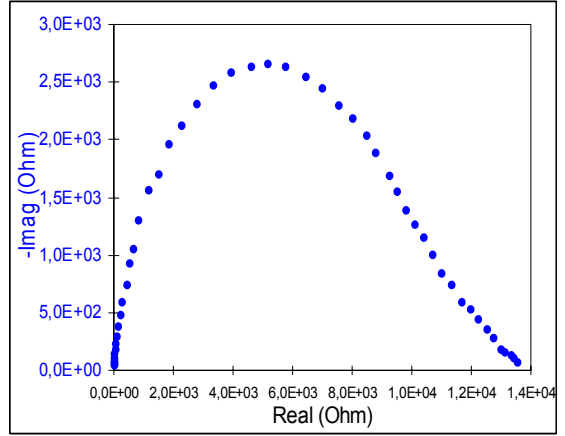
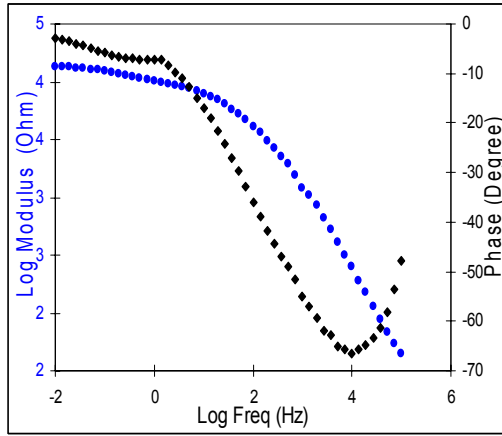


B2

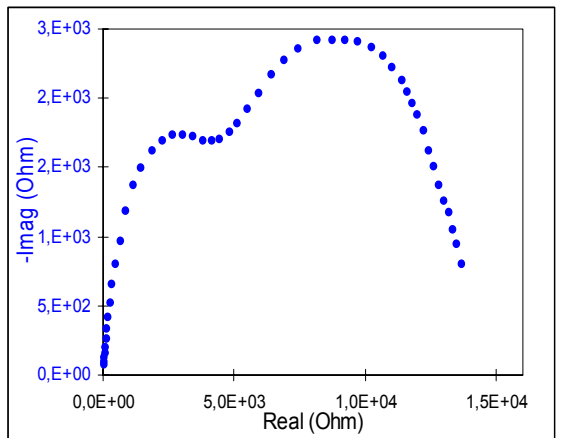
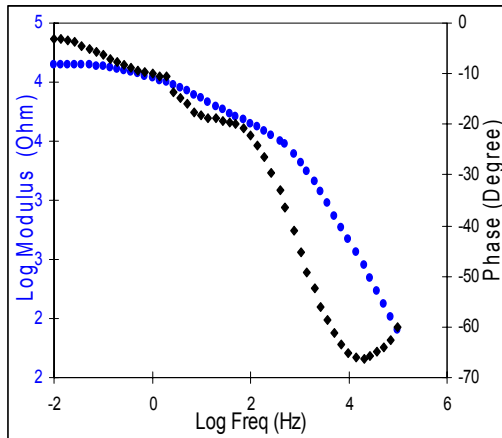


B3**B4****B5**

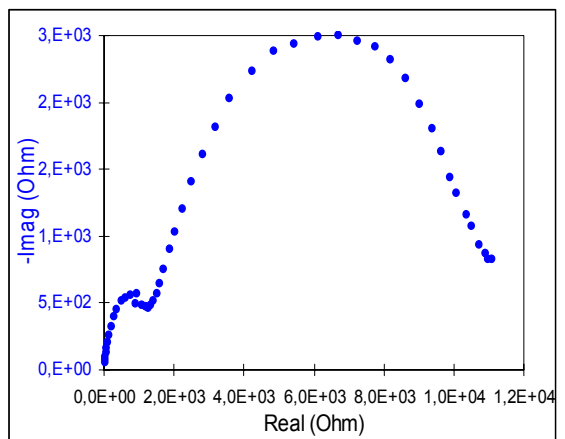
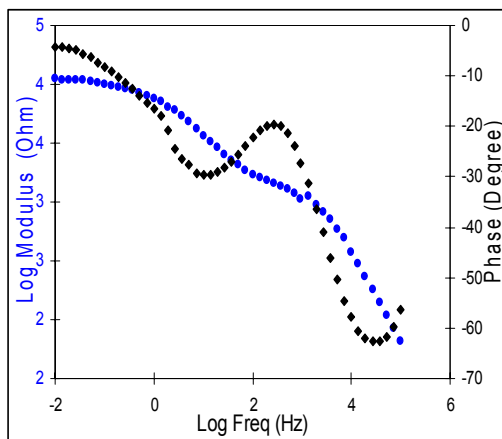
B6



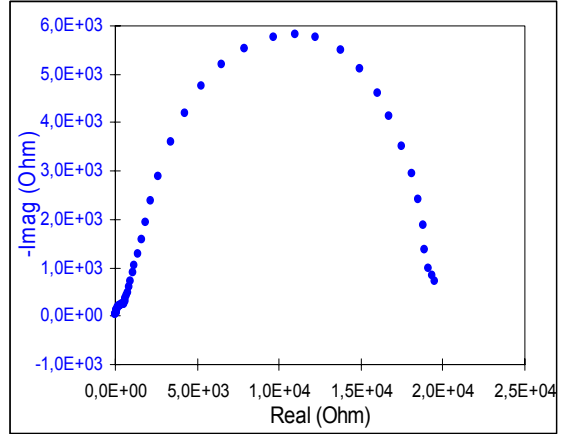
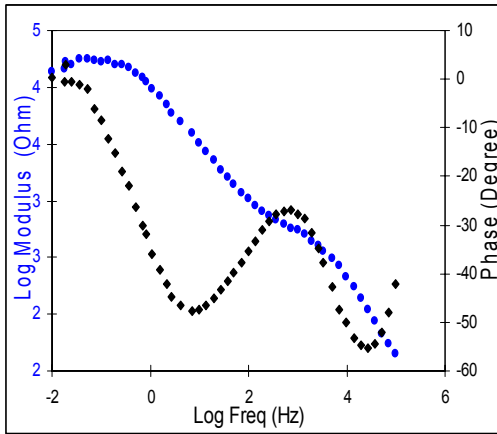
B7



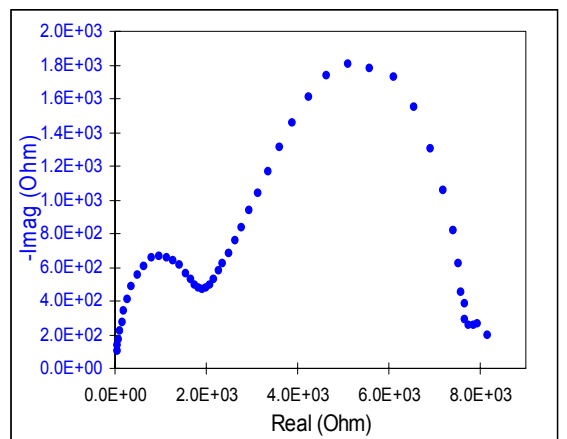
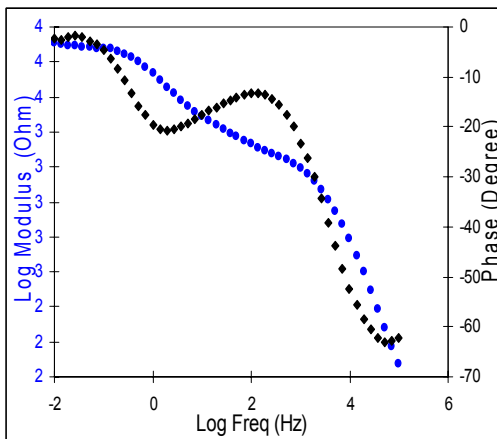
B8



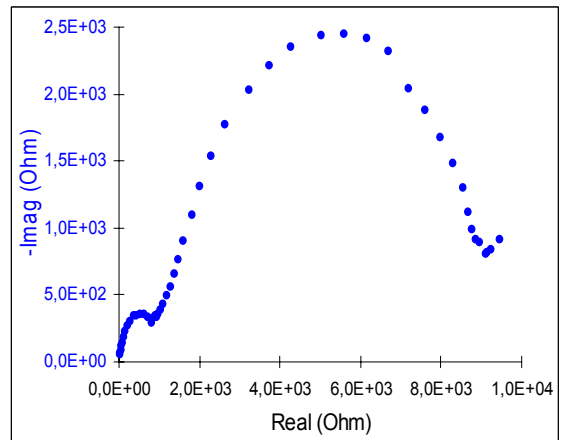
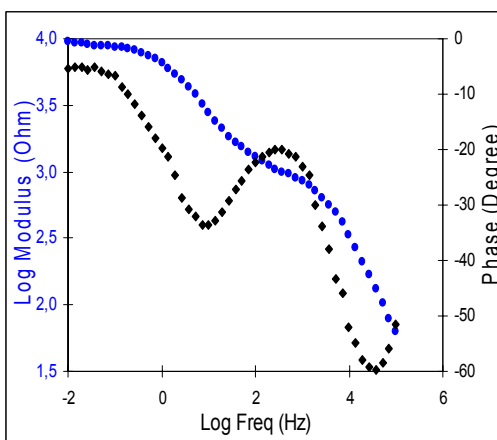
B9



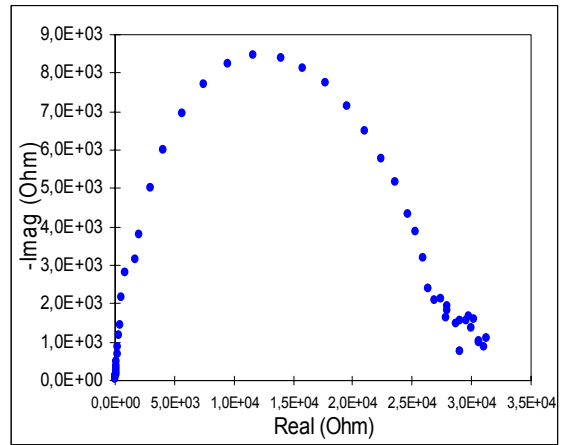
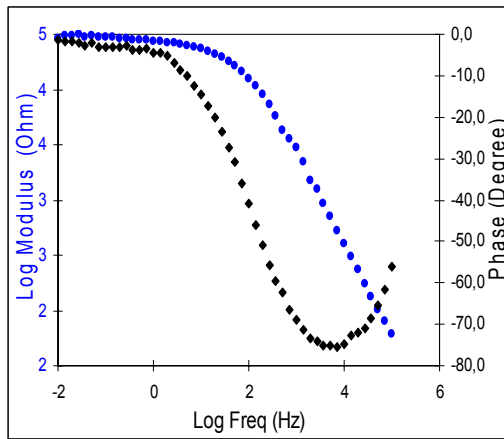
C1



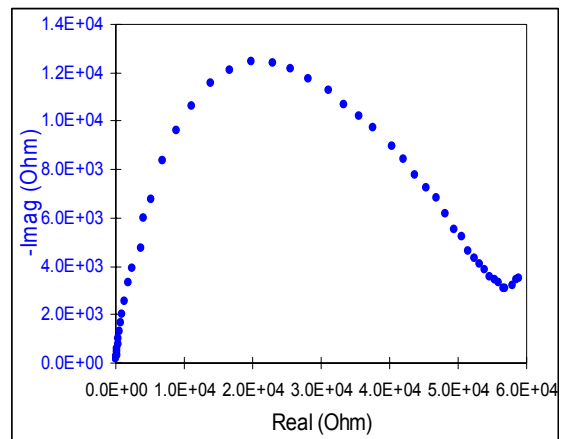
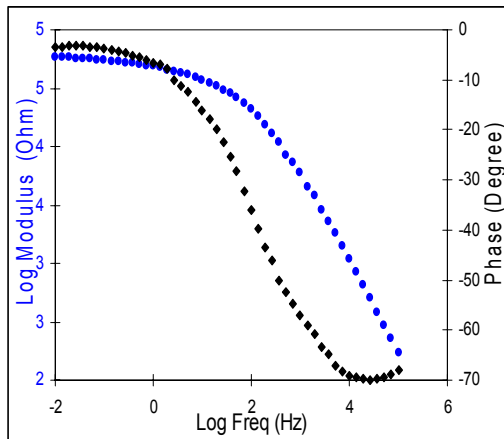
C2



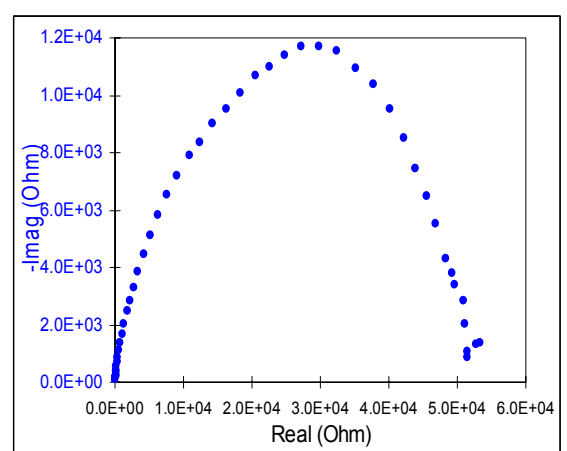
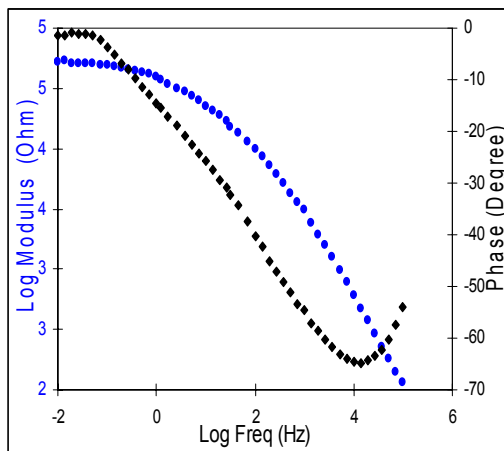
C3



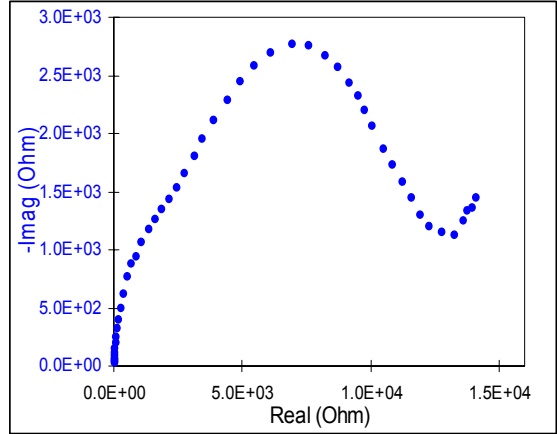
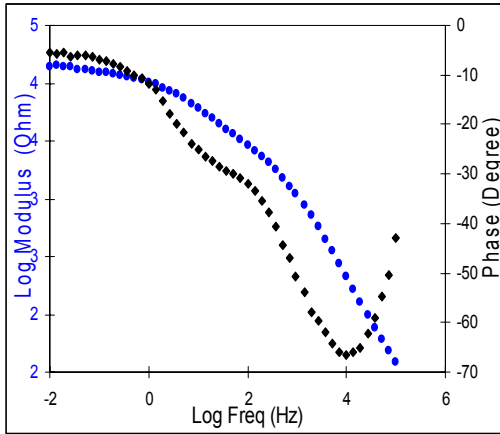
C4



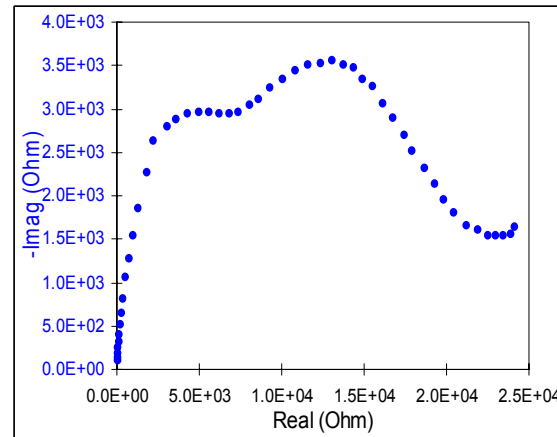
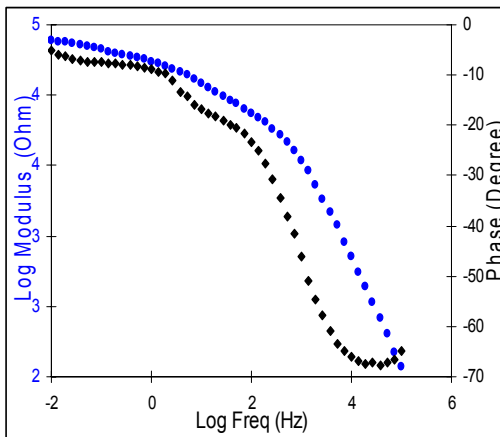
C5



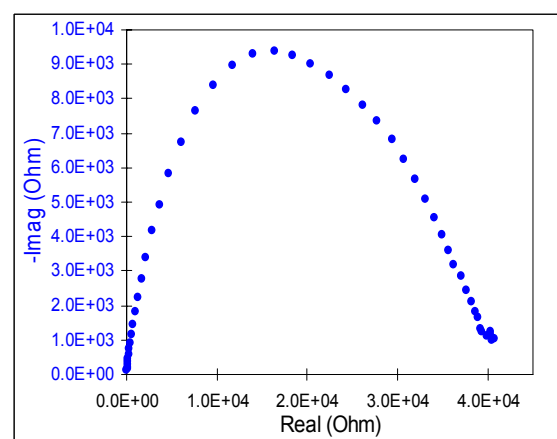
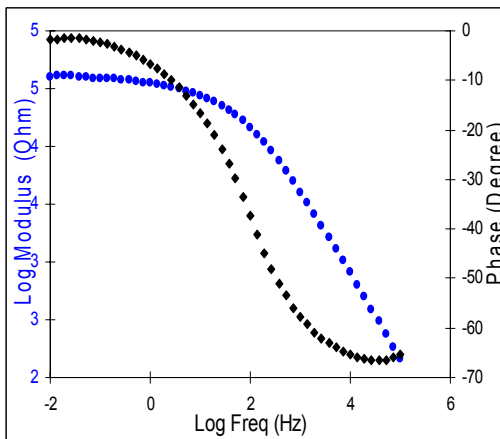
C6



C7



C8



C9

