



**OXIDACION ANODICA DE LA ALEACION “TIADYNE®” TiNbZr PARA SU
UTILIZACION EN IMPLANTES DENTALES**

JUAN CARLOS AMAYA



UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE FÍSICO-QUÍMICAS

ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES

BUCARAMANGA

2009



**OXIDACION ANODICA DE LA ALEACION “TIADYNE®” TiNbZr PARA SU
UTILIZACION EN IMPLANTES DENTALES**

JUAN CARLOS AMAYA ARDILA

**Trabajo de Grado presentado como
requisito para optar al título de
Ingeniero Metalúrgico**

Director

Ph.D.C. LUÍS EMILIO FORERO GÓMEZ

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE FÍSICO-QUÍMICAS

ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES

BUCARAMANGA

2009



“Los grandes personajes de la historia en su vida fueron personas comunes; no te niegues a las cosas grandes”.

Juan Carlos



DEDICATORIA

A

El padre creador por su amor incondicional y todas las bendiciones que me ha dado.

Mis padres Manuel Amaya Cala, Francisca Ardila de Amaya por darme vida, su amor y apoyo constante e incondicional.

Mis hermanos Claudia Patricia, Jairo Alonso y Jazmin Amaya por sus consejos y por todo el apoyo que me han dado.

Elisa Johana Gómez Arias regalo divino gracias por tu amor y por acompañarme durante todo este proceso.

Juan Carlos



AGRADECIMIENTOS

Difícilmente podría nombrar todas aquellas personas que contribuyeron con la realización de este proyecto, así que agradezco a todas aquellas personas que hicieron parte no solo de este proyecto sino también mi formación profesional y personal.

El autor manifiesta sus agradecimientos a:

Al Director el profesor Luis Emilio Forero, por todo su tiempo, apoyo incondicional y dedicación. Además por todas sus enseñanzas, en mi vida profesional y por ser un maestro de vida

A todos los integrantes del Centro de Investigación en Biomateriales por toda su colaboración y por su amistad.

A todos los técnicos de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales, por su ayuda a lo largo de la carrera universitaria y realización del proyecto.

A todos los profesores de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales, por sus conocimientos durante toda la carrera, y contribuir a mi desarrollo profesional

A ATI Wah Chang, por proporcionar el material para los ensayos.

A el Grupo de Investigación en Corrosión por el préstamo de sus equipos e instalaciones, en especial a los profesores Dario Yesid Peña, Custodio Vasquez y a la ingeniera Paola Reyes, por su interés en el buen desarrollo del proyecto.

Finalmente y no menos importantes a todos los amigos y compañeros de mi carrera, de manera especial a los amigos de la oficina, por ofrecer su amistad y por hacer de la universidad un espacio agradable lleno de sonrisas y enseñanzas.



TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	1
1. ASPECTOS GENERALES	3
1.1. DESCRICIÓN DEL PROBLEMA	3
1.2. OBJETIVO GENERAL	5
1.3. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	5
2. MARCO TEÓRICO	6
2.1 BIOMATERIALES	6
2.1.1 DEFINICION	6
2.1.2 CLASIFICACION DE LOS BIOMATERIALES	6
2.2 BIOMATERIALES, BIOCOMPATIBILIDAD: DEFINICIONES Y REQUISITOS	8
2.2.1 Requisitos para el uso de un Material como Biomaterial	8
2.2.2 Definición de la Biocompatibilidad	8
2.2.3 Evaluación de la Biocompatibilidad	9
2.3 EL TITANIO Y SUS ALEACIONES	10
2.3.1 Introducción	10



2.3.2 Propiedades y Características del Titanio	11
2.3.2.1 Propiedades Químicas	14
2.3.3 Efectos de los Elementos Aleantes	15
2.3.3.1 Características del NIOBIO (Nb)	15
2.3.3.2 Características del Circonio (Zr)	16
2.3.4 El titanio como Biomaterial	16
2.3.5 El papel del titanio en Dispositivos Médicos	17
2.4 CORROSIÓN SUPERFICIAL	19
2.5 OXIDACIÓN	20
2.6 OXIDACIÓN ANÓDICA	21
2.7 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA.	23
3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	24
3.1 MUESTRAS MECANIZADAS	25
3.2. PULIDO MECANICO	25
3.3. LIMPIEZA	25
3.4. OXIDACION ANODICA	26
3.4.1. ELECTROLITO DE ACIDO SULFURICO CON ACIDO OXALICO	28
3.4.2. ELECTROLITO DE ACIDO SULFURICO	28
3.4.3. ELECTROLITO DE HIDROXIDO DE SODIO	28
3.5. TOMA DE RUGOSIDAD	29



3.6. DETERMINACION DE LAS MEJORES CONDICIONES	30
3.7 PRUEBAS DE EIS	30
4. RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS	32
4.1 RUGOSIDAD (Ra)	32
4.2. OXIDACION ANODICA	34
4.2.1 ELECTROLITO DE ACIDO SULFURICO Y ACIDO OXALICO	35
4.2.2 ELECTROLITO DE ACIDO SULFURICO	40
4.2.3 ELECTROLITO DE HIDROXIDO DE SODIO	45
4.3. PRUEBAS DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUIMICA	51
5. CONCLUSIONES	59
6. RECOMENDACIONES	61
7. BIBLIOGRAFÍA	62



LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1 Pseudo-diagrama de fase de estabilización de la fase β .	12
Figura 2. Diagrama de fases del sistema Binario Ti-O	14
Figura 3. Diagrama esquemático del fenómeno de reflexión y refracción de la capa de óxido de titanio, donde se muestra el haz de radiación incidente (I_0), el reflejado (I_r) y el transmitido al material (I_a)	20
Figura 4. Diagrama esquemático donde se muestra la variación del color obtenido de acuerdo al voltaje aplicado.	20
Figura 5. Datos experimentales obtenidos para un acero al carbono inmerso en una solución aireada de HCl 0.5 M.	21
Figura 6. Esquema de la Metodología Experimental	22
Figura 7. Diseño de Probetas.	23
Figura 8. Limpiador de Ultrasonido.	24
Figura 9. Celda de Oxidación.	25
Figura 10. Fuente de Potencia.	25
Figura 11. Video Microscopio Digital Hirox KH 7700.	27
Figura 12. Potenciostato galvanostato de ACM Instruments Gill AC.	29
Figura 13. Montaje para pruebas de EIS.	29
Figura 14. Fotografía de la superficie del material pulido en lija 600 a 1400 aumentos y reconstrucción en 3D.	30



Figura 15. Fotografía de la superficie del material pulido en lija 600 y expuesto a la solución desengrasante durante 3 minutos a 1400 aumentos y reconstrucción en 3D. 30

Figura 16. Fotografía de la superficie del material pulido en lija 600, expuesto a la solución de decapado durante 3 minutos a 1400 aumentos y reconstrucción en 3D. 31

Figura 17. (a) Perilla de Control de Potencial. (b) Indicador de Voltaje Real. 32

Figura 18. Gama de colores, micrografías a 1400 aumentos y reconstrucción en 3D. Valores de rugosidad promedio y desviación estándar en los recubrimientos obtenidos en Acido Sulfúrico y Acido Oxálico con un tiempo de exposición de 2 minutos. 34

Figura 19. Gama de colores, micrografías a 1400 aumentos y reconstrucción en 3D. Valores de rugosidad promedio y desviación estándar. En los recubrimientos obtenidos en Acido Sulfúrico y Acido Oxálico con un tiempo de exposición de 3 minutos. 35

Figura 20. Gama de colores, micrografías a 1400 aumentos y reconstrucción en 3D. Valores de rugosidad promedio y desviación estándar. En los recubrimientos obtenidos en Acido Sulfúrico y Acido Oxálico con un tiempo de exposición de 5 minutos. 36

Figura 21. Grafico comparativo de las rugosidades obtenidas en los recubrimientos obtenidos en el electrolito de Acido Sulfúrico y Acido Oxálico. 37

Figura 22. Gama de colores, micrografías a 1400 aumentos y reconstrucción en 3D. Valores de rugosidad promedio y desviación estándar. En los recubrimientos obtenidos en Acido Sulfúrico con un tiempo de exposición de 2 minutos. 39

Figura 23. Gama de colores, micrografías a 1400 aumentos y reconstrucción en 3D. Valores de rugosidad promedio y desviación estándar. En los recubrimientos obtenidos en Acido Sulfúrico con un tiempo de exposición de 3 minutos. 40

Figura 24. Gama de colores, micrografías a 1400 aumentos y reconstrucción en 3D. Valores de rugosidad promedio y desviación estándar. En los recubrimientos obtenidos en Acido Sulfúrico con un tiempo de exposición de 5 minutos. 41

Figura 25. Grafico comparativo de las rugosidades obtenidas en los recubrimientos



obtenidos en el electrolito de Acido Sulfúrico. 42

Figura 26. Gama de colores, micrografías a 1400 aumentos y reconstrucción en 3D. Valores de rugosidad promedio y desviación estándar. En los recubrimientos obtenidos en Hidróxido de Sodio con un tiempo de exposición de 2 minutos. 44

Figura 27. Gama de colores, micrografías a 1400 aumentos y reconstrucción en 3D. Valores de rugosidad promedio y desviación estándar. En los recubrimientos obtenidos en Hidróxido de Sodio con un tiempo de exposición de 3 minutos. 45

Figura 28. Gama de colores, micrografías a 1400 aumentos y reconstrucción en 3D. Valores de rugosidad promedio y desviación estándar. En los recubrimientos obtenidos en Hidróxido de Sodio con un tiempo de exposición de 5 minutos. 46

Figura 29. Grafico comparativo de las rugosidades obtenidas en los recubrimientos obtenidos en el electrolito de Hidróxido de Sodio. 47

Figura 30. Circuito equivalente de los recubrimientos obtenidos. 50

Figura 31. Curvas de Nyquist en solución de Hank para los recubrimientos obtenidos en el electrolito de Acido Oxálico y Acido Sulfúrico, con un tiempo de exposición de 3 minutos. 50

Figura 32. Ampliación en la zona de bajas impedancias de curvas de Nyquist en solución de Hank para los recubrimientos obtenidos en el electrolito de Acido Oxálico y Acido Sulfúrico, con un tiempo de exposición de 3 minutos. 50

Figura 33. Circuito equivalente de los recubrimientos en pruebas de EIS en solución simulada de saliva. 50

Figura 34. Curvas de Nyquist en solución simulada de saliva para los recubrimientos obtenidos en el electrolito de Acido Oxálico y Acido Sulfúrico, con un tiempo de exposición de 3 minutos. 52

Figura 35. Ampliación en la zona de bajas impedancias de las curvas de Nyquist en solución simulada de saliva para los recubrimientos obtenidos en el electrolito de Acido Oxálico y Acido Sulfúrico, con un tiempo de exposición de 3 minutos. 52



Figura 36. Curvas de Nyquist en solución de Hank para los recubrimientos obtenidos a 45V en los electrolitos de Acido Sulfúrico, Acido Oxálico y Acido Sulfúrico, Hidróxido de Sodio con un tiempo de exposición de 3 minutos. 54

Figura 37. Ampliación en la zona de bajas impedancias de las curvas de Nyquist en solución de Hank para los recubrimientos obtenidos a 45V en los electrolitos de Acido Sulfúrico, Acido Oxálico y Acido Sulfúrico, Hidróxido de Sodio con un tiempo de exposición de 3 minutos. 55

Figura 38. Curvas de Nyquist en solución simulada de saliva para los recubrimientos obtenidos a 45V en los electrolitos de Acido Sulfúrico, Acido Oxálico y Acido Sulfúrico, Hidróxido de Sodio con un tiempo de exposición de 3 minutos. 56

Figura 39. Ampliación en la zona de bajas impedancias de las curvas de Nyquist en solución simulada de saliva para los recubrimientos obtenidos a 45V en los electrolitos de Acido Sulfúrico, Acido Oxálico y Acido Sulfúrico, Hidróxido de Sodio con un tiempo de exposición de 3 minutos. 56



LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Clasificación de los Biomateriales	7
Tabla 2. Condiciones solución de Acido Sulfúrico + Acido Oxálico	26
Tabla 3. Condiciones solución de Acido Sulfúrico	26
Tabla 4. Condiciones solución de Hidróxido de Sodio	26
Tabla 5. Composición de la Solución de Hank y la Solución Simulada de Saliva.	28
Tabla 6. Medidas de rugosidad tomadas en el material pulido con lija 600, expuesto a la solución desengrasante y decapado.	31
Tabla 7. Condiciones de Oxidación en el electrolito de Acido Sulfúrico y Acido Oxálico con un tiempo de exposición de 2 minutos.	
Valores de Voltaje aplicado y Color obtenido.	33
Tabla 8. Condiciones de Oxidación en el electrolito de Acido Sulfúrico y Acido Oxálico con un tiempo de exposición de 3 minutos. Valores de Voltaje aplicado y Color Obtenido.	34
Tabla 9. Condiciones de Oxidación en el electrolito de Acido Sulfúrico y Acido Oxálico con un tiempo de exposición de 5 minutos. Valores de Voltaje aplicado y Color obtenido.	35
Tabla 10. Condiciones de Oxidación en el electrolito de Acido Sulfúrico con un tiempo de exposición de 2 minutos. Valores de Voltaje aplicado y Color obtenido.	38
Tabla 11. Condiciones de Oxidación en el electrolito de Acido Sulfúrico con un tiempo de	



exposición de 3 minutos. Valores de Voltaje aplicado y Color obtenido.	39
Tabla 12. Condiciones de Oxidación en el electrolito de Acido Sulfúrico con un tiempo de exposición de 5 minutos. Valores de Voltaje aplicado y Color obtenido.	40
Tabla 13. Condiciones de Oxidación en el electrolito de Hidróxido de Sodio con un tiempo de exposición de 2 minutos. Valores de Voltaje aplicado y Color obtenido.	43
Tabla 14. Condiciones de Oxidación en el electrolito de Hidróxido de Sodio con un tiempo de exposición de 3 minutos. Valores de Voltaje aplicado y Color obtenido.	44
Tabla 15. Condiciones de Oxidación en el electrolito de Hidróxido de Sodio con un tiempo de exposición de 5 minutos. Valores de Voltaje aplicado y Color obtenido.	45
Tabla 16. Valores de Resistencias de cada recubrimientos obtenidos en solución de acido sulfúrico y oxálico, evaluados en la solución de Hank.	51
Tabla 17. Valores de Resistencia a la Polarización (R_p) de cada recubrimiento en la solución simulada de Saliva.	53
Tabla 18. Valores de Resistencia a la Polarización (R_p) de cada recubrimiento en la solución de Hank.	55
Tabla 19. Valores de Resistencia a la Polarización (R_p) de cada recubrimiento en la solución simulada de Saliva.	57



TÍTULO: OXIDACION ANODICA DE LA ALEACION "TIADYNE®" TiNbZr PARA SU UTILIZACION EN IMPLANTES DENTALES*

AUTOR: JUAN CARLOS AMAYA ARDILA**

PALABRAS CLAVES: Ti6Al4V, Oxidación anódica, Biocompatibilidad, TiNbZr, Citotoxicidad.

DESCRIPCIÓN: En este trabajo se estudio el efecto de la oxidación anódica en la resistencia a la corrosión, de la aleación "TIADYNE®", creando una capa estable sobre su superficie. Los resultados se presentaron para las variaciones de voltajes dados entre 15 y 90 voltios, a tiempos de 2, 3 o 5 minutos, en tres electrolitos diferentes (Acido Sulfúrico, Acido Sulfúrico con Acido Oxálico y Hidróxido de Sodio).

Se realizaron pruebas de EIS en dos soluciones SBF, una solución que simula el fluido sanguíneo (Solución de Hank) y una solución simulada de saliva. Para medir la resistencia a la corrosión de las capas de oxido obtenidas y así identificar el posible comportamiento del recubrimiento de la aleación al ser expuesto a el fluido sanguíneo y a la saliva en el cuerpo humano.

Los mejores resultados se presentaron en el recubrimiento obtenido, a una diferencia de potencial aplicado de 45V, en una solución de acido sulfúrico 1M y con un tiempo de exposición de 3 minutos. Este recubrimiento presento mejor resistencia a la corrosión que los recubrimientos obtenidos por otros investigadores, con una solución de acido sulfúrico en las aleaciones Ti6Al4V, Ti50Zr y Ti13Nb13Zr, en soluciones SBF. Por lo tanto este material se presenta como una muy buena alternativa para su utilización como implante dental y como implante donde este solo este interactuando con el fluido sanguíneo.

*Trabajo de Investigación

**Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas, Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Director:
PhD.C Luis Emilio Forero Gómez

TÍTULO: ANODIC OXIDATION OF TiNbZr ALLOY "TIADYNE®" TO USING IN DENTAL IMPLANTS*

AUTHORS: JUAN CARLOS AMAYA ARDILA**

KEYWORDS: Anodic oxidation, biocompatibility, TiNbZr, cytotoxicity.

DESCRIPTION: In this work was studied the effect of anodic oxidation on the corrosion resistance of the alloy "TIADYNE ®", creating a stable layer on its surface. The results were presented to the variations of voltages given between 15 and 90 volts, at times 2, 3 or 5 minutes, in three different electrolytes (sulfuric acid, sulfuric acid with oxalic acid and sodium hydroxide).

EIS tests were conducted in two SBF solutions, a solution which simulates blood flow (Hank's Solution) and simulated spit solution. To measure the corrosion resistance of the oxide layers obtained and identifies the possible behavior of the alloy coating when exposed to the flow of blood and spit in the human body.

The best results were obtained in the coating, an applied potential difference of 45V, in a 1M sulfuric acid solution and an exposure time of 3 minutes. This coating has better corrosion resistance than the coatings obtained by other researchers, with a solution of sulfuric acid in Ti6Al4V alloys, Ti50Zr and Ti13Nb13Zr in SBF solutions. Therefore this material is presented as a very good alternative for use as a dental implant as the implant where the only interaction with the blood flow.

*Thesis of Research

**Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Advisor
PhD.C: Luis Emilio Forero Gómez



INTRODUCCIÓN

Las aleaciones de titanio por su biocompatibilidad, resistencia a la corrosión, y sus excelentes propiedades mecánicas, se emplean como biomateriales. La aleación Ti6Al4V ha sido la de mayor uso. Sin embargo se ha demostrado que presenta problemas de citotoxicidad y biocompatibilidad.

Actualmente, se están diseñando y caracterizando nuevos materiales que no contengan elementos nocivos para el cuerpo humano, que presenten una mejor biocompatibilidad y una excelente resistencia a la corrosión durante largo tiempo. Los elementos de mayor biocompatibilidad son en orden descendente Ta, Nb, Zr y Ti, por lo que se están realizando estudios, análisis y modificaciones de aleaciones fabricadas con combinaciones de estos elementos.

Los estudios desarrollados en el mundo por diferentes investigadores para mejorar el comportamiento de las aleaciones de titanio tienen como principal objetivo mejorar sus propiedades mecánicas y su resistencia a la corrosión en largos periodos de tiempo. Además, su empleo en la fabricación de implantes quirúrgicos exige que la misma tenga unas buenas características de biocompatibilidad.

La corrosión de un material implantado provoca la liberación de iones al entorno pudiendo provocar inflamaciones y un posible rechazo por parte del paciente.

El titanio y sus aleaciones forman espontáneamente una capa de óxido sobre su superficie que protege al material, esta capa puede formarse controladamente, aumentando su espesor y por tanto la biocompatibilidad de la aleación, mediante un proceso de oxidación anódica.

El proceso de oxidación anódica consiste en obtener de manera artificial películas de óxido de titanio de mayor espesor y con mejores características de protección, que las capas formadas naturalmente.



Esta capa se obtiene mediante procesos químicos y electrolíticos, donde el oxígeno procedente de la disociación electrolítica del agua se utiliza para oxidar el ánodo, en este caso la aleación Ti10Nb35Zr.

Para analizar los resultados obtenidos se aprovecho la propiedad de reflexión, refracción y absorbanca de la luz que presenta la capa de oxido de titanio.

Dado este fenómeno la capa de oxido de titanio obtenido presenta una coloración diferente de acuerdo a el espesor de la misma, que a su vez esta depende del voltaje aplicado [1] pues a mayores voltajes aplicados mayor será el espesor de la capa.

En el presente trabajo se estudio el efecto superficial de la oxidación anódica sobre la aleación Tiadyne[®] utilizando tres tipos de electrolitos, una solución de acido sulfúrico 1M, solución de acido sulfúrico con acido oxálico y una solución de hidróxido de sodio; variando el potencial aplicado en el material y el tiempo de exposición. Con la finalidad de obtener un recubrimiento homogéneo y estable para su utilización en implantes dentales.

En este estudio se encontró, que el recubrimiento obtenido en el electrolito de acido sulfúrico, con un potencial aplicado de 45V y con un tiempo de exposición de 3 minutos. Presento las mejores características de uniformidad, estabilidad y resistencia a la corrosión, en fluidos simulados de sangre y saliva.



1. ASPECTOS GENERALES

1.1. DESCRICIÓN DEL PROBLEMA

Estudios realizados por diferentes investigadores, [3] para mejorar el comportamiento de las aleaciones de titanio tienen como principal objetivo mejorar las propiedades mecánicas del material y su resistencia a la corrosión en largos periodos de tiempo. Además, su empleo en la fabricación de implantes quirúrgicos exige que la misma tenga unas buenas características de biocompatibilidad.

Entre los principales materiales empleados en el campo de los biomateriales se destaca el titanio comercialmente puro dada su buena biocompatibilidad y excelente resistencia a la corrosión. Pero su utilización está restringida debido a sus limitadas propiedades mecánicas. En aquellos casos en que se requieran unas buenas características mecánicas, desde hace algunos años se está empleando la aleación Ti-6Al-4V, Sin embargo esta aleación según investigaciones recientes presenta problemas de biocompatibilidad, dado que el aluminio puede generar enfermedades en el sistema nervioso y el vanadio presenta citotoxicidad.

Por otra parte, el titanio y sus aleaciones presentan problemas de resistencia al desgaste, lo cual dificulta su uso en el campo de las prótesis articulares y en otras aplicaciones médicas donde el material se ve sometido a fricción. Para resolver estos problemas se están estudiando diferentes tratamientos superficiales con la finalidad de reducir el coeficiente de fricción del material y por consiguiente mejorar la resistencia al desgaste del mismo.



Actualmente, se están estudiando nuevas aleaciones reemplazando elementos perjudiciales al cuerpo humano como el aluminio y el vanadio, por elementos totalmente inertes como el Tántalo, el Niobio y el Zirconio con la finalidad de obtener implantes y dispositivos que presenten una mayor biocompatibilidad asegurando un buen comportamiento dentro del cuerpo humano durante un largo tiempo.

En el caso de los implantes dentales el material debe presentar una excepcional resistencia a la corrosión dado que este estará expuesto a fluidos corporales como la sangre y la saliva, además debe tener un excelente comportamiento mecánico en cuanto a cargas de compresión y torsión se refiere.

Por tal motivo al implante se debe crear una capa controlada y estable de recubrimiento para aumentar la resistencia a la corrosión del material y así asegurar un buen comportamiento del implante, pues esta capa disminuye la interacción de los diferentes fluidos corporales con el material y así minimizar la posibilidad del desprendimiento de iones del material.



1.2. OBJETIVO GENERAL

Desarrollar un recubrimiento por medio de una oxidación anódica en la aleación "Tiadyne[®]" TiNbZr y evaluar resistencia a la corrosión del recubrimiento en fluidos corporales simulados.

1.3. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Seleccionar el mejor proceso de oxidación anódica en la aleación "Tiadyne" a diferentes condiciones de voltaje, tiempo de exposición y con diferentes electrolitos.
- Determinar y evaluar la resistencia a la corrosión, en fluidos corporales simulados de sangre y saliva en las capas de recubrimiento escogidos.



2. MARCO TEÓRICO

2.1 BIOMATERIALES

2.1.1 DEFINICION

Los elementos que están en contacto con tejidos o con fluidos biológicos, para “actuar interfacialmente con sistemas biológicos con el fin de evaluar, tratar, aumentar o sustituir algún tejido, órgano o función del cuerpo”, son denominados biomateriales [12].

2.1.2 CLASIFICACION DE LOS BIOMATERIALES

No existe una única clasificación de los biomateriales debido a la gran variedad de aplicaciones dentro de la medicina actualmente. Los clasificaremos bajo cuatro puntos de vista:

- Usos según el problema padecido: reemplazo de partes dañadas (implantes de cadera), mejorar una función (marcapasos), roturas óseas (placas, tornillos), entre otros.
- Según el uso en los órganos del cuerpo humano: corazón (válvulas), pulmón (máquina oxigenadora), ojos (lentes de contacto), etc.
- Según el uso en los sistemas del cuerpo: esqueleto (placas, tornillos), circulatorio (válvulas para el corazón), etc.
- Según su naturaleza: orgánicos, inorgánicos y compuestos.



- ❖ **Orgánicos:** incluye sustancias basadas en moléculas orgánicas tales como el colágeno o la fibrina, usados con diversos fines.
- ❖ **Inorgánicas:** incluye a los metales, cerámicos y vidrios. clasificación detallada en la Tabla 1.

Material	Ventajas	Inconvenientes	Ejemplos
Polímeros: Nylon, siliconas, teflón	Fácil de fabricar	Se deforma con el tiempo y se puede degradar	
Metales: Titanio, Aceros inoxidables, Oro.	Resistente, fuerte, dúctil	Se puede corroer	Reemplazo de articulaciones, placas, tornillos, implantes dentales
Cerámicos: óxido aluminio, carbón	Muy biocompatible y resistente a la compresión	Frágil y difícil de fabricar	Aplicaciones dentales
Compuestos carbón-carbón	Resistente	Difícil de fabricar	Válvulas del corazón, implantes en articulaciones

Tabla 1. Clasificación de los Biomateriales [11]

- a.** **Metales:** los implantes dentales metálicos son los más usados conocidos. Dentro de estos destaca el titanio comercialmente puro y sus aleaciones, por ejemplo, con vanadio. El acero inoxidable esta en desuso en implantes dentales debido a la poca resistencia a la corrosión y fatiga. También se usan aleaciones de cromo-cobalto, Tántalo y otros.
 - b.** **Cerámicos:** Se pueden definir como materiales sólidos, inorgánicos y no metálicos. Pueden ser bioinertes como la alúmina o el zafiro, o bioactivos como los basados en fosfato cálcico (hidroxiapatita, fosfato tricálcico), o vitrocerámicos.
 - c.** **Biovidrios:** se usan como revestimiento de implantes o relleno de cavidades óseas.
- ❖ **Compuestos:** Son combinaciones de los elementos anteriores. [24]



2.2 BIOMATERIALES, BIOCOMPATIBILIDAD: DEFINICIONES Y REQUISITOS

2.2.1 Requisitos para el uso de un Material como Biomaterial

Por las grandes cantidades de especies iónicas agresivas presentes en los fluidos corporales, como los iones cloruro, o el pH muy ácido en algunos tejidos corporales, los biomateriales, y particularmente los materiales metálicos, pueden estar sujetos a corrosión. La corrosión es un mecanismo de degradación electroquímica que, además de dañar la superficie y las propiedades mecánicas del material, produce productos de degradación que son generalmente iones metálicos.

La biocompatibilidad del material dependerá en gran medida de los efectos tóxicos que estos iones tienen al liberarse en los tejidos. La interacción será dañina cuando los productos de corrosión produzcan reacciones biológicas indeseables, tanto locales como sistémicas. Por todo ello, la biocompatibilidad de los metales es dependiente de su resistencia a la corrosión.

Por estas razones, un biomaterial debe tener propiedades mecánicas, químicas, físicas y biológicas que le permitan ser aceptado por el cuerpo, resistir mecánicamente y electroquímicamente, y cumplir su función adecuadamente en el tiempo en este medio hostil. En otras palabras, un biomaterial tiene que ser un material biocompatible.

2.2.2 Definición de la Biocompatibilidad

La biocompatibilidad describe las interacciones entre el sistema biológico vivo y el material introducido en este sistema. Sin embargo, el término de biocompatibilidad carece de una definición clara ya que no es una propiedad intrínseca del material, y depende de la aplicación y de las condiciones de uso. Por ejemplo, un material



con poca resistencia mecánica puede ser biocompatible para una aplicación en concreto, en la cual no será sometido a grandes cargas mecánicas, y sin embargo no ser biocompatible en otras aplicaciones en las cuales tendría que resistir grandes rozamientos.

Un material es bioinerte cuando la interfaz material-tejido es estable, es decir que los elementos constitutivos del tejido y el material ni reaccionan químicamente entre ellos ni se disuelven.

Cuando la interfaz no está en equilibrio, las relaciones material-huésped pueden ser caracterizadas por procesos de irritación, inflamación, carencia de reacciones inmunológicas, toxicidad, mutagenicidad o carcinogenicidad que demuestran un estado de bioincompatibilidad.

2.2.3 Evaluación de la Biocompatibilidad

El biomaterial y los tejidos circundantes están en interacción mútua. La utilización de nuevos materiales como biomateriales puede comportar algunos riesgos biológicos que dependerán de varios factores y que deben ser evaluados sistemáticamente.

Como se ha comentado anteriormente, un material es adecuado para su uso como biomaterial en función de una aplicación y de unas condiciones de servicio dadas. Distintos biomateriales necesitarán distintas pruebas específicas para su estudio. Sin embargo, existen algunos ensayos que se pueden considerar como comunes a cualquier estudio. El estudio de la biocompatibilidad se podrá efectuar mediante la realización de ensayos *in vitro* e *in vivo*. Algunos de estos ensayos están estandarizados por organismos como la American Society for Testing and Materials (A.S.T.M.) [22] [28] [29] [30] [31] en Estados Unidos, o la Unión Europea [ISO 10993/EN-30993]. Sin embargo, ni los ensayos *in vitro* ni los experimentos



simplificados *in vivo* pueden ser suficientes para descubrir toda la gama de efectos no deseables que pueda provocar el implante en los pacientes.

Existen tanto características físico-químicas como del comportamiento biológico del material que se estudian sistemáticamente en la evaluación de su biocompatibilidad. Un inventario no exhaustivo de estos parámetros críticos incluye la toxicidad, la composición química, la tensión superficial, la energía superficial, el tamaño, la forma, la relación peso/superficie (peso específico), la textura de la superficie, las cargas superficiales, las proteínas adsorbidas en la superficie, la solubilidad, la porosidad, el tamaño de los poros, la velocidad de degradación, y los productos de degradación.

Son las interacciones iniciales entre la superficie del biomaterial y el entorno biológico, la degradación y corrosión del material, la respuesta biológica local y sistémica, los fenómenos que se toman en cuenta en el estudio de la biocompatibilidad. [3]

2.3 EL TITANIO Y SUS ALEACIONES

2.3.1 Introducción

Las aplicaciones aeroespaciales (incluyendo su uso tanto en componentes estructurales como en los motores a reacción) todavía constituyen la mayor aportación en el uso de las aleaciones de titanio. Su alta resistencia específica, resistencia a la fatiga y a la fluencia, así como su alta tenacidad a la fractura son características que hacen del titanio un material idóneo para la industria aeroespacial. Se ha venido utilizando como componentes estructurales de aviones, desde el Boeing 707 hasta satélites espaciales. En lo que se refiere a componentes de los motores a reacción, se fabrican palas de turbinas, discos de ventilación, entre otros componentes.



Otras aplicaciones se han comenzado a explorar recientemente (últimos veinte años), estando alguna en fase de desarrollo, mientras que otras se están usando, consumiendo grandes cantidades de metal. Entre estas aplicaciones se encuentran:

- Aplicaciones donde se requiere una alta resistencia a la corrosión, tales como procesado químico, la industria del papel, aplicaciones marinas, entre otras.
- Industria Automotriz
- Aplicaciones de consumo, por ejemplo equipamiento deportivo, musicales.
- Aplicaciones biomédicas, especialmente en la producción de implantes.

Este metal a pesar de no encontrarse en cantidades significativas en el cuerpo de los animales, sin embargo su superficie se sitúa entre las más biocompatibles conocidas. Se usa de forma generalizada como metal base para la fabricación de implantes dentales ya que cumple de manera adecuada y diferenciada con todas las demandas que un material debe satisfacer para usarse en implantología oral.

2.3.2 Propiedades y Características del Titanio

El titanio es un metal de transición con una estructura electrónica incompleta que le permite formar soluciones sólidas con muchos elementos de sustitución con un tamaño atómico del orden de +/- 20% del tamaño atómico del Ti. En su forma original, el titanio tiene una temperatura de fusión elevada (1678°C), con una estructura cristalográfica hexagonal compacta (HCP) α hasta la transición en fase β a 882,5°C, transformándose en una estructura centrada en el cuerpo (BCC) β por encima de esta temperatura.

Las aleaciones de titanio se clasifican de la manera siguiente: α , casi- α , $\alpha+\beta$, β metaestable o β estable dependiendo de sus microestructuras a temperatura ambiente. Entonces, los elementos de aleación con el titanio se clasifican en tres grupos: α -estabilizantes como Al, O, N, C; β -estabilizantes como Mo, V, Nb, Ta,

Fe, W, Cr, Si, Ni, Co, Mn, H y los neutrales como Zr. Las aleaciones de tipo α tienen una mejor resistencia a la corrosión y se utilizan en biomédica de manera limitada por sus bajas resistencias a temperatura ambiente. Las aleaciones $\alpha+\beta$ tienen una mejor resistencia por la presencia de estas dos fases. Sus propiedades dependen de la composición, de la proporción relativa de cada fase α/β , de los tratamientos térmicos y de los procesos termo-mecánicos. Las aleaciones β (estable o metaestable) son aleaciones de titanio de alta resistencia, de buena deformabilidad y de endurecimiento elevado. Las β -aleaciones tienen también la posibilidad única de combinar modulo elástico bajo y buena resistencia a la corrosión.

Una β -aleación se define químicamente como una aleación con una composición por encima de β_c (Figura 1), o sea conteniendo bastante β -estabilizante para obtener una fase 100% β después de un temple por encima de la línea de β -transición. Sin embargo, estas aleaciones pueden ser de fase $\alpha+\beta$ con una fase β metaestable y con la posibilidad de precipitar una segunda fase mediante un envejecimiento. Las aleaciones con una cantidad elevada de β -estabilizante, por encima de β_s , están consideradas como β -aleaciones estables en cuales no hay precipitación durante un tratamiento térmico de larga duración. [10]

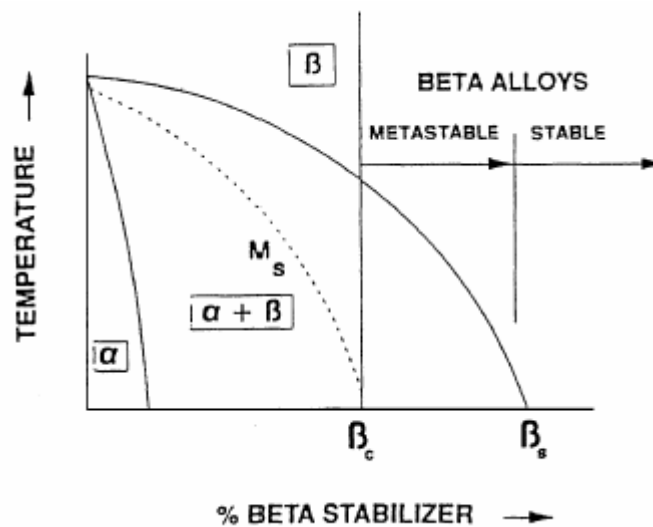


Figura. 1 Pseudo-diagrama de fase de estabilización de la fase β [10]



Las variantes de procesamiento de las aleaciones base titanio permiten controlar la microestructura y, entonces, optimizar las propiedades de las aleaciones como la ductilidad, la resistencia, la resistencia a la fatiga... Aparte de la fase α , se pueden observar también precipitaciones de fase β' o ω y/o compuestos intermetálicos dependiendo de la composición, tratamientos térmicos, procesamiento y condiciones en servicio.

Estudios sobre el comportamiento biológico de los elementos metálicos han mostrado que las composiciones de los biomateriales deben ser muy precisas para minimizar reacciones indeseables del cuerpo. Reacciones locales indeseables reacciones alérgicas por causa de elementos metálicos se deben a la liberación de iones metálicos del implante. Esta liberación de iones depende de la velocidad de corrosión de la aleación y de la solubilidad de los primeros productos formados por esta corrosión. En un ensayo de corrosión in vivo, Steinemann concluyó que los elementos V, Ni y Co son elementos tóxicos (cuando no son utilizados en aleaciones) mientras que Ti y sus aleaciones, aceros inoxidables, aleaciones Co, Cr, Mo, Ni y Ta, Zr, Nb y Pt son materiales “resistentes” con respecto a las velocidades de corrosión. Sin embargo, el asunto no es tan claro y experiencias más recientes limitan las posibilidades.

2.3.2.1 Propiedades Químicas

La gran reactividad del titanio con el oxígeno origina la rápida formación de una capa superficial de óxido. Los óxidos formados van desde el TiO hasta Ti_7O_{12} , y para capas delgadas, muestran una superficie multicolorada. De esta forma el metal queda protegido por una capa inerte que lo protege de la corrosión. Esta notable propiedad hace del titanio un excelente material para su uso en ambientes corrosivos y en la industria en general.

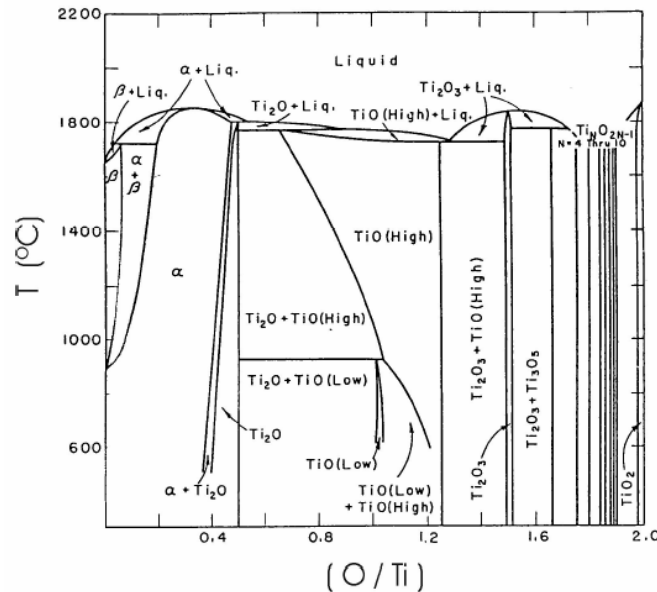


Figura. 2 Diagrama de fases del sistema Binario Ti-O [13]

La biocompatibilidad del titanio es excelente. Su no toxicidad, su excelente resistencia a la corrosión, su compatibilidad con tejidos y huesos lo convierte en un metal excelente para el uso de prótesis óseas, dentales y en otras aplicaciones traumatológicas. [11]

2.3.3 Efectos de los Elementos Aleantes

Ti y algunas de sus aleaciones, Ta, Nb y Zr producen esencialmente óxidos insolubles, siendo los más adecuados para aplicaciones biomédicas.

Zr y Nb presentan una pasividad ideal con una capa protectora estable, resistente químicamente y velocidades de disolución sus capas mínimas. De hecho, Zr y Nb contribuyen en formar espontáneamente una capa de pasivación altamente protectora en las aleaciones de titanio y no son liberados, como Al o V, en el medio en iones disueltos pero más bien incorporados en la película de pasivación.

Entonces podemos concluir que los elementos Nb y Zr son elementos adecuados tanto frente a las posibilidades microestructurales como por sus buenas propiedades de biocompatibilidad para alearlos con titanio con objetivo de elaborar materiales sanos para aplicaciones biomédicas. Los dos objetivos principales de



utilizar el Nb y el Zr como elementos aleantes son que estas aleaciones tengan una actividad biológica casi-nula y un modulo de elasticidad muy bajo para acercarlo del hueso natural. [10]

2.3.3.1 Características del NIOBIO (Nb)

El niobio se utiliza esencialmente aleado con Zr, Hf, W, Ta y Mo para aumentar la resistencia a alta temperatura en aplicaciones aeroespaciales, por esto el niobio y sus aleaciones refractarias encuentran empleo en el ámbito de la tecnología de los cohetes, de los aviones supersónicos, del equipamiento para vuelos interplanetarios y de los satélites y en aleaciones con titanio o estaño para superconductores. [10]

En la ingeniería química, el niobio se emplea como material resistente a la corrosión para termointercambiadores, filtros, válvulas de aguja, etc. Con aleaciones de niobio se fabrican herramientas de corte de gran calidad y materiales magnéticos. Para aparatos termonucleares se usa la aleación de ferroniobio. El niobio se utiliza además en cirugía. [15]

2.3.3.2 Características del Circonio (Zr)

El zirconio es un elemento no-tóxico y se puede utilizar sin problemas sin peligro con respecto a sus reacciones en el cuerpo. [10]

Se calcula que el circonio (Zr) constituye aproximadamente un 0,017 % de la litosfera. Por su elevada actividad química a temperaturas sólo ligeramente superiores a la temperatura ambiente, el elemento se encuentra únicamente en estados combinados. El circonio se encuentra en todos los tejidos animales. Más del 90 % del circonio metálico se utiliza actualmente para la generación de energía nuclear debido a su baja sección transversal de absorción de neutrones y a su alta



resistencia a la corrosión en el interior de reactores atómicos. El circonio se utiliza también para la fabricación de hierro fundido, acero e instrumental quirúrgico.

No es totalmente correcto afirmar que los compuestos de circonio son fisiológicamente inertes, pero la tolerancia de la mayoría de los organismos al circonio parece mucho mayor que a la mayoría de los metales pesados. Se han utilizado sales de circonio para el tratamiento de la intoxicación por plutonio con el fin de desplazar el plutonio (y el itrio) depositado en el esqueleto y evitar su depósito cuando el tratamiento se inicia precozmente. Los compuestos de circonio se han recomendado y utilizado para el tratamiento tópico de la dermatitis de Rhus (hiedra) y como desodorante corporal. [15]

2.4 CORROSIÓN SUPERFICIAL

El medio fisiológico se puede considerar como una solución salina a moderada temperatura neutra y ligeramente oxidante, condiciones en las cuales los implantes de titanio y sus aleaciones experimentan una tasa de corrosión extremadamente baja; y aunque se someta a medios altamente agresivos, sigue presentando resistencia a la corrosión, incluso superior a otros metales como el acero, tanto in vivo como in vitro. Esto resulta paradójico si consideramos la alta reactividad que presenta el elemento al oxígeno, formando espontáneamente una capa de óxidos de titanio, termodinámicamente muy estable, pero ésta no avanza hacia el interior del cuerpo del implante, de forma que actúa como una película protectora que aporta la excelente resistencia a la corrosión e inercia química del titanio, permaneciendo estable en el medio biológico, a pesar de que la actividad corporal la puede modificar.

Por lo que se puede decir que su alta reactividad le proporciona su alta resistencia. Esta capa de óxido superficial, que se puede modificar de forma controlada por variados procesos, juega un papel importante en la respuesta temprana del tejido

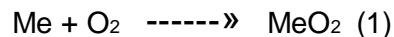


hospedador al separarlo del núcleo del implante, reduciendo la difusión de titanio iónico y proporcionando su biocompatibilidad. Uniendo con fuerza grupos hidroxilo y agua al igual que adsorbiendo moléculas orgánicas. y hace que carezca de cargas superficiales, lo que permite la interacción con las biomoléculas y la formación de una capa de fosfato-carbonato-calcico.

A pesar de la resistencia a la corrosión, esta puede aumentar al crearse una corriente de corrosión al usarse ciertos materiales dentales como amalgamas en la cavidad oral, provocando cambios de pH y alteraciones en el tejido circundante al implante, algo que no sucede con el uso conjunto de titanio y oro, acero o cromo.

2.5 OXIDACIÓN

Cuando un metal reacciona con un átomo o molécula y pierde electrones ocurre la oxidación del mismo, como ya se ha comentado anteriormente. La reacción que se produce se detalla en la Ecuación 1.



El incremento de energía libre de Gibbs G viene dado por la diferencia entre la G de los productos y la G de los reaccionantes. El incremento de energía libre de Gibbs para casi todos los óxidos metálicos es negativo y, por lo tanto, son estables en atmósferas de oxígeno. Los metales no son estables en atmósfera de oxígeno, por lo tanto se oxidan.

La formación de óxidos dificulta la posterior reacción del oxígeno. Si sometemos un material oxidado a la abrasión, el óxido desaparece, rompiéndose la película que se forma a la superficie del material, pero el material desnudo se vuelve a oxidar rápidamente. De no formarse esta capa, el metal se oxidaría totalmente. De esto podemos deducir que un metal puede resistir a su oxidación según su oxidación superficial.



De lo indicado anteriormente se deduce que hay óxidos metálicos que protegen a su metal base y otros que lo destruyen totalmente.

Existe una relación detallada por N. Pilling tal como se indica en la Ecuación 2

$$\frac{M \cdot d}{n \cdot m \cdot D} > 1 \quad (2)$$

Donde: M es el peso molecular del óxido, D es la densidad del óxido, m es el peso atómico del metal, d es la densidad del metal y n es el número de átomos del metal en la fórmula del óxido.

Si esta relación es mayor que 1, el óxido que se forma protege el metal. En el caso concreto del titanio vamos a comprobar que la capa de óxido, considerando que se forma dióxido de titanio en superficie, es protectora, eso es, relación mayor que 1.

Para el titanio tenemos los valores siguientes:

$$M = 76.88 \text{ g/mol} \quad D = 4.25 \text{ g/cm}^3 \quad m = 44.88 \text{ g/mol}$$

$$d = 4.507 \text{ g/cm}^3 \quad n = 1$$

Sustituyendo los valores anteriores en la ecuación (2) el resultado es 1,81 (Al ser el resultado mayor que uno, la capa de óxido formada será estable). [11]

2.6 OXIDACIÓN ANÓDICA

Muchos metales expuestos en un ambiente corrosivo pueden ser protegidos usando técnicas de prevención electro-química, existiendo dos tipos: protección catódica y protección anódica (Oxidación Anódica). Ambas tienen por objetivo disminuir la corrosión sufrida por el material. [11]



El proceso de oxidación anódica consiste en obtener de manera artificial películas de óxido de mucho más espesor y con mejores características de protección que las capas naturales, estas se obtienen mediante procesos químicos y electrolíticos.

Por oxidación anódica se entiende el procedimiento para crear sobre la superficie de la pieza tratada una capa de óxido uniforme que pueda mantenerse estable, para que sea inatacable por los diferentes agentes ambientales al que estará sometido el material y al mismo tiempo obtener una coloración de muy buena calidad.

El procedimiento se realiza mediante un tratamiento en celdas con adecuadas soluciones químicas según un procedimiento secuencial: limpieza, decapado, limpieza, oxidación y sellado. [6]

El mecanismo de formación de la capa, es decir, el cómo se forma en la superficie del metal ha sido motivo de múltiples estudios.

Se dice que la formación de la capa de óxido superficial se puede dividir en tres etapas [Locke y Riggs, 1981, p.119]:

1. Cuando el metal es sumergido en una solución acuosa se produce la donación de electrones al medio.
2. El catión del metal se disuelve en solución.
3. Los cationes liberados reaccionan con el electrolito para formar el componente que se deposita en la superficie del metal, en este caso, el óxido de titanio.

Cabe destacar la gran reactividad del titanio con el oxígeno, que origina la rápida formación de la capa de óxido.

La ecuación general sería la siguiente:



La diferencia de potencial aplicado entre ánodo y cátodo determina el espesor de la capa formada en la superficie del metal. Potenciales más altos implica una intensidad más alta y la capa formada tendrá mayor espesor. Los óxidos formados van desde el TiO hasta el Ti_7O_{12} , cada uno de los cuales muestra una gradación diferente y muestran una superficie coloreada. La capa de oxido obtenida presentan propiedades de reflexión, refracción y absorbanca de la luz., tal como se esquematiza en la Figura 3.

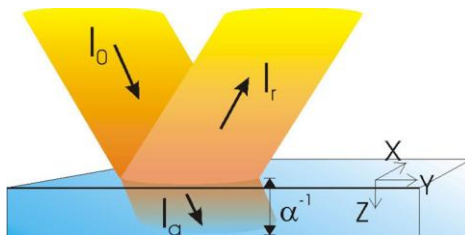


Figura. 3 Diagrama esquemático del fenómeno de reflexión y refracción de la capa de oxido de titanio, donde se muestra el haz de radiación incidente (I_0), el reflejado (I_r) y el transmitido al material (I_a). [4]

Dado este fenómeno la capa de oxido de titanio obtenido presenta una coloración diferente de acuerdo a el espesor de la misma, que a su vez esta depende del voltaje aplicado [1] pues a mayores voltajes aplicados mayor será el espesor de la capa. Como se muestra en la Figura 4. [11]

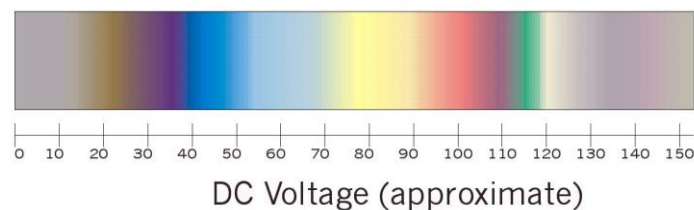


Figura. 4 Diagrama esquemático donde se muestra la variación del color obtenido de acuerdo al voltaje aplicado. [23]

2.7 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA.

La técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés), es un método electroquímico utilizado en estudios de corrosión, el cual se basa en el uso de una señal de corriente alterna (CA) que es aplicada a un electrodo (metal en corrosión) y determinando la respuesta correspondiente.

En el procedimiento experimental más comúnmente usado, se aplica un pequeño potencial (E) a un electrodo y se mide su respuesta en corriente (I) a diferentes frecuencias. No obstante, en ciertas circunstancias, es posible aplicar una señal pequeña de corriente y medir la respuesta en potencial del sistema. Así, el equipo electrónico usado procesa las mediciones de potencial - tiempo y corriente - tiempo, dando como resultado una serie de valores de impedancia correspondientes a cada frecuencia estudiada. Esta relación de valores de impedancia y frecuencia se denomina "espectro de impedancias".

En el caso de los estudios de corrosión que utilizan la técnica de EIS, los espectros de impedancia obtenidos suelen ser analizados mediante circuitos eléctricos equivalentes, compuestos por componentes tales como resistencias (R), capacitancias (C), inductancias (L), etc. Combinados de tal manera que reproduzcan los espectros de impedancia medidos. Estos circuitos eléctricos son denominados "circuitos eléctricos equivalentes". [14] Tal como podemos observar en la Figura 5.

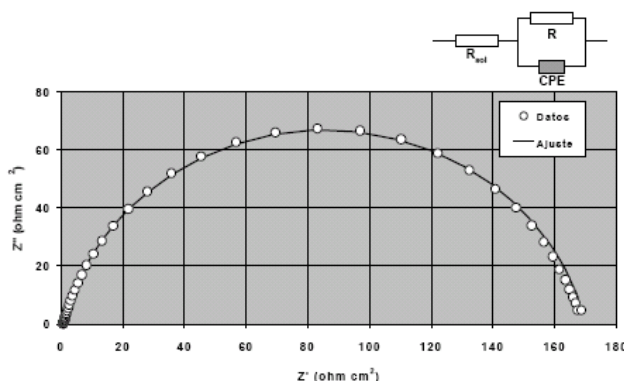


Figura 5. Datos experimentales obtenidos para un acero al carbono inmerso en una solución aireada de HCl 0.5 M [14]

3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

La metodología llevada a cabo para el desarrollo experimental del proceso de anodizado, fue la que se muestra en la Figura 6:

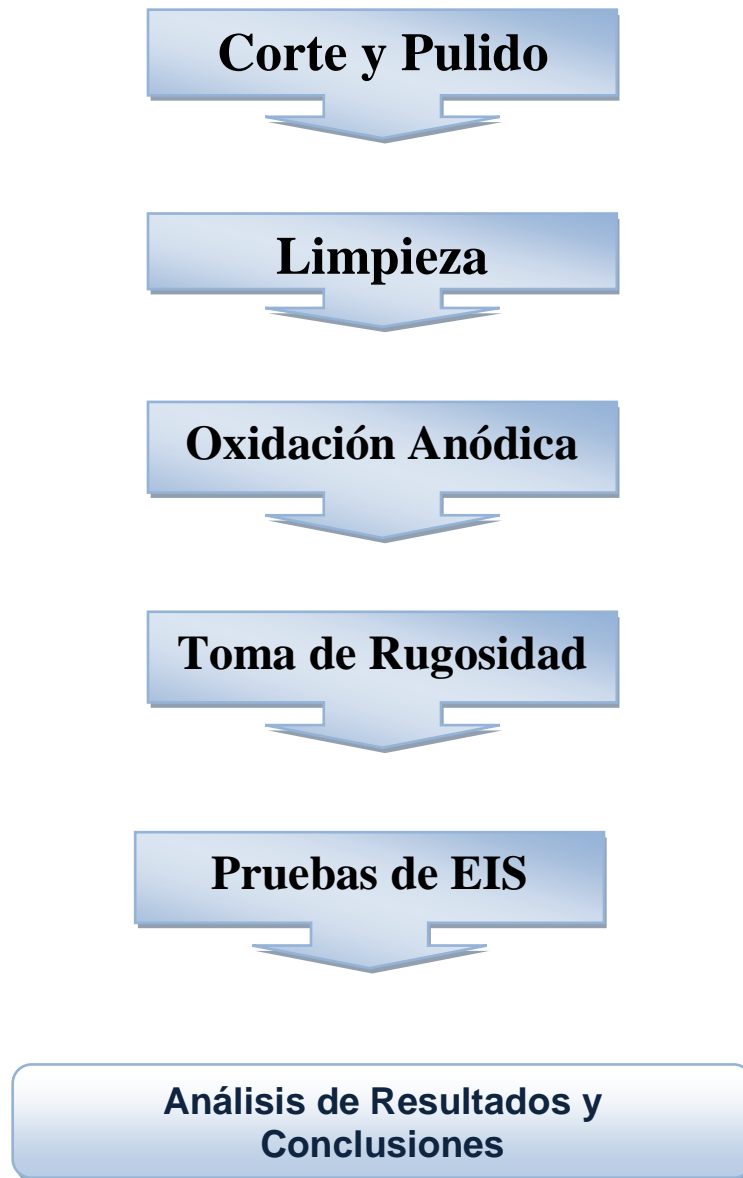


Figura 6. Esquema de la Metodología Experimental

3.1 MUESTRAS MECANIZADAS

Las piezas de trabajo utilizadas, fueron probetas circulares con un diámetro de 28.6 mm y 3 mm de espesor (Figura 7). El diseño de las probetas se realizó tomando en cuenta la facilidad en su manipulación para el proceso de pulido, para la realización de pruebas preliminares pues facilita retirar el recubrimiento. Además la celda que se utilizó para las pruebas de EIS, exigía que la probeta fuese de cara plana y con un diámetro mayor a 1 cm².

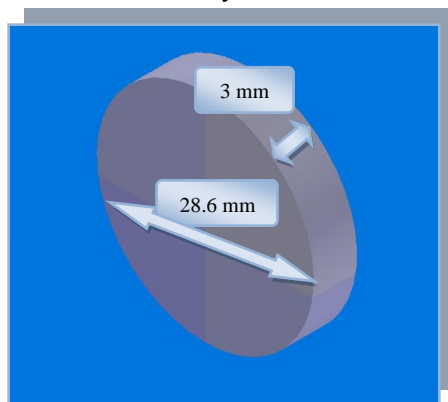


Figura 7. Diseño de Probetas

3.2. PULIDO MECANICO

Las probetas de Tiadyne se sometieron a un pulido mecánico con papel abrasivo de carburo de silicio (SiC) de numeración 80, 120, 240, 320, 400 y 600, siguiendo la norma ASTM E3-01. Con el fin de dar uniformidad a su superficie y borrar todo rastro de marcas del mecanizado que se dio durante el corte de las mismas.

3.3. LIMPIEZA

Todo proceso de recubrimientos especialmente los procesos de oxidación anódica exigen una preparación superficial de calidad pues todo rastro de impurezas y grasas en la superficie impiden obtener un recubrimiento uniforme.

Para garantizar un buen estado superficial de las probetas que se iban recubrir se realizo un proceso de limpieza que consistió en sumergir cada probeta en agua desionizada en un limpiador de ultrasonido (Figura 8) durante 180 segundos para eliminar los rastros de suciedad y abrasivo, a continuación se sumergió en solución de bórax con trifosfato de sodio (PH = 9.11) durante 180 segundos para eliminar todo rastro de grasas.



Figura 8. Limpiador de Ultrasonido

Para finalizar con el fin de eliminar la capa de oxido formada espontáneamente en la superficie de la probeta, se realizo un proceso de decapado sumergiendo la probeta en una mezcla de acido fluorhídrico (HF) y acido nítrico (HNO_3) durante 3 minutos.

3.4. OXIDACION ANODICA

Para el proceso de Oxidación una vez finalizada la limpieza de la superficie del material se introdujo cada pieza en la celda (Figura 9) sumergiéndola en la solución escogida. Para esto se seleccionaron tres electrolitos diferentes que de acuerdo a diferentes autores [2] [25] [26] [1] presentan los mejores resultados.

Donde se conecto a un fuente de potencia (Figura 10) aplicando una diferencia de potencial en un rango de 15 - 90 voltios con una diferencia de 15 voltios entre cada prueba, y variando el tiempo de exposición en 2,3 o 5 minutos.

Una vez finalizado el proceso de oxidación, se sometió a el proceso de sellado introduciendo el material en agua desionizada a una temperatura entre 88 - 90°C durante 2 minutos, para finalizar con un secado de cada pieza con aire frio.

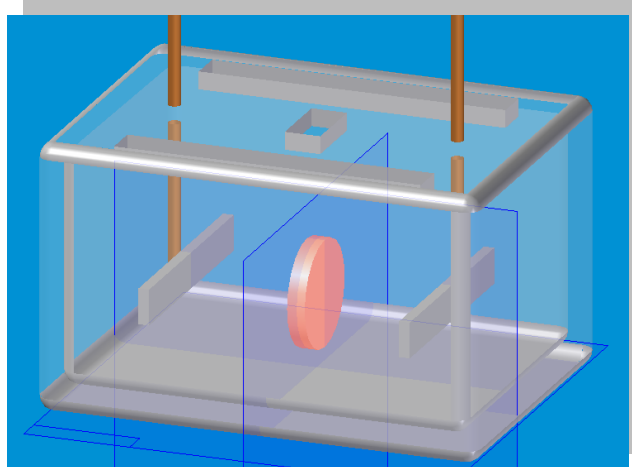


Figura 9. Celda de Oxidación



Figura 10. Fuente de Potencia

3.4.1. ELECTROLITO DE ACIDO SULFURICO CON ACIDO OXALICO

Para el desarrollo de los recubrimientos en la solución de ácido sulfúrico con ácido oxálico se utilizó una solución con las características y condiciones que se indican en la Tabla 2.

Solución de ácido Sulfúrico y Ácido Oxálico	
Concentración	2 M
Temperatura	23 - 24°C
Voltaje	15 - 30 - 45 - 60 - 75 - 90V
Tiempo	2 - 3 o 5 minutos

Tabla 2. Condiciones solución de Ácido Sulfúrico + Ácido Oxálico

3.4.2. ELECTROLITO DE ACIDO SULFURICO

El electrolito de ácido sulfúrico es una solución que permite el rápido movimiento de iones, sus condiciones y concentración fueron tomadas directamente de la bibliografía. [2] Según se muestran en la Tabla 3.

Solución de ácido Sulfúrico	
Concentración	1 M
Temperatura	23 - 24°C
Voltaje	15 - 30 - 45 - 60 - 75 - 90V
Tiempo	2 - 3 o 5 minutos

Tabla 3. Condiciones solución de Ácido Sulfúrico

3.4.3. ELECTROLITO DE HIDROXIDO DE SODIO

Como contraste a los dos electrolitos ácidos mencionados anteriormente, se tomó un electrolito básico de NaOH con una concentración de 0.1M pues según la teoría con este se obtienen mayores espesores de recubrimiento. [2]

Las condiciones del electrolito utilizado, su concentración, voltajes y tiempos utilizados se describen en la Tabla 4.

Solución de Hidróxido de Sodio	
Concentración	0.1 M
Temperatura	23 - 24°C
Voltaje	15 - 30 - 45 - 60 - 75 - 90V
Tiempo	2 - 3 o 5 minutos

Tabla 4. Condiciones solución de Hidróxido de Sodio

3.5. TOMA DE RUGOSIDAD

En la toma de rugosidades se utilizó un video microscopio confocal de marca Hirox modelo KH7700 (Figura 11).

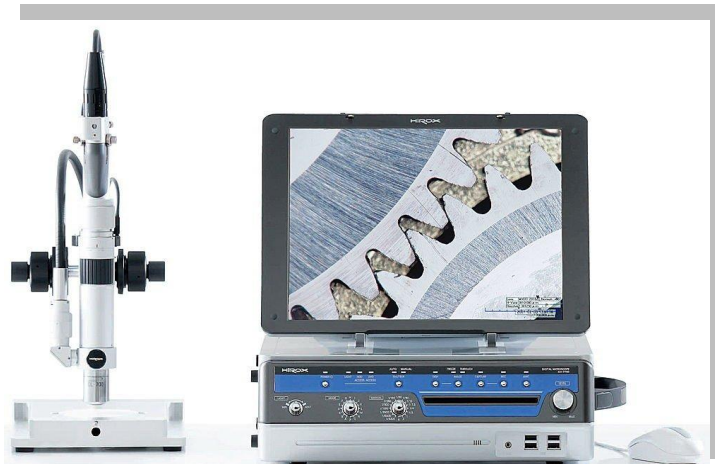


Figura 11. Video Microscopio Digital Hirox KH 7700. [9]

Cada uno de los recubrimientos obtenidos fueron observados y analizados a aumentos de 140, 280, 560, 700 y 1400x, para la toma de rugosidades se realizaron reconstrucciones a 1400x en tres puntos de la superficie de cada probeta y se tomaron tres medidas por cada punto.

Se tomó la rugosidad, a el material después del pulido mecánico y después de obtenido cada uno de los recubrimientos. Al material después del pulido mecánico, se le eliminó la grasa o impurezas presentes, pues estas podían interferir en las mediciones.

3.6. DETERMINACION DE LAS MEJORES CONDICIONES

A medida que se obtenían los recubrimientos, se analizaron cada una de las características como son la variación del color, su intensidad, uniformidad y estabilidad para escoger cuales eran las condiciones optimas en la obtención de los recubrimientos en cada uno de los electrolitos utilizados.

3.7 PRUEBAS DE EIS

Puesto que los recubrimientos obtenidos se van utilizar en implantes se hace necesario realizar pruebas de resistencia a la corrosión de los recubrimientos en soluciones SBF (Simulation Body Fluids) o soluciones simuladas del cuerpo, dado que el material se utilizara como implante dental este va a estar expuesto básicamente a fluidos de sangre y saliva.

Para esto basándonos en la literatura se escogieron para simular el fluido sanguíneo la solución de Hank (Tabla 5), con un valor de conductividad eléctrica de 1822 $\mu\text{s}/\text{cm}$ y una solución artificial de saliva (Tabla5), con un valor de conductividad eléctrica de 358 $\mu\text{s}/\text{cm}$. Estas pruebas fueron realizadas en las instalaciones del Grupo de Investigación en Corrosión (GIC).

Solución de Hank (PH=6.9)		Solución Simulada de Saliva (PH=6.9)	
Reactivo	Concentración g /L	Reactivo	Concentración g /L
NaCl	8	NaCl	0.4
KCl	0.4	KCl	0.4
NaHCO ₃	0.35	CaCl ₂ H ₂ O	0.79
NaH ₂ PO ₄ ·H ₂ O	0.25	NaH ₂ PO ₄ H ₂ O	0.69
Na ₂ HPO ₄ · 2H ₂ O	0.06	Na ₂ S 9H ₂ O	0.005
CaCl ₂ 2H ₂ O	0.19	Urea	1
MgCl ₂	0.19		
MgSO ₄ 7H ₂ O	0.06		
Glucosa	1		

Tabla 5. Composición de la Solución de Hank y la Solución Simulada de Saliva. [8]



Figura 12. Potenciostato galvanostato de ACM Instruments Gill AC.

Para esto se utilizó un potenciostato galvanostato de ACM Instruments Gill AC, una amplitud sinusoidal de 25 mV, un barrido de frecuencia de 10 mHz - 10 KHz y con un área expuesta de 1 cm².

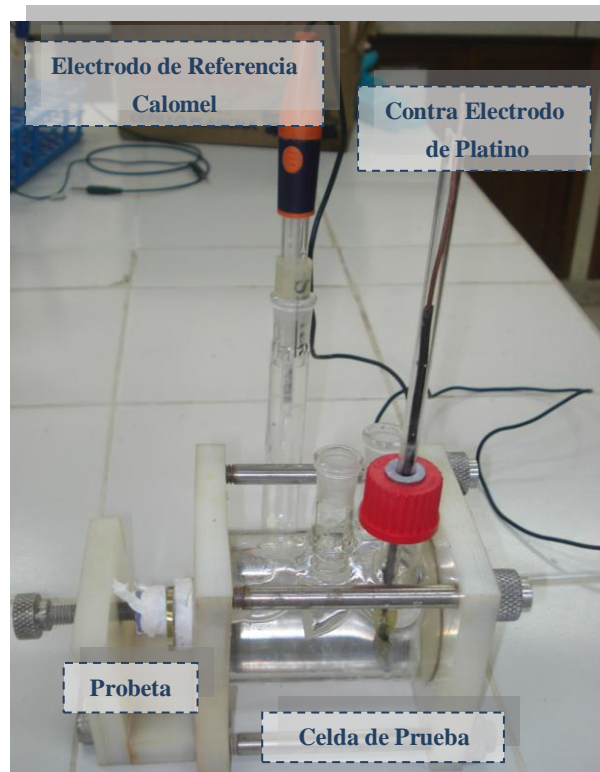


Figura 13. Montaje para pruebas de EIS.

4. RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS

4.1 RUGOSIDAD (Ra)

La literatura establece que, se deben tomar el número necesario de medidas de rugosidad, hasta que su desviación estándar no sea mayor de 2. Por esto se tomaron, tres medidas en tres puntos diferentes de la superficie del material (Figuras 14, 15, 16), además de esto se midió la rugosidad del material en cada una de las etapas de limpieza y en cada uno de los recubrimientos que se obtuvieron. Con el fin de analizar posibles cambios que se pudieran dar en la rugosidad de la superficie del material (Tabla 6).

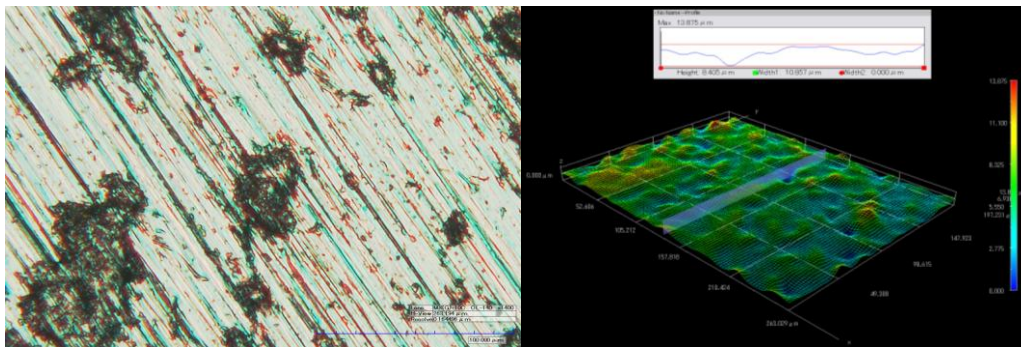


Figura 14. Fotografía de la superficie del material pulido en lija 600 a 1400 aumentos y reconstrucción en 3D.

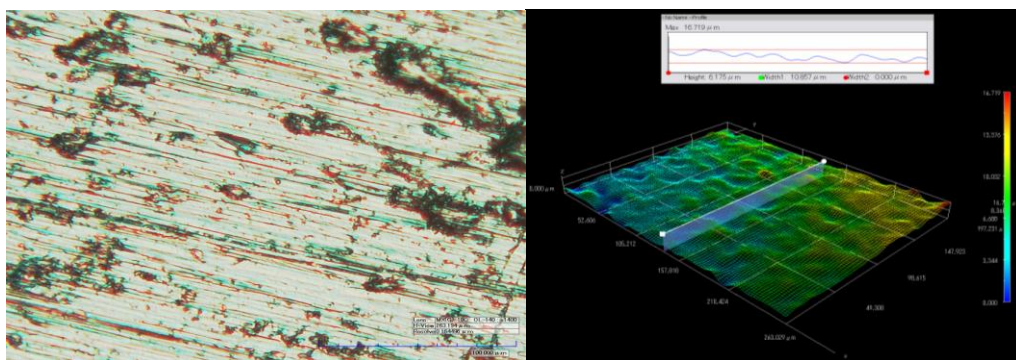


Figura 15. Fotografía de la superficie del material pulido en lija 600 y expuesto a la solución desengrasante durante 3 minutos a 1400 aumentos y reconstrucción en 3D.

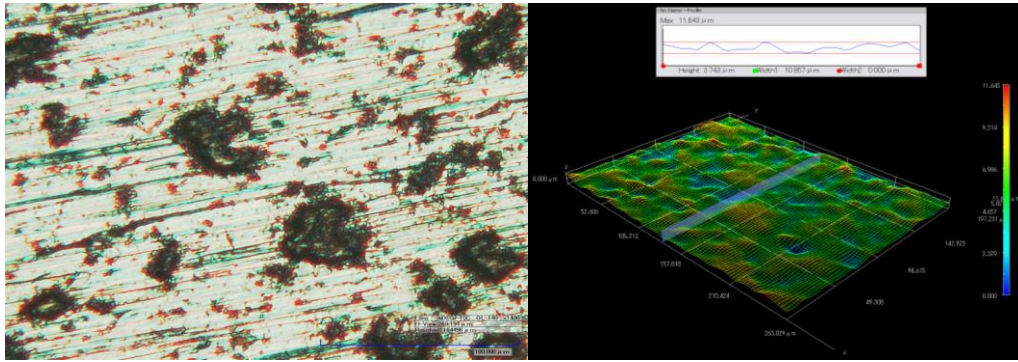


Figura 16. Fotografía de la superficie del material pulido en lija 600, expuesto a la solución de decapado durante 3 minutos a 1400 aumentos y reconstrucción en 3D.

Pulido hasta lija 600		Desengrasado		Decapado	
Rugosidad (Ra)		Rugosidad (Ra)		Rugosidad (Ra)	
μm		μm		μm	
8.417		6.962		7.141	
6.868		8.571		5.474	
4.447		9.292		6.353	
6.139		5.666		7.075	
7.28		6.094		5.552	
6.41		6.678		5.056	
4.08		6.775		5.209	
6.309		5.424		7.062	
8.405		6.175		6.658	
6.484	Ra Promedio	6.849	Promedio	6.176	Promedio
1.512	Desviación Estándar	1.296	Desviación Estándar	0.856	Desviación Estándar

Tabla 6. Medidas de rugosidad tomadas en el material pulido con lija 600, expuesto a la solución desengrasante y decapado.

Como se puede observar en la Tabla 6 ninguno de los pasos de limpieza afecto la rugosidad del material. Esto se debe a que la solución desengrasante, tiene como única finalidad eliminar rastros de grasa que se pueden presentar en la superficie del material, dado por su manipulación y en el corte de las muestras.

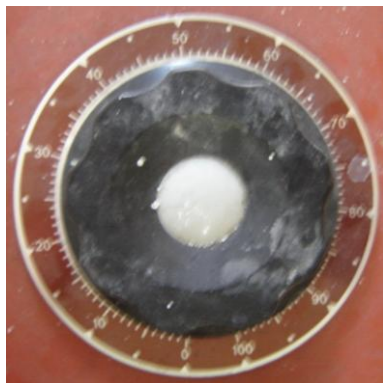
En el caso de la solución de decapado esta solución se aplica para eliminar la capa de oxido que se crea naturalmente en el titanio en su reacción con el aire, que según la literatura tiene entre 5 y 10nm de espesor.

4.2. OXIDACION ANODICA

En la obtención de los recubrimientos deseados por medio de oxidación anódica se realizaron varias pruebas preliminares con el fin de establecer las condiciones óptimas. Entre las cuales están el diseño de las probetas, el sistema de sujeción de las mismas, el tiempo de decapado, la temperatura y tiempo de sellado. Características señaladas anteriormente en la metodología. La composición del electrolito y condiciones del proceso fueron tomadas directamente de la literatura [2] [1].

Dado que la fuente de potencia utilizada no presenta un control directo sobre el potencial aplicado pues este se regula por medio de una perilla (Figura 17a),

El equipo cuenta con un indicador de voltaje en donde muestra el valor real del voltaje aplicado (Figura 17b), pues su valor exacto también depende del circuito que forma el sistema. En los resultados que se muestran en las Tablas 7 a la 14, se presenta el valor de voltaje aplicado regulado mediante la perilla y el valor real aplicado que se muestra en el indicador de voltaje.



(a)

Figura 17. (a) Perilla de Control de Potencial.



(b)

(b) Indicador de Voltaje Real.

Con el diseño de celda de anodizado que se utilizó, el diseño de las probetas y las buenas características superficiales del material todos los recubrimientos obtenidos presentaron buena uniformidad en su coloración pues ninguno presentó zonas sin recubrir.

4.2.1 ELECTROLITO DE ACIDO SULFURICO Y ACIDO OXALICO

El electrolito de Acido sulfúrico y Acido Oxálico, se escogió tomando en cuenta que el ácido sulfúrico, permite un rápido movimiento de los iones de la solución y de los electrones, dando como resultado un rápido crecimiento de la capa anódica sobre la superficie del material. El ácido oxálico que se utilizó como electrolito pues, de acuerdo a la literatura con este se obtienen recubrimientos más brillantes dado que se obtiene una superficie con menor rugosidad. [27]

A continuación se muestran en las Figuras 18, 19 y 20, las fotografías de los recubrimientos obtenidos, junto con la fotografía de la superficie a 1400 aumentos, la reconstrucción en 3D de la superficie, los valores de rugosidad promedio obtenidos y su desviación estándar. En las Tablas 7, 8 y 9 se especifican las condiciones de oxidación en el electrolito de ácido sulfúrico con ácido oxálico, el voltaje aplicado y el color obtenido.

Electrolito	Oxálico y Sulfúrico	Voltaje	Voltaje Real	Color
Tiempo	2 minutos	15	15,8	Morado
T. Sellado	90 °C	30	31,1	Azul Cielo
T. Electrolito	23 ° C	45	47,2	Dorado
		60	63,7	Fucsia
		75	79,4	Azul Aguamarina
		90	94,8	Dorado Pálido

Tabla 7. Condiciones de Oxidación en el electrolito de Acido Sulfúrico y Acido Oxálico con un tiempo de exposición de 2 minutos. Valores de Voltaje aplicado y Color obtenido.

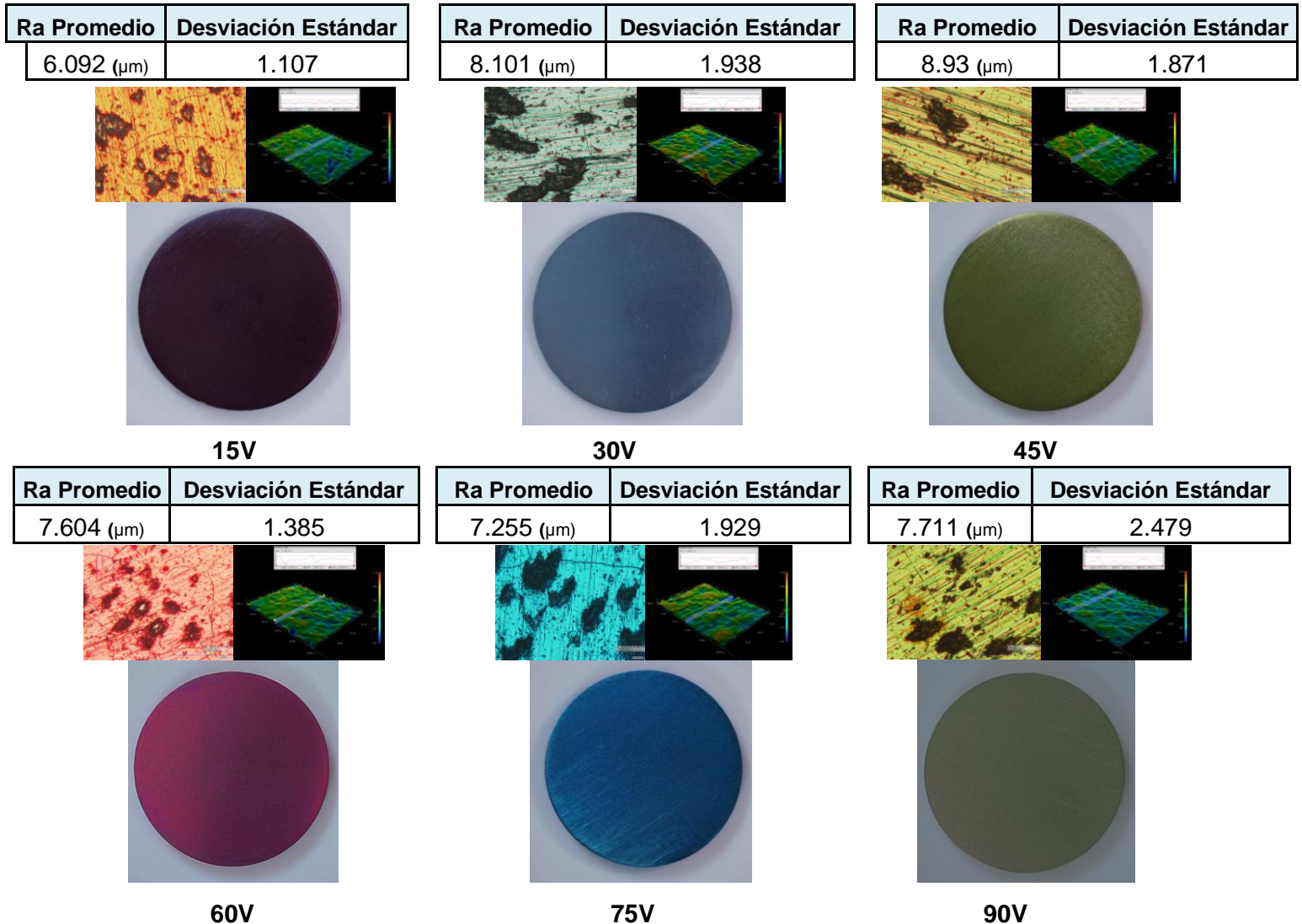
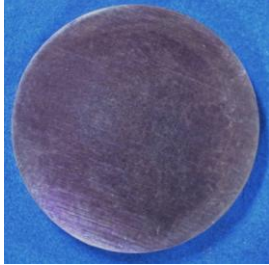
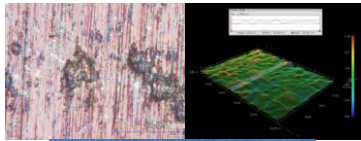


Figura 19. Gama de colores, micrografías a 1400 aumentos y reconstrucción en 3D Valores de rugosidad promedio y desviación estándar en los recubrimientos obtenidos en Acido Sulfúrico y Acido Oxálico con un tiempo de exposición de 3 minutos.

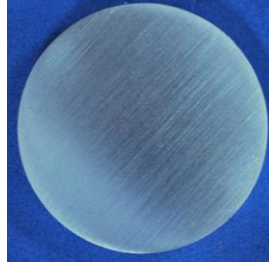
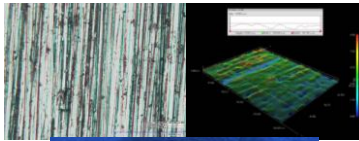
Electrolito	Oxálico y Sulfúrico	Voltaje	Voltaje Real	Color
Tiempo	5 minutos	15	16	Morado
T. Sellado	90 °C	30	31,6	Azul Cielo
T. Electrolito	23 ° C	45	48,4	Dorado
		60	65,8	Fucsia
		75	81,8	Azul Aguamarina
		90	94,8	Dorado Pálido

Tabla 9. Condiciones de Oxidación en el electrolito de Acido Sulfúrico y Acido Oxálico con un tiempo de exposición de 5 minutos. Valores de Voltaje aplicado y Color obtenido.

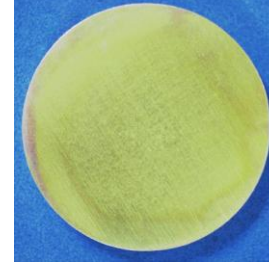
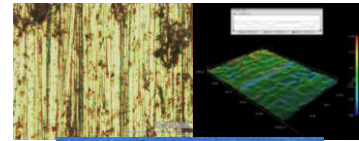
Ra Promedio	Desviación Estándar	Ra Promedio	Desviación Estándar	Ra Promedio	Desviación Estándar
4.556 (μm)	0.964	4.373 (μm)	1.215	4.772 (μm)	1.157



15V

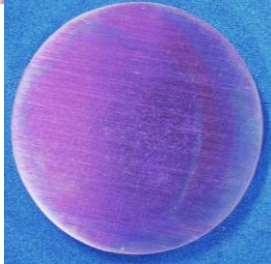
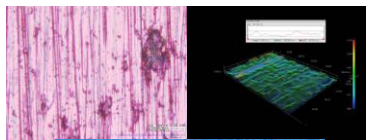


30V



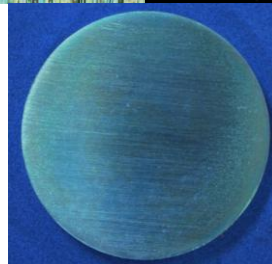
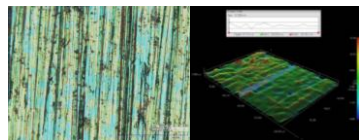
45V

Ra Promedio	Desviación Estándar
5.597 (μm)	1.452



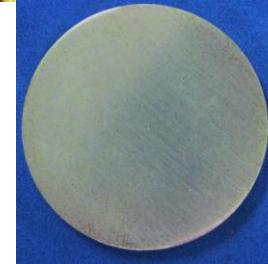
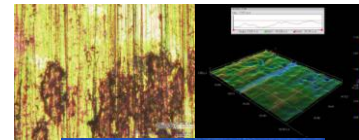
60V

Ra Promedio	Desviación Estándar
5.634 (μm)	1.405



75V

Ra Promedio	Desviación Estándar
5.865 (μm)	1.568



90V

Figura 20. Gama de colores, micrografías a 1400 aumentos y reconstrucción en 3D Valores de rugosidad promedio y desviación estándar en los recubrimientos obtenidos en Acido Sulfúrico y Acido Oxálico con un tiempo de exposición de 5 minutos.

Los recubrimientos obtenidos en el electrolito de ácido sulfúrico con ácido oxálico, mostraron buenos resultados en cuanto a la uniformidad, pues todas las muestras presentaron coloración en toda la superficie.

Las probetas con un tiempo de exposición de 3 minutos presentaron los mejores resultados, pues las muestras con un tiempo de exposición de 2 minutos presentaron los mismos colores pero con una menor intensidad. En cuanto a los recubrimientos obtenidos con un tiempo de exposición de 5 minutos presentaron

manchas, esto debido a una sobre exposición dando como resultado diferencias en la coloración, con zonas con colores más claros y otras con colores más intensos.

Los voltajes que presentaron mejores resultados fueron los obtenidos a 30, 45 y 60 voltios, pues los recubrimientos obtenidos a 15V presentaban aspecto con zonas irregulares, además de una baja resistencia a la fricción pues se rayan fácilmente en su manipulación. Los recubrimientos obtenidos a 75 y 90 voltios aunque presentaron un buen aspecto superficial, estos presentaron formación de gases tóxicos en la superficie del gancho de sujeción y en el ánodo; posiblemente debido al calentamiento en el gancho de sujeción por la resistencia eléctrica del material. En estos procesos no es recomendable la formación de gases pues estos son tóxicos dificultando su aplicación a nivel industrial, además esta formación de gases generan defectos en los recubrimientos dando como resultado recubrimientos de mayor porosidad disminuyendo la resistencia a la corrosión del recubrimiento.

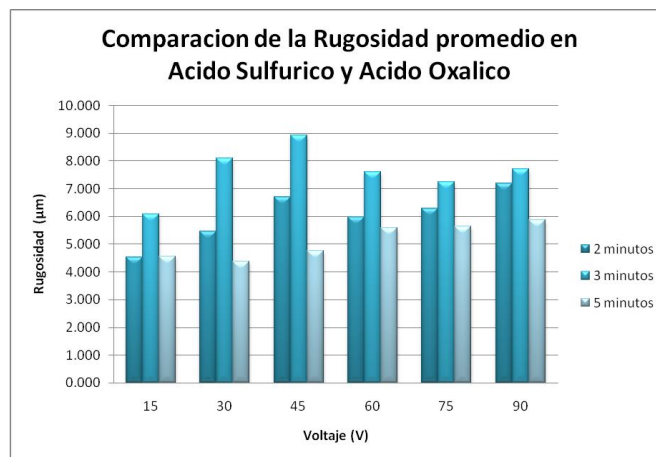


Figura 21. Grafico comparativo de las rugosidades obtenidas en los recubrimientos obtenidos en el electrolito de Acido Sulfúrico y Acido Oxálico.

Los resultados en las medidas de rugosidad (Figura 21) muestran que los recubrimientos obtenidos a 2 y 3 minutos de exposición mostraron comportamientos similares, pues entre los 15 y 45 voltios presentaron un incremento en su rugosidad con el aumento del voltaje aplicado, después se presento un pequeño descenso a un valor de rugosidad casi constante. Esto

posiblemente se da porque el rompimiento eléctrico que se da en la superficie del material incrementa hasta los 45V después, este se hace casi constante.

A diferencia de esto los recubrimientos obtenidos con un tiempo de exposición de 5 minutos presentaron solo un pequeño aumento en su rugosidad a los después de los 60V.

4.2.2 ELECTROLITO DE ACIDO SULFURICO

El ácido sulfúrico es un electrolito que de acuerdo a la literatura presenta un rápido movimiento de los iones presentes en la solución, dando como resultado una mayor velocidad de formación del recubrimiento [32]. Además con este electrolito se obtienen recubrimientos con poros de forma regular, que están compuestos generalmente de TiO_2 en estructura de anatasa y rutilo [33].

A continuación en las Tablas 9, 10 y 11 se muestran las condiciones de oxidación aplicado en los recubrimientos con 2, 3 o 5 minutos de exposición respectivamente, junto con las fotografías tomadas de cada uno de los recubrimientos obtenidos, su superficie a 1400 aumentos, reconstrucción en 3D, los valores de rugosidad promedio y su desviación estándar (Figuras 22, 23 y 24).

Electrolito Acido Sulfúrico
Tiempo 2 minutos
T. Sellado 89 °C
T. Electrolito 23 ° C

Voltaje	Voltaje Real	Color
15	15,9	Morado
30	31,3	Azul Cielo
45	47,4	Dorado
60	63,8	Fucsia
75	80	Azul Aguamarina
90	97,8	Dorado Pálido

Tabla 10. Condiciones de Oxidación en el electrolito de Acido Sulfúrico con un tiempo de exposición de 2 minutos. Valores de Voltaje aplicado y Color obtenido.

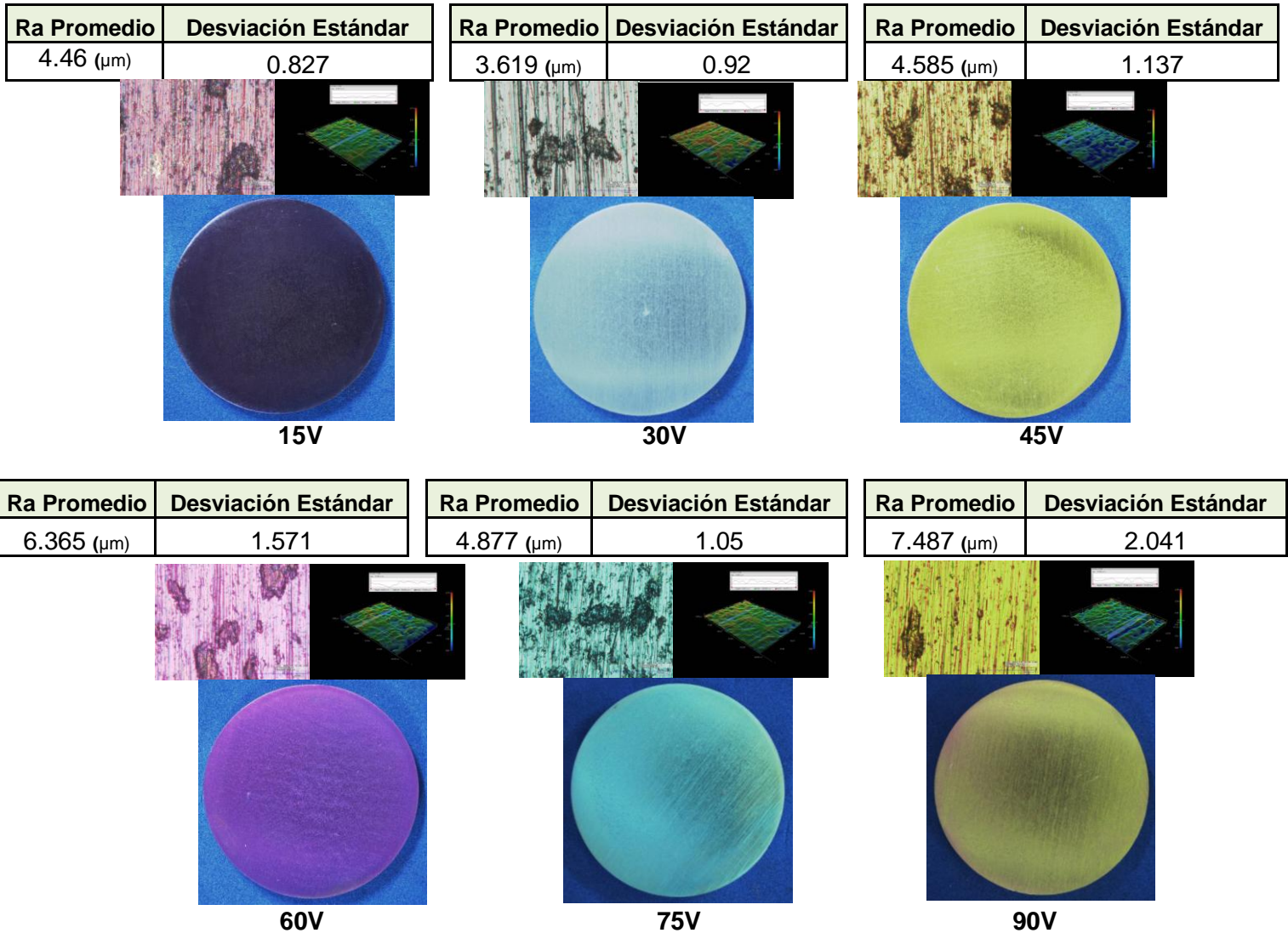


Figura 23. Gama de colores, micrografías a 1400 aumentos y reconstrucción en 3D Valores de rugosidad promedio y desviación estándar en los recubrimientos obtenidos en Acido Sulfúrico con un tiempo de exposición de 3 minutos.

Electrolito	Acido Sulfúrico	Voltaje	Voltaje Real	Color
Tiempo	5 minutos	15	15,5	Morado
T. Sellado	89 °C	30	31,5	Azul
T.		45	47,6	Dorado
Electrolito	23 °C	60	64,2	Morado claro
		75	81	Azul Metálico
		90	97,4	Dorado verde

Tabla 12. Condiciones de Oxidación en el electrolito de Acido Sulfúrico con un tiempo de exposición de 5 minutos. Valores de Voltaje aplicado y Color obtenido.

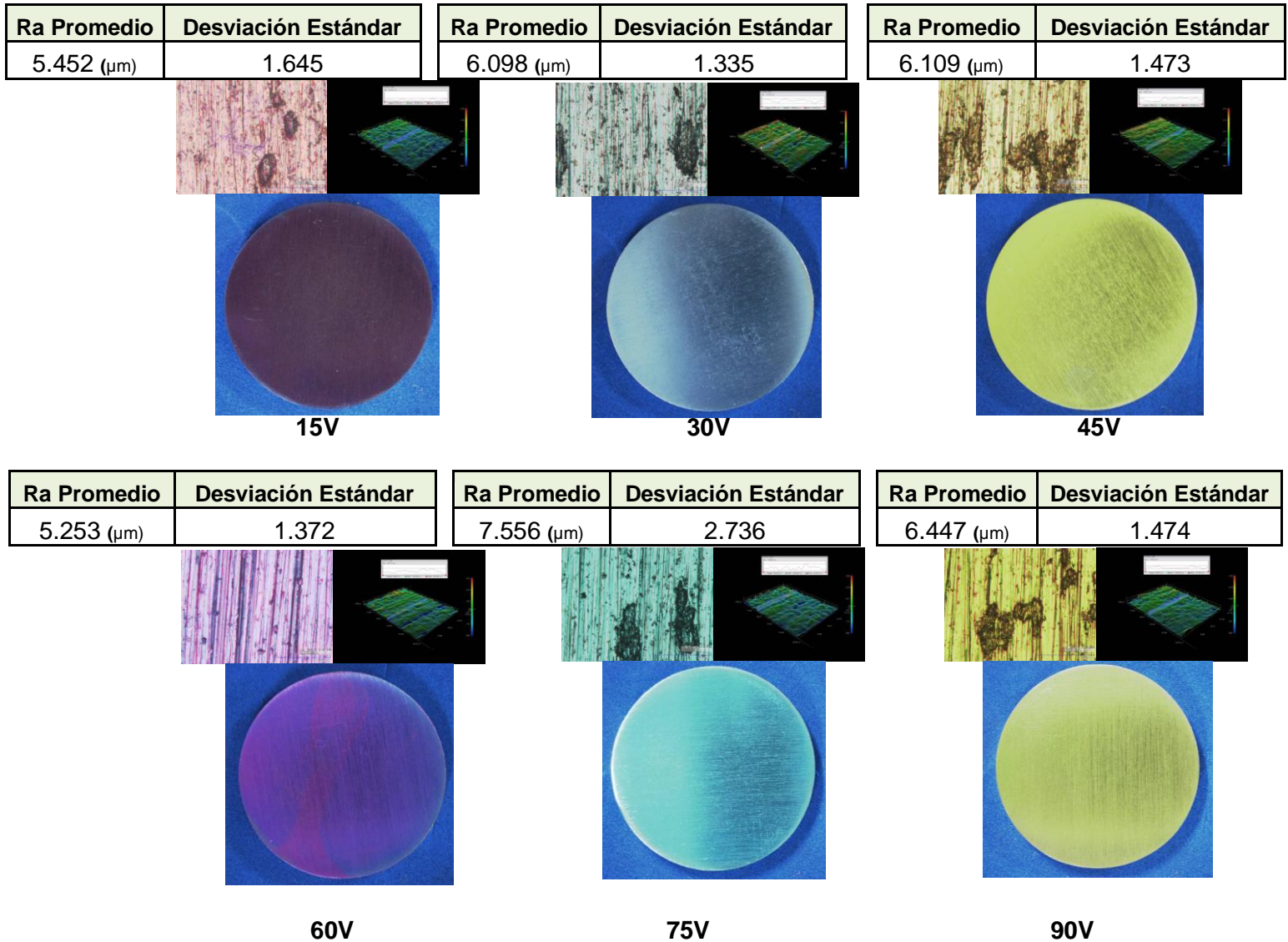


Figura 24. Gama de colores, micrografías a 1400 aumentos y reconstrucción en 3D Valores de rugosidad promedio y desviación estándar en los recubrimientos obtenidos en Acido Sulfúrico con un tiempo de exposición de 5 minutos.

Los resultados obtenidos con el electrolito de ácido sulfúrico, no presentaron ninguna diferencia en su aspecto con los resultados obtenidos en el electrolito de ácido sulfúrico y ácido oxálico. Esto se debe básicamente a que las dos soluciones tienen la misma concentración de ácido sulfúrico, y la única diferencia entre ellas es la presencia de ácido oxálico que tiene un efecto “abrillantador”, pero este efecto no se observó debido posiblemente a la presencia de Niobio en la aleación. Cabe mencionar que si el metal base tiene elementos aleantes como el niobio y el

tántalo la capa de oxido del recubrimiento presenta un color brillante debido al elevado índice de refracción que poseen los óxidos de estos elementos. [2]

Los resultados de los valores promedios de rugosidad muestran una relación entre el tiempo de exposición y el aumento de la rugosidad del material, pues los valores de rugosidad con 2 minutos de exposición fueron los más bajos. Esta relación se mantuvo hasta los 45 voltios, a mayores potenciales aplicados los valores de rugosidad en los tiempos de exposición de 3 y 5 minutos presentaron valores similares; en 2 de estos potenciales las probetas con un tiempo de exposición de 3 minutos presento mayor valor rugosidad.(Figura 25)

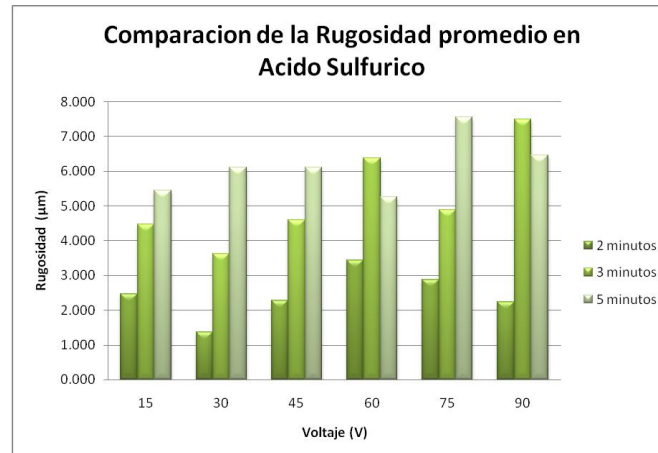


Figura 25. Grafico comparativo de las rugosidades obtenidas en los recubrimientos obtenidos en el electrolito de Acido Sulfúrico.

4.2.3 ELECTROLITO DE HIDROXIDO DE SODIO

En los procesos de oxidación anódica con electrolitos alcalinos o básicos, el hidróxido de sodio se caracteriza por ser uno de los más utilizados. Utilizando este electrolito se pueden obtener capas de recubrimiento de mayor espesor, con este electrolito no se presenta formación de vapores, pero se presenta una formación de pequeñas burbujas en la superficie del ánodo y de los cátodos, dada por la evolución del hidrogeno. Dada esta característica la utilización de este electrolito



presenta la desventaja que con este se obtienen capas de recubrimiento mas opacas. [32] [2]

En las tablas 13,14 y 15 se presentan las condiciones de oxidación para los recubrimientos obtenidos en hidróxido de sodio con tiempos de 2,3 y 5 minutos de exposición. En las Figuras 26, 27 y 28 se presentan los resultados obtenidos junto con las reconstrucciones en 3D a 1400 aumentos y los valores de rugosidad promedio y desviación estándar obtenidos.

		Voltaje	Voltaje Real	Color
Electrolito	Hidróxido de Sodio	15	15,4	Morado
Tiempo	2 minutos	30	31,6	Azul Cielo
T. Sellado	90 °C	45	48	Dorado
T.		60	63,8	Fucsia
Electrolito	23 ° C	75	79,5	Azul Aguamarina
		90	96,1	Dorado Pálido

Tabla 13. Condiciones de Oxidación en el electrolito de Hidróxido de Sodio con un tiempo de exposición de 2 minutos. Valores de Voltaje aplicado y Color obtenido.

Con este electrolito se obtuvieron espesores de recubrimiento iguales, a los que se dieron los dos electrolitos ácidos, pues en todos los casos se presentaron los mismos colores para cada potencial aplicado. Existiendo una relación directa entre el color obtenido y el espesor del recubrimiento, se puede asegurar que con todos los electrolitos se obtuvieron los mismos valores de espesor.

Al igual que en los anteriores electrolitos los mejores resultados se obtuvieron a los potenciales de 30, 45 y 60 voltios a un tiempo de 3 minutos de exposición. Como se menciona anteriormente, con este electrolito durante el tiempo de exposición de material, se presentó una formación de pequeñas burbujas en la superficie del ánodo y de los cátodos. Esta formación de burbujas aumentaba a medida que se aumentaba el potencial aplicado y en ninguno de los casos se presentó formación de vapores en la solución.

Los valores de rugosidad a diferencia de los electrolitos ácidos, presentaron valores muy similares para los tres tiempos de exposición, esto se debe posiblemente a que el rompimiento eléctrico que se da en la superficie del material se da solo en un tiempo inicial menor a los dos minutos.

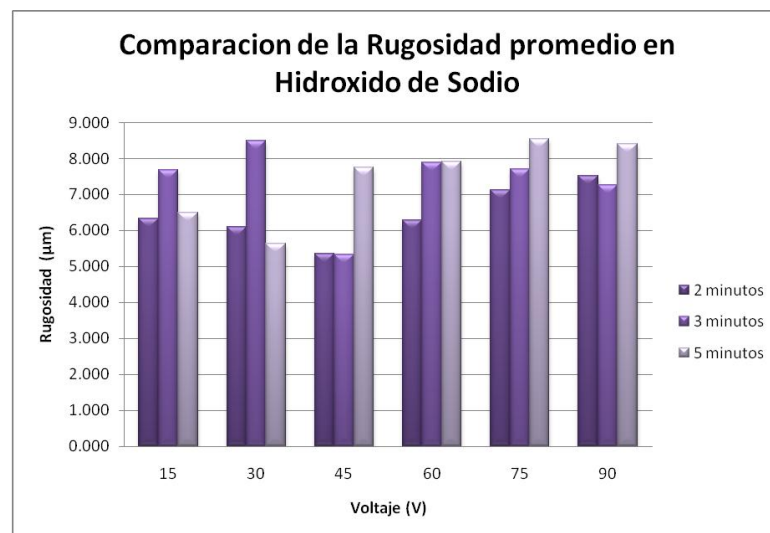


Figura 29. Grafico comparativo de las rugosidades obtenidas en los recubrimientos obtenidos en el electrolito de Hidróxido de Sodio.



Los recubrimientos obtenidos en el electrolito de Acido Sulfúrico, y en el de Acido Sulfúrico y Acido Oxálico a 90V, presentaron zonas con mayor intensidad de color especialmente en las áreas cercanas a los puntos de contacto, o los puntos en donde sostenía la probeta especialmente, en los que se obtuvieron con 5 minutos de exposición. Además de esto en los obtenidos a 75 y 90V en su obtención se presentaron formación de vapores tóxicos que afectan tanto su manipulación por el calentamiento del gancho de sostenimiento, como su aplicación a nivel industrial por la contaminación que se produce y posibles afecciones respiratorias que pueden generar a el operario que manipule el proceso.

En cada uno de los recubrimientos que se obtuvieron con los diferentes electrolitos, se observo un comportamiento similar pues, estos presentaron colores semejantes. Entre los recubrimientos obtenidos a 2 y tres minutos de exposición no se observo una marcada diferencia en su aspecto solo que en los que se obtuvieron con tres minutos de exposición presentaron una mayor intensidad en su coloración.

Para los electrolitos ácidos utilizados en esta investigación a un tiempo de exposición de 5 minutos se presentaron formación de manchas o diferencias de color sobre la superficie de cada uno de los recubrimientos debido a las sobre exposición del material dando como resultado zonas con una mayor intensidad de color con ligeros cambios de color.

4.3. PRUEBAS DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUIMICA

Las características de coloración, uniformidad y estabilidad son características importantes en todo recubrimiento, pero estas no nos dan información sobre la resistencia a la corrosión del recubrimiento, en los ambientes de fluidos fisiológicos. Por esto se escogió la gama de recubrimientos que se obtuvieron utilizando el electrolito de Acido Oxálico y Acido Sulfúrico, con un tiempo de exposición de 3 minutos (a este tiempo en todos los recubrimientos se obtuvieron las mejores características), para evaluar la resistencia a la corrosión de cada recubrimiento en fluidos fisiológicos simulados, mediante la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica EIE o EIS por sus siglas en ingles.

Para esto se utilizó un potencióstato galvanostato de ACM Instruments Gill AC, una amplitud sinusoidal de 25 mV, un barrido de frecuencia de 100 mHz - 100 KHz, con un área expuesta de 1 cm².

Los resultados obtenidos en la solución de Hank que simula el fluido sanguíneo (Figuras 31 y 32), mostraron un comportamiento con un circuito equivalente con dos constantes de fase en paralelo con dos resistencias tal como se muestra en la Figura 30 (R (RQ (RQ))). Estos circuitos son típicos en películas anódicas sobre titanio, estas películas con básicamente recubrimientos compactos en la base y porosos en su superficie. [36] [37] [39]

La Tabla 16 muestra cada uno de los valores de las resistencias en cada uno de los recubrimientos, donde R_s corresponde a la resistencia del electrolito, R_r corresponde a la resistencia del circuito externo es decir de la capa externa y R_m corresponde a la resistencia del circuito interno o sea la resistencia a la transferencia de carga, que corresponde a la capa interna del recubrimiento. Este valor de R_m es la resistencia a la polarización del material o su resistencia a la corrosión.

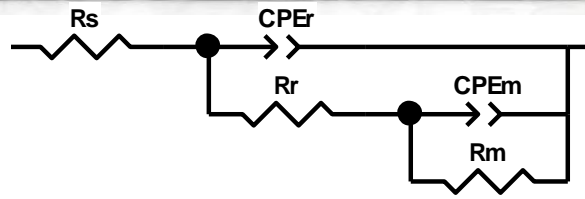


Figura 30. Circuito equivalente de los recubrimientos obtenidos.

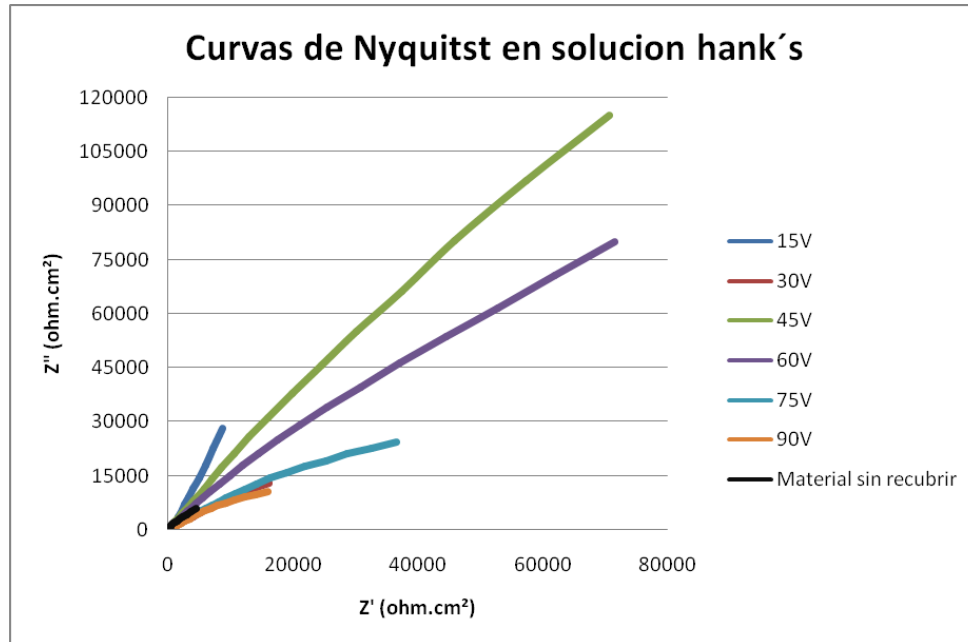


Figura 31. Curvas de Nyquist en solución de Hank para los recubrimientos obtenidos en el electrolito de Acido Oxálico y Acido Sulfúrico, con un tiempo de exposición de 3 minutos.

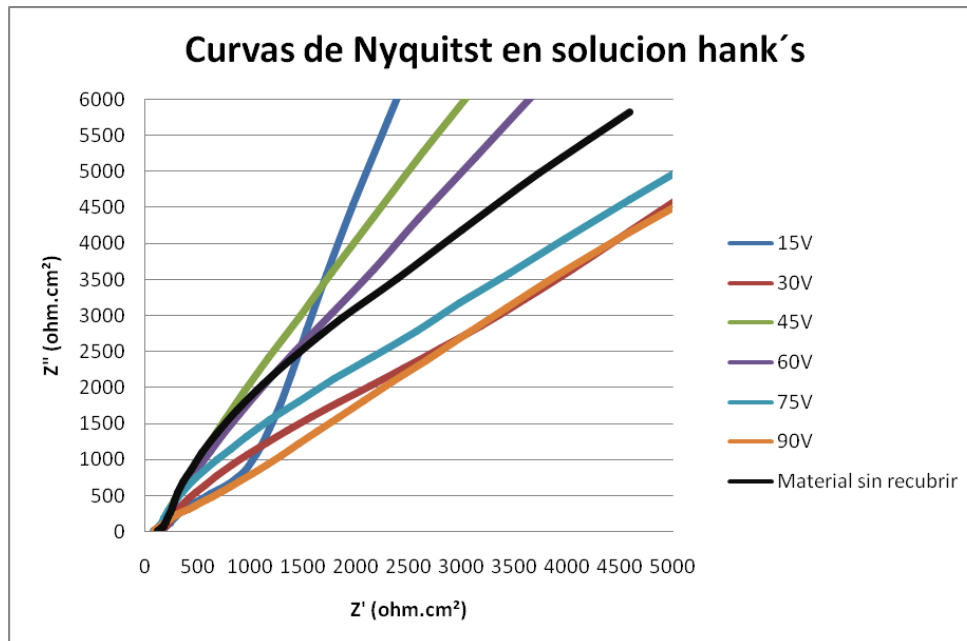


Figura 32. Ampliación en la zona de bajas impedancias de curvas de Nyquist en solución de Hank para los recubrimientos obtenidos en el electrolito de Acido Oxálico y Acido Sulfúrico, con un tiempo de exposición de 3 minutos.

Voltaje	Rs	Rr	Rm
	$\Omega \cdot \text{cm}^2$		
15V	150.3	2347	52915
30V	151.9	5818	53822
45V	117.1	20397	1.2513E+06
60V	117.4	9784	1.0953E+06
75V	93.08	6566	1.0513E+05
90V	79.69	1351	53215
Material	124		23768

Tabla 16. Valores de Resistencias de cada recubrimientos obtenidos en solución de ácido sulfúrico y oxálico, evaluados en la solución de Hank.

En esta solución los recubrimientos que presentaron mejores resultados fueron respectivamente, los recubrimientos obtenidos a 45, 60 y 75 Voltios. Esto debido posiblemente a que de acuerdo a la literatura, a mayor potencial aplicado se obtiene un mayor espesor del recubrimiento. A mayor espesor se obtiene mejor protección a la corrosión. El recubrimiento obtenido a 90V presentó problemas debido a la formación de gases, dando como resultado un recubrimiento más poroso y menos protector.

En las Figuras 33 y 34 se muestran las curvas de Nyquist obtenidas para las pruebas realizadas a los recubrimientos en la solución simulada de saliva, junto con el circuito equivalente (Figura 33) que en este caso consta de dos constantes de fase con una resistencia en paralelo ($R(RQ(Q))$). Donde R_s es la resistencia de la solución y R_r corresponde a la resistencia del material, valores que se especifican en la Tabla 17.

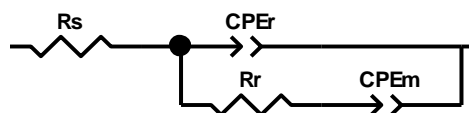


Figura 33. Circuito equivalente de los recubrimientos en pruebas de EIS en solución simulada de saliva.

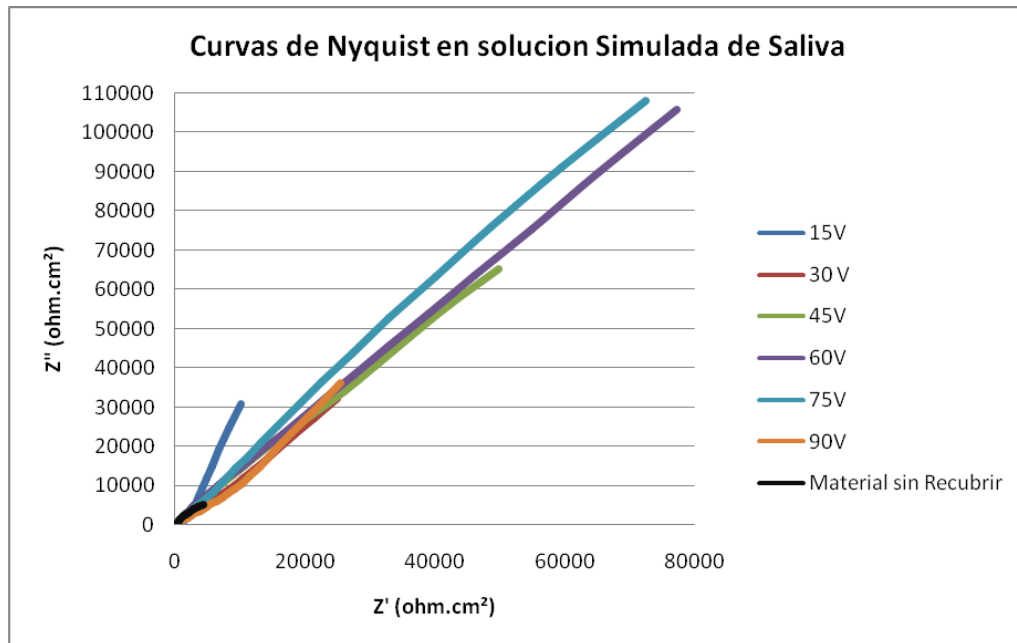


Figura 34. Curvas de Nyquist en solución simulada de saliva para los recubrimientos obtenidos en el electrolito de Acido Oxálico y Acido Sulfúrico, con un tiempo de exposición de 3 minutos.

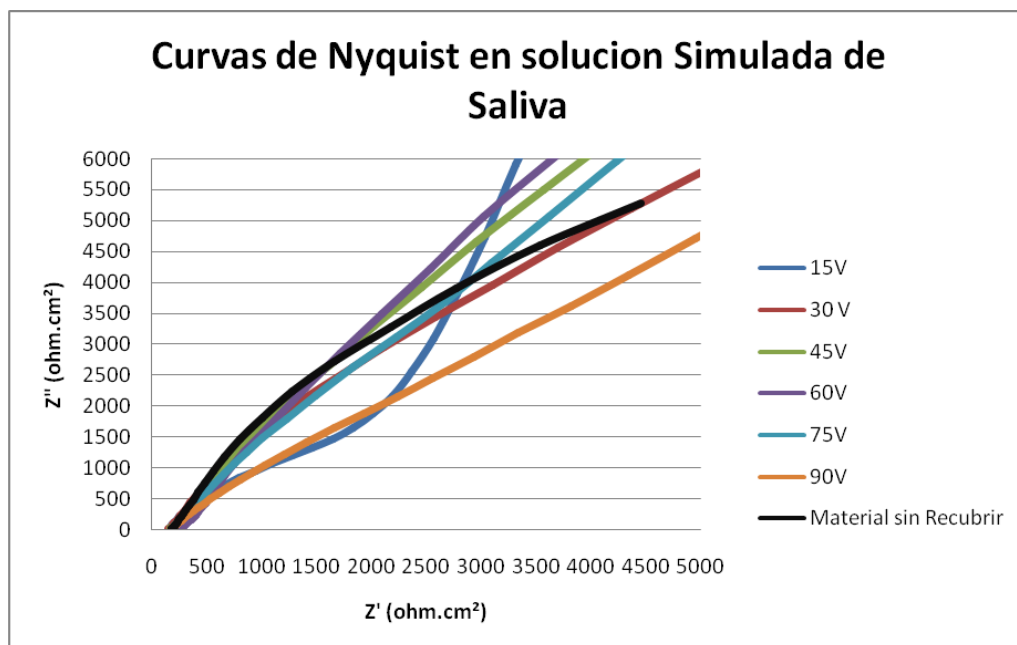


Figura 35. Ampliación en la zona de bajas impedancias de las curvas de Nyquist en solución simulada de saliva para los recubrimientos obtenidos en el electrolito de Acido Oxálico y Acido Sulfúrico, con un tiempo de exposición de 3 minutos.

Voltaje	Rs	Rr
	Ω/cm^2	
15V	159.3	3334
30V	159.3	13288
45V	179	30712
60V	266.9	73461
75V	178.6	16879
90V	171.7	13525
Material	183.8	18823

Tabla 17. Valores de Resistencia a la Polarización (Rp) de cada recubrimiento en la solución simulada de Saliva.

Cabe resaltar que en esta solución, al igual que en la solución simulada de sangre, los recubrimientos que presentaron mejores resultados, fueron los recubrimientos obtenidos a 60, 45 y 75 Voltios respectivamente.

Comparando los resultados obtenidos en los dos fluidos, los recubrimientos con mayor resistencia a la corrosión fueron los obtenidos a 45, 60 y 75V; pero los recubrimientos obtenidos a 75V presentan en su formación vapores por calentamiento del gancho de sujeción por la resistencia eléctrica del material. Esta formación de vapores como se menciona con anterioridad no es recomendable en este tipo de procesos. Por esta razón este recubrimiento se descarto, y se tomo el recubrimiento obtenido a 45V por sus características de uniformidad, estabilidad y los resultados obtenidos en las pruebas de EIS. Además, se tomo como parámetro un tiempo de exposición de tres minutos, pues en todos los electrolitos utilizados, a este tiempo de exposición se obtuvieron los mejores resultados.

En las pruebas finales se utilizaron recubrimientos obtenidos a 45V, en cada uno de los electrolitos (Acido Sulfúrico, Acido Oxálico y Sulfúrico, y Hidróxido de

Sodio), con los resultados obtenidos anteriormente se cambiaron los parámetros en las pruebas de EIS, con la finalidad de evaluar de mejor manera la interface entre el material y el recubrimiento. Por esta razón se utilizó a una amplitud sinusoidal de 20 mv y un barrido de frecuencia de 10 mHz - 10 KHz, con un área expuesta de 1 cm².

Las Figuras 35 y 36 muestran las curvas de Nyquist obtenidas en la solución de Hank, y el circuito equivalente (Figura 30) que consta de 2 constantes de fase, con dos resistencias en paralelo (R(RQ(RQ))). La primera constante de fase corresponde a la capa porosa del recubrimiento, la segunda a la capa compacta.

En la Tabla 18 se presentan los valores de Rs que es la resistencia de la solución, Rr es la resistencia del recubrimiento y Rm es la Rct que es la Resistencia a la transferencia de carga.

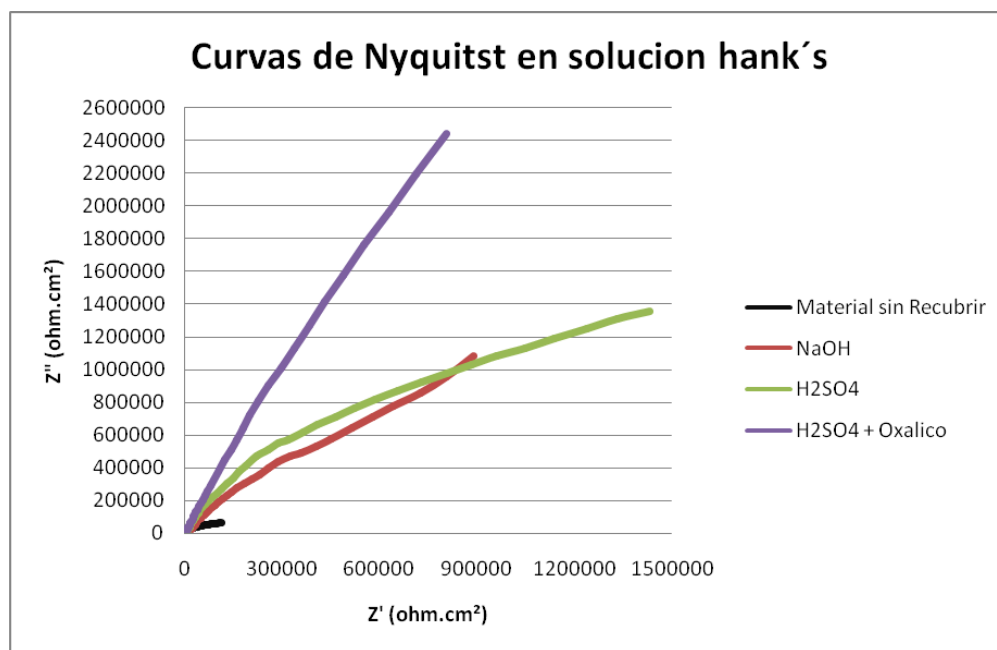


Figura 36. Curvas de Nyquist en solución de Hank para los recubrimientos obtenidos a 45V en los electrolitos de Acido Sulfúrico, Acido Oxálico y Acido Sulfúrico, Hidróxido de Sodio con un tiempo de exposición de 3 minutos.

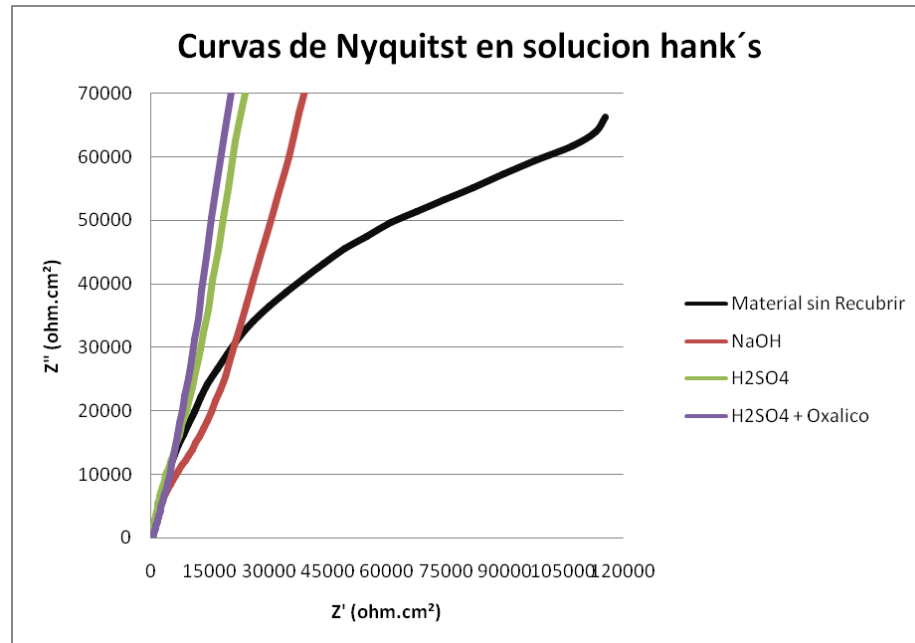


Figura 37. Ampliación en la zona de bajas impedancias de las curvas de Nyquist en solución de Hank para los recubrimientos obtenidos a 45V en los electrolitos de Acido Sulfúrico, Acido Oxálico y Acido Sulfúrico, Hidróxido de Sodio con un tiempo de exposición de 3 minutos.

Voltaje	Rs	Rr	Rm
	$\Omega \cdot \text{cm}^2$		
H₂SO₄	296.5	3.38E+06	5.89E+07
H₂SO₄ + Oxálico	216	49975	2.90E+06
NaOH	427.5	32580	2.88E+06
Material	331.9		150340

Tabla 18. Valores de Resistencia a la Polarización (Rp) de cada recubrimiento en la solución de Hank.

Como se puede observar en la solución de hank el recubrimiento con el que se obtuvieron los mejores resultados es el obtenido en el electrolito de Acido Sulfúrico, al igual que en los resultados mostrados en las Figura 37, 38 y en la

Tabla 19 que corresponden a las pruebas realizadas en la solución simulada de saliva.

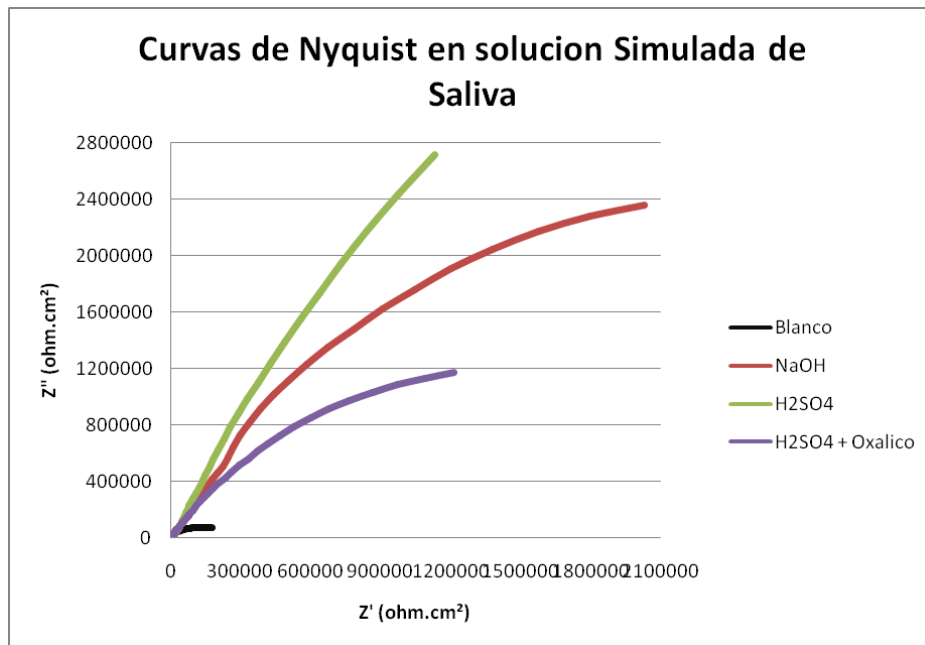


Figura 38. Curvas de Nyquist en solución simulada de saliva para los recubrimientos obtenidos a 45V en los electrolitos de Acido Sulfúrico, Acido Oxálico y Acido Sulfúrico, Hidróxido de Sodio con un tiempo de exposición de 3 minutos.

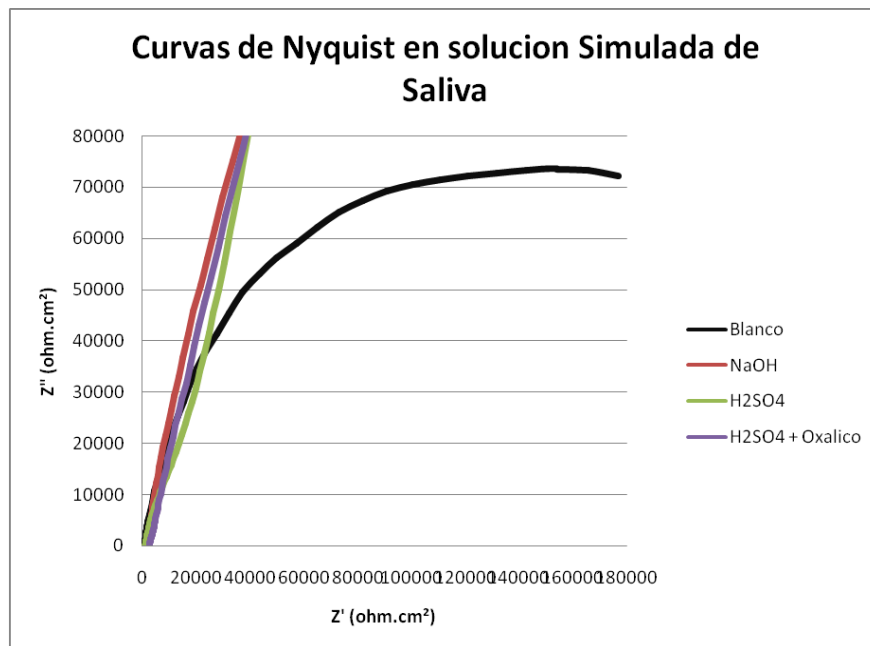


Figura 39. Ampliación en la zona de bajas impedancias de las curvas de Nyquist en solución simulada de saliva para los recubrimientos obtenidos a 45V en los electrolitos de

Acido Sulfúrico, Acido Oxálico y Acido Sulfúrico, Hidróxido de Sodio con un tiempo de exposición de 3 minutos.

Voltaje	Rs	Rr	Rm
	$\Omega \cdot \text{cm}^2$		
H₂SO₄	1282	52459	3.37E+07
H ₂ SO ₄ + Oxálico	1313	149000	3.75E+06
NaOH	1583	1.14E+06	6.88E+06
Material	987.9		192300

Tabla 19. Valores de Resistencia a la Polarización (Rp) de cada recubrimiento en la solución simulada de Saliva.

Al igual que las pruebas realizadas en la solución de Hank se obtuvieron mejores resultados en el recubrimiento obtenido con el electrolito de Acido Sulfúrico, en las dos pruebas este recubrimiento mostro un valor mucho más alto de resistencia a la polarización. Los resultados obtenidos sobre otras aleaciones de titanio como la Ti6Al4V y Titanio comercialmente puro, coinciden con resultados que se muestran en varias publicaciones, [32] [33] [35] [36] donde el electrolito de acido sulfúrico presenta mejores resultados. Pues con el se obtienen capas de recubrimiento, con una superficie con poros de forma regular; formada principalmente dióxidos de Titanio (TiO₂) de anatasa y rutilo. Estos óxidos son termodinámicamente mas estables ofreciendo una mayor protección a la corrosión del material.

Los resultados obtenidos mostraron un gran aumento de la resistencia a la corrosión del material recubierto con respecto al material sin recubrir. Los resultados obtenidos en los electrolitos de acido sulfúrico y acido oxálico, y en hidróxido de sodio mostraron un valor de resistencia a la polarización similar a los obtenidos en las aleaciones de Ti6Al4V, Ti-48Al-2Cr-2Nb, Ti50Zr y Ti13Nb13Zr, [36] [5] [39] en donde los valores de Rp son de 10⁶. Entre estos materiales el Ti13Nb13Zr presenta una mejor resistencia a la corrosión, esto demuestra que las



aleaciones TiNbZr son una muy buena alternativa para su utilización como material para implantes.

El material utilizado en esta investigación presento muy buenos resultados mayores a los obtenidos en otras investigaciones consultadas, especialmente los recubrimientos obtenidos en electrolito de acido sulfúrico.

Se encontró que la obtención de recubrimientos por oxidación anódica en la aleación Tiadyne®, presentan una muy buena resistencia a la corrosión en fluidos simulados de sangre y saliva, especialmente los obtenidos en acido sulfúrico.



5. CONCLUSIONES

- La calidad de los recubrimientos anódicos realizados sobre la aleación TiNbZr (Tiadyne[®]), se pudo valorar mediante pruebas de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS), para establecer a que condiciones se obtuvo la mejor resistencia a la corrosión. Otros factores como la homogeneidad de la capa, y su apariencia fueron valorados cualitativamente, buscando que la coloración que presentaron los recubrimientos sea uniforme.
- El rango de voltaje en el que se obtuvieron los mejores resultados en los tres electrolitos utilizados fue entre 30 y los 60 Voltios, pues estos presentaron una coloración uniforme, sin problemas de formación de vapores ni susceptibilidad a ser rayados fácilmente.
- Para la utilización de implantes dentales se encontró que el recubrimiento que presento las mejores características de aspecto y una mayor resistencia a la corrosión en fluidos corporales simulados de sangre y saliva fue el obtenido en acido sulfúrico a 45V, pues este fue el recubrimiento que mejor comportamiento presento, en las pruebas de EIS en la solución simulada de saliva y una buena resistencia en la solución de Hank.
- El mejor tiempo de exposición obtenido en todos los electrolitos utilizados fue de tres minutos en el cual se obtuvieron recubrimientos sin manchas ni zonas sin recubrir y con colores más intensos que los que se obtuvieron a un tiempo de exposición de dos minutos. Esto se debe a que a mayor tiempo de exposición la capa de recubrimiento obtenida es más compacta y



presenta una mayor intensidad en su color. Pero a tiempos de 5 minutos se presentan manchas que son zonas con diferentes intensidades de color.

- En aplicaciones donde no exista una gran exigencia en resistencia a la corrosión se podría utilizar el recubrimiento obtenido con el electrolito de Hidróxido de Sodio pues su concentración es mucho menor (0.1 M), su valor comercial es menor que la del Acido Sulfúrico y el Acido Oxálico y su manipulación es menos peligrosa, haciendo a este tipo de recubrimiento una buena opción para la obtención de recubrimientos para su aplicación en implantes.
- La aleación Tiadyne® presento un buen comportamiento a el tratamiento de oxidación anódica, mostrando los mejores resultados en el recubrimiento obtenido a 45V en acido sulfúrico. Los resultados de resistencia a la corrosión en soluciones simuladas, fueron mayores a los consultados en otras investigaciones en las aleaciones Ti6Al4V, Ti-48Al-2Cr-2Nb, Ti50Zr y Ti13Nb13Zr. Por lo tanto este material se hace una muy buena opción en la aplicación para implantes que están en contacto con fluido sanguíneo y saliva como los son los implantes dentales.



6. RECOMENDACIONES

- Para futuros trabajos de recubrimientos en aleaciones de titanio, se recomienda realizar estudios previos sobre las condiciones de preparación, de la superficie y de obtención del recubrimiento. Pues cada aleación a pesar de tener el mismo material base, puede de presentar diferente comportamiento por efecto de los elementos aleantes.
- Con el fin de obtener mayor información sobre el espesor de los recubrimientos obtenidos y los óxidos que se forman en el recubrimiento se recomienda la realización de pruebas de microscopia de SEM, EDX y XPS.
- Realizar pruebas en medios fisiológicos simulados a diferentes tiempos con la finalidad de evaluar la resistencia a la corrosión de los recubrimientos y los posibles cambios que puedan ocurrir en el mismo.
- Se recomienda realizar un estudio por colorimetría de todos los recubrimientos que se podrían obtener por este método variando el potencial cada 5 Voltios, pues por pruebas preliminares se identifico que cada 5 Voltios se obtenían colores diferentes de recubrimientos.



7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] A.K. Sharma Anodizing Titanium for space applications. Thermal Systems Division, ISRO Satellite Centre. Bangalore, India (1992)
- [2] Espinosa R. Diana M., Jaimes G. Martha L. Anodizado de Aleaciones de Titanio (Ti6Al4V) ELI Utilizado en la Fabricación de Implantes. UIS (2006)
- [3] Michiardi Alexandra, Nuevo tratamiento de oxidación en aleaciones de NiTi para aplicaciones biomédicas. Caracterización superficial y respuesta biológica in vitro. Universitat Politècnica de Catalunya.(2005)
- [4] Picas Barrachina, Josep Anton, Caracterización y optimización de la aleación Ti-O,2Pd para aplicaciones clínicas. Universidad Politécnica de Catalunya.(2000)
- [5] Marino Claudia, Mascaro Lucia. EIS characterization of a Ti-dental implant in artificial saliva media: dissolution process of the oxide barrier. Departamento de Quimica, Universida de Federaldo Parana. (2004).
- [6] Norma ASTM G3-89 (Reapproved 2004), Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing.
- [7] Fabregat Arnal, Gerard. Mejora de la resistencia a la corrosión del titanio mediante el proceso de sellado. (2005)
- [8] Neluta Ibris, Julia Claudia Mirza Rosca. EIS study of Ti and its alloys in biological media. Journal of Electroanalytical Chemistry 526 (2002) 53_/62
- [9] <http://www.directindustry.es/prod/hirox-europe/microscopio-video-paramedicione-inspeccion-56785-382215.html>



[10] Quiquerez, Florent Comportamiento mecánico y químico de biomateriales para sustitución ósea. Universitat Politècnica de Catalunya. Departament de Ciència dels Materials i Enginyeria Metallúrgica(2005)

[11] Fabregat Arnal, Gerard. Mejora de la resistencia a la corrosión del titanio mediante el proceso de sellado. Universitat Politècnica de Catalunya. Departament de Ciència dels Materials i Enginyeria Metallúrgica. 2005

[12] Williams D.F., Black J., Doherty P.J., Second Consensus Conference, Definitions in Biomaterials, Chester, England (1991); en Biomaterial-Tissue Interfaces. Advances in Biomaterials, Vol. 10, Doherty P.J., Williams R.L., Williams D.F., Lee A.J.C., eds., Elsevier, Amsterdam, p. 525 (1992)

[13] A. Pérez del Pino., Coloración del titanio mediante el tratamiento superficial de oxidación con láser. Universidad de Barcelona. (2003)

[14] Mendoza F. Juan, Durán R. Rubén, Genescá Ll. Joan; Espectroscopía De Impedancia Electroquímica En Corrosión; Notas, Facultad de Química, UNAM.

[15] Nordberg Gunnar, Metales: Propiedades Químicas Y Toxicidad. ENCICLOPEDIA DE SALUD Y SEGURIDAD EN EL TRABAJO.

[16] J. Apesteguy y G.S. Duffob, Películas Anódicas Sobre Titanio. Caracterización Para Su Aplicación En Implantes Oseointegrables; IV Coloquio Latinoamericano de Fractura y Fatiga, (2000)

[17] Todt Fritz, Corrosión y Protección pg. 445-512. Editorial Aguilar- Madrid (1959)

[18] ASTM G3–89 (Reapproved 2004) Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing.

[19] F 1089 – 02, Standard Test Method for Corrosion of Surgical Instruments



[20] F 2129 – 06, Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements to Determine the Corrosion Susceptibility of Small Implant Devices

[21] G 1 – 90 (Reapproved 1999), Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens

[22] G 189 – 07, Standard Guide for Laboratory Simulation of Corrosion Under Insulation

[23] <http://www.valhallaarms.com/wyvern/titanium/anodizing.htm>

[24] Lopez G, Mariano. Estudio experimental en el Cerdo del Uso de Implantes Dentales Ante Situaciones de Carga Inmediata. Universidad de Santiago de Compostela, Facultad de Veterinaria, Departamento de Ciencias Clínicas Veterinarias.

[25] Pearson and g. C. Wood. Characteristics of anodic oxide films formed on nb alloys. Corrosion Science, 1969. Vol. 9, pp. 367 to 376. Pergamon Press. Printed in Great Britain.

[26] Yeong-Joon Park , Kyung-Ha Shin, Ho-Jun Song. Effects of anodizing conditions on bond strength of anodically oxidized film to titanium substrate. Applied Surface Science 253 (2007) 6013–6018

[27] A. Afshar, M.R. Vaezi. Evaluation of electrical breakdown of anodic films on titanium in phosphate-base solutions. Surface & Coatings Technology 186 (2004) 398– 404.

[28] F 2129 – 06. Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements to Determine the Corrosion Susceptibility of Small Implant Devices.



[29] F 746 – 04. Standard Test Method for Pitting or Crevice Corrosion of Metallic Surgical Implant Materials.

[30] F 1801 – 97. Standard Practice for Corrosion Fatigue Testing of Metallic Implant Materials.

[31] F 1089 – 02. Standard Test Method for Corrosion of Surgical Instruments.

[32] Young-Taeg Sula,, Carina B. Johansson a. The electrochemical oxide growth behaviour on titanium in acid and alkaline electrolytes. Department of Biomaterials/Handicap Research, Institute for Surgical Science.

[33] Yeong-Joon Park , Kyung-Ha Shin, Ho-Jun Song. Effects of anodizing conditions on bond strength of anodically oxidized film to titanium substrate. Department of Dental Materials and Dental Materials Research Institute, School of Dentistry, Chonnam National University, Gwangju 500-757, South Korea.

[34] A. Afshar, M.R. Vaezi. Evaluation of electrical breakdown of anodic films on titanium in phosphate-base solutions. Surface & Coatings Technology 186 (2004) 398– 404.

[35] Camarinho Nilson T. Estudos Electroquimicos das Ligas Biocompatibles Ti 50Zr (%a) e Ti13Nb13Zr. Universidade Federal de Sau Carlos. (2004)

[36] J. PAN, D. THIERRY and C. LEYGRAFT. Electrochemical Impedance Spectroscopy Study Of The Passive Oxide Film On Titanium For Implant Application. Electrochimica ho. Vol. 41, Nos. 7/S, pp. 1143-I 153. 1996

[37] Danielle Q. Martins, Wislei R. Os´orio. Effects of Zr Content on Microstructure and Corrosion Resistance of Ti–30nb–Zr Casting Alloys for Biomedical Applications. Electrochimica Acta 53 (2008) 2809–2817.

[38] Salazar O. Johana. Correlación Experimental entre la Resistencia a la Corrosión de Ti6al4v En Solución Ringer Anodizada En H2so4 y los Parámetros



de Tiempo y Voltaje Electrolytico. Scientia et Technica Año XIII, No 36,
Septiembre de 2007. Universidad Tecnológica de Pereira. ISSN 0122-1701.

[39] C. Delgado-Alvarado, P.A. Sundaram. Corrosion evaluation of Ti-48Al-2Cr-
2Nb (at.%) in Ringer's solution. Acta Biomaterialia 2 (2006) 701-708.