

**EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA ELECTROQUÍMICA DE LA ALEACIÓN
Ti6Al4V ASTM F136 ANODIZADA POTENCIOSTÁTICAMENTE**

JOHANNA SALAZAR ORTEGA

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA
2007**

**EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA ELECTROQUÍMICA DE LA ALEACIÓN
Ti6Al4V ASTM F136 ANODIZADA POTENCIOSTÁTICAMENTE**

JOHANNA SALAZAR ORTEGA

**Trabajo de grado para optar el título de
Ingeniero Metalúrgico**

Director

Ph.D. DARÍO YESID PEÑA BALLESTEROS

Codirector

Ing. MSc. HUGO ARMANDO ESTUPIÑÁN DURÁN

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA
2007**

Dedicado

*A Mamá por ser el motor de mi vida
y quien me inspira a ser mejor cada día*

*A Mis tíos y tías por ser los buenos ejemplos
que son para sus hijos*

*A mis primos y primas por su incondicional
amistad y cariño*

A mi causa externa

AGRADECIMIENTOS

Al profesor Darío Yesid Peña Ballesteros, por darme la oportunidad de realizar mi trabajo de grado bajo su dirección, por la confianza que me tuvo durante estos meses y por la amistad que me brindó en todo momento.

Al profesor Custodio Vásquez Quintero, por ser un apoyo académico. Mas que un educador, un formador de profesionales íntegros para la sociedad.

A Hugo Armando Estupiñán por su acertada codirección

A Manuel José Andrade, por su valiosa colaboración en el desarrollo de ésta investigación.

Al Grupo de Investigaciones en Corrosión GIC, y a todos los que hacen parte de este, por sus aportes y consejos.

CONTENIDO

	Página
INTRODUCCIÓN	1
1. DESCRIPCIÓN Y JUSTIFICACIÓN DEL PROBLEMA	3
1.1 PROBLEMA	3
1.2 JUSTIFICACIÓN	3
2. OBJETIVOS	4
2.1 OBJETIVO GENERAL	4
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	4
3. ESTADO DEL ARTE	5
4. FUNDAMENTO TEÓRICO	8
4.1 BIOMATERIALES	8
4.1.1 Clasificación de los biomateriales	9
4.1.2 Biocompatibilidad	10
4.2 MATERIALES METÁLICOS IMPLANTABLES	10
4.2.1 Titanio y sus aleaciones	11
4.2.2 Aleación Ti6Al4V	13
4.2.3 Óxidos de titanio	15
4.2.4 El titanio y la corrosión en aplicaciones biomédicas.	16
4.3 ANODIZADO ELECTROLÍTICO	17
4.3.1 Variables del proceso de anodizado	20
4.4 SUPERFICIE DEL IMPLANTE	21
4.4.1 Propiedades Físicoquímicas de la capa anodizada	21
4.4.2 Propiedades topográficas	22
4.4.3 Evaluación de la capa de óxido	22
4.4.4 Coordenadas de color	23
4.5 COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE LOS BIOMATERIALES	25

4.5.1	Ambiente fisiológico del implante ortopédico	25
4.6	TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA LA EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN DE MATERIALES USADOS EN IMPLANTES	25
4.6.1	Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)	26
4.6.2	Elementos electrónicos utilizados para el circuito equivalente	27
5.	DESARROLLO EXPERIMENTAL	30
5.1	REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	30
5.1.1	Recopilación de información bibliográfica	30
5.2	OBTENCIÓN DE LAS CONDICIONES DE TRABAJO	30
5.2.1	Selección del material de trabajo	32
5.2.2	Selección de baños electrolíticos	32
5.2.3	Selección y calibración de equipos	33
5.3	ENSAYOS PRELIMINARES Y DETERMINACIÓN DE LAS VARIABLES	33
5.3.1	Pruebas preliminares	33
5.3.2	Análisis estadístico	34
5.4	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	35
5.4.1	Preparación superficial	35
5.4.2	Rugosidad superficial	36
5.4.3	Medición del peso inicial de las probetas	38
5.4.4	Decapado	39
5.4.5	Anodizado potencioestático	39
5.5	EVALUACIÓN DE LA ESTABILIDAD ELECTROQUÍMICA	41
5.6	CARACTERIZACIÓN DE LA CAPA ANÓDICA	42
5.6.1	Espectrofotómetro de medición de reflectancia de la luz	42
5.6.2	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	43
5.6.3	Medidas de rugosidad	43
5.6.4	Espectroscopia de pulso láser (LIBS)	43
6.	RESULTADOS Y ANÁLISIS	44
6.1	CARACTERIZACIÓN DE LA ALEACIÓN Ti6Al4V	44

6.1.1 Rugosidad media superficial	44
6.1.2 Resistencia a la polarización	45
6.2 PRUEBAS PRELIMINARES	45
6.2.1 Anodizado potencioestático	45
6.2.2 Análisis estadístico	46
6.3 PRUEBAS FINALES	53
6.3.1 Influencia de las variables involucradas en el proceso de anodinado	54
6.3.2 Determinación de las condiciones de anodizado	59
6.3.3 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica	61
6.3.4 Caracterización de la capa anódica	65
CONCLUSIONES	72
RECOMENDACIONES	74
BIBLIOGRAFIA	75
ANEXOS	80
ANEXO A	80
ANEXO B	82
ANEXO C	101

LISTA DE TABLAS

		Página
Tabla 4.1	Clasificación de los biomateriales	9
Tabla 4.2	Composición de la aleación Ti6Al4V	13
Tabla 4.3	Propiedades mecánicas y físicas de la aleación	14
Tabla 4.4	Ti6Al4V	15
Tabla 5.1	Algunas propiedades físicas del TiO ₂	33
Tabla 5.2	Electrolitos empleados para las pruebas preliminares	33
Tabla 5.3	Composición de la solución Ringer	34
Tabla 5.4	Variables establecidas para las pruebas preliminares	
	Parámetros fijos en el proceso de anodizado	34
Tabla 5.5	potenciostático	35
Tabla 5.6	Diseño de experimentos codificado	38
Tabla 5.7	Condiciones para el ensayo de rugosidad	
	Condiciones para la técnica de Espectroscopia de	41
Tabla 6.1	Impedancia Electroquímica	
	Valores de R _p obtenidos mediante EIS para las	47
Tabla 6.2	pruebas preliminares	
	Valores de espesor de la capa obtenidos a partir de la	50
Tabla 6.3	capacitancia máxima para las pruebas preliminares	52
Tabla 6.4	Diseño de experimentos finales para el H ₂ SO ₄	52
Tabla 6.5	Diseño de experimentos finales para el KH ₂ PO ₄	
	Valores de resistencia de polarización y espesor para	
Tabla 6.6	las pruebas finales	53
	Condiciones adecuadas para el anodizado	

	potenciostático	59
Tabla 6.7	Valores de los elementos del circuito equivalente de la Figura 6.8	62
Tabla 6.8	Valores de los elementos del circuito equivalente de la Figura 6.10	64
Tabla 6.9	Color obtenido con el voltaje aplicado	66
Tabla 6.10	Parámetros a, b y L del CIELAB para las probetas anodizadas	67
Tabla 6.11	Rugosidad media superficial de las capas anodizadas	70
Tabla 6.12	Intensidad de los elementos presentes en la capa de óxido anodizada a diferentes condiciones	70

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 4.1	Estructuras cristalinas del titanio (fases α -Ti y β -Ti) 11
Figura 4.2.	Diagrama Pourbaix para el sistema Ti-H ₂ O a 25°C 16
Figura 4.3.	Diagrama potencial-intensidad de los materiales con comportamiento activo-pasivo 18
Figura 4.4.	Reflexión de la luz en capas anódicas 23
Figura 4.5.	Representación de las funciones colorimétricas en función de la longitud de onda 24
Figura 4.6.	Modelo de circuito eléctrico equivalente de un electrodo simple sometido a corrosión 27
Figura 4.7.	Gráfico de Nyquist para el circuito de la Figura 4.6 28
Figura 4.8.	Gráfico de Bode típico para el modelo del circuito de la Figura 4.6 29
Figura 4.9.	Gráfico de Bode típico para el modelo del circuito de la Figura 4.6 29
Figura 5.1	Diagrama de flujo de las etapas y actividades del desarrollo experimental 31
Figura 5.2	Dimensiones de las probetas de trabajo (Aleación de Ti6Al4V) 32
Figura 5.3	Equipo para el baño ultrasónico 36
Figura 5.4	Equipo para medidas de rugosidad Hommel Tester T500 37
Figura 5.5	Celda de acero inoxidable con ánodo centrado 39
Figura 5.6	Montaje de la celda de anodizado y fuente reguladora 40

Figura 5.7	Montaje para las pruebas electroquímicas	41
Figura 6.1	Micrografía de las probetas sin anodizar	45
Figura 6.2	Gráficos de efectos principales para Rp	48
Figura 6.3	Gráficos de pareto estandarizado para Rp	49
Figura 6.4	Gráfico de efectos principales para espesor de capa	51
Figura 6.5	Gráficos de pareto estandarizado para espesor de capa	51
Figura 6.6	Anodizado en ácido sulfúrico a 30V durante un tiempo superior a 15 minutos	52
Figura 6.7	Diagrama de Bode para el primer modelo	61
Figura 6.8	Circuito equivalente al diagrama de Bode de la Figura 6.7	62
Figura 6.9	Diagrama de Bode para el segundo modelo	63
Figura 6.10	Circuito equivalente al diagrama de Bode de la figura 6.9	63
Figura 6.11	Diagrama de Nyquist para el segundo modelo	64
Figura 6.12	Superficie de una capa porosa a 5000 aumentos	65
Figura 6.13	Microscopía Electrónica de Barrido a 1000 aumentos, de una superficie plana en una capa anodizada	68
Figura 6.14	Microscopía Electrónica de Barrido a 1000 aumentos, de una superficie discontinua en una capa anodizada	69

LISTA DE GRÁFICAS

	Página
Gráfica 6.1 Curva cronoamperométrica para probetas anodizadas en los diferentes electrolitos	46
Gráfica 6.2 Influencia del voltaje en la resistencia a la polarización para diferentes tiempos de anodizado	54
Gráfica 6.3 Influencia del voltaje en el espesor de la capa para diferentes tiempos de anodizado	55
Gráfica 6.4 Influencia del tiempo de anodizado en la resistencia a la polarización para diferentes voltajes aplicados para el ácido sulfúrico	57
Gráfica 6.5. Influencia del tiempo de anodizado en la resistencia a la polarización para diferentes voltajes aplicados para el fosfato diácido de potasio	57
Gráfica 6.6. Influencia del tiempo de anodizado en el espesor de la capa para diferentes voltajes aplicados para el ácido sulfúrico	58
Gráfica 6.7 Influencia del tiempo de anodizado en el espesor de la capa para diferentes voltajes aplicados para el fosfato diácido de potasio.	58
Gráfica 6.8 Influencia del voltaje en la cromaticidad de las capas para el ácido sulfúrico	67

RESUMEN

TITULO: EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA ELECTROQUÍMICA DE LA ALEACIÓN Ti6Al4V ASTM F136 ANODIZADA POTENCIOSTÁTICAMENTE*

AUTOR: JOHANNA SALAZAR ORTEGA**

PALABRAS CLAVES: anodizado, EIS, óxido de titanio

DESCRIPCION: El desarrollo de nuevos materiales se ha encaminado hacia el perfeccionamiento de los biomateriales, los cuales deben cumplir funciones específicas de partes del cuerpo que requieren ser reemplazadas, por lo tanto es indispensable que sus propiedades físicas, químicas y biológicas les permitan comportarse compatiblemente. El material de mayor aplicación biomédica es la aleación Ti6Al4V debido a sus propiedades mecánicas y su inercia química, ésta última puede ser mejorada a través de un proceso de anodizado electrolítico, creando una capa barrera, de óxido de titanio, a la liberación de iones metálicos al medio fisiológico.

En este trabajo se evaluó el efecto de las condiciones del anodizado potencioestático en H_2SO_4 y KH_2PO_4 , sobre la Resistencia a la polarización (R_p) y el espesor de la película producida, mediante Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) en un ambiente fisiológico simulado (Ringer) a nivel de laboratorio, obteniéndose que el voltaje y el tiempo son las variables más representativas para obtener el mayor valor de R_p y espesor de capa, a temperatura constante.

La morfología de las capas de óxido se evaluó a partir de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). Se obtuvo que las discontinuidades presentes en las capas, causan que la resistencia a la corrosión de la película disminuya. Adicionalmente se caracterizó la capa mediante las técnicas de Espectrofotometría de medición de reflectancia de la luz a través del espacio colorimétrico CIELAB y Espectroscopia de pulso Láser (LIBS).

* Trabajo de Grado

** Facultad de Ingenierías Físico – Químicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica.
Ph.D Darío Yesid Peña Ballesteros

ABSTRACT

TITLE: EVALUATION OF THE ELECTROCHEMICAL RESISTANCE OFR Ti6Al4V ALLOY ASTM F136 POTENTIOSTATIC ANODIZING*

AUTHOR: JOHANNA SALAZAR ORTEGA**

KEYWORDS: anodizing, EIS, titanium oxide

DESCRIPTION: The developing of new materials is pointing to improve the biomaterials which must fulfill specific functions of body parts that to be replaced hence it is important that their physical, chemical and biological properties lets allow them to behavior as compatible. The material of main biomedical application is Ti6Al4V alloy due to mechanical properties and its chemical resistance, the later can be improved through of anodizing processes, which produce a barrier layer of titanium oxide, to prevent ions release to the physiological medium.

In this work the effect of potentiostatic anodizing process in H_2SO_4 and KH_2PO_4 was evaluated on polarization resistance (R_p) and the film thickness produced, by using Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) in a Ringer solution. The voltage and time were the most important variables to obtain the highest R_p and layer thickness, at constant temperature.

The morphology of oxide layer was evaluated by Scanning Electronic Microscopy (SEM). The non homogeneous layer caused that polarization resistance decreased. Besides, the oxide layer was characterized by Spectroscopy or measurement of refractance of the light through colorimetric space CIELAB and Laser Impulse Spectroscopy (LIBS).

* Graduation project

** Faculty of Physics – Chemistry Engineering's. School of Metallurgy Engineering.
Ph. D Darío Yesid Peña Ballesteros

INTRODUCCIÓN

En los últimos años el estudio de nuevos materiales se ha encaminado al desarrollo y perfeccionamiento de los biomateriales, los cuales deben cumplir funciones específicas de partes del cuerpo humano que requieren ser reemplazadas; por lo tanto es indispensable que sus propiedades físicas, químicas y biológicas les permitan comportarse compatiblemente. Aunque en una primera etapa de incorporación del implante, puede haber una excelente osteointegración, se ha demostrado que posteriormente, factores intrínsecos al material del implante o su entorno, son capaces de influir en una pérdida de la misma. Dentro de las posibles causas de fracaso de un implante después de haber tenido un éxito inicial, la corrosión ocupa un destacado lugar, debido a que el material se deteriora liberando iones metálicos al medio, provocando inflamaciones y el posible rechazo por parte del organismo, propio del paciente.

Por lo general para aplicaciones biomédicas se emplea la aleación Ti6Al4V, debido a que proporciona buenas propiedades tribológicas, lo que la hace apta para implantes de partes que están sometidas a fatiga, y en especial porque tiene la característica de formar naturalmente una capa de óxido en la superficie con la cual el material se protege del ataque químico; sin embargo una forma más efectiva de controlar la corrosión es mediante la formación artificial de dicha capa, que permita mantener durante largos periodos de tiempo una alta resistencia al ataque y además confiera resistencia al desgaste y características superficiales que favorezcan la adhesión del tejido.

El anodizado electrolítico es un proceso que se creó originalmente para darle color a los metales, pero además se ha estudiado que esta técnica permite el crecimiento controlado de capas de óxido metálico, cuyas condiciones de trabajo determinan las características de la capa formada, como su

homogeneidad y espesor, lo que a su vez podría afectar las propiedades de adhesión, resistencia a la corrosión y resistencia al desgaste, por tal motivo es importante controlar y correlacionar la influencia de las variables que actúan en la electrólisis sobre las características finales de la capa formada sobre el material.

Se pretende con este trabajo aplicar una técnica electrolítica de anodizado sobre un material empleado en la industria de los implantes biomédicos y evaluar la influencia de las condiciones del proceso de formación de la capa, sobre la estabilidad y deterioro del material en un ambiente fisiológico simulado al nivel de laboratorio.

1. DESCRIPCIÓN Y JUSTIFICACIÓN DEL PROBLEMA

1.1 PROBLEMA

La aleación Ti6Al4V es usada en cirugía traumática por su gran estabilidad químico/superficial y por sus excelentes propiedades mecánicas; sin embargo presenta una resistencia electroquímica que puede ser alterada con el tiempo, permitiendo el paso de iones metálicos al cuerpo y por lo tanto el posible rechazo del implante por parte del paciente.

1.2 JUSTIFICACIÓN

El principio manejado en la fabricación de implantes quirúrgicos especifica el empleo de materiales nobles o que estos sean espontáneamente pasivos bajo ambientes biológicos. Sin embargo se ha reportado que esto no es suficiente para asegurar la biocompatibilidad de los implantes, llegando a la conclusión que es necesario proveer al material de una protección superficial adecuada para que resista los diferentes cambios fisicoquímicos y mecánicos que suceden en el cuerpo humano. Se ha encontrado por parte de algunos investigadores que estos requerimientos superficiales exigidos para los biomateriales se pueden lograr mediante un tratamiento superficial de anodizado electrolítico de forma tal, que el material pueda resistir las condiciones extremas a las que será sometida la prótesis en servicio por largos periodos.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GENERAL

- Evaluar las propiedades electroquímicas en suero fisiológico de la aleación Ti6Al4V anodizada potencioestáticamente.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obtener anodizados sobre sustratos de Ti6Al4V por un método potencioestático en medio ácido.
- Determinar color, espesor, rugosidad, y composición de los recubrimientos anódicos obtenidos sobre la aleación ASTM F136.
- Obtener una posible relación empírica entre los parámetros del anodizado electrolítico con sus propiedades electroquímicas en medio in vitro.

3. ESTADO DEL ARTE

En los últimos años se han llevado a cabo diversas investigaciones enfocadas en la formación de una película de óxido sobre la superficie de titanio y sus aleaciones, y la influencia de las variables del proceso; con el fin de modificar sus propiedades físicas, químicas y mecánicas de forma tal que se pueda aplicar en diferentes industrias, entre ellas la biomédica. Mediante la revisión bibliográfica de diferentes autores se establecen unas posibles condiciones de anodizado de la aleación Ti6Al4V y se toma un punto de partida para el presente trabajo de grado.

Sharma [1991]. Estudió el efecto del potencial aplicado, la concentración y temperatura del electrolito, y el tiempo de anodizado en la formación de capas pasivas sobre sustratos de titanio anodizadas en una solución de ácido sulfúrico, evaluando las condiciones óptimas. Los resultados fueron presentados en diferentes curvas donde se presenta la variación de la densidad de corriente respecto al tiempo de anodizado a diferentes valores de potencial, temperatura y concentración del electrolito. Los resultados presentados fueron: El óxido incrementó su espesor con relación a la cantidad de voltaje aplicado con el tiempo y se incrementó su resistencia al paso de la corriente. La alta conductividad del electrolito aumentó la densidad de corriente y fue función de su concentración y temperatura. Las capas de óxido obtenidas presentaron alta estabilidad ^[1].

Delplancke [1993]. Estudió la influencia de la técnica empleada para el crecimiento de la película de óxido sobre la estructura y las propiedades obtenidas en la capa anodizada en titanio comercialmente puro. Los ensayos se realizaron manteniendo constante el electrolito de 1M de ácido sulfúrico, la temperatura de 25°C, y el potencial de anodizado a 50V durante un minuto. Los

procesos electroquímicos empleados para el crecimiento de la capa pasiva fueron potenciostático, galvanostático y combinado. Los resultados obtenidos fueron: En las tres formas de crecimiento se presentó anatasa y rutilo. Con respecto a la microestructura se indicó una variación de colores con relación al método empleado. Las propiedades de la capa pasiva fueron afectadas por la técnica de crecimiento empleada [2].

Habazaki [2002]. Estudió la cristalización de películas de óxido de titanio sobre las aleaciones Ti-Si y Ti-Al. Las probetas se anodizaron en una solución de pentaborato de amonio al 0.1mol/dm^3 , con una densidad de corriente de 50A/m^2 a temperatura ambiente con variación del potencial aplicado. Como resultado se obtuvo la formación de nanocristales de anatasa en el interior de la capa anodizada de titanio originando una interfaz metal/película anodizada y una capa pasiva en la interfaz metal/electrolito la cual fue amorfa. A bajos voltajes se obtuvo que la adición de elementos aleantes tales como el Si y el Al, mejoraron el crecimiento de la película amorfa uniforme, debido a que eliminaron la formación del óxido cristalino [3].

Afshar y Vaczi [2004]. Estudiaron la formación de películas anódicas sobre titanio en soluciones base fosfato con variación de sus concentraciones en el rango de 0.01M y 0.5M bajo condiciones galvanostáticas con una densidad de corriente de 9.75mA/cm^2 a una temperatura constante de 35°C . Los resultados se presentaron en curvas de potencial-tiempo con un comportamiento parabólico en las tres soluciones empleadas. Para cada potencial se obtuvo un color específico que varió con las condiciones del anodizado; este color obtenido en las películas pasivas dependió de su espesor, el cual disminuyó al aumentar la concentración del electrolito. Se concluye de este trabajo que al incrementar la concentración del electrolito, el rompimiento de la capa ocurre a más bajos voltajes y por lo tanto, el voltaje de ruptura fue menor con el aumento de la concentración [4].

Chrzanowsti [2005]. Estudió las condiciones a las cuales se obtiene una capa pasiva sobre la superficie de la aleación Ti6Al4V evaluando su resistencia a la corrosión. El anodizado se llevó a cabo en solución de CrO_3 sobre probetas electropulidas. Como resultado se obtuvo una capa uniforme de óxido de titanio, baja concentración de aluminio y vanadio en forma de óxidos. Las pruebas electroquímicas revelaron un incremento en la resistencia a la corrosión del material ^[5].

Chen [2006]. Estudió el efecto del voltaje de anodizado sobre las propiedades eléctricas de películas de un óxido compuesto (Al-Ti), estas películas de óxido de Al-Ti presentaron una elevada constante dieléctrica y fueron obtenidas por anodizado, para lo cual se utilizaron voltajes de 50 y 80V. Se encontró que a voltajes altos la capa obtenida tenía un elevado espesor. También se encontró que las películas formadas a voltajes de anodizado cercanos a 70V presentaron propiedades eléctricas inferiores a las propiedades de las películas formadas por debajo de 70V. Se determinó que la capacitancia de las películas de óxido de Al-Ti son las más elevadas en comparación con las demás capas de óxidos compuestos tales como: Al-Nb, Al-Ta y Al-Zr ^[6].

4. FUNDAMENTO TEÓRICO

4.1 BIOMATERIALES

Un biomaterial es un material sintético que actúa interfacialmente con sistemas biológicos con el fin de sustituir algún órgano o tejido, cumpliendo sus funciones con una respuesta adecuada por parte del paciente en una situación específica^[7]. Este material que es implantado debe ser aceptado por parte de los tejidos que lo rodean y del cuerpo en general; por lo tanto debe ser biocompatible, no debe producir irritación de las estructuras cercanas, infecciones, alergias, entre otras complicaciones que se pueden presentar.

En el estudio de los biomateriales es importante tener en cuenta que entre el organismo receptor y éstos hay una doble acción, uno actúa sobre el otro y viceversa. El material implantado da lugar a una respuesta biológica del organismo receptor, y puede que exista el rechazo. Pero el cuerpo también puede actuar adversamente al material; es decir éste se degrada a causa de la corrosión, perdiendo sus propiedades mecánicas y su funcionamiento no es el óptimo^[8].

Por lo tanto los biomateriales deben poseer ciertas características que les permita actuar en el medio fisiológico tales como:

- Biocompatibilidad y resistencia a la corrosión en el medio.
- Propiedades mecánicas y físicas compatibles con su función específica en el cuerpo humano.
- Resistencia a la fatiga para las aplicaciones de cargas cíclicas.

- Osteointegración que es función de la biocompatibilidad, el diseño y superficie del implante, el estado del lecho óseo y las técnicas quirúrgicas empleadas.

El estudio de cualquier biomaterial implicará la evaluación de sus propiedades fisicoquímicas (composición, densidad y microestructura), mecánicas (elasticidad y resistencia) realización de ensayos de corrosión para evaluar estabilidad y deterioro, y la biocompatibilidad [7].

4.1.1 Clasificación de los biomateriales [7] Los biomateriales tienen una gran variedad de aplicaciones dentro de la medicina y por éste motivo no se ha determinado una única clasificación; sin embargo hay cuatro puntos de vista bajo los cuales se pueden clasificar:

- Naturaleza: metales, cerámicos, poliméricos y compuestos, cuyos detalles se encuentra registrados en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Clasificación de los biomateriales [7]

MATERIAL	VENTAJAS	INCONVENIENTES	EJEMPLOS
Polímeros: Nylon, siliconas, teflón	Fácil de fabricar	Se deforman con el tiempo y se pueden degradar	
Metales: Titanio, Acero inoxidable	Resistentes y dúctiles	Se puede corroer	Reemplazo de articulaciones, placas, tornillos, implantes dentales
Cerámicos: óxido de aluminio, carbón	Biocompatibles y resistente a la compresión	Frágil y difícil de fabricar	Aplicaciones dentales
Compuestos carbón-carbón	Resistencia química	Difícil de fabricar	Válvulas de corazón, implantes en articulaciones

- El problema padecido: reemplazo de partes dañadas (implantes de cadera), mejorar una función (marcapasos) o roturas óseas (placas y/o tornillos).

- Uso en los órganos del cuerpo humano: corazón (válvulas), pulmón (máquina oxigenadora), ojos (lentes de contacto), entre otras.
- Uso en los sistemas del cuerpo esqueleto (placas, tornillos), circulatorio (válvulas para el corazón).

4.1.2 Biocompatibilidad. La aceptación biológica, y el estudio de la interacción de los biomateriales con los tejidos susceptibles que están en contacto con ellos, se conoce con el nombre de biocompatibilidad. Cualquier riesgo biológico que pueda ser consecuencia de la utilización de biomateriales, depende de una serie de factores incluyendo el uso, frecuencia, tiempo de exposición, cantidad o identidad de sustancias migradas al cuerpo ^[8].

La utilización de nuevos materiales en medicina necesita de una evaluación preclínica indispensable, que incluye diversos niveles:

1. Caracterización físico-química: se realiza el estudio de las características mecánicas y su composición química.
2. Evaluación biológica que comprende el estudio de la biocompatibilidad.

Como aspectos de la biocompatibilidad de un material, en cuanto a los fenómenos que suceden en el cuerpo humano, se pueden nombrar: procesos iniciales en la superficie del biomaterial, corrosión y degradación sufrida, respuesta local, y respuesta sistémica ^[8]. Estos cuatro fenómenos son el objetivo de todo estudio de biocompatibilidad.

4.2 MATERIALES METÁLICOS IMPLANTABLES

Los materiales metálicos implantables tienen una gran importancia dentro del campo de los biomateriales, desde el punto de vista económico y clínico, debido a que éstos están presentes en el 40% de las intervenciones realizadas^[9].

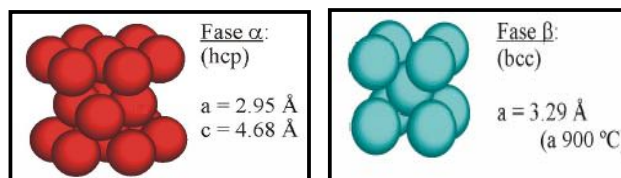
Dependiendo del paciente, algunos metales pueden ser relativamente tolerados por el cuerpo humano en pequeñas cantidades (Fe, Cr, Ni, Ti y Co), sin embargo no todos los materiales metálicos son aceptados biológicamente por parte de los tejidos que están en contacto con ellos, ya sea por una inadecuada composición o por fallas en los acabados superficiales.

Debido a esta inestabilidad superficial, dichos materiales se deben mejorar con el fin de obtener una excelente resistencia al ataque químico, porque de lo contrario se puede producir la liberación no controlada de iones metálicos en los tejidos circundantes del cuerpo humano, produciendo efectos no deseables^[10].

4.2.1 Titanio y sus aleaciones. El titanio se caracteriza por su alta resistencia mecánica, alta resistencia a la corrosión, alta relación resistencia/peso, baja densidad y biocompatibilidad; por lo cual se considera un metal inerte ^[11,12]. Presenta una baja velocidad de liberación de iones metálicos en varios medios, pero en el cuerpo humano esta velocidad puede variar poniendo en entre dicho su estabilidad química. La concentración promedio de titanio en el cuerpo humano es de 0.2ppm y produce toxicidad clínica cuando aumenta al orden de los 2000ppm.

El titanio es el único metal ligero que presenta dimorfismo, ya que en estado puro su estructura hexagonal compacta HC (α) presenta una transformación alotrópica a una estructura cúbica centrada en el cuerpo BCC (β) a la temperatura de 882 °C ^[7,13] como se presenta en la Figura 4.1.

Figura 4.1. Estructuras cristalinas del titanio (fases α -Ti y β -Ti) ^[14].



La estructura β es inestable a temperaturas menores de 882 °C, descomponiéndose de nuevo a fase α al enfriar el titanio por debajo de la

temperatura de transición. Esta transformación ofrece la posibilidad de obtener aleaciones con microestructuras de tipo α , β o α/β , dependiendo de los elementos aleantes que estabilizan una u otra fase ^[11,14].

Según la capacidad de los aleantes de estabilizar la fase α o β , se definen tres tipos de aleaciones de titanio: las aleaciones tipo α , aleaciones β y las aleaciones tipo α/β las cuales a su vez se clasifican en casi- α cuando la estructura es esencialmente α a temperatura ambiente y casi β , si la que predomina a dicha temperatura es β . La manipulación de estas variaciones cristalográficas mediante adición de elementos aleantes y procesos termomecánicos da lugar a un amplio rango de propiedades ^[13].

Las propiedades ya mencionadas del titanio lo hacen adecuado para aplicaciones biomédicas que involucran la utilización de implantes quirúrgicos^[10]. Sin embargo el titanio también presenta una baja resistencia al desgaste, limitando su uso, por lo tanto se requiere mejorar sus propiedades superficiales manteniendo sus buenas propiedades volúmicas (como su baja densidad), lo cual se logra sometiendo el metal o la aleación a diversos tratamientos superficiales ^[15], que le permita aumentar la dureza de forma local, así como la resistencia al desgaste y a la corrosión.

La resistencia al ataque químico del material es provista por una capa pasiva adherente de óxido de titanio (TiO_2) ^[16,17]. La corrosión uniforme en soluciones salinas es extremadamente baja y la resistencia a la corrosión por picado, intergranular y rendija son altas. Los resultados experimentales en modelos animales y clínicos por periodos prolongados de uso en humanos, confirman la superior biocompatibilidad. Además, las superficies de óxido de titanio y sus aleaciones, son bien toleradas en contacto con el hueso, volviéndose osteointegradas con poca evidencia de la formación de una capa fibrosa entre el hueso y el implante ^[18].

A temperatura ambiente el óxido de titanio no es atacado por el oxígeno atmosférico, la humedad, las soluciones alcalinas ni los ácidos diluidos. Esta resistencia puede disminuir en ambientes que puedan disolver la capa de óxido, como por ejemplo los iones fluoruro o cloruro. El titanio se disuelve en presencia de hidrácidos (con formación de TiF_4 y $TiCl_4$) y ácidos oxidantes concentrados, así como por álcalis en medio oxidante. No parece verse afectado por la corrosión por microorganismos y por otra parte es muy resistente a la corrosión bajo tensiones, presentando un buen comportamiento en corrosión-fatiga ^[10].

4.2.2 Aleación Ti6Al4V. La aleación Ti6Al4V es la más usada en medicina para implantes humanos según la composición de la norma ASTM F136, debido a sus excelentes propiedades físicas y mecánicas, y su resistencia a la corrosión; así como su comportamiento a altas temperaturas y la capacidad de modificar sus propiedades mediante tratamientos superficiales. ^[5,19]

El contenido de oxígeno en esta aleación de titanio, afecta severamente la ductilidad y tenacidad; de tal manera que a mayor concentración de éste, el material es más tenaz y más duro. La composición típica de la aleación de Ti6Al4V, se muestra en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2. Composición de la aleación Ti6Al4V

	C	Fe	N ₂	O ₂	Al	V	Ti
Composición (%)	0.08	0.25	0.05	0.20	5.5-6.76	3.5-4.5	Balance

Su microestructura pertenece a la aleación de titanio α/β , la cual contiene uno o más elementos solubles en fase α y otros solubles en fase β hasta el punto que proporcione del 4 al 6% del total ^[20]. Estos elementos estabilizadores son los responsables de que la aleación retenga fase β tras un enfriamiento rápido desde la zona β o $\alpha+\beta$, dependiendo de la cantidad de fase retenida, de la

proporción de elementos β -estabilizantes presentes y del tratamiento térmico empleado ^[11,14].

La aleación Ti6Al4V tiene gran afinidad con el oxígeno por lo cual forma una capa de óxido del orden de nanómetros sobre el material, lo que le proporciona la resistencia a la corrosión, debido a que incrementa su potencial galvánico convirtiendo la aleación en un elemento catódico en relación a la mayoría de los metales. Sin embargo, a diferencia de la mayoría de las aleaciones de titanio, la aleación Ti6Al4V posee menos contenido de oxígeno (máximo 0.13%) con lo cual se mejora su ductilidad y la resistencia a la fractura. Se cataloga como un material bioinerte y no induce reacciones alérgicas en el cuerpo humano. En la Tabla 4.3 se resume las propiedades mecánicas y físicas del Ti6Al4V.

Tabla 4.3. Propiedades mecánicas y físicas de la aleación Ti6Al4V

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

Con respecto a sus elementos aleantes, el aluminio influye sobre la temperatura de transformación entre fases alfa y beta produciendo un aumento en ésta; y el vanadio produce una disminución de dicha temperatura ^[13]. Estudios in vitro han demostrado que el vanadio presente en la aleación Ti6Al4V es tóxico, alterando su estabilidad y su viabilidad como biomaterial.

4.2.3 Óxidos de titanio ^[10]

- Monóxido de titanio (TiO): El monóxido de titanio corresponde a todas las formas TiO_x con $0.7 < x < 1.3$. Esta especie presenta varias formas alotrópicas, la fase γ , que es la de mayor interés para fines prácticos, presenta una densidad de $4.9g/cm^3$ a $900^\circ C$, su temperatura de fusión y vaporización es respectivamente $1737^\circ C$ y $3660^\circ C$, algo mayores que las del titanio. Su color es dorado y su naturaleza eléctrica es conductora, ya que tiene una resistividad eléctrica de $1.7 - 4.0 \mu\Omega$.
- Sesquióxido de titanio (Ti_2O_3): Presenta dos formas alotrópicas, hexagonal compacta (fase α) y otra romboédrica (fase β). La fase α presenta un color púrpura, densidad de $4.49g/cm^3$ y temperatura de fusión de $2127^\circ C$, a temperatura ambiente presenta un carácter semiconductor. La fase β tiene una densidad de $4.6 g/cm^3$ y su temperatura de fusión de $1900^\circ C$. Ésta, al igual que la fase α , también presenta un color púrpura.
- Dióxido de titanio (TiO_2): Es un óxido alotrópico que se encuentra de forma natural en tres fases cristalinas: la brookita (romboédrica), la anatasa y el rutilo (tetragonales). La brookita y la anatasa son fases metaestables, mientras el rutilo es un material termodinámicamente muy estable^[21]. La Tabla 4.4 muestra los parámetros de red así como algunas de las propiedades físicas de la brookita, la anatasa y el rutilo.

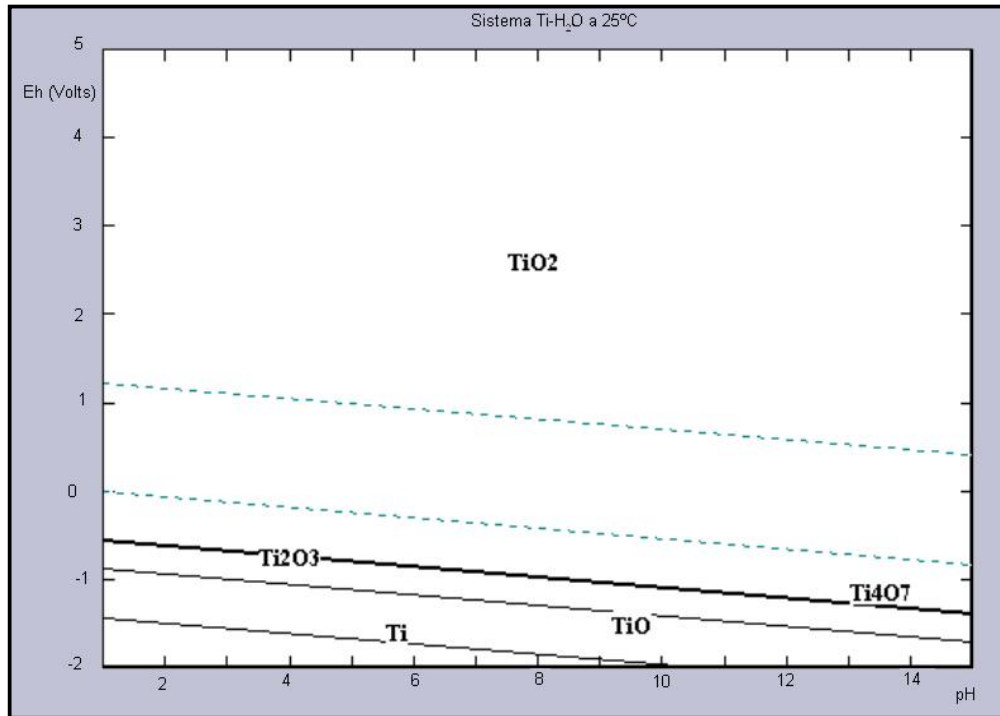
Tabla 4.4. Algunas propiedades físicas del TiO_2 ^[10]

	PARÁMETROS DE RED (Å)			DENSIDAD (g/cm ³)	TEMPERATURA DE FUSIÓN (°C)	RESISTIVIDAD ELÉCTRICA (Ω)	ÍNDICE DE REFRACCIÓN
	a	b	c				
Brookita	9.18	5.45	5.15	4.14	1825	10^{13}	2.58
Anatasa	3.79	3.79	9.51	3.89	1825	10^{13}	2.55
Rutilo	4.59	4.59	2.96	4.25	1855	10^{13}	2.62

Estas fases presentan elevada resistividad eléctrica, dureza estimada en el rango 5 - 6.5 en la escala de Mohs, son transparentes en el espectro visible y con los mayores valores de índice de refracción de los óxidos conocidos. Se conoce que, entre los 750°C y los 1000°C, la anatasa sufre una transición de fase irreversible a rutilo.

4.2.4 El titanio y la corrosión en aplicaciones biomédicas. El titanio existe en varios estados de oxidación debido a su elevada reactividad con el oxígeno, hasta el punto de poder formar óxidos al ser expuesto a casi cualquier especie que contenga oxígeno, incluso, en condiciones de alto vacío ^[14]. Además, hay que destacar la gran solubilidad que presenta el oxígeno en titanio, como consecuencia puede dar lugar a la formación de óxidos con una relación Ti/O.

Figura 4.2. Diagrama Pourbaix para el sistema Ti-H₂O a 25°C



Estas propiedades tan específicas del titanio dan lugar a una gran cantidad de especies de óxidos de titanio sobre la superficie del Ti (Ti₃O, Ti₂O, Ti₃O₂, TiO, Ti₂O₃, TiO₂) ^[15]. Como se puede observar en el diagrama de pourbaix de la

Figura 4.2, el más estable de ellos es el TiO_2 con el titanio en su estado de oxidación +IV ^[14], cuyas películas son usadas en implantes médicos para proveer biocompatibilidad y resistencia a la corrosión ^[22].

4.3 ANODIZADO ELECTROLÍTICO

Por lo general, la formación de una capa de óxido metálico sobre la superficie del material lo protege de la corrosión producida por los agentes atmosféricos debido a que evita que estén en contacto ^[23,24]. Después del proceso de decapado, el material entra en acción con el medio y forma con el oxígeno que éste contiene, una delgada película de óxido (MO) con un espesor del orden de nanómetros, la cual tiene algunas mínimas propiedades protectoras. Este proceso se conoce como pasivación natural.

La capa de óxido se puede formar y hacer más gruesa mediante tratamientos químicos y electroquímicos ^[23]. Diagramas de Pourbaix basados en datos termodinámicos, así como los ensayos potenciodinámicos, es decir la evaluación con base en la termodinámica y la cinética, demuestran que la capa protectora es químicamente resistente en el medio fisiológico y se puede reemplazar espontáneamente, aunque se puede desprender como consecuencia de la acción mecánica ^[1].

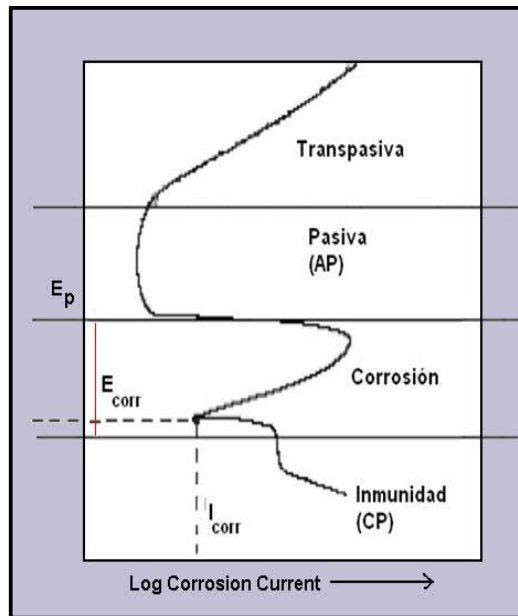
De hecho, el rango de pasividad electroquímica es mucho más amplio que la región de potenciales a la cual se puede ver sometida en el medio fisiológico. También cubre un rango de estabilidad amplio de diferentes pH's excepto en casos especiales donde se producen condiciones reductoras severas por la acción de un medio altamente acidificado o fuertemente carente de oxígeno.

El proceso de anodizado electrolítico consiste en obtener de manera artificial dichas películas de óxido desde la superficie hasta el interior del material produciendo una capa de mayor espesor y uniformidad, de ésta forma se

obtienen mejores características protectoras que las capas obtenidas naturalmente ^[16]. Las películas de óxido formadas electrolíticamente se caracterizan por su excelente resistencia a los agentes químicos, dureza, baja conductividad y una estructura molecular porosa que le confiere una adecuada morfología.

Un gran número de metales presentan lo que se conoce como “transición activo-pasivo”, cuando son polarizados a potenciales electropositivos ^[7]. En la Figura 4.3 se presenta un diagrama genérico asociado a este tipo de metales, en el cual se observa que la corriente inicialmente crece al aumentar el potencial pero cuando dicho potencial adquiere un valor determinado (E_p) se alcanza la zona pasiva con una gran disminución de la densidad de corriente.

Figura 4.3. Diagrama potencial-intensidad de los materiales con comportamiento activo-pasivo^[7]

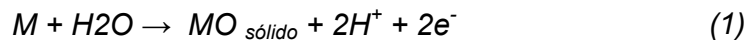


En esta zona se ha creado una fina capa de óxido que protege el material implicando un descenso en la densidad de corriente de corrosión, es decir, que disminuye la velocidad de corrosión. Si se aumenta el potencial del material hasta la zona transpasiva puede causar la rotura de la capa pasiva y conduce a la formación de picaduras en el metal.

La formación de la capa de óxido puede ser dividida en tres etapas:

- Cuando el metal es sumergido en una solución acuosa se produce la donación de electrones al medio.
- El catión del metal se disuelve en solución.
- 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.

La ecuación general para la oxidación de un metal es la siguiente:



En el proceso de anodizado de la aleación de titanio, se presentan las siguientes reacciones:



La corriente de anodización es suministrada por un potencióstato. El tipo de celda usada depende del metal a anodizar pero consiste básicamente en dos electrodos y un electrolito conductor. Los dos electrodos son: el de trabajo cuyo potencial es controlado por el potencióstato, el auxiliar el cual cierra el circuito.

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, mostrando una superficie coloreada. Dependiendo del potencial aplicado las muestras del metal base tendrán diferentes colores superficiales.

4.3.1 Variables del proceso de anodizado ^[1]. Las variables que actúan en el proceso de anodizado determinan las propiedades obtenidas en la capa, por tal razón es indispensable conocer su influencia en los resultados finales del proceso. Algunas de las variables de mayor relevancia son:

- **Voltaje:** La densidad de corriente anódica se incrementa con el voltaje aplicado, presentando un aumento inicial, pero que desciende con el tiempo hasta alcanzar valores constantes.
- **Concentración del electrolito:** El incremento de la concentración del electrolito proporciona un aumento en la conductividad del mismo y por lo tanto es mayor la movilidad de los iones. De ésta manera se puede decir que a mayor concentración del electrolito se tiene una mayor velocidad de corrosión o crecimiento de capa anódica. Sin embargo hay que tener cuidado con las excesivas concentraciones, pues no permitirían el control requerido afectando la homogeneidad de la capa.
- **Temperatura:** Al igual que la concentración, la temperatura del electrolito proporciona una mayor movilidad de los iones aumentando igualmente la velocidad de crecimiento de capa. Sin embargo a temperaturas por encima de los 50°C se obtiene una capa irregular y discontinua.
- **Tiempo:** Al aumentar el tiempo de exposición en el electrolito se obtiene un espesor de capa mayor.
- **Agitación del electrolito:** Con frecuencia la formación de la película de óxido no es uniforme; la capa exterior se puede contaminar con aniones del electrolito y/o contener hidrógeno lo cual influye en las propiedades ópticas de la capa. La agitación del electrolito hace que éste se distribuya uniformemente sobre toda la superficie a anodizar, obteniéndose no solo buenos resultados sino una disminución de costos debido a que la formación de la capa es más rápida lo que a su vez reduce la

concentración del electrolito, la corriente y voltaje aplicados y el tiempo en el proceso.

4.4 SUPERFICIE DEL IMPLANTE

La calidad superficial del implante depende de sus propiedades fisicoquímicas y topográficas, las cuales son relevantes en el comportamiento biológico de la aleación Ti6Al4V ^[15].

Las propiedades de una superficie que, potencialmente, pueden modificar el comportamiento biológico del material son muchas y variadas. Estas propiedades permiten definir exhaustivamente la calidad de la superficie después de los cambios que se operan sobre ella en función de los procesos de fabricación, o del tiempo de exposición al medio biológico.

4.4.1 Propiedades Fisicoquímicas de la capa anodizada ^[15]. Las propiedades fisicoquímicas del material supone el estudio de las propiedades de la capa de óxido que se ha formado sobre su superficie. En dichos estudios se ha llegado a las siguientes conclusiones:

- La naturaleza altamente protectora de la capa de óxido, que por lo general tiene unos pocos nanómetros de espesor, es consecuencia de su integridad natural y su estabilidad química en un amplio rango de pH's, electrolitos y fluidos corporales.
- El óxido superficial se repasa rápidamente después de una pérdida local de pasivación, por ejemplo, por efecto del desgaste mecánico.
- La baja solubilidad de los óxidos, junto con la aún menor tendencia a formar compuestos, son propiedades muy relevantes para la compatibilidad del material.

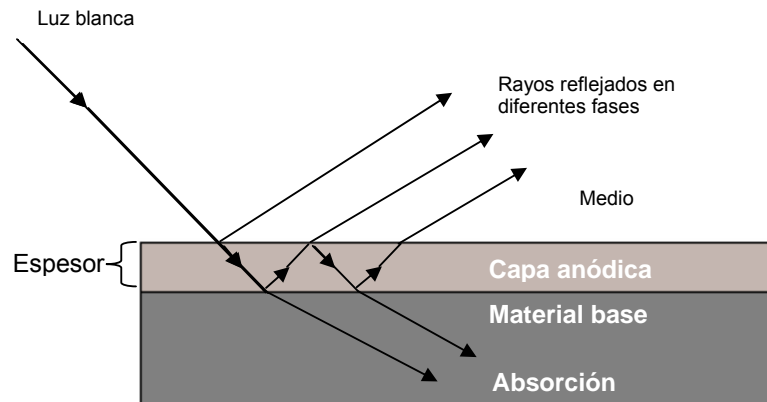
4.4.2 Propiedades topográficas. La topografía superficial (rugosidad y textura) puede ser considerada la propiedad superficial más importante que influye en la respuesta del organismo a la presencia de un implante. La superficie de los implantes de titanio y sus aleaciones posee propiedades topográficas superficiales especialmente diseñadas y manufacturadas atendiendo al conocimiento expreso de que los detalles topográficos, tanto a escala micrométrica como nanométrica, supone un factor de calidad relevante^[15]; ya que junto con la composición, la topografía de los implantes es quien provee osteointegración ^[22].

La apariencia de un sólido viene a menudo determinada por la reflexión de la luz en su superficie, si dicha superficie es muy lisa la reflexión es especular, mientras que si la superficie es rugosa la reflexión es difusa. En la reflexión especular el haz de luz reflejado presenta el mismo ángulo respecto a la superficie que el haz incidente, sin embargo, en la reflexión difusa el haz incidente es reflejado en todas direcciones. La componente de reflexión difusa aumenta con la rugosidad a expensas de la componente especular que, para un observador, se traduce en una disminución del brillo ^[13].

4.4.3 Evaluación de la capa de óxido. El espesor de la capa de óxido aumenta con relación al voltaje aplicado con el tiempo, lo que a la vez aumenta la resistencia al paso de la corriente ^[1]. El óxido obtenido tiene la capacidad de reflejar, refractar y absorber la luz.

La luz blanca absorbida por la capa se refleja y transmite, la fracción transmitida que llega a la superficie se absorbe de nuevo reflejando una cantidad de rayos en la parte anterior de la capa de óxido. El grado de absorción y la reflexión múltiple son función del espesor de la capa. La luz de la longitud de onda restringida es el resultado de la interferencia óptica de ondas ligeras, por ésta razón los colores son obtenidos por fenómenos de interferencia ^[14]. En la Figura 4.4 se ilustran los fenómenos anteriormente planteados.

Figura 4.4. Reflexión de la luz en capas anódicas ^[1]



4.4.4 Coordenadas de color. La medida del color es la interpretación sensorial de una radiación de composición espectral determinada. Bajo el punto de vista sensorial se definen tres características del color percibido: *la luminosidad*, atribuida a la sensación visual según la cual una superficie parece emitir mayor o menor flujo luminoso; *el tono*, que da cuenta de la sensación visual asociada a la composición espectral de la radiación percibida y que ha suscitado nombres como azul, verde, amarillo o rojo; y *la saturación*, atributo de la sensación visual que permite estimar la proporción de color cromático puro contenido en la sensación total. El tono y la saturación definen las características colorimétricas de un estímulo de color y reciben, en conjunto, el nombre de cromaticidad ^[25].

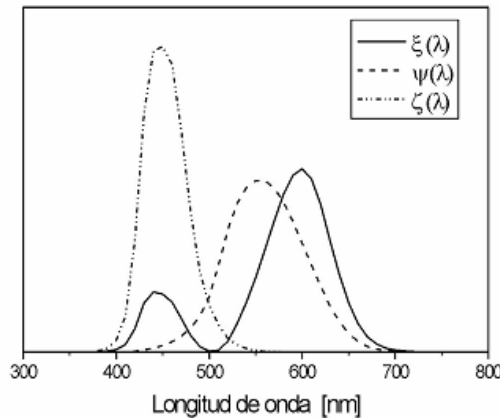
Dado que el color es una sensación psicofísica, la especificación de esta magnitud en un marco objetivo es una tarea complicada. Desde hace unos doscientos años se sabe que un observador normal es capaz de reproducir el efecto de cualquier estímulo de color combinando la luz de tres fuentes primarias en las proporciones de luminancia adecuadas, que han de verificar que la mezcla de cantidades numéricas de luminancia iguales de cada una de ellas logre una luz blanca especial (blanco de equi-energía) ^[25].

Con este método, un color desconocido puede especificarse mediante un conjunto numérico denominado valores triestímulos. Por consenso y, en un principio, las fuentes primarias se eligieron monocromáticas: roja (700 nm), verde (546.1 nm) y azul (435.8 nm); este sistema es el conocido como RGB. A partir de aquí cualquier color (C) se podría especificar inequívocamente por la terna de luminancias (R,G,B) de modo que

$$C = R(\text{rojo}) + G(\text{verde}) + B(\text{azul})$$

Sin embargo, se demostraría que la totalidad de los colores reales no podía ser representada por un conjunto de valores (RGB) reales y positivos. Por este motivo se eligieron tres nuevas fuentes primarias. Éstas, definidas por las llamadas funciones colorimétricas ($\xi(\lambda)$, $\psi(\lambda)$, $\zeta(\lambda)$), están representadas en la Figura 4.5 y componen el Sistema Colorimétrico Patrón CIE 1931. Las coordenadas que especifican un color cualquiera en este sistema colorimétrico se definen valores triestímulos espectrales (X,Y,Z).

Figura 4.5. Representación de las funciones colorimétricas en función de la longitud de onda^[14]



Las propiedades de color para el anodizado del titanio se pueden describir usando la escala L, a, b : L expresa el brillo, a y b son las coordenadas de (6) cromaticidad. a corresponde a los ejes rojo (positivo) hasta el verde (negativo) con cero en el gris. El valor b representa los ejes amarillo (positivo) hasta el

azul (negativo), nuevamente con cero para el gris. La cantidad de color se mide cualitativamente a partir de la expresión de cromaticidad ^[26]

$$\sqrt{a^2 + b^2} \quad (7)$$

4.5 COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE LOS BIOMATERIALES

El grado de deterioro de un material expuesto a un medio biológico se determina considerando las proteínas presentes que afectan el desarrollo de los productos de corrosión y el significado biológico del ion metálico liberado que aumenta con el tiempo de exposición al medio sobre la estructura o desempeño del implante ^[8].

4.5.1 Ambiente fisiológico del implante ortopédico. El ambiente al cual es sometido el implante contiene sustancias tanto orgánicas como inorgánicas, comprendiendo dos especies de interés en corrosión de biomateriales como lo son los iones cloruro y las proteínas ^[26]. En el caso, de una capa pasiva rota, los iones bicarbonatos y fosfatos, dan una capacidad buffer al ambiente. El sodio es el catión predominante presente.

El pH nominal para la sangre arterial y venosa es de 7,35 a 7,45, manteniéndose por medio de mecanismos de regulación químicos y fisiológicos. Esta acción de regulación es devuelta principalmente mediante fosfatos, bicarbonatos y proteínas ionizadas en plasma y fluido intersticial. Otra acción de regulación también se genera mediante la apatita (cristal de hueso).

4.6 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA LA EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN DE MATERIALES USADOS EN IMPLANTES

Las técnicas electroquímicas se usan para monitorear los procesos de corrosión en los biomateriales metálicos ^[27]. Al igual que en otro tipo de

evaluaciones de materiales, se dividen en técnicas de corriente directa y de corriente alterna, las cuales suministran información necesaria para entender con mayor precisión el fenómeno de corrosión o deterioro electroquímico de los biomateriales.

4.6.1 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS). El método EIS es una técnica que permite un acceso más cómodo a los fenómenos electroquímicos característicos de la probeta; utiliza corrientes alternas de baja amplitud para conseguir el espectro en frecuencia de la probeta en un medio agresivo. Es un método muy sensible que permite estudiar la probeta incluso en medios poco conductores ^[28,29].

Mediante el método de impedancia se obtiene un diagrama que proporciona una visión completa de los fenómenos corrosivos que tienen lugar, lo cual permite deducir el comportamiento de la interfaz metal-solución como una red de elementos resistivos y capacitivos ^[28,29].

Se emplea una señal de corriente alterna para excitar el electrodo de trabajo, a una amplitud de voltaje de ± 20 mv y un barrido de frecuencia desde 0.1 mHz hasta 100 KHz. Cuando la corriente alterna atraviesa la interfaz del electrodo esta se divide en dos partes: una corriente motivada por el comportamiento capacitivo de la interfaz y la otra como una corriente de transferencia que se refiere al intercambio de cargas de las reacciones electroquímicas ^[30]. Para analizar la variación de la impedancia con la frecuencia, se recurre al concepto de circuito equivalente ^[28].

Una ventaja de EIS sobre otras técnicas electroquímicas, es que permite la determinación de un modelo teórico del conjunto probeta-medio en forma de un circuito electrónico. En efecto, el gráfico resultante de las mediciones consiste en un barrido en frecuencia de la impedancia de la probeta. De este gráfico se puede obtener un circuito equivalente cuyo comportamiento en frecuencia será

lo más cercano al de la probeta. Sin embargo, la complejidad de los resultados obtenidos dificulta a veces la interpretación de estos últimos.

4.6.2 Elementos electrónicos utilizados para el circuito equivalente. Los elementos utilizados son los habituales que existen en electrónica lineal: condensadores C, resistencias R, e incluso inductancias L. Además de estos se han desarrollado elementos que no tienen equivalente electrónico pero que describen fenómenos electroquímicos muy corrientes ^[28].

Para un sistema de electrodo simple modelado por un circuito eléctrico equivalente como el que se ilustra en la Figura 4.6. En este sistema la impedancia se define como:

$$Z = Z' + jZ'' \quad (8)$$

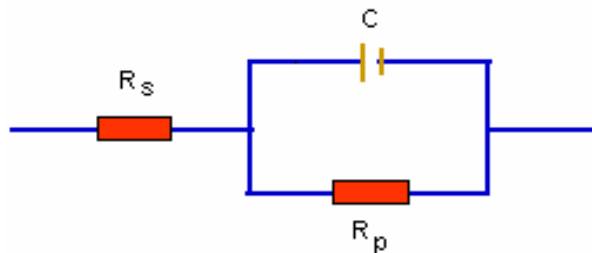
Donde:

Z' = Componente de impedancia real o en fase

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

$$j^2 = -1$$

Figura 4.6. Modelo de circuito eléctrico equivalente de un electrodo simple sometido a corrosión



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

$$Z'' = -1 / (2\pi f C) \quad (9)$$

Donde:

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

C = Capacitancia en faradios

El ángulo de fase, ϕ , es definido como:

$$\phi = \arctan(Z''/Z') \quad (10)$$

La admitancia Y está dada por:

$$Y = 1/Z = Y' + jY'' \quad (11)$$

Donde:

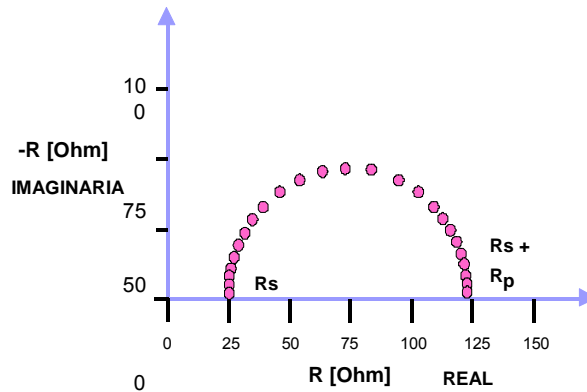
Y' = Componente de admitancia real o en fase

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

En el formato de Nyquist se grafica en el plano complejo, el componente real de impedancia se grafica sobre la abscisa y el negativo del componente imaginario se grafica sobre la ordenada [29,30]. Los valores positivos del componente real de la impedancia se registra a la derecha del origen paralelos al eje x y los valores negativos del componente imaginario de la impedancia se registran paralelos al eje y.

La Figura 4.7 muestra un gráfico de Nyquist correspondiente al circuito equivalente de la Figura 4.6, donde la frecuencia de los datos no se muestra explícitamente. La magnitud del componente real de impedancia se incrementa cuando se aleja del origen y los puntos de alta frecuencia se localizan cerca al origen de la gráfica, mientras que los puntos de baja frecuencia corresponden a un incremento en magnitud de los componentes de la impedancia [28].

Figura 4.7. Gráfico de Nyquist para el circuito de la Figura 4.6



De los datos de impedancia mostrados en la Figura 4.6, la distancia desde el origen hasta el primer intercepto con la abscisa corresponde a la resistencia de la solución, R_s y la distancia entre el primer y segundo intercepto con la abscisa corresponde a la resistencia a la polarización, R_p .

La Figura 4.8 muestra un gráfico típico; la magnitud de la impedancia a alta frecuencia corresponde a la R_s y la diferencia en magnitud entre la alta y baja frecuencia, denominada región de frecuencia independiente de la magnitud de la impedancia, corresponde a la R_p .

Figura 4.8. Gráfico de Bode típico para el modelo del circuito de la Figura 4.6

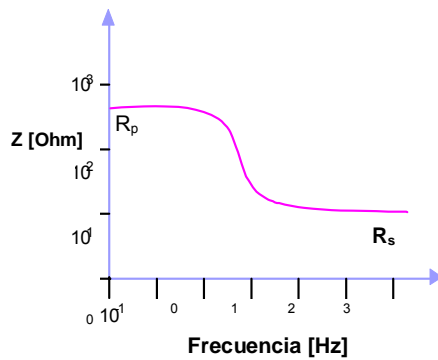
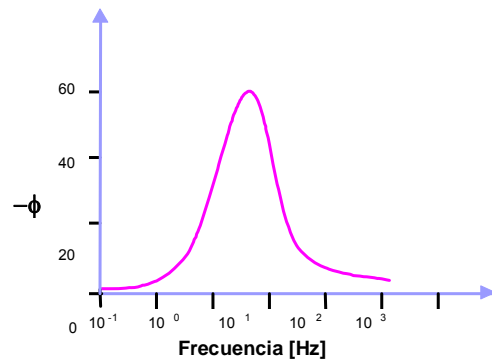


Figura 4.9. Gráfico de Bode típico para el modelo del circuito de la Figura 4.6



Estas resistencias son idénticas a las encontradas en el formato de Nyquist. En el segundo tipo de gráficos de Bode, Figura 4.9, el negativo del ángulo de fase, $-\phi$, se registra sobre la ordenada y el logaritmo base 10 de la frecuencia se grafica sobre la abscisa.

5 DESARROLLO EXPERIMENTAL

Con el fin de cumplir los objetivos propuestos en el presente trabajo de grado, se desarrolló una metodología compuesta por cinco etapas, las cuales se presentan en el diagrama de flujo de la Figura 5.1 con sus respectivas actividades.

Este capítulo contiene las especificaciones de las probetas de trabajo, la selección de los baños electrolíticos, los equipos de laboratorio empleados y el procedimiento experimental; incluyendo la descripción de la preparación superficial de las probetas, el anodizado potencioestático, las técnicas electroquímicas y de caracterización de la capa.

5.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

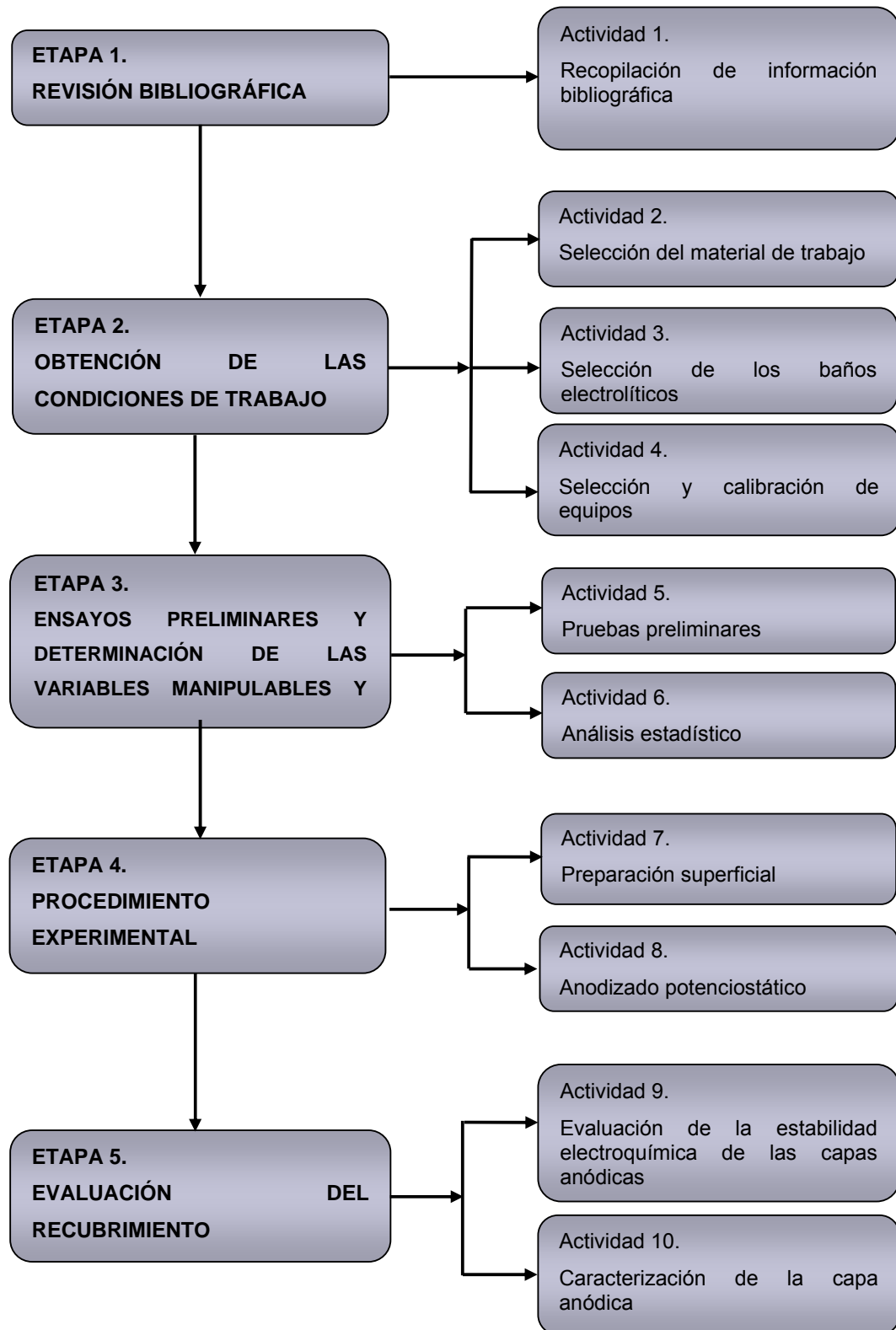
5.1.1 Recopilación de información bibliográfica

La documentación se obtuvo mediante la adecuada recopilación de información a través de distintos medios, tales como libros, publicaciones de diferentes autores, tesis de grado y páginas web; la cual se encuentra reportada al final del trabajo.

5.2 OBTENCIÓN DE LAS CONDICIONES DE TRABAJO

Las condiciones de trabajo a las cuales se desarrolló el presente trabajo de grado se obtuvo a partir de la revisión bibliográfica y las pruebas preliminares.

Figura 5.1 Diagrama de flujo de las etapas y actividades del desarrollo experimental

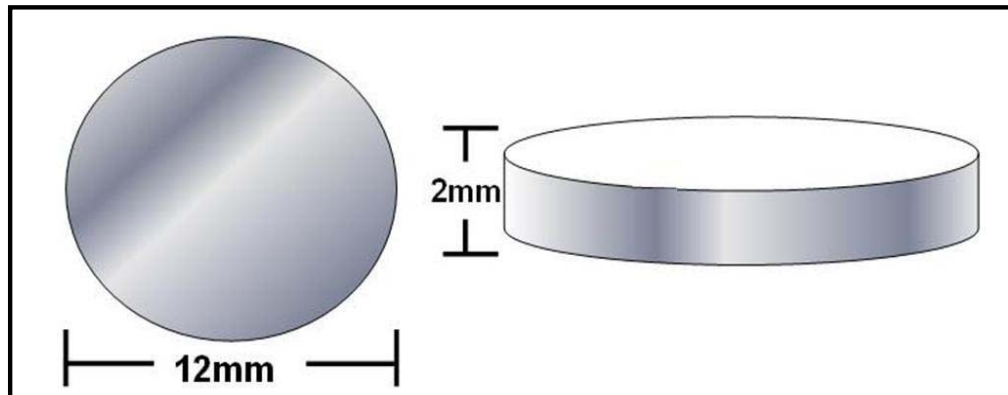


5.2.1 Selección del material de trabajo. Para el desarrollo experimental se escogió la aleación de titanio Ti6Al4V ASTM F136, debido a que es el material de mayor uso en la industria biomédica para la sustitución de partes del cuerpo.

La caracterización del material se hizo a partir de análisis químico elemental en el Laboratorio de Fluorescencia de Rayos X del Centro de Desarrollo Productivo de Joyería.

El dimensionamiento de las probetas de trabajo se hizo teniendo en cuenta costos, tanto de la aleación como de los baños electrolíticos, y de las condiciones de energía necesarias para el proceso de anodizado potencioestático y para las técnicas electroquímicas. La referencia a tener en cuenta para los ensayos experimentales fueron probetas de sección circular de 12mm de diámetro por 2mm de espesor, como se ilustra en la Figura 5.2.

Figura 5.2 Dimensiones de las probetas de trabajo (Aleación de Ti6Al4V)



5.2.2 Selección de baños electrolíticos. A partir de la revisión bibliográfica se seleccionaron los electrolitos utilizados para el desarrollo del proceso de anodizado potencioestático y su respectiva concentración; teniendo en cuenta las normas de seguridad ambiental y para la salud humana, y la viabilidad en cuanto a costos y la efectividad del baño. Los electrolitos empleados para el proceso de anodizado potencioestático y sus concentraciones se ilustran en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1 Electrolitos empleados para las pruebas preliminares

Electrolito	Concentración [M]	Conductividad [ms/cm]
Ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄)	0.01	6,20
Ácido fosfórico (H ₃ PO ₄)	0.005	1,342
Fosfato de potasio (KH ₂ PO ₄)	0.01	0,98

Se seleccionó una solución de suero fisiológico (Ringer) como el electrolito empleado para las pruebas electroquímicas (EIS), el cual simula un medio al que va a estar sometido el material una vez implantado en el cuerpo humano. La composición para un litro de solución Ringer se describe en la Tabla 5.2

Tabla 5.2 Composición de la solución Ringer ^[31]

Reactivo	Cantidad [g]
NaCl	8,6
KCl	0,374
CaCl ₂	0,374
NaHCO ₃	Hasta ajustar el pH.
pH	6,7 - 7,4,

5.2.3 Selección y calibración de equipos. Los equipos requeridos para llevar a cabo el proceso de anodizado se escogieron teniendo en cuenta las condiciones de operación y la facilidad de manipulación; y fueron calibrados con el fin de obtener resultados confiables.

5.3 ENSAYOS PRELIMINARES Y DETERMINACIÓN DE LAS VARIABLES

5.3.1 Pruebas preliminares. Se realizaron pruebas preliminares teniendo como variables manipulables el voltaje, el tiempo y la agitación, las cuales se analizaron estadísticamente con el fin de determinar el efecto de cada una

sobre la variable respuesta establecida, y luego escoger las que presentaron una mayor influencia en el proceso, para minimizar el número de variables en el procedimiento experimental.

5.3.2 Análisis estadístico. Se seleccionó un diseño factorial 2^k para optimizar k factores en dos niveles experimentales codificados con -1 para el nivel mínimo y +1 para el nivel máximo; y se hicieron tres repeticiones en el centro para garantizar la evaluación del error experimental, el nivel central se codifica con 0. La evaluación del diseño experimental se hizo a partir de un paquete estadístico, en el cual se obtuvo una metodología representativa del proceso y facilidad en el manejo matemático de los resultados experimentales. Con el fin de minimizar el error inducido por factores externos, los ensayos se llevaron a cabo de forma aleatoria.

Las variables que se establecieron para esta etapa del diseño experimental, se presentan en la Tabla 5.3 y los parámetros fijos en la Tabla 5.4.

Tabla 5.3 Variables establecidas para las pruebas preliminares

Variables	Valores		
	-	0	+
Voltaje [V]	10	20	30
Tiempo [minutos]	5	10	15
Agitación [rpm]	0	400	800

Tabla 5.4 Parámetros fijos en el proceso de anodizado potencioestático

Parámetro fijo	Especificaciones
Material	Ti6Al4V
Temperatura	Ambiente
Cátodo	Celda de acero inoxidable 316L
Distancia ánodo/cátodo	7 cm
Concentración del electrolito	Específico para cada electrolito. (ver Tabla 5.1)

El diseño de experimentos codificado se presenta en la Tabla 5.5

Tabla 5.5 Diseño de experimentos codificado

Experimento	Voltaje	Tiempo	Agitación
1	+	+	-
3	-	+	-
4	-	-	+
5	-	-	-
6	+	-	+
7	+	+	+
10	+	-	-
11	-	+	+

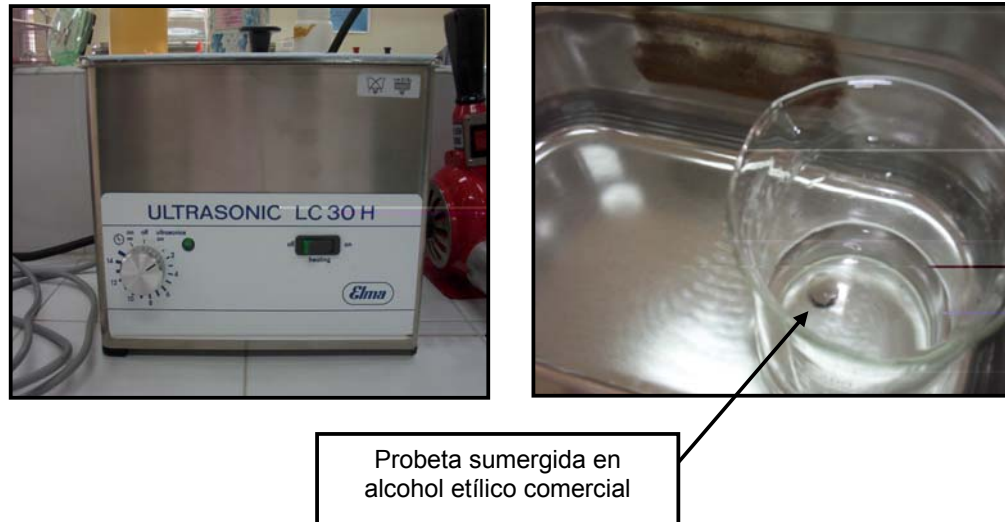
5.4 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

5.4.1 Preparación superficial. Para obtener una superficie adecuada para el anodizado fue necesario eliminar defectos (rebabas, poros o microgrietas) que quedaron de los procesos de fabricación tales como el mecanizado y el moldeo. El lijado mecánico es un método sencillo aplicado para modificar las propiedades superficiales de un material, principalmente limpia y proporciona una determinada rugosidad.

Las probetas fueron preparadas siguiendo la norma ASTM E3-01^[32] lijando con papel de carburo de silicio desde 240 hasta el 1200, con el fin de obtener una superficie homogénea y así garantizar que los datos obtenidos de la caracterización y la evaluación de la capa de óxido fueran confiables.

Posterior al proceso de lijado se eliminó cualquier rastro de grasa y suciedad que pudiera existir en la superficie, siguiendo la norma ASTM G1-01^[33], ya que estos impiden la formación de la capa de óxido. Para tal fin se empleó el baño de ultrasonido Elma LC 30H ilustrado en la Figura 5.3, en el que se sumergieron las probetas en un baño de alcohol etílico comercial, durante quince minutos con calentamiento, luego las probetas se secaron con aire frío.

Figura 5.3 Equipo para el baño ultrasónico



5.4.2 Rugosidad superficial. Para la evaluación de la rugosidad superficial se llevaron a cabo ensayos cualitativos y cuantitativos de las probetas estudiadas.

- **Evaluación cualitativa.** La superficie de la aleación Ti6Al4V se evaluó con un analizador óptico LEICA Q500mc para obtener una visión general de la topografía de la superficie, su uniformidad y la presencia de defectos o contaminantes. La técnica de observación únicamente permite obtener información cualitativa de la topografía, y aunque es útil y necesaria, resulta siendo insuficiente en caso de comparar las respuestas de diferentes superficies; por lo tanto se requiere la cuantificación de la rugosidad.
- **Evaluación cuantitativa.** Para la determinación cuantitativa de la rugosidad superficial de las probetas se empleó un rugosímetro de contacto, ya que es el más empleado a nivel industrial. El principio de este tipo de rugosímetro es que una punta palpadora se desplaza sobre la superficie a medir, a una velocidad constante, aplicando una carga que asegura que su punta no pierda contacto con la superficie. Los movimientos verticales del palpador se transforman en una señal eléctrica que se amplifica y se convierte

en una información digital que se visualiza como un perfil lineal o un registro numérico tabulado ^[15].

Para la evaluación de la rugosidad superficial se llevaron a cabo ensayos cuantitativos de las muestras estudiadas, en el que se empleó un rugosímetro bidimensional de contacto con punta palpadora de diamante de forma cónica, Hommel Tester T500, ilustrado en la Figura 5.4.

Figura 5.4 Equipo para medidas de rugosidad Hommel Tester T500



Con los reguladores de altura se ajustó el rugosímetro para que hubiera contacto entre la punta del palpador y la muestra. Al realizar la lectura, el palpador se desplazó sobre la superficie en una dirección determinada, obteniéndose un perfil de serie de datos bidimensionales (X: desplazamiento horizontal del palpador, Z: altura de la superficie en una posición X del palpador), que se registró por medio del detector de alta precisión, transmitiendo la información al rugosímetro y luego a la pantalla del mismo ^[7].

En la Tabla 5.6 se resume las condiciones del ensayo.

Tabla 5.6 Condiciones para el ensayo de rugosidad

Longitud de la muestra	12 mm
Número de muestras	3 *
Longitud total de ensayo	36mm
Longitud total de avance del palpador	8mm
Velocidad de arrastre del palpador	0,2 mm/s
Precisión del perfil	0,1 μm
Avance entre lecturas	**

* En la revisión bibliográfica no se encontró norma que regule el número de mediciones a realizar para obtener la rugosidad superficial, sin embargo Bennett y Mattsson sugirieron que se deben realizar tantas lecturas como sean necesarias para conseguir que la desviación estándar de Ra se sitúe entre 0,1 y 0,2 al promediar los parámetros ^[15].

**En las probetas medidas se tuvo presente las estrías existentes debido al lijado previo, por lo tanto se colocó la muestra de modo que el palpador avanzara de forma transversal a las estrías para obtener un dato fiable de rugosidad.

El valor numérico que definió la rugosidad superficial del material fue Ra, la media aritmética del valor absoluto de las distancias desde la línea media al perfil R dentro de la longitud de la muestra, la cual se calculó en micrómetros y es el parámetro habitualmente elegido para cuantificar de forma general la rugosidad de una superficie, según la literatura ^[15].

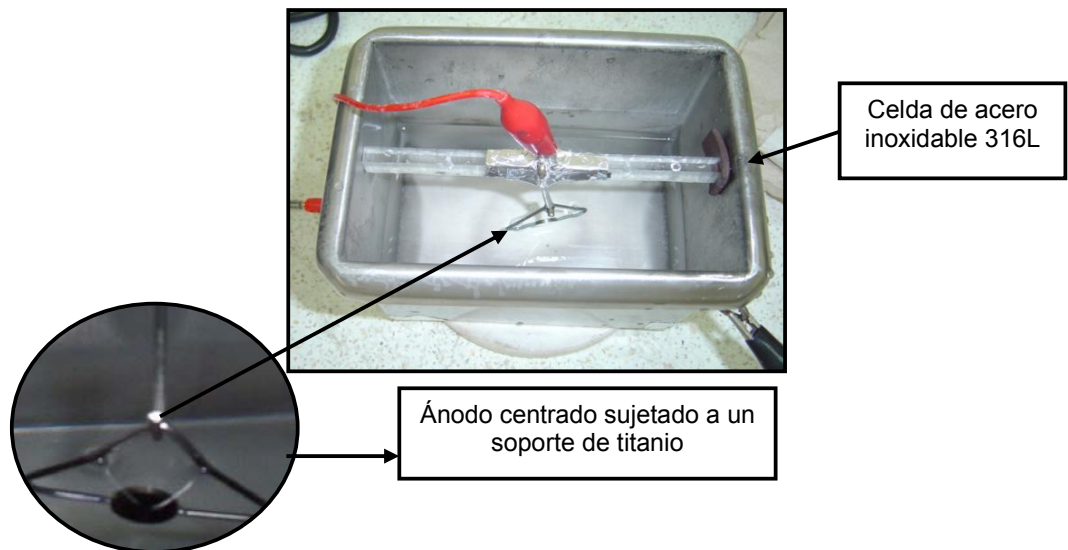
5.4.3 Medición del peso inicial de las probetas. Después del proceso de anodizado electrolítico puede existir una variación del peso de las probetas, debido a dos casos en particular; el primero de ellos es la pérdida de material debido a la liberación de iones en el baño electrolítico, lo cual se evidenciaría con una coloración verde escoria propia de los iones de titanio en la solución después del anodizado; y el segundo, un aumento de peso de las probetas debido a la ganancia de oxígeno en la formación de la capa de óxido de titanio. Para la medición del peso inicial y final de las probetas se empleó la balanza analítica Mettler AE 240

5.4.4 Decapado. El proceso de decapado consistió en disolver el óxido próximo a la superficie metálica, la cual se expuso al baño electrolítico durante un tiempo de dos minutos actuando como cátodo, de tal manera que ocurriera la reducción del óxido al metal.

5.4.5 Anodizado potencioestático. Una vez realizada la preparación superficial y el decapado de las probetas, se pudo formar mediante el anodizado una capa de óxido de características deseadas, con las condiciones de voltaje, tiempo y agitación establecidas en pruebas preliminares.

El proceso de anodizado potencioestático se llevó a cabo en una celda de acero inoxidable 316L, la cual actuó como cátodo, y la probeta (ánodo) se ubicó en el centro, de tal forma que la corriente se distribuyera uniformemente para obtener el crecimiento de la capa de óxido en todas las caras de la muestra. El montaje de la celda se ilustra en la Figura 5.5.

Figura 5.5 Celda de acero inoxidable con ánodo centrado



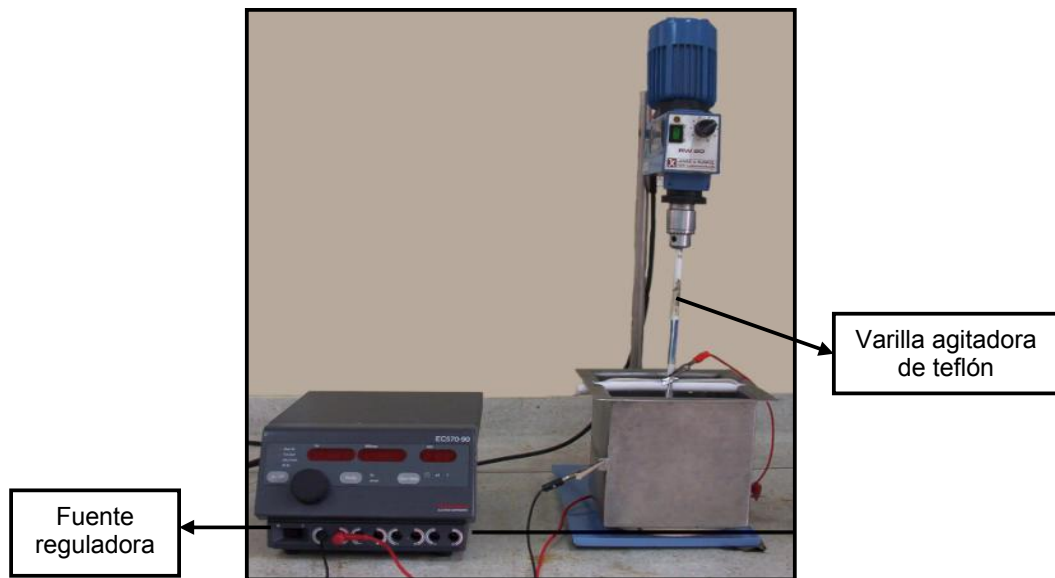
El suministro de potencia se obtuvo mediante una fuente reguladora Termo EC referencia EC570-90 en la cual se estableció el voltaje y el tiempo de trabajo

para el proceso de anodizado potencioestático. El cátodo se conectó al terminal positivo de la fuente y el ánodo al negativo.

Durante el tiempo de anodizado, el electrolito se agitó con el fin de mantenerlo homogéneo a lo largo del proceso y así impedir la acumulación de gases en la superficie de la probeta producto de la reacción del hidrógeno.

Para proporcionar las revoluciones por minuto se empleó un agitador mecánico marca JANKE & KUNKEL, con varilla de teflón, ya que éste es un material inerte y por lo tanto no afecta el proceso. El montaje para el anodizado potencioestático, así como la fuente reguladora se ilustran en la Figura 5.6.

Figura 5.6 Montaje de la celda de anodizado y fuente reguladora



Paralelo al proceso de anodizado potencioestático se hizo un monitoreo de la variación de la corriente con el tiempo y se obtuvo las curvas cronoamperométricas para cada electrolito. A partir de estas curvas se pudo observar el comportamiento del material al ser expuesto a las condiciones de anodizado establecidas.

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

5.5 EVALUACIÓN DE LA ESTABILIDAD ELECTROQUÍMICA

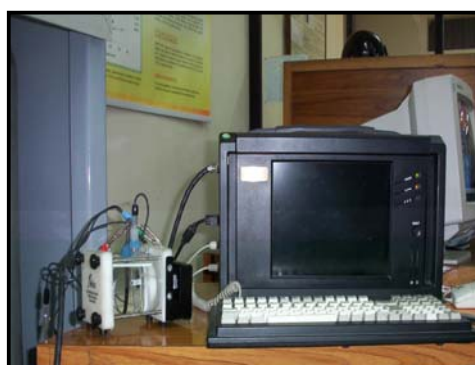
Se evaluó la resistencia a la polarización de la capa anodizada y se determinó su espesor mediante la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), con base en la Norma ASTM G3-99 ^[34]

En la Tabla 5.7 se presentan las condiciones en las que se llevaron a cabo la espectroscopia de impedancia electroquímica analizada en el potencióstato/galvanostato GAMRY ilustrado en la Figura 5.7

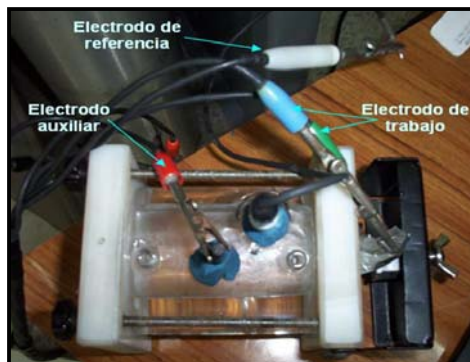
Tabla 5.7 Condiciones para la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

Frecuencia inicial	100 000 Hz
Frecuencia final	0,01 Hz
Potencial / década	7
Voltaje AC	30 mV
Voltaje DC	0
Tiempo de estabilización	900 s

Figura 5.7 Montaje para las pruebas electroquímicas



a) Celda conectada al GAMRY



b) Conexiones de la celda

El montaje empleado para la prueba electroquímica EIS, consistió de una celda plana de vidrio, un electrodo de trabajo (probeta de Ti6Al4V), un electrodo de referencia (CALOMEL) y un contraelectrodo que cierra el circuito (grafito), según la Norma ASTM G5-94 [35]. Se empleó como electrolito conductor la solución Ringer debido a que ésta simula los fluidos fisiológicos.

La resistencia a la polarización se determinó a partir de los espectros de Bode y Nyquist mediante la Norma ASTM G106-99 [36], a partir de los cuales se obtiene también una resistencia de la solución y una resistencia total del sistema. El espesor de la capa de óxido se obtuvo a partir de la capacitancia a media frecuencia, mediante la expresión [37]:

$$d = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_1 A}{C_{m\acute{a}x}} \quad (12)$$

donde

d: Espesor de la capa de óxido [cm]

ε_0 : Permisividad en el vacío = $8,85E-14$ F/cm

ε_1 : Permisividad relativa del óxido = 56 [38]

A: Área de trabajo = $0,81\text{cm}^2$

$C_{m\acute{a}x}$: Capacitancia a media frecuencia [F]

5.6 CARACTERIZACIÓN DE LA CAPA ANÓDICA

La capa de óxido que se formó por medio del proceso de anodizado potencioestático se caracterizó mediante diferentes técnicas, las cuales se mencionan a continuación

5.6.1 Espectrofotómetro de medición de refractancia de la luz. A partir de esta técnica se determinó el grado de cromaticidad y brillo de las probetas anodizadas, mediante el espacio colorimétrico CIELAB realizado en el Grupo de Fundición de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica de la Universidad Industrial de Santander.

5.6.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). La caracterización de la morfología de la capa se hizo por medio de la Microscopía Electrónica de Barrido en el Laboratorio de Microscopía avanzada de la Universidad Nacional de Medellín.

5.6.3 Medidas de rugosidad. El procedimiento a seguir para la realización de esta medida es el mismo que se usó en las superficies de las probetas sin tratamiento superficial.

5.6.4 Espectroscopia de pulso láser (LIBS). Se obtuvo la composición elemental de la capa de óxido crecida anódicamente hasta un voltaje de 30V para cada uno de los electrolito empleados, mediante la técnica de Espectroscopia de Pulso Láser realizada en el Laboratorio de Plasma Láser de la Escuela de Química de la Universidad Industrial de Santander.

6. RESULTADOS Y ANÁLISIS

6.1 CARACTERIZACIÓN DE LA ALEACIÓN TI6AL4V

Los resultados de la caracterización por Fluorescencia de Rayos X del material de trabajo se reportan en el Anexo A, en el cual se especifica la composición elemental de la aleación.

Con el fin de obtener un patrón de comparación se determinó la rugosidad media superficial y la resistencia a la polarización (R_p) del material sin anodizar.

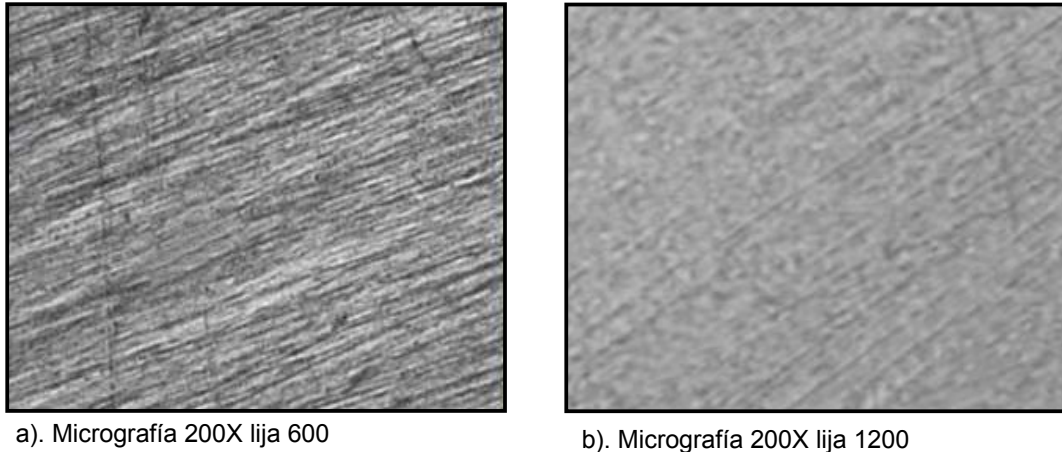
6.1.1 Rugosidad media superficial. La rugosidad media superficial de las probetas sin anodizar llevadas hasta lija 600, fue de $0,52 \mu\text{m} \pm 0,01$, la cual está por encima del valor de rugosidad adecuado para una superficie a implantar. Por lo tanto se llevaron las probetas hasta lija 1200, con la cual se logró obtener una rugosidad media de $0,18 \mu\text{m} \pm 0,01$; éste es un valor apropiado para el posterior anodizado de las probetas según lo reportado en el trabajo de Chrzanowski y Szewczenko.ⁱ

En la Figura 6.1 se muestran las micrografías de las probetas sin anodizar en las cuales se observa que con una preparación con papel de carburo de silicio, no se presentaron defectos superficiales que pudieran afectar los procesos posteriores de anodizado, ni la evaluación electroquímica.

ⁱ CHRZANOWSKI and SZEWCZENKO. Influence of the anodic oxidation on the physicochemical properties of the Ti6Al4V ELI alloy, Journal of Materials Processing Technology, 2005 [5]

Se obtuvo una menor rugosidad superficial y una mejor distribución de las líneas de lijado con la lija 1200, en comparación con la preparación hasta lija 600.

Figura 6.1 Micrografía de las probetas sin anodizar



6.1.2 Resistencia a la polarización. Mediante Espectroscopia de Impedancia Electroquímica en solución Ringer, se determinó la resistencia a la polarización de la probeta sin anodizar, con un valor de $3,82 \times 10^3 \pm 50 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}^2$.

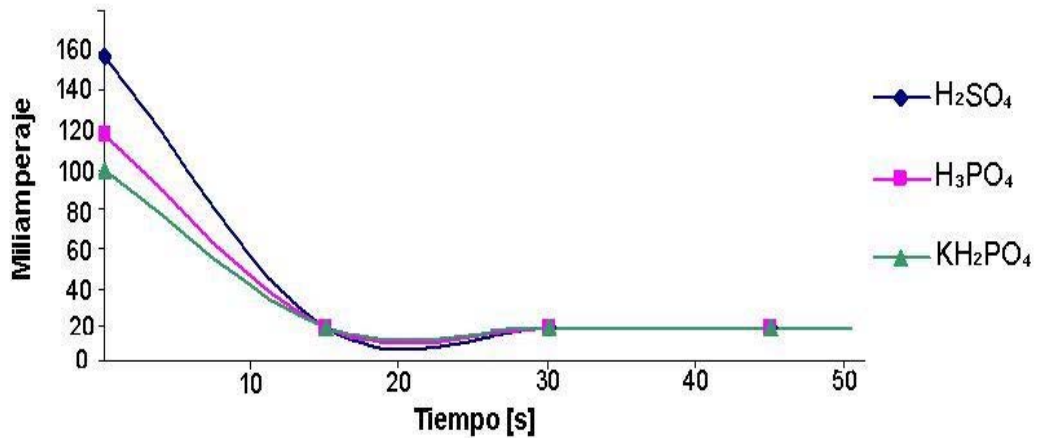
6.2 PRUEBAS PRELIMINARES

6.2.1 Anodizado potencioestático. A partir de la diferencia de peso de las probetas después del anodizado potencioestático y de la variación de la corriente con el tiempo durante el proceso, se comprobó la formación de una capa de óxido sobre la superficie del material.

Después del proceso de anodizado se presentó un aumento de peso en las probetas en un promedio de 3×10^{-5} gramos, causado por la ganancia de iones oxígeno incorporados al titanio para formar la capa de óxido protectora.

Del monitoreo de la corriente respecto al tiempo se obtuvo las curvas de cronoamperometría, representadas en la Gráfica 6.1, en donde se observa la variación de la corriente con el tiempo para cada uno de los electrolitos empleados. La formación de la capa de óxido de titanio se inició en los primeros segundos, con un salto de la corriente desde un valor máximo y un posterior descenso hasta un valor casi constante, como consecuencia del efecto de la resistencia de la capa a la liberación de iones del metal base al electrolito.

Gráfica 6.1 Curva cronoamperométrica para probetas anodizadas en los diferentes electrolitos



Se observa en la curva cronoamperométrica que existe un mayor requerimiento de corriente en el proceso con H₂SO₄ a 0.01M, debido a que la conductividad en este medio (6,20 ms/cm) es mayor que la de los otros dos electrolitos (1,342 ms/cm para el H₃PO₄ 0.005M y 0,98 ms/cm para el KH₂PO₄ 0.01M). De acuerdo a estos valores, la resistencia de la solución es más baja y por lo tanto, la corriente inicial será mayor.

6.2.2 Análisis estadístico. Para el análisis estadístico se estableció como variable respuesta la resistencia de polarización (R_p) de la capa de óxido, la cual fue determinada mediante la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.

Los valores de resistencia a la polarización para cada condición de anodizado se reportan en la Tabla 6.1 y a partir de estos datos se obtuvo el gráfico de Pareto estandarizado y el gráfico de los efectos principales para cada uno de los baños de anodizado.

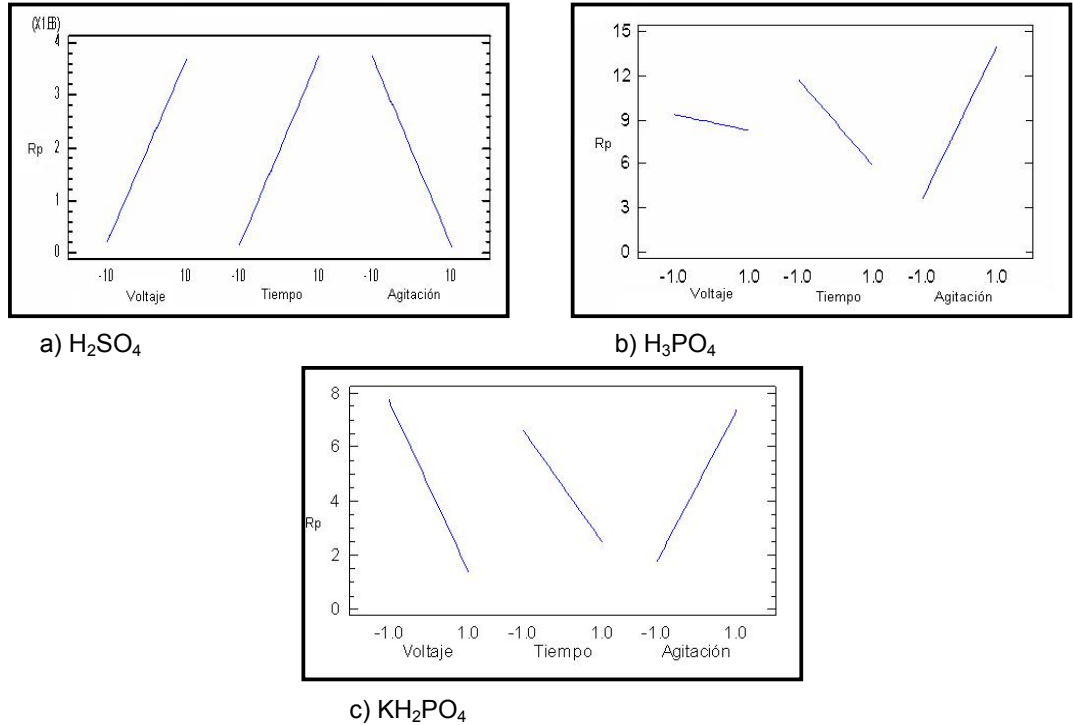
Tabla 6.1 Valores de Rp obtenidos mediante EIS para las pruebas preliminares

VOLTAJE [V]	TIEMPO [min]	AGITACIÓN [rpm]	Rp ± 50 [Ohm*cm ²]
H₂SO₄			
10	5	0	1,458x10 ⁵
10	5	800	3,383 x10 ⁵
10	15	0	3,455 x10 ⁵
10	15	800	1,261 x10 ⁴
20	5	400	3,613 x10 ⁶
20	10	400	8,173 x10 ⁴
20	15	400	4,078 x10 ⁴
30	5	0	2,359 x10 ⁴
30	5	800	1,080 x10 ⁵
30	15	0	1,447 x10 ⁷
30	15	800	8,977 x10 ⁴
H₃PO₄			
10	5	0	1,404 x10 ⁶
10	5	800	2,058 x10 ⁴
10	15	0	2,034 x10 ⁴
10	15	800	2,294 x10 ⁶
20	5	400	1,577 x10 ⁴
20	10	400	1,408 x10 ⁶
20	15	400	1,992 x10 ⁴
30	5	0	1,177 x10 ⁴
30	5	800	3,252 x10 ⁶
30	15	0	8,706 x10 ³
30	15	800	3,926 x10 ⁴
KH₂PO₄			
10	5	0	2,751 x10 ⁴
10	5	800	2,066 x10 ⁵
10	15	800	5,952 x10 ⁴
10	15	0	1,585 x10 ⁴
20	5	400	1,258 x10 ⁵
20	10	400	5,318 x10 ⁴
20	15	400	2,391 x10 ⁴
30	5	0	8,793 x10 ³
30	5	800	2,290 x10 ⁴
30	15	0	1,712 x10 ⁴
30	15	800	5,508 x10 ³

Valores de resistencia a la polarización más altos en cada electrolito

De los gráficos de efectos principales para R_p de la Figura 6.2, se obtuvo la siguiente influencia de las variables para cada electrolito:

Figura 6.2 Gráficos de efectos principales para R_p



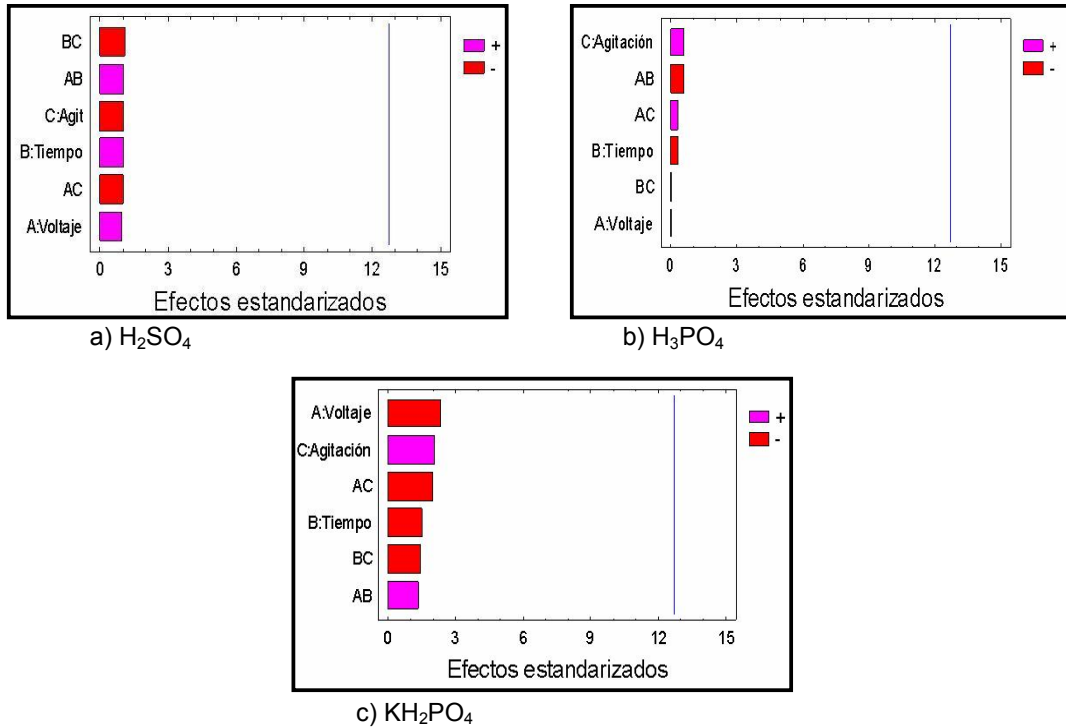
Para el ácido sulfúrico (Figura 6.2 a) la resistencia a la polarización aumenta con el voltaje y el tiempo, pero descende con la agitación.

El ácido fosfórico se descartó como electrolito, debido a que el voltaje, una de las variables de mayor importancia en el proceso de anodizado, no presentó una influencia significativa en la resistencia a la polarización. (Figura 6.2 b)

Con fosfato diácido de potasio se obtuvo una pendiente negativa para el voltaje y el tiempo, pero positiva para la agitación (Figura 6.2 c); por lo tanto, para obtener los mayores valores de resistencia a la polarización, las variables de voltaje, tiempo y agitación deben ser mínimo, mínimo y máximo respectivamente.

En los gráficos de pareto estandarizado para Rp de la Figura 6.3, no se observó ninguna relevancia en la variable respuesta a partir de las variables establecidas en el proceso de anodizado potencioestático, tal como se aprecia en la línea de efectos para los tres electrolitos empleados. Por ésta razón fue necesario establecer una nueva variable respuesta y a partir de ésta, se realizó un nuevo análisis estadístico para obtener el diseño final de experimentos.

Figura 6.3 Gráficos de pareto estandarizado para Rp



La nueva variable respuesta establecida para definir un nuevo diseño, fue el espesor de la capa anódica, cuyos valores fueron determinados a partir de la capacitancia máxima mediante la expresión (12). Los valores de espesor para las diferentes condiciones de anodizado se reportan en la Tabla 6.2.

En este caso el análisis estadístico presentó el mismo comportamiento, ninguna de las variables pasó la línea de efectos. Sin embargo, mediante la opción de eliminación de variables que presenta el paquete estadístico, se dejó

la agitación constante, de tal forma que se pudiera establecer la influencia de las otras variables.

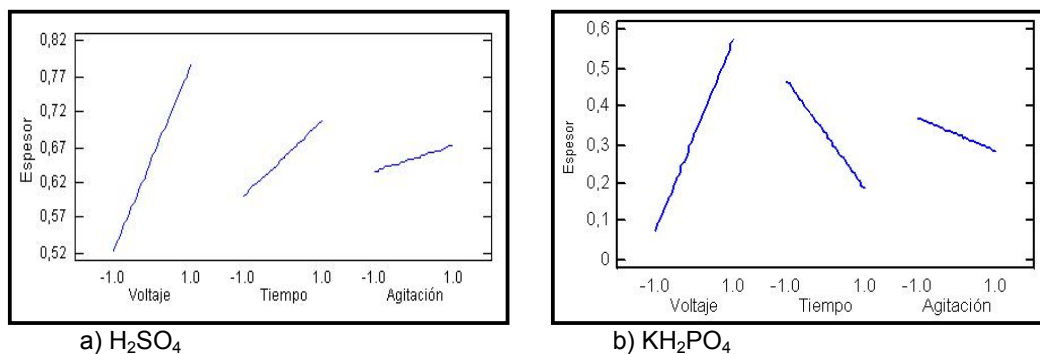
Tabla 6.2 Valores de espesor de la capa obtenidos a partir de la capacitancia máxima para las pruebas preliminares

VOLTAJE [V]	TIEMPO [min]	AGITACIÓN [rpm]	ESPESOR ± 0,01 [nm]
H₂SO₄			
10	5	0	23,13
10	5	800	38,36
10	15	0	33,60
10	15	800	1,27
20	5	400	82,56
20	10	400	42,26
20	15	400	0,3207
30	5	0	51,95
30	5	800	127,21
30	15	0	145,85
30	15	800	102,13
KH₂PO₄			
10	5	0	0,12
10	5	800	30,09
10	15	0	0,12
10	15	800	0,27
20	5	400	47,44
20	10	400	57,22
20	15	400	58,76
30	5	0	73,94
30	5	800	82,87
30	15	0	74,12
30	15	800	0,11

Valores de espesor de la capa anódica más altos en cada electrolito

El voltaje tiene mayor influencia en el espesor de la capa de óxido, en comparación con el tiempo y la agitación, lo cual se pudo observar del gráfico de efectos principales de la Figura 6.4 para los dos electrolitos empleados, en donde la mayor pendiente de la línea de efectos la presenta esta variable. Esta pendiente es positiva, lo cual indica que a mayor voltaje aplicado en el proceso, aumenta el espesor de la capa anodizada.

Figura 6.4 Gráfico de efectos principales para espesor de capa

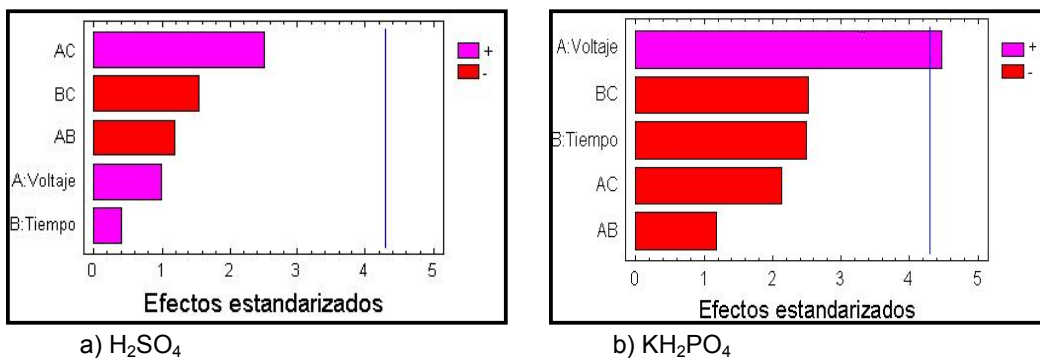


Para el ácido sulfúrico (Figura 6.4 a) el tiempo presentó una pendiente positiva, es decir que el espesor aumentó con esta variable. La agitación no presentó una influencia significativa en el espesor, por lo cual se decidió trabajar al mínimo valor (cero) con el fin de aumentar resistencia a la polarización, según el gráfico de efectos principales de la Figura 6.2 (a).

Por el contrario, el fosfato diácido de potasio (Figura 6.4 b) presentó una pendiente negativa para el tiempo y para la agitación, por lo cual es conveniente llevar estas variables a valores mínimos.

El gráfico de Pareto estandarizado (Figura 6.5) para el espesor de la capa de óxido muestra que las variables involucradas en el anodizado del Ti6Al4V en ácido sulfúrico (Figura 6.5 a) no tuvieron una influencia representativa en el valor del espesor de la capa de óxido; lo que puede significar que se trabajó en los rangos adecuados de tiempo y voltaje.

Figura 6.5 Gráficos de Pareto estandarizado para espesor de capa



Para comprobar que esta hipótesis es correcta se hizo un nuevo diseño de experimentos factorial 2^2 con dos puntos de repetición en el medio, para el cual se tuvo en cuenta el gráfico de efectos principales de las Figuras 6.3 (a) y 6.5 (a), ya que indicó hacia qué valores se deben desplazar las variables para obtener los valores más altos de espesor y de resistencia a la polarización.

De esta manera, para el ácido sulfúrico, se llevó el voltaje a valores más positivos, para obtener una mayor Rp según la Figura 6.3 (a), y aunque el tiempo presentó la misma tendencia, no se trabajó a valores mayores de 15 minutos, ya que al hacer un ensayo durante 20 minutos para un voltaje de 30V, la capa de óxido presentó una coloración oscura (Figura 6.6), indicando que la capa no soportó el voltaje aplicado durante este tiempo, y por lo tanto, se deterioró. En la Tabla 6.3 se presenta el diseño de experimentos finales para este electrolito.

Tabla 6.3 Diseño de experimentos finales para el H_2SO_4

	-	0	+
Voltaje	40	60	80
Tiempo	5	10	15

Tabla 6.4 Diseño de experimentos finales para el KH_2PO_4

	-	0	+
Voltaje	40	60	80
Tiempo	2	3,5	5

Figura 6.6 Anodizado en ácido sulfúrico a 30V durante un tiempo superior a 15 minutos



a). Probeta anodizada a 15 minutos



b). Probeta anodizada a 20 minutos

El fosfato diácido de potasio presentó una influencia significativa del voltaje en el espesor de la capa anódica (Figura 6.5 b), por lo tanto para las pruebas finales se llevó esta variable a valores más positivos con el fin de obtener una capa de mayor espesor. En cuanto al tiempo, se obtuvo una tendencia hacia valores más negativos para aumentar el espesor de la capa, manteniendo la agitación en el valor mínimo, tal como se muestra en el gráfico de efectos de la Figura 6.4 (b). Se definió un diseño factorial 2^2 con dos repeticiones en el centro, tal como se presenta en la Tabla 6.4

Adicional a las pruebas establecidas en el diseño final para los dos electrolitos, se hicieron cuatro pruebas con valores de voltajes de 100 y 120, para el tiempo mínimo y máximo, con el fin de evaluar su influencia en el proceso.

6.3 PRUEBAS FINALES

Los valores de resistencia a la polarización y espesor de la capa anódica, obtenidos en las pruebas finales se presentan en la Tabla 6.5. A partir de estos datos se estudió la influencia del voltaje y del tiempo para cada electrolito, en la resistencia a la polarización y el espesor de la capa anodizada.

Tabla 6.5 Valores de resistencia de polarización y espesor para las pruebas finales

VOLTAJE [V]	TIEMPO [min]	Rp ± 50 [Ohm*cm ²]	ESPESOR ± 0,01 [nm]
H₂SO₄			
40	5	2,135 x10 ⁴	85,36
40	15	6,164 x10 ³	101,28
60	10	3,231 x10 ⁵	124,93
60	10	3,498 x10 ⁵	139,00
80	5	6,469 x10 ³	0,07
80	15	1,859 x10 ⁴⁴	85,68
100	5	1,884 x10 ⁵	56,49
100	15	8,550 x10 ⁵	103,48
120	5	2,226 x10 ⁵	173,64
120	15	1,659 x10 ⁴	188,21

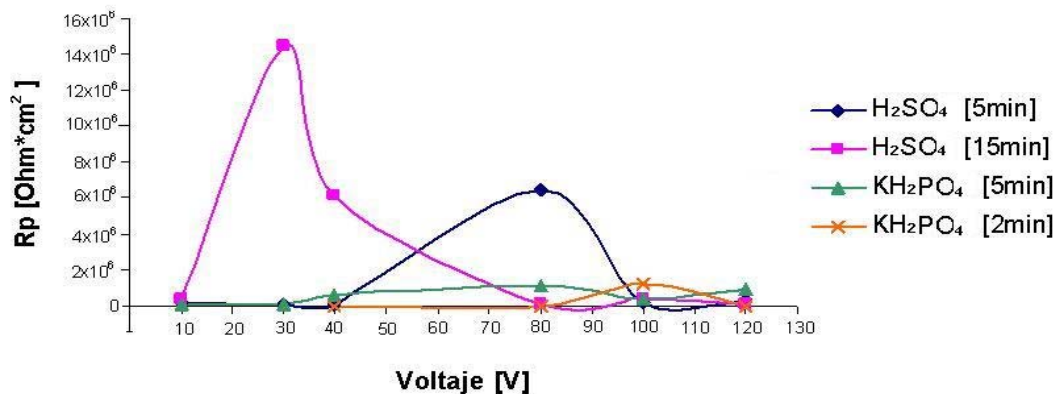
VOLTAJE [V]	TIEMPO [min]	Rp ± 50 [Ohm*cm ²]	ESPESOR ± 0,01 [nm]
KH₂PO₄			
40	2	7,619 x10 ⁵	130,05
40	5	5,384 x10 ⁵	142,82
60	3	2,721 x10 ⁵	56,30
60	3	1,884 x10 ⁵	28,85
80	2	7,962 x10 ⁵	65,76
80	5	1,057 x10 ⁶	157,55
100	2	1,189 x10 ⁶	265,09
100	5	3,498 x10 ⁵	134,89
120	2	6,877 x10 ⁵	29,13
120	5	9,036 x10 ⁵	355,55

■ Valores de resistencia a la polarización más altos en cada electrolito
■ Valores de espesor de la capa anódica más altos en cada electrolito

6.3.1 Influencia de las variables involucradas en el proceso de anodizado.

- Influencia del voltaje.** En la Gráfica 6.2 se observó que, para el ácido sulfúrico a las condiciones de 30V y 15 minutos de anodizado, se presentó la mayor resistencia a la polarización. A voltajes superiores, los valores de Rp descendieron drásticamente, posiblemente porque la capa presentó una distribución no homogénea con algunas porosidades, característica de un sistema capacitivo, perdiendo así sus propiedades electroquímicas protectoras.

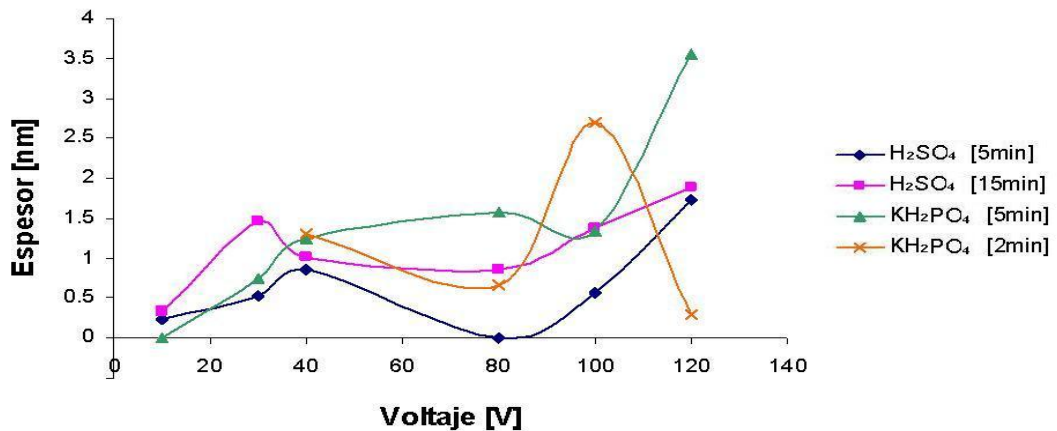
Gráfica 6.2 Influencia del voltaje en la resistencia a la polarización para diferentes tiempos de anodizado



Para el fosfato diácido de potasio se obtuvo capas con menores propiedades protectoras en comparación con las formadas con ácido sulfúrico. La mayor resistencia a la polarización para el fosfato diácido de potasio se presentó a un voltaje de 100V, es decir que este electrolito tiene un mayor requerimiento de voltaje para lograr valores altos de Rp.

Para el ácido sulfúrico se presentó un aumento del espesor de la capa con el voltaje, hasta un valor de 30V para 15 minutos y de 40V para un tiempo de 5 minutos, tal como lo muestra la Gráfica 6.3. A partir de estos valores de voltaje la curva presentó un descenso, posiblemente porque la capa no creció uniformemente, conllevando a la formación de discontinuidades que aumentan la capacitancia del sistema, debido a la reducción del espesor.

Gráfica 6.3 Influencia del voltaje en el espesor de la capa para diferentes tiempos de anodizado



Con fosfato diácido de potasio, el espesor de la capa de óxido presentó un comportamiento ascendente con el voltaje para un tiempo de 5 minutos, obteniendo el mayor espesor al valor de voltaje máximo aplicado (120V).

Para el tiempo de dos minutos se presentaron valores de voltaje en los que el espesor de la capa descendía (80 y 120V), debido a que a estos voltajes aplicados, la capa creció con discontinuidades que aumentaron su capacitancia. El valor más alto de espesor a este tiempo se presentó en 100V

con un valor de resistencia a la polarización aceptable (Tabla 6.3), por lo cual se considera que son las mejores condiciones de anodizado para el KH_2PO_4 .

En la Gráfica 6.3 se observa que el máximo espesor de la capa anodizada se obtuvo al mayor voltaje aplicado (excepto el KH_2PO_4 a un tiempo de dos minutos donde el espesor más alto se obtuvo a un voltaje de 100V), tal como lo aseguran algunos autoresⁱⁱ ⁱⁱⁱ quienes encontraron que al aumentar el voltaje en el proceso de anodizado, se aumenta el espesor de la capa de óxido del material. Esto se puede verificar con la ley de Faraday que indica que el voltaje es proporcional con la resistencia, y por lo tanto, con el espesor del recubrimiento.

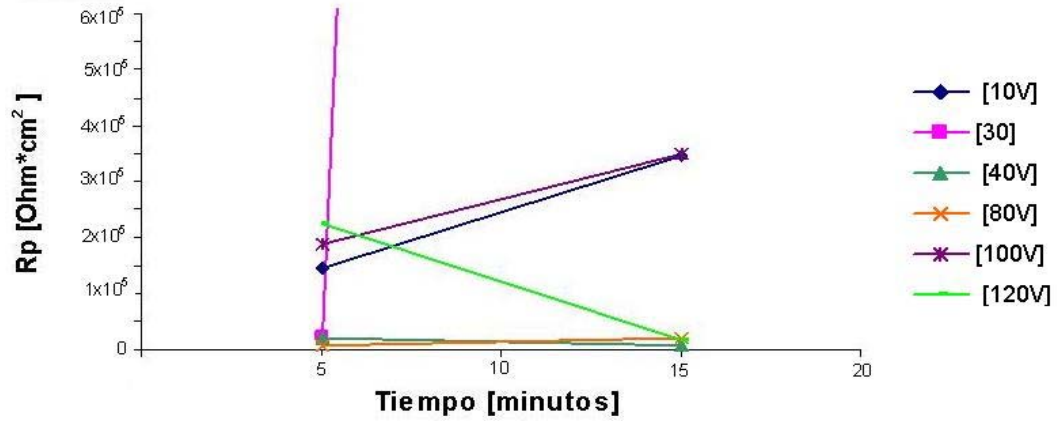
- **Influencia del tiempo de anodizado.** En la Gráfica 6.4 se presenta la variación del tiempo de anodizado con respecto a la resistencia de polarización para el ácido sulfúrico. La pendiente a 30V indica que el tiempo de anodizado tiene una alta influencia en la resistencia a la polarización obtenida a esta condición de voltaje. El mismo comportamiento se presentó para voltajes de 10, 40, 80 y 100V, pero con una pendiente menor, es decir para estos valores el tiempo tiene una menor influencia en la resistencia.

A un valor de 120V, la resistencia a la polarización descende con el tiempo, esto posiblemente se debe a que a estos valores de voltaje, la capa formada presenta discontinuidades que impiden una adecuada protección contra el deterioro del material en un electrolito.

ⁱⁱ Sharma, A.K. Anodizing titanium of space applications, Thermal System Division, 1991 [1].

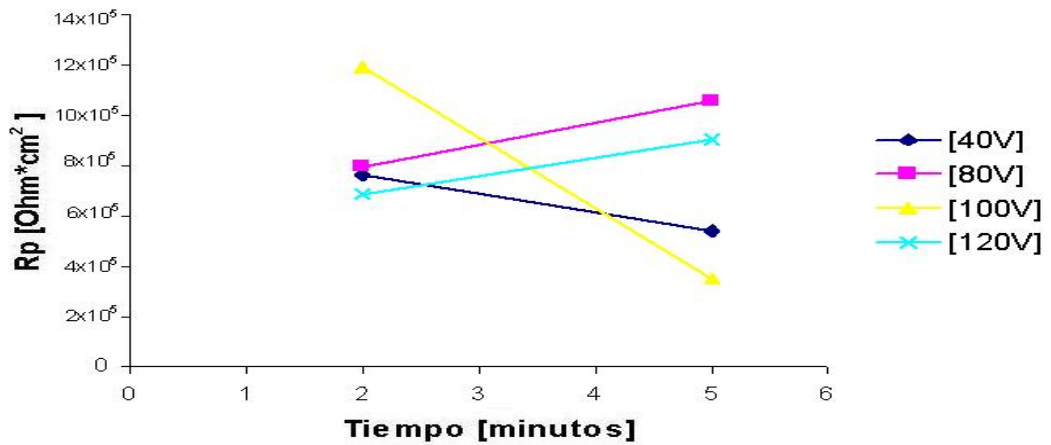
ⁱⁱⁱ Apesteguy. Películas anódicas sobre titanio. Caracterización para su aplicación en implantes oseointegrables. Coloquio Latinoamericano de fractura y fatiga, 2000 [38]

Gráfica 6.4 Influencia del tiempo de anodizado en la resistencia a la polarización para diferentes voltajes aplicados para el ácido sulfúrico



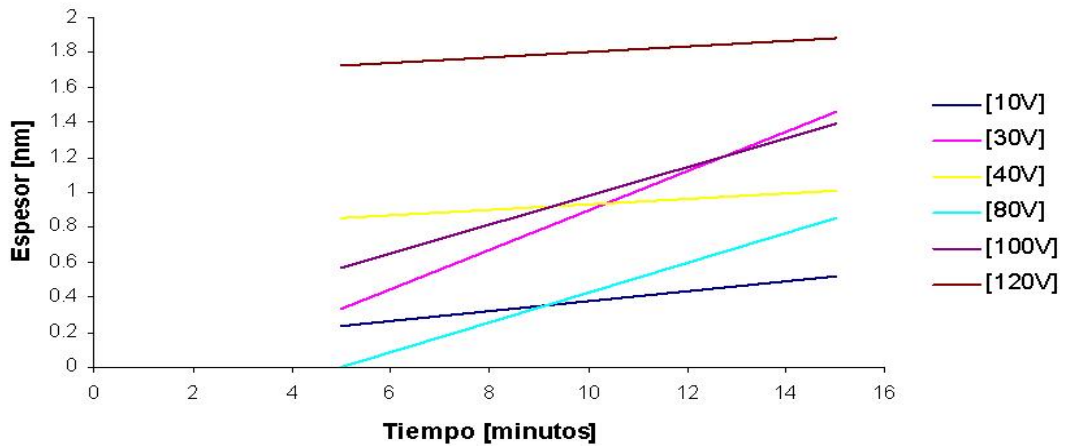
La resistencia a la polarización aumentó con el tiempo de anodizado para el fosfato diácido de potasio, para los voltajes de 80 y 120V, tal como se muestra en la Gráfica 6.5, pero para los voltajes de 40 y 100V ocurre lo contrario, sin embargo la mayor pendiente se presenta a este último valor de voltaje, en donde además se obtuvo el valor de resistencia a la polarización más alto a un tiempo de dos minutos.

Gráfica 6.5. Influencia del tiempo de anodizado en la resistencia a la polarización para diferentes voltajes aplicados para el fosfato diácido de potasio



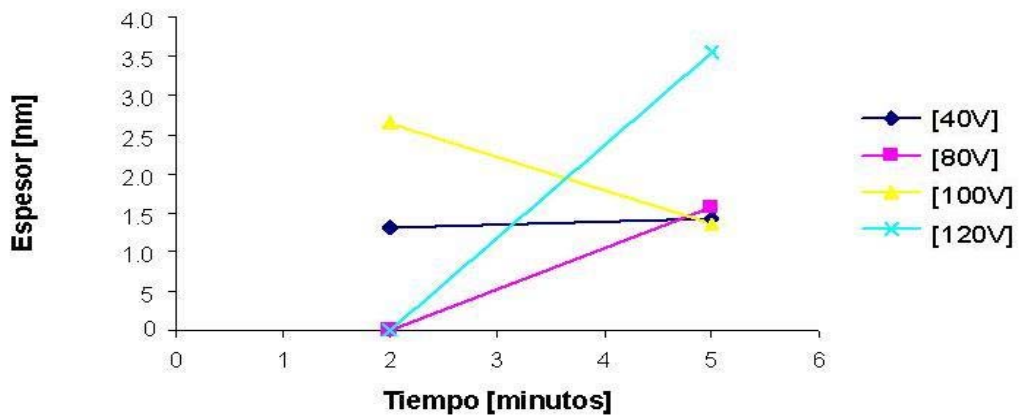
El espesor de las capas anodizadas aumenta con el tiempo para cualquier valor de voltaje en ácido sulfúrico como se muestra en la Gráfica 6.6. Esto se debe a que a mayor tiempo de exposición en el electrolito, se tiene un mayor desprendimiento de iones de titanio, que se asocian con el oxígeno para formar la capa y de esta manera se aumenta su espesor.

Gráfica 6.6. Influencia del tiempo de anodizado en el espesor de la capa para diferentes voltajes aplicados para el ácido sulfúrico



En la Gráfica 6.7 se muestra la influencia del tiempo de anodizado en el espesor de la capa para diferentes voltajes aplicados para el fosfato diácido de potasio, en donde para valores de voltaje de 40, 80 y 120V se presentó un aumento del espesor de la capa anodizada con el tiempo. A un voltaje de 100V se tuvo una disminución del espesor con el tiempo, debido una capacitancia causada por discontinuidades en la capa, que reducen su espesor según la expresión (12).

Gráfica 6.7 Influencia del tiempo de anodizado en el espesor de la capa para diferentes voltajes aplicados para el fosfato diácido de potasio.



6.3.2 Determinación de las condiciones de anodizado. A partir de los datos obtenidos en las pruebas preliminares y finales, se pudo determinar las mejores condiciones de anodizado potencioestático, las cuales se presentan en la Tabla 6.6, y un posible modelo matemático que correlaciona las variables involucradas en el proceso con la resistencia a la polarización y el espesor de la capa de óxido con cada uno de los electrolitos empleados.

Tabla 6.6 Condiciones adecuadas para el anodizado potencioestático

Condiciones	H ₂ SO ₄	KH ₂ PO ₄
Voltaje [V]	30	100
Tiempo [minutos]	15	2
Agitación [rpm]	0	0
RESULTADO		
Rp [Ohm-cm ²]	1,447x10 ⁷	1,189x10 ⁶
Espesor [nm]	145,85	265,09

En las expresiones matemáticas planteadas a continuación se tiene que

V= Voltaje en voltios

t= Tiempo en minutos

A= Agitación en revoluciones por minuto

R-cuadrado: Coeficiente de determinación

R-cuadrado ajustado: Coeficiente de determinación ajustado

Cabe anotar que las expresiones matemáticas que a continuación se describen, sólo son aplicables al rango de variables utilizados en este trabajo de investigación.

- **Ácido sulfúrico**

Resistencia a la polarización: Según el análisis estadístico, ninguno de los factores tiene un efecto significativo sobre la resistencia a la polarización de la capa de óxido (ver Figura 6.3(a)). Sin embargo, el mejor modelo que se pudo obtener, se presenta en la expresión (13). Estadísticamente este modelo presenta una buena correlación de las variables del proceso

$$Rp = -3,440E6 + 13\,766,5*A - 456,001*V*A + 35\,937,3*V*t - 919,928*t*A \quad (13)$$

Error: 86.3%

R-cuadrado = 86%

R-cuadrado ajustado = 68 %

Espesor: El análisis estadístico presentó una buena correlación de las variables con el espesor de la capa anódica (ver Figura 6.5(a)), presentando un modelo matemático con un buen ajuste representado por un R-cuadrado ajustado superior al 70%.

$$Espesor = -9\,563 + 1,141*V + 0,447*t + 0,074*A + 0,239*V*t + 0,002*V*A \quad (14)$$

Error: 90%

R-cuadrado = 96,6% (factor de correlación lineal)

R-cuadrado (ajustado) = 88%

- **Fosfato diácido de potasio**

Resistencia a la polarización: Debido a que el valor de R-cuadrado ajustado es menor al 70%, no existe una relación estadísticamente significativa entre las variables del proceso y la resistencia a la polarización (ver Figura 6.3(c)).

$$Rp = 102\,527 - 4\,177*V - 7\,648*t + 308\,732*A + 374*V*t - 6,88*V*A - 10*t*A$$

Error: 37%

R-cuadrado = 95,2428% (15)

R-cuadrado ajustado = 66,7%

Espesor: El valor de R-cuadrado ajustado superior al 70% indica que el análisis estadístico presentó una buena correlación, presentado un modelo matemático que se ajusta a los resultados (ver Figura 6.5(b)).

$$Espesor = - 67,675 + 5,045*V + 2,647*t + 0,130*A - 0,132*V*t - 0,003*V*A - 0,007*t*A \quad (16)$$

Error: 65%

R-cuadrado = 95,033%

R-cuadrado ajustado = 82,6154%

6.3.3 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica. A partir de los ensayos de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS), se obtuvo dos comportamientos a seguir; para cada uno de los cuales se le propuso un modelo de circuito equivalente, cuyos elementos resistivos y capacitivos representan el comportamiento electroquímico de la capa y de la doble capa electroquímica esencialmente.

El primer modelo es el caso de la corrosión de un recubrimiento más sencillo, en el cual a altas frecuencias se presenta la resistencia a la solución (R_s), a medias frecuencias se puede observar los elementos del recubrimiento tanto su capacitancia (C_{rec}), como su resistencia, que en algunos casos es reemplazada por la resistencia de poros; y a bajas frecuencias en paralelo se aprecian los elementos correspondientes a la doble capa electroquímica, su capacitancia (CDL) y resistencia a la polarización (R_p). El diagrama de Bode se ilustra en la Figura 6.7, y el circuito equivalente se plantea en la Figura 6.8.

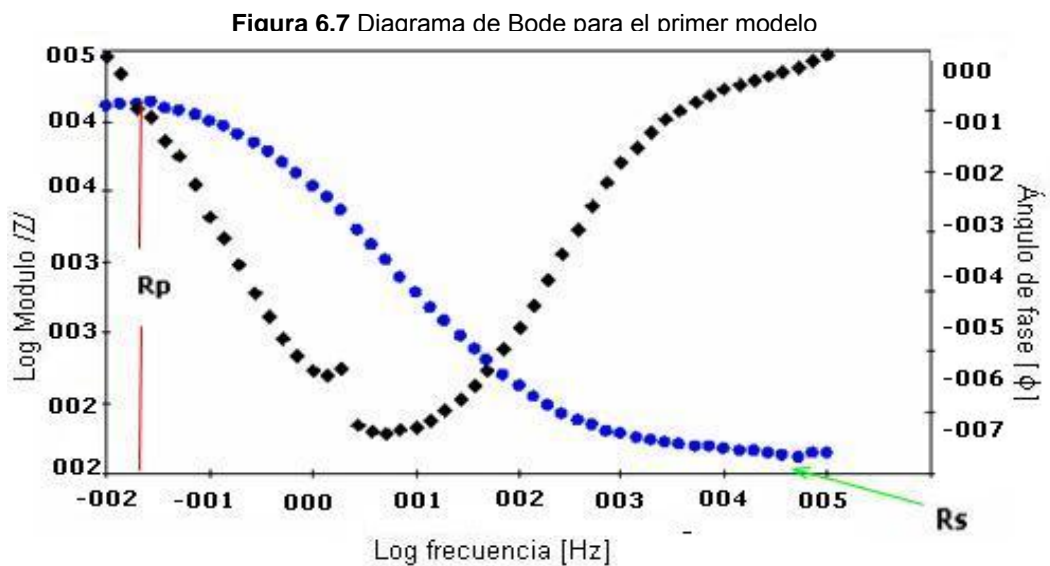
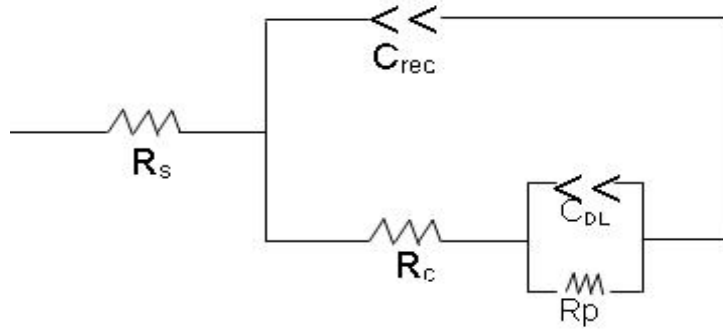


Figura 6.8 Circuito equivalente al diagrama de Bode de la Figura 6.7



En la Tabla 6.7 se presenta los valores de los elementos de circuito equivalente de la Figura 6.8, para las condiciones de anodizado que presentaron este comportamiento.

Tabla 6.7 Valores de los elementos del circuito equivalente de la Figura 6.8

VOLTAJE [V]	TIEMPO [min]	R_s ± 50 [Ohm*cm ²]	R_p ± 50 [Ohm*cm ²]	R_{rec} ± 50 [Ohm*cm ²]	C_{rec} [F]	C_{DL} [F]
H₂SO₄						
10	15	34,52	3,455x10 ⁵	392	4,603x10 ⁻⁷	1,195x10 ⁻⁶
30	15	36,75	1,447x10 ⁷	4 198	1,099x10 ⁻⁶	2,752x10 ⁻⁷
40	5	78,46	2,135x10 ⁴	417	7,482x10 ⁻⁴	4,703x10 ⁻⁷
60	10	32,48	3,231x10 ⁵	528	4,926x10 ⁻⁵	3,213x10 ⁻⁷
60	10	33,69	3,498x10 ⁵	621	1,864x10 ⁻⁵	3,879x10 ⁻⁷
80	5	50,73	6,469x10 ³	1 088	2,479x10 ⁻³	5,721x10 ⁻⁴
100	5	43,59	1,884 x10 ⁵	645	7,106x10 ⁻⁷	8,449x10 ⁻⁵
100	15	43,08	3,498x10 ⁵	2 036	4,550x10 ⁻⁵	2,976x10 ⁻⁷
120	5	417,26	2,226x10 ⁵	2 265	7,162x10 ⁻⁵	2,312x10 ⁻⁷
120	15	45,97	1,659x10 ⁴	246	9,618x10 ⁻⁴	2,133x10 ⁻⁷
KH₂PO₄						
10	5	35,00	2,751x10 ⁴	2 596	5,793x10 ⁻⁴	3,218x10 ⁻⁴
10	15	43,21	1,585x10 ⁴	1 3560	1,007x10 ⁻³	3,243x10 ⁻⁴
40	2	43,48	7,619x10 ⁵	559	2,089x10 ⁻⁵	3,087x10 ⁻⁷
40	5	44,28	5,384x10 ⁵	1 138	2,955x10 ⁻⁵	2,811x10 ⁻⁷
60	3	43,80	2,721x10 ⁵	721	5,849x10 ⁻⁵	1,391x10 ⁻⁶
60	3	45,59	1,883x10 ⁵	645	8,450x10 ⁻⁵	7,130x10 ⁻⁷
80	2	43,69	7,962x10 ⁵	1 192	1,999x10 ⁻⁵	6,105x10 ⁻⁷
80	5	44,24	1,057x10 ⁶	669	1,505x10 ⁻⁵	2,548x10 ⁻⁷
100	2	52,91	1,889x10 ⁵	2 873	1,339x10 ⁻⁵	1,514x10 ⁻⁷
100	5	43,08	3,498x10 ⁵	2 036	4,550x10 ⁻⁵	5,298x10 ⁻⁷
120	2	48,59	6,877x10 ⁵	1 808	2,314x10 ⁻⁵	1,318x10 ⁻⁶
120	5	56,75	9,036x10 ⁵	1 071	1,761x10 ⁻⁵	1,129x10 ⁻⁷

Una capa anodizada con una configuración homogénea es identificada por tener altos valores de resistencia a la polarización y de espesor. Para el ácido sulfúrico dicha capa se obtuvo a un voltaje de 30V y un tiempo de 15 minutos, y para el fosfato diácido de potasio a 100V y 2 minutos; confirmando que son las condiciones mas apropiadas anodizado potencioestático en cada electrolito.

El segundo modelo corresponde a un caso de corrosión más complejo ilustrado en la Figura 6.9, del cual se obtiene un circuito equivalente (Figura 6.10) que consiste de igual manera en una resistencia a la solución (R_s) con un bloque de resistencia a la polarización (R_p) en paralelo con la capacitancia del recubrimiento o resistencia de poros (C_{rec}).

Figura 6.9 Diagrama de Bode para el segundo modelo

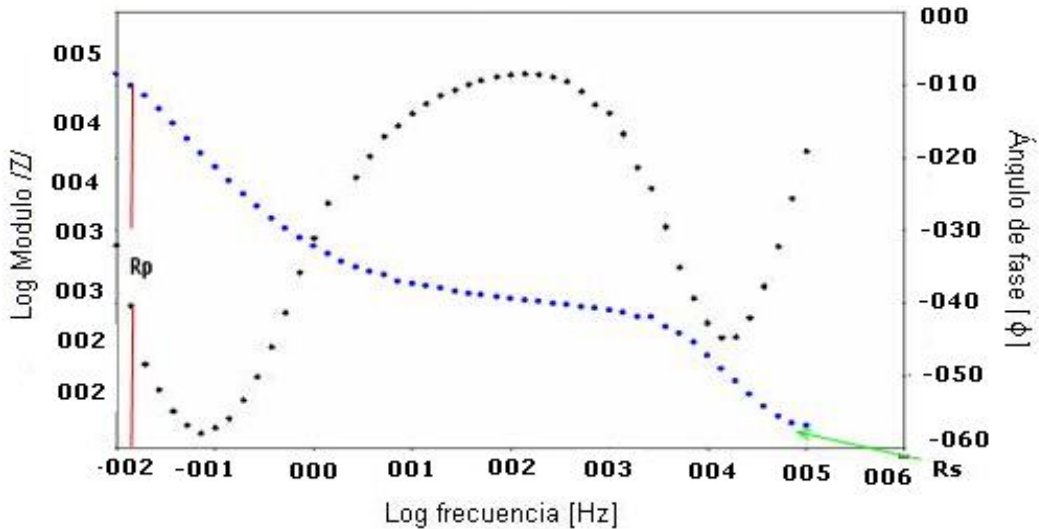
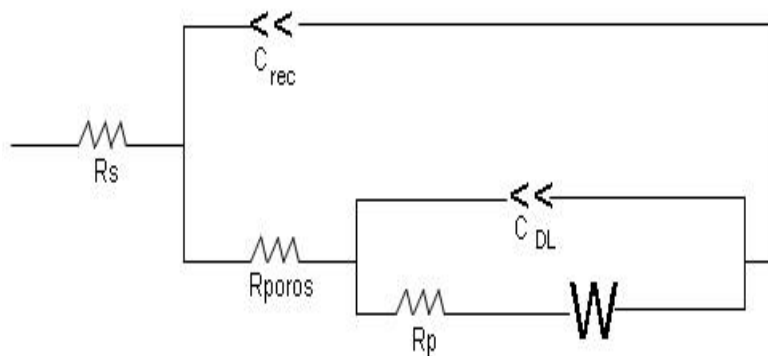


Figura 6.10 Circuito equivalente al diagrama de Bode de la Figura 6.9



Adicional aparecen otros componentes asociados a la resistencia y capacitancia de la doble capa electroquímica y la impedancia de warburg (CW) debida a la restricción y difusión de iones, cuya representación se evidencia en el diagrama de Nyquist con una línea recta a 45° como se muestra en la Figura 6.11.

Figura 6.11 Diagrama de Nyquist para el segundo modelo

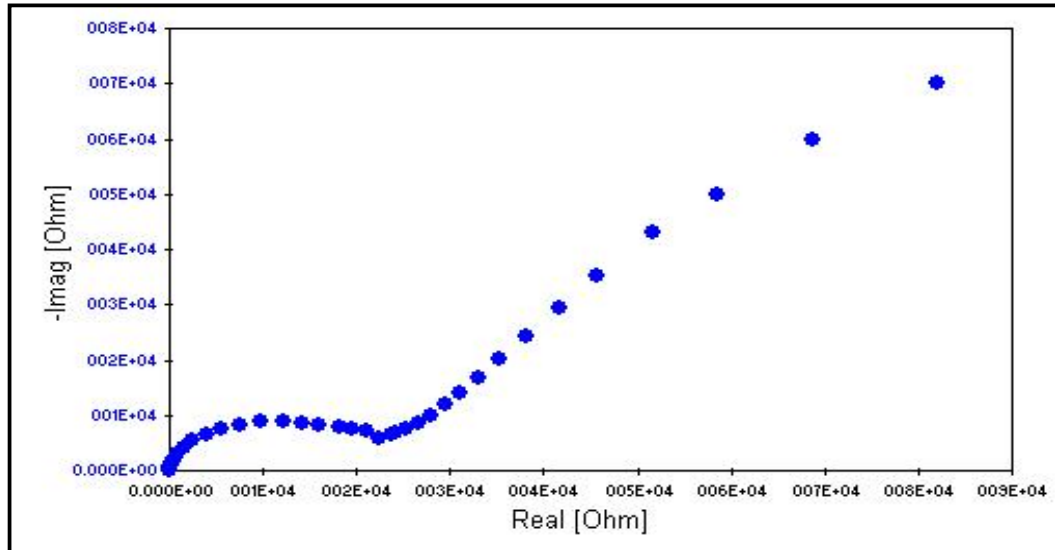


Tabla 6.8 Valores de los elementos del circuito equivalente de la Figura 6.10

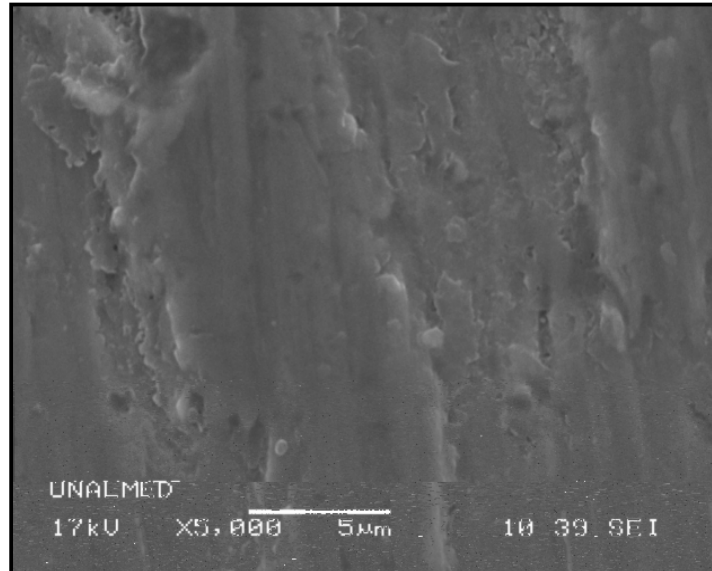
VOLTAJE [V]	TIEMPO [min]	Rs ± 50 [Ohm*cm ²]	Rp ± 50 [Ohm*cm ²]	Rporo ± 50 [Ohm*cm ²]	CDL [F]	Crec [F]	W [F]
H₂SO₄							
10	5	41,39	145 884	135,60	1,736x10 ⁻⁶	2,3475x10 ⁻⁶	163,175
30	5	42,89	23 585	73,28	7,727x10 ⁻⁷	1,4052x10 ⁻⁶	103,851
40	15	39,24	6 164	675,78	3,964x10 ⁻⁷	6,6660x10 ⁻⁶	105,708
80	15	39,15	18 592	91,24	4,685x10 ⁻⁷	1,5827x10 ⁻⁶	35,816
KH₂PO₄							
30	5	45,02	8 748	136,76	5,429x10 ⁻⁷	3,32501x10 ⁻⁶	37,185
30	15	45,79	17 116	78,76	5,416x10 ⁻⁷	3,4738x10 ⁻⁶	50,105

A partir de los valores presentados en la Tabla 6.8 de los elementos de circuito equivalente de la Figura 6.10, se puede afirmar que, para los valores de voltaje por encima de los 40V para el ácido sulfúrico, la capa presentó una configuración no homogénea representada por los valores de Rporo, lo cual se

confirmó mediante la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) mostrada en la Figura 6.12.

Los diagramas de Bode y Nyquist correspondientes a cada uno de los ensayos realizados, se presentan en el Anexo B.

Figura 6.12 Superficie de una capa porosa a 5000 aumentos







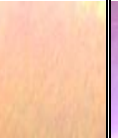











6.3.4 Caracterización de la capa anódica

- **Evaluación de color.** La capa de óxido formada por medio del anodizado potencioestático se observó por inspección visual, en la cual se pudo apreciar una coloración sobre la superficie de las probetas que dependió del voltaje aplicado, sin ninguna influencia del tiempo o agitación del baño. En la tabla 6.9 se presentan los diferentes voltajes trabajados y los colores obtenidos para los dos electrolitos empleados en las pruebas finales.

Se obtuvo un color característico para cada voltaje aplicado en el proceso, según el cual se obtienen espesores de capas transparentes, las cuales por

efectos de refracción de la luz presentan una respuesta en la longitud de onda, caracterizando un color específico.

Tabla 6.9 Color para el anodizado obtenido con el voltaje aplicado

Voltaje [V]	10	20	30	40	60	80	100	120
Color H ₂ SO ₄	Dorado 	Azul oscuro 	Azul claro 	Amarillo 	Rosa 	Lila 	Azul verdoso 	Verde grisáceo 
Color KH ₂ PO ₄	Dorado 	Azul Oscuro 	Azul claro 	Celeste 	Amarillo 	Púrpura 	Azul verdoso 	Violeta 

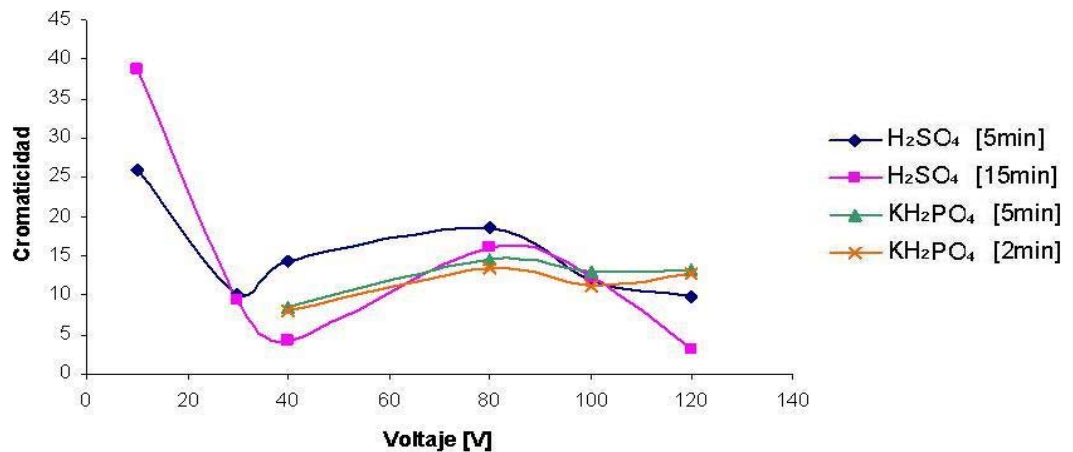
- **Espectrofotómetro de medición de refractancia de la luz.** A partir de los resultados del espacio de color CIELAB reportados en la Tabla 6.10, se obtienen los parámetros a^* y b^* para calcular la cromaticidad o tonalidad obtenida después del proceso de anodizado, y el parámetro L que indica el brillo de las capas.

En la Gráfica 6.8 se presenta la influencia del voltaje con la cromaticidad de las capas obtenidas en los dos electrolitos empleados, en la cual se observa que la saturación de color disminuye con el voltaje aplicado. Debido a que el espesor de la película de óxido aumenta con el voltaje, tal como se presentó en la Gráfica 6.3, se deduce que cromaticidad de las capas anodizadas disminuye con su espesor.

Tabla 6.10 Parámetros a, b y L del CIELAB para las probetas anodizadas

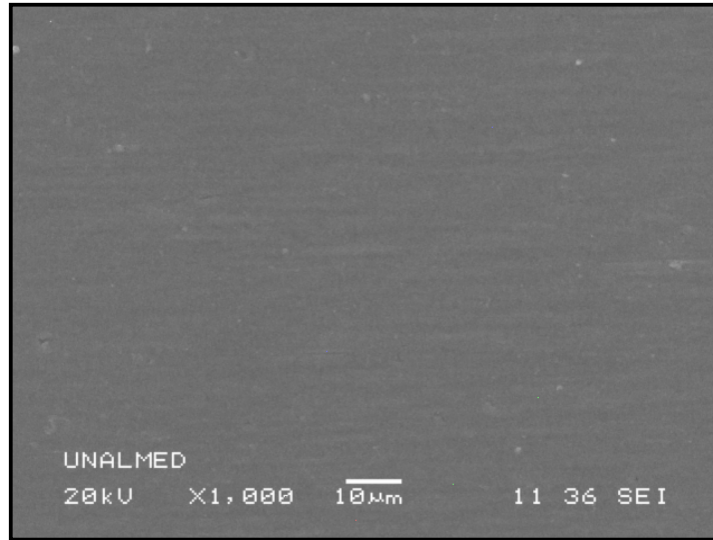
VOLTAJE [V]	TIEMPO [min]	a	B	CROMATICIDAD	L Brillo [Luxes]
H₂SO₄					
10	5	4,81	25,41	25,86	43,66
10	15	-19,78	-33,27	38,71	27,35
30	5	-6,61	-7,72	10,16	58,86
30	15	-6,69	-6,60	9,40	61,81
40	5	-4,64	13,65	14,42	55,71
40	15	-1,48	3,94	4,21	32,19
60	10	15,29	3,06	15,59	45,70
60	10	14,06	3,10	14,40	45,73
80	5	6,52	-17,46	18,64	40,39
80	15	4,21	-15,56	16,12	42,02
100	5	-6,45	-9,84	11,77	46,87
100	15	-7,83	-9,75	12,24	47,37
120	5	7,66	-6,08	9,78	45,68
120	15	-1,72	-2,75	3,05	48,31
KH₂PO₄					
10	5	4,38	28,5	28,83	42,50
10	15	4,61	29,88	30,23	45,00
30	5	-6,87	-18,07	19,33	50,63
30	15	-6,52	-15,97	17,25	46,58
40	2	-6,82	-4,14	7,97	51,50
40	5	-7,53	-3,81	8,43	55,86
60	3	-1,37	14,32	14,38	51,69
60	3	-1,27	13,52	13,60	51,20
80	2	12,84	-3,86	13,41	47,40
80	5	6,83	-12,78	14,49	43,17
100	2	0,20	-11,13	11,13	46,03
100	5	-6,98	-10,93	12,97	47,10
120	2	-3,27	-12,27	12,70	44,29
120	5	2,29	-13,10	13,29	44,24

Gráfica 6.8 Influencia del voltaje en la cromaticidad de las capas anodizadas



- **Evaluación de la morfología y de la composición de las capas anodizadas por medio de SEM – EDS.** Mediante la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido se observaron morfologías planas y discontinuas para diferentes condiciones de obtención de capa.

Figura 6.13. Microscopía Electrónica de Barrido a 1000 aumentos, de una superficie plana en una capa anodizada



En la Figura 6.13 se observa una morfología plana, es decir sin discontinuidades que influyan significativamente en la protección que debe proporcionar la capa de óxido obtenida. Los anodizados que presentaron esta condición superficial corresponden a los del primer modelo de circuito equivalente de la Figura 6.8.

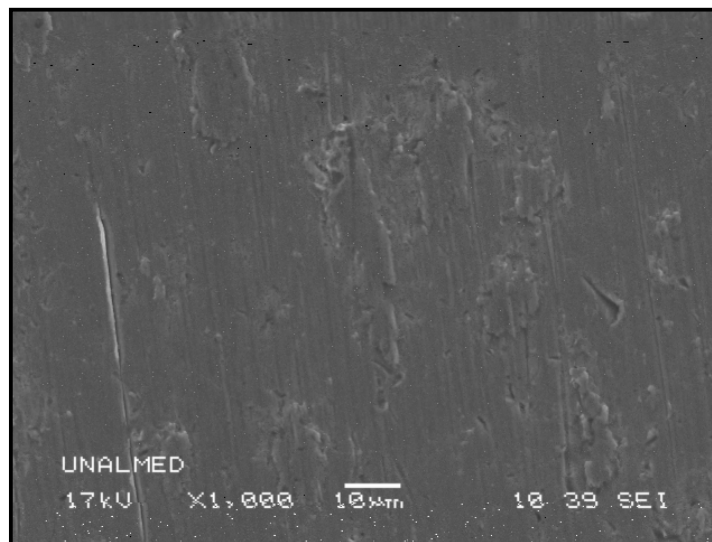
Una morfología defectuosa, presentada en la Figura 6.14, corresponde a los anodizados del segundo modelo de circuito equivalente de la Figura 6.10; para los cuales se propuso la existencia de porosidades que influyen en las propiedades electroquímicas a través de una resistencia de poros.

Sin embargo, los resultados del SEM no solo reflejan la existencia de poros sino de otras discontinuidades que presentó la capa de óxido obtenida, las

cuales afectaron la resistencia a la polarización de la misma, entre las cuales se encuentran:

1. Discontinuidad en el espesor de la capa. A voltajes por encima de los adecuados para el proceso de anodizado potencioestático, según la Tabla 6.6, se presentó el crecimiento no uniforme de la capa de óxido, debido a que la distribución de corriente sobre la superficie del material no fue homogénea.

Figura 6.14. Microscopía Electrónica de Barrido a 1000 aumentos, de una superficie discontinua en una capa anodizada



Rugosidad superficial de las probetas anodizadas. Los resultados de la rugosidad media superficial de las capas de óxido se presentan en la Tabla 6.11, en la cual se puede observar que independiente del tiempo o del voltaje, la rugosidad del material disminuye, ya que inicialmente se tuvo una rugosidad de $0,18 \mu\text{m} \pm 0,01$, por lo tanto las capas anodizadas presentan menos irregularidades que una superficie metálica sin recubrimiento.

Tabla 6.11 Rugosidad media superficial de las capas anodizadas

VOLTAJE [V]	TIEMPO [min]	Ra ± 0,01 [μm]	VOLTAJE [V]	TIEMPO [min]	Ra ± 0,01 [μm]
H₂SO₄			KH₂PO₄		
10	5	0,15	10	5	0,12
10	15	0,13	10	15	0,14
30	5	0,12	30	5	0,13
30	15	0,13	30	15	0,13
40	5	0,15	40	2	0,12
40	15	0,14	40	5	0,10
60	10	0,10	60	3	0,12
60	10	0,10	60	3	0,11
80	5	0,11	80	2	0,12
80	15	0,12	80	5	0,10
100	5	0,10	100	2	0,10
100	15	0,10	100	5	0,12
120	5	0,10	120	2	0,10
120	15	0,12	120	5	0,11

- **Espectroscopia de Pulsos Láser (LIBS).** La intensidad de titanio, oxígeno y otros elementos presentes en los anodizados sobre sustratos de Ti6Al4V se muestra en la Tabla 6.12. Las medidas fueron realizadas mediante la técnica de Espectroscopia de Pulso Láser, cuyos espectros se presentan en el Anexo C.

Tabla 6.12 Intensidad de los elementos presentes en la capa de óxido anodizada a diferentes condiciones

Voltaje [V]	Tiempo [minutos]	INTENSIDAD			Otros elementos presentes
		Titanio	Oxígeno	Relación Ti/O	
Ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄)					
10	15	6229,5	12946	0,48	---
30	5	25591	81398	0,31	---
30	15	25662	104000	0,25	---
Fosfato de potasio (KH ₂ PO ₄)					
10	15	9045,5	29545	0,31	Potasio
30	5	9874,1	68229	0,14	Potasio
30	15	22089	77310	0,29	Potasio

Según estos resultados se presentó un enriquecimiento de oxígeno como medida de la ganancia de este elemento dentro de la matriz de titanio para formar un compuesto de TiO_2 . A un tiempo constante, al aumentar el voltaje se presenta una disminución de la relación Ti/O lo que indica el aumento de oxígeno en la superficie de la capa

Para los dos electrolitos empleados, se obtuvo un aumento del contenido de oxígeno sobre el sustrato del material al aumentar el voltaje aplicado a tiempo constante, y al aumentar el tiempo a voltaje constante; representada por la disminución de la relación Ti/O.

En las probetas anodizadas en solución de KH_2PO_4 se presentó contenidos de potasio debido a que existe una diferencia de potencial, el cual genera una mayor carga y al mismo tiempo una superficie activa de iones metálicos, suministrando la movilidad iónica suficiente para que el potasio se deposite en la capa.

CONCLUSIONES

En este trabajo se comprobó que el anodizado potencioestático es un proceso con el cual se logra aumentar la resistencia a la corrosión de materiales fabricados con la aleación de Ti6Al4V para aplicaciones de implantes.

Los mejores resultados de resistencia a la corrosión y espesor de capa de las probetas anodizadas en los diferente electrolitos, se presentaron a las mejores condiciones específicas de voltaje y de tiempo; sin embargo, el electrolito con el cual se obtuvieron estas mejores condiciones, fue ácido sulfúrico; debido a su alta conductividad iónica en el rango de concentración empleada.

La técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) permite estimar, de manera confiable, características del comportamiento electroquímico de la estructura pasiva de la película de óxido formada sobre el sustrato metálico de Ti6Al4V. Los resultados de los espectros de EIS indican que la aleación de Ti6Al4V ASTM F-136 anodizada en los diferentes electrolitos, presenta un comportamiento pasivo en solución Ringer, debido a los altos valores de impedancia, la cual es característica de una alta resistencia a la corrosión.

El espesor de la capa de óxido de titanio crecida anódicamente presentó una fuerte dependencia directa, con: la naturaleza del electrolito, el voltaje aplicado y el tiempo de permanencia o anodizado, en este orden.

La morfología de la capa de óxido obtenida influye en su resistencia a la corrosión, debido a que las discontinuidades presentes, permiten el paso de iones al electrolito y presentan unas zonas de alta energía, propendiendo por lo

tanto en un mayor deterioro del material, con lo cual no se cumple con una adecuada función de protección.

La película de óxido crecida a través del proceso de anodizado potencioestático presenta propiedades de refracción de la luz o de interferencia de color, la cual varía con el aumento del voltaje aplicado, posibilitando correlacionar, valores de cromaticidad y brillo con los valores de espesor de la capa crecida.

RECOMENDACIONES

Para futuros trabajos se recomienda:

Realizar ensayos de biocompatibilidad in vitro con la ayuda de las técnicas electroquímicas de corriente directa y corriente alterna en otras soluciones electrolíticas de prueba, como la SBF, Hank`s y Tirode`s.

Obtener mediciones de resistencia al desgaste de las capas de óxido obtenidas, mediante ensayos de tribología, con el fin de poder estimar posibles aplicaciones en aparatos protésicos del cuerpo humano.

Llevar a cabo pruebas de citocompatibilidad con el fin de evaluar el comportamiento de las capas crecidas ante la presencia de osteoblastos.

BIBLIOGRAFIA

- [1]. SHARMA, A.K. Anodizing titanium of space applications, Thermal System Division, 1991
- [2]. DELPLANCKE, J.L. et al. Influence of the anodizing procedure on the structure and the properties of titanium oxide films and its effect on copper nucleation, Materials Science and Engineering, 1993
- [3]. HABAZAKI, H. et al. Crystallization of anodic titanium on titanium and its alloys, Biomaterials, 2002
- [4]. AFSHAR, A y VACZI, M.R. Evaluation of electrical breakdown of anodic films on titanium in phosphate-base solutions; Surface & Coatings Technology; 2004
- [5]. CHRZANOWSKI, W et al. Influence of the anodic oxidation on the physicochemical properties of the Ti6Al4V ELI alloy, Journal of Materials Processing Technology, 2005
- [6]. CHEN, Jinju et al. The effect of anodizing voltage on the electrical properties of Al-Ti composite oxide film on aluminum, Science and Technology, 2006
- [7]. FABREGAT, Gerard. Mejora de la resistencia a la corrosión del titanio mediante el proceso de sellado, ETSEIB (UPC), 2005
- [8]. RATNER, Buddy et al. Biomaterials Science, Editorial Academic Press, 1996

- [9]. OKAZAKI, Yoshimitsu y GOTOH, Emiko. Comparison of metal release from various metallic biomaterials in vitro, *Biomaterials*, 2004
- [10]. PICAS, Joseph A. Caracterización y optimización de la aleación Ti-0.2Pd para aplicaciones clínicas, Universidad de Catalunya, 2000
- [11]. CHOI, Jinsub et al. Anodization of nanoimprinted titanium: a comparison with formation of porous alumina, *Science and Technology*, 2004
- [12]. ZHUO, Caia et al. Electrochemical characterization of cast titanium alloys, *Biomaterials*, 2002
- [13]. RODRÍGUEZ, Daniel. Obtención de capas de nitruro de titanio mediante tratamiento termoquímico en titanio y Ti6Al4V y caracterización de sus propiedades para aplicaciones biomédicas, Universidad Politécnica de Catalunya, 1999
- [14]. PÉREZ del PINO, Ángel. Coloración del titanio mediante el tratamiento superficial de oxidación con láser, Universidad de Barcelona, 2003
- [15] APARICIO, Conrado. Tratamientos de superficie sobre titanio comercialmente puro para la mejora de la osteointegración de los implantes dentales. Universidad Politécnica de Catalunya, 2004
- [16]. XIAOLONG, Zhu; KYO, Han Kim y YONGSOO, Jeong. Anodic oxide films containing Ca and P of titanium biomaterials, *Biomaterials*, 2000
- [17]. ZHAO, Jianling et al. Fabrication of titanium oxide nanotube arrays by anodic oxidation; *Solid State Communications*, 2005

- [18]. FONSECA, C y BARBOSA, M.A. Corrosion behavior of titanium biofluids containing H₂O₂ studied by electrochemical impedance spectroscopy, Corrosion Science, 2000
- [19]. KERRZO, Maan Aziz et al. Electrochemical studies on the stability and corrosion resistance of titanium-based implant materials, Biomaterials, 2000
- [20]. EISENBARTH, E et al. Biocompatibility of β -stabilizing elements of titanium alloys, Biomaterials, 2004
- [21]. BANGCHENG Yang et al. Preparation of bioactive titanium metal via anodic oxidation treatment, Biomaterials, 2003
- [22]. JAEGGi Christian, KERN et al. Anodic thin films on titanium used as masks for surface micropatterning of biomedical devices, Materials Science and Technology, 2005
- [23]. YOUNG-TAEG, Sul et al. The electrochemical oxide growth behavior on titanium in acid and alkaline electrolytes. Medical Engineering Physics, 2001
- [24]. NELUT, Ibris y MIRZA, Julia Claudia. EIS study of Ti and its alloys in biological media, Electroanalytical Chemistry, 2002
- [25] GILABERT, Eduardo. Medida del Color. Universidad de Valencia, 1992
- [26]. VAN GILS, S et al. Color properties of barrier anodic oxide films on aluminium and titanium studied with total reflectance and spectroscopic ellipsometry, Surface & Coatings Technology, 2004
- [27]. OLIVEIRA, M; VIEIRA, A.K y MASSI, M. Electrochemical behavior of the Ti-6Al-4V alloy coated with a-C:H Films, Diamond and Related Materials, 2003

- [28] KELLY, Robert G et al. Electrochemical techniques in corrosion science and engineering. Marcel Dekker, Inc. 2003
- [29]. BARD, Allen and FAULKNER, Larry. Electrochemical Methods Fundamentals and Applications. John Wiley & Sons, 2002.
- [30]. OLIVEIRA et al. Photo-electrochemical and impedance investigation of passive layers grown anodically on titanium alloys, *Electrochemical Acta*, 2004
- [31]. Designation ASTM E3-01. Standard Practice for Preparation of Metallographic Specimens, 2001.
- [32]. Designation ASTM G1-01. Standard Practice for Preparing, Clearing and Evaluating Corrosion Test Specimens, 2001.
- [33]. Designation ASTM G3-99. Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing, 1999.
- [34]. Designation ASTM G5-94. Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements, 1994.
- [35]. Designation ASTM G106-99. Standard Practice for Verification of Algorithm and Equipment for Electrochemical Impedance Measurements, 1999.
- [36]. SCHMIDT, Anelise; AZAMBUJA, Denise y MARTINI, Emilse. Semiconductive properties of titanium anodic oxide films in McIlvaine buffer solution, *Corrosion Science*, 2006
- [37]. Olsson, D. Landolt. Anodization of a Nb-Zr alloy, *Electrochemical Acta*, 2003

[38] APHESTEGUY, J y DUFFO, G.S. Películas anódicas sobre titanio. Caracterización para su aplicación en implantes oseointegrables. Coloquio Latinoamericano de fractura y fatiga, 2000

ANEXOS

ANEXO A

Informe de los resultados del análisis químico elemental por Fluorescencia de Rayos X

Metodología

Tipo de muestras: metal sin ninguna preparación superficial para el análisis

Condiciones generales de análisis

Intrumentos y equipos:

Espectrómetro de Fluorescencia de Rayos X de Energía Dispersa *Shimadzu EDX 800 HS*.

Detector: Estado sólido Si (Li).

Fuente de Rayos X: Tubo de Rodio

Colimador: 5 mm

Filtro: Ninguno.

- Elementos livianos: **Canal Na-Sc**. Atmósfera: Vacío < 30 Pa., Voltaje del Tubo 15 KV - 100 μ A. Tiempo de medición 100 s.
- Elementos pesados: **Canal Ti-U**. Atmósfera: Vacío < 30 Pa, Voltaje del Tubo 50 KV - 100 μ A. Tiempo de medición 100 s.

Software:

La cuantificación de los elementos presentes se realizó empleando el método de los Parámetros Fundamentales (FP) mediante el software DXP-700E Versión 1.00 Rel. 014.

Resultados

Los resultados se presentaron con la siguiente información:

- Porcentaje en peso [%] de cada elemento cuantificado y su desviación estándar en la medición.

- Las concentraciones reportadas igual a 0 corresponden a cuantificaciones halladas menores a 10 ppm, pero que presentaron una desviación estándar mayor a 10.

Los valores reportados corresponden al promedio de dos mediciones.

Muestra	Ti6Al4V
Fe [%]	0,183
Cr [%]	
Ni [%]	
Ti [%]	88,66
Mo [%]	
Mn [%]	
Si [%]	0,444
S [%]	0,342
P [%]	
V [%]	4,119
Cu [%]	
Al [%]	6,102
Zn [%]	
Nb [%]	
Na [%]	
Zr [%]	

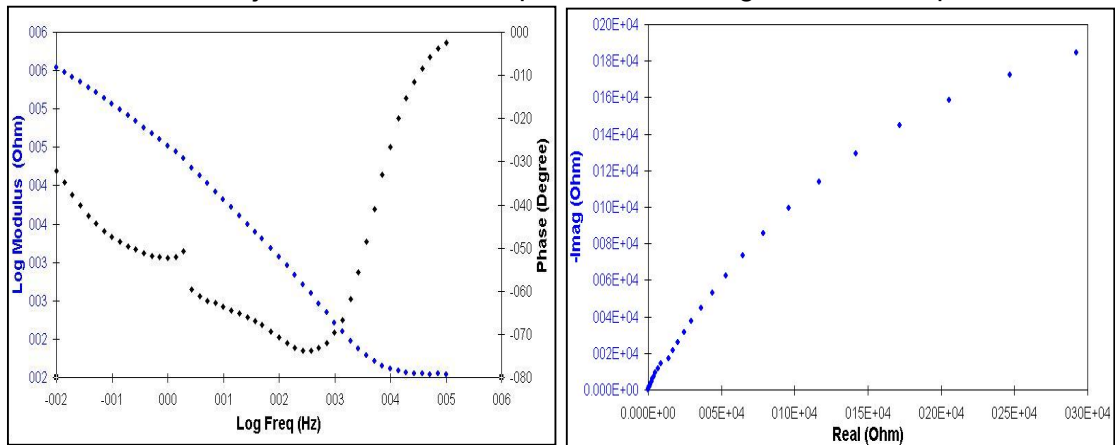
ANEXO B

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

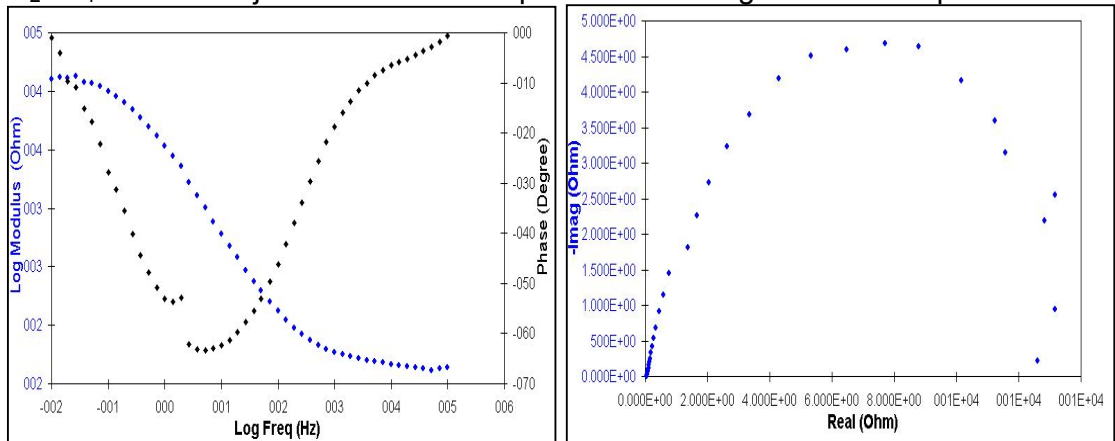
PRUEBAS PRELIMINARES

Primer modelo

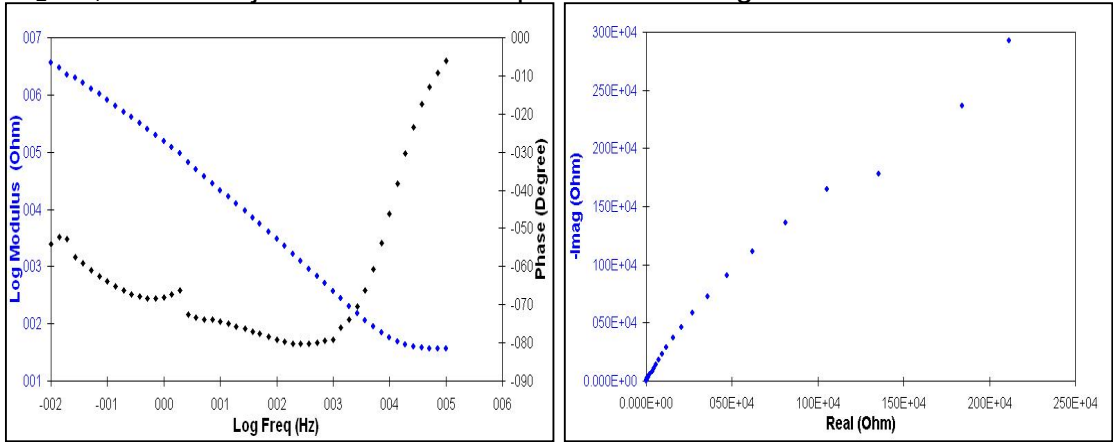
H₂SO₄ Voltaje = 10V Tiempo = 5min Agitación = 800rpm



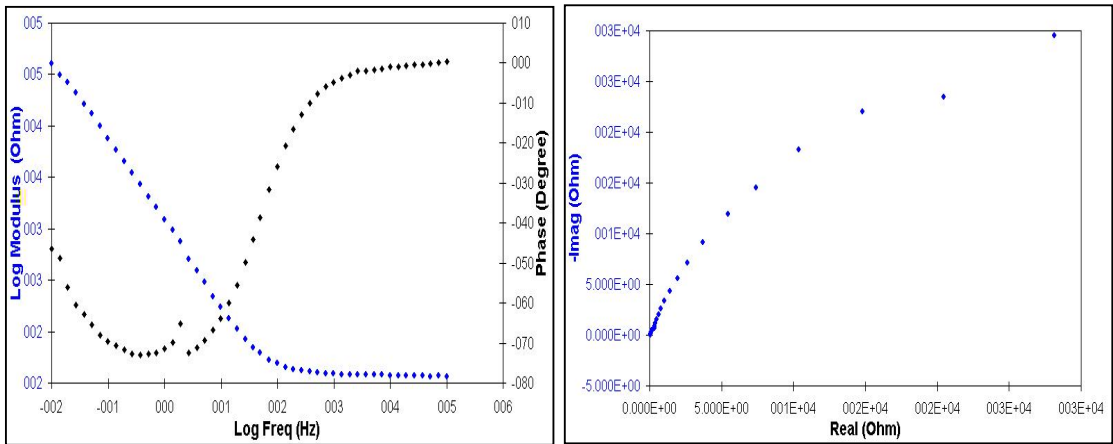
H₂SO₄ Voltaje = 30V Tiempo = 15min Agitación = 800rpm



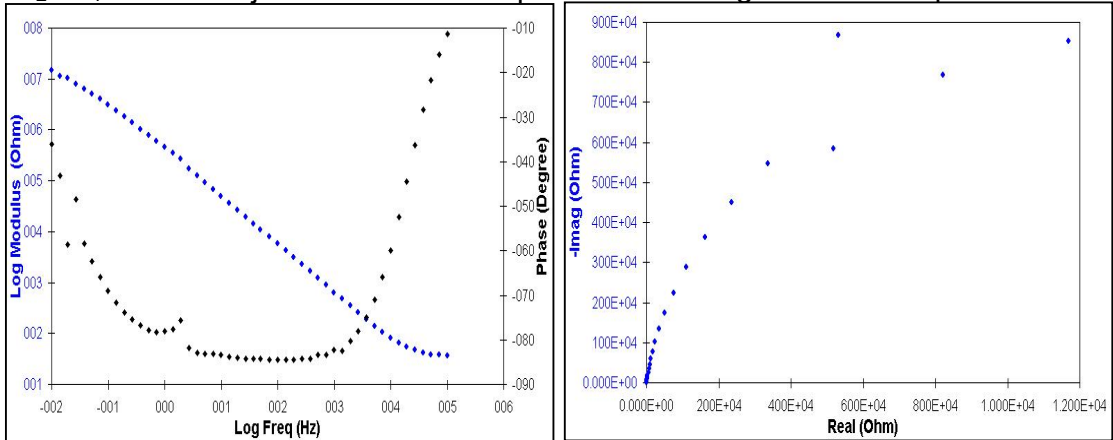
H₂SO₄ Voltaje = 30V Tiempo = 5min Agitación = 0



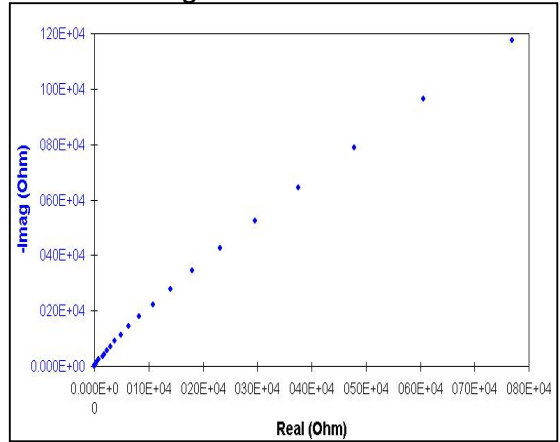
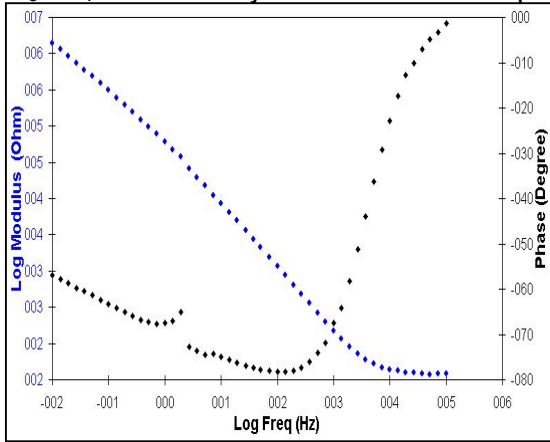
H₂SO₄ Voltaje = 20V Tiempo = 15min Agitación = 400rpm



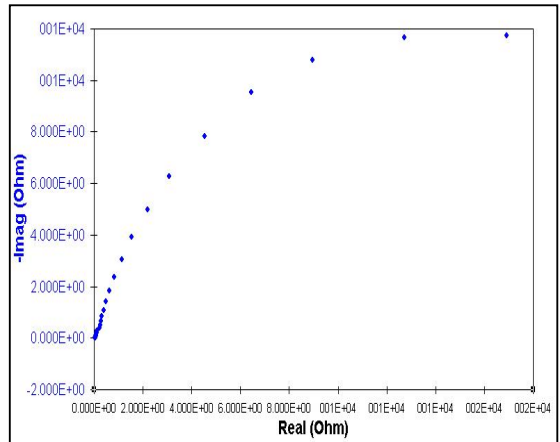
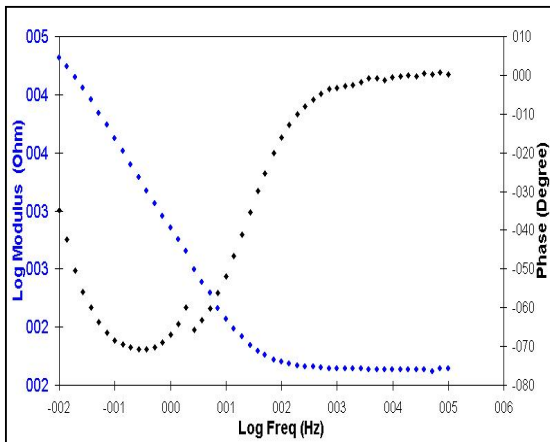
H₂SO₄ Voltaje = 20V Tiempo = 10min Agitación = 400rpm



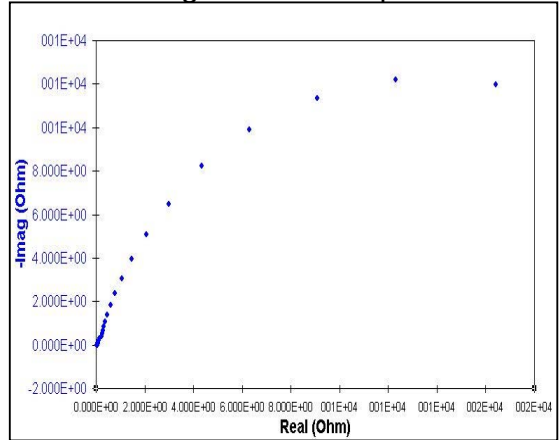
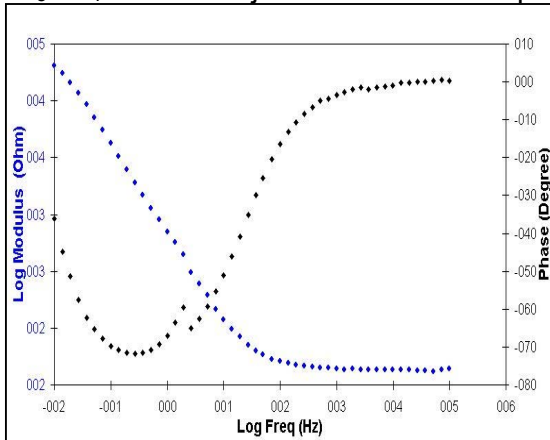
H₃PO₄ Voltaje = 10V Tiempo = 5min Agitación = 0



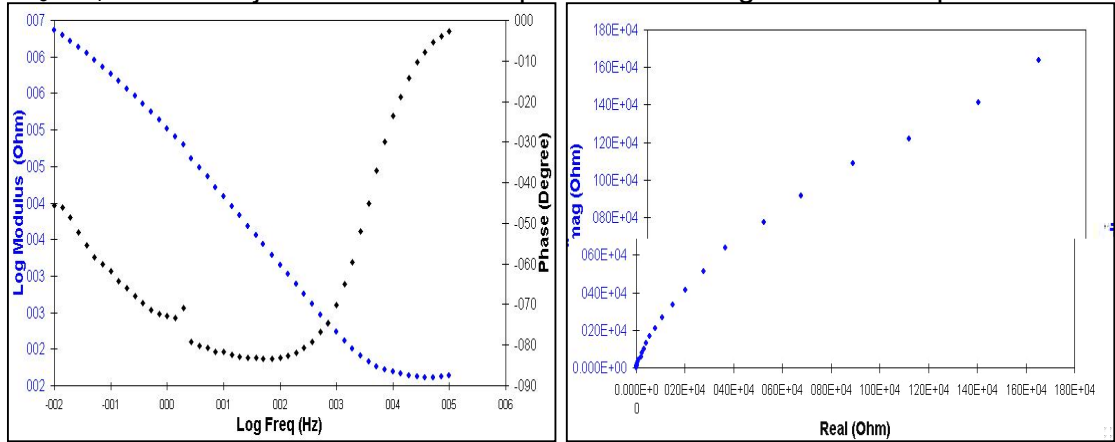
H₃PO₄ Voltaje = 20V Tiempo = 5min Agitación = 400rpm



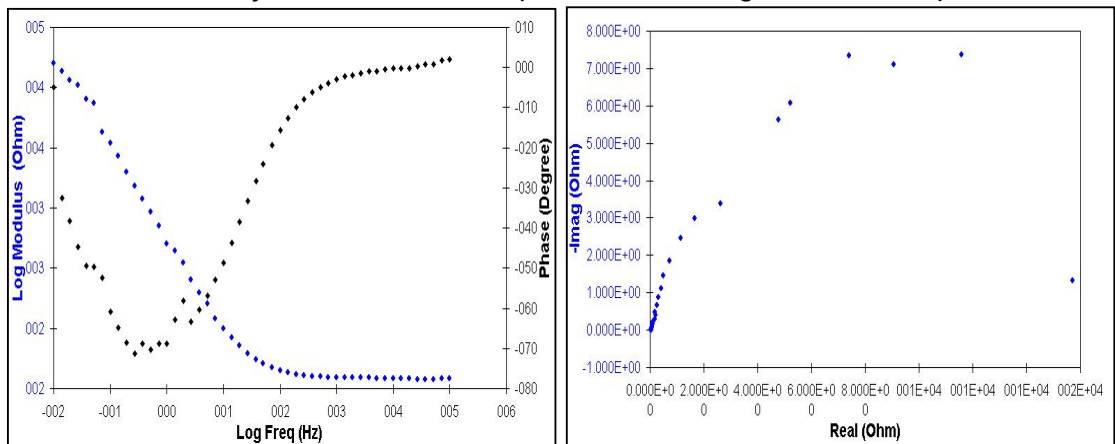
H₃PO₄ Voltaje = 20V Tiempo = 10min Agitación = 400rpm



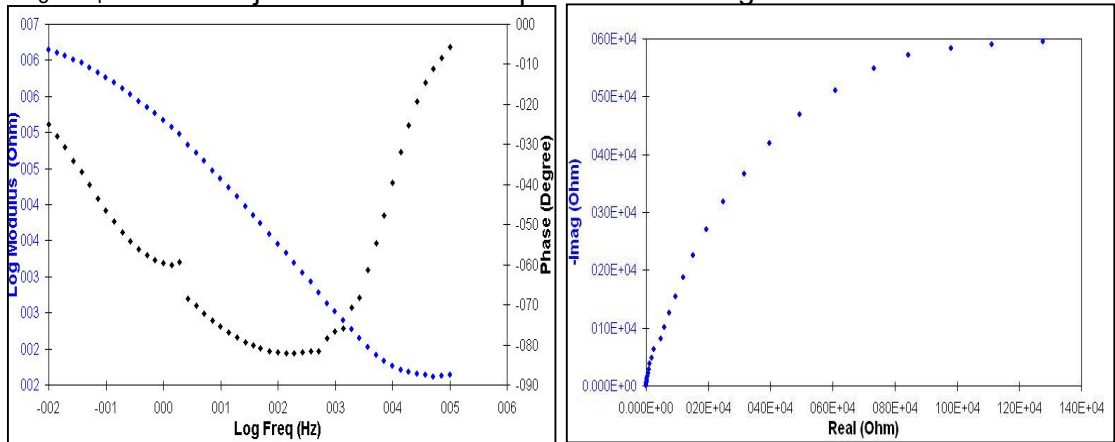
H₃PO₄ Voltaje = 30V Tiempo= 5min Agitación = 800rpm



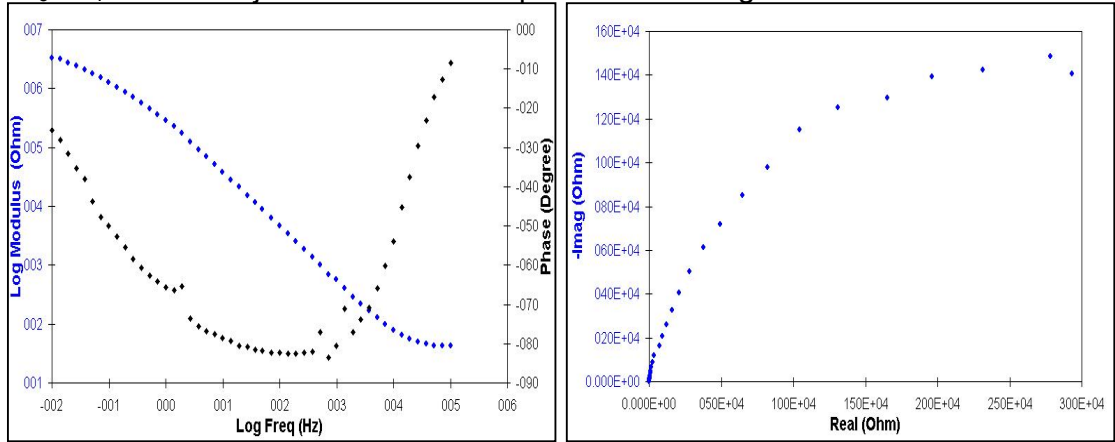
H₃PO₄ Voltaje = 10V Tiempo = 15min Agitación = 800rpm



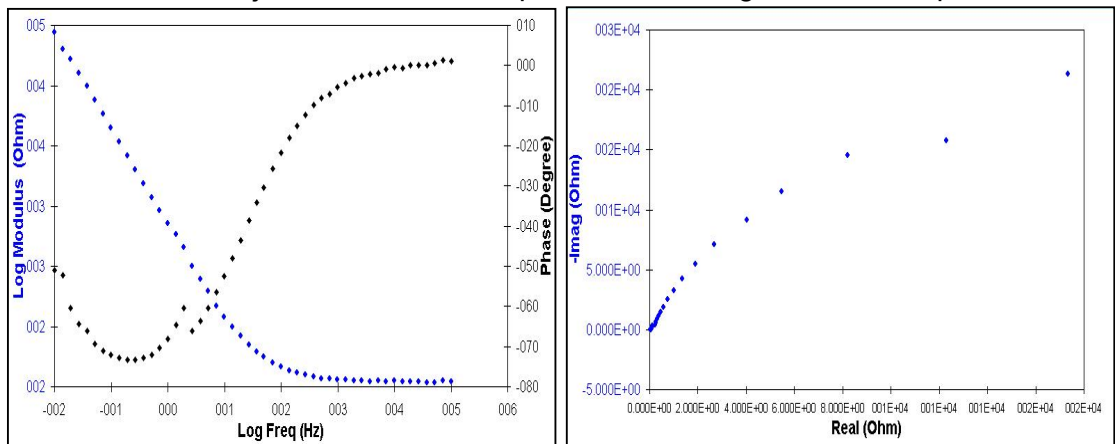
H₃PO₄ Voltaje = 10V Tiempo = 15min Agitación = 0



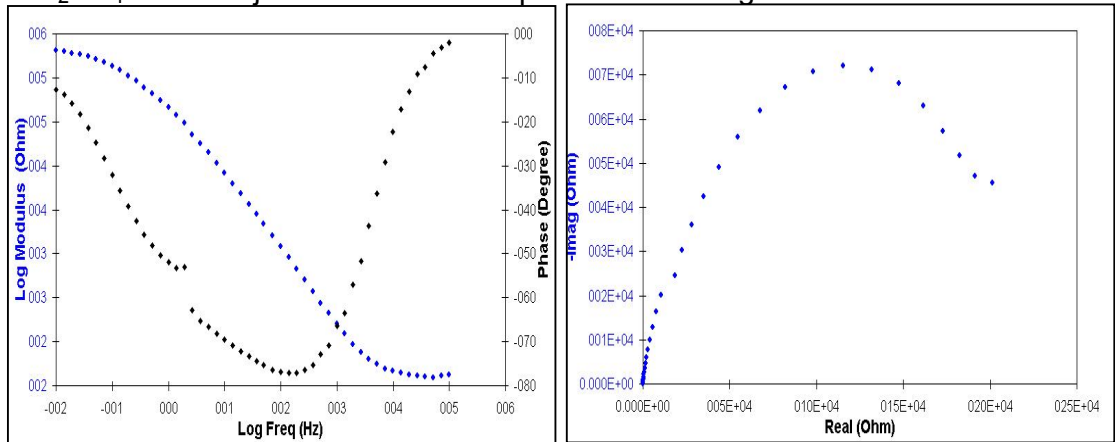
H₃PO₄ Voltaje = 30V Tiempo = 5min Agitación = 0



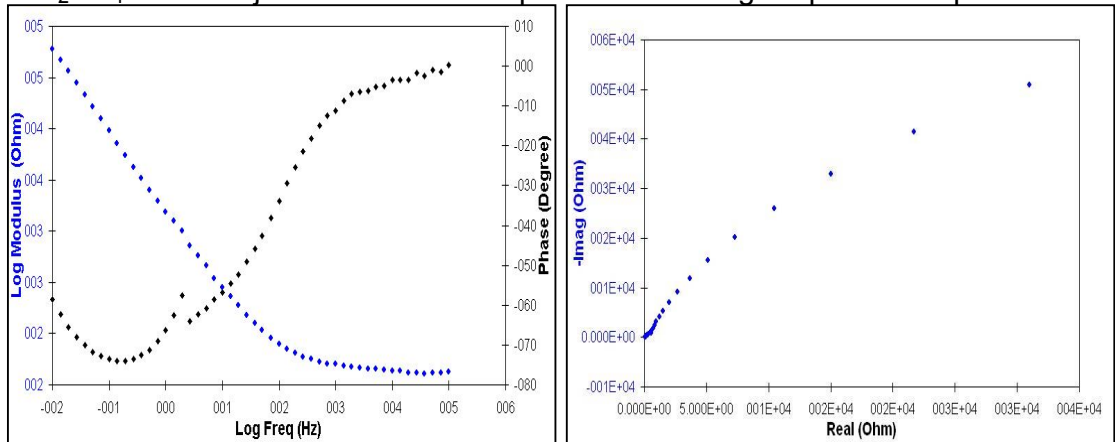
KH₂PO₄ Voltaje = 30V Tiempo = 15min Agitación = 800rpm



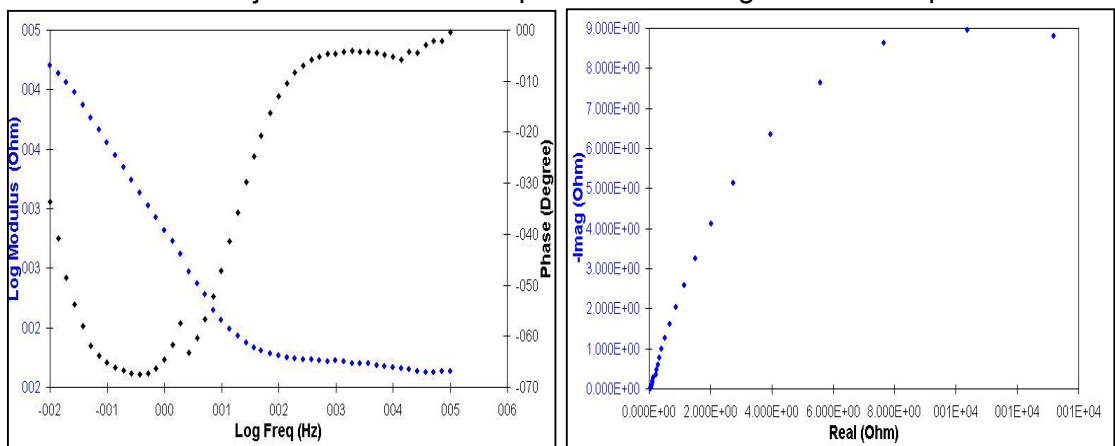
KH₂PO₄ Voltaje = 30V Tiempo = 5min Agitación = 0



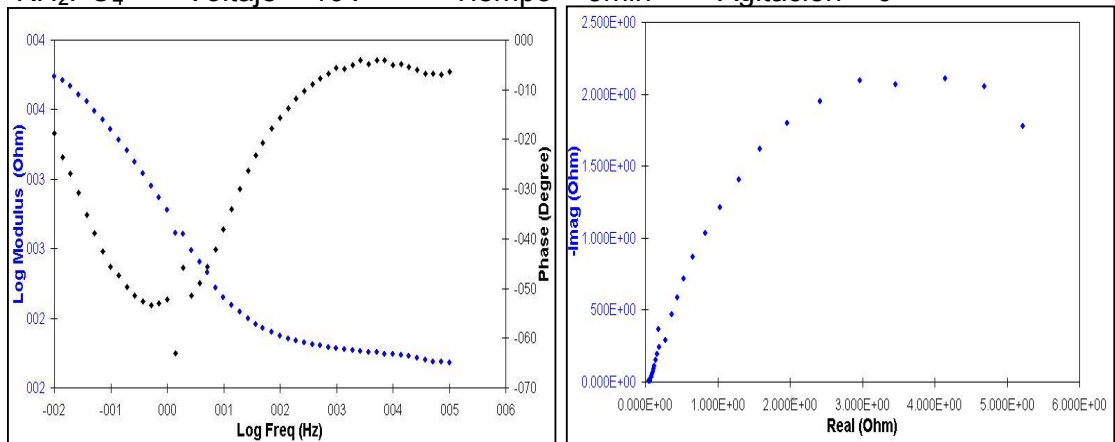
KH_2PO_4 Voltaje = 20V Tiempo = 15min Agitacion = 400rpm



KH_2PO_4 Voltaje = 10V Tiempo= 5min Agitación= 800rpm

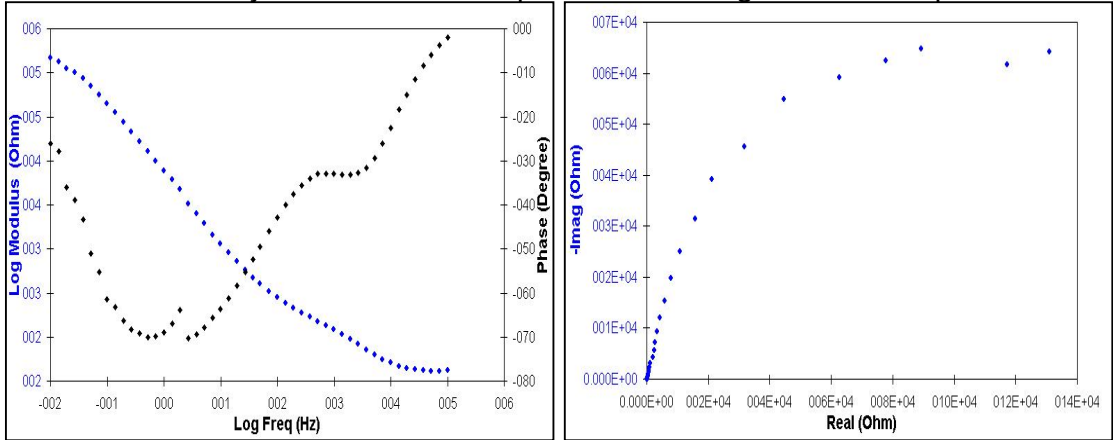


KH_2PO_4 Voltaje = 10V Tiempo = 5min Agitación = 0

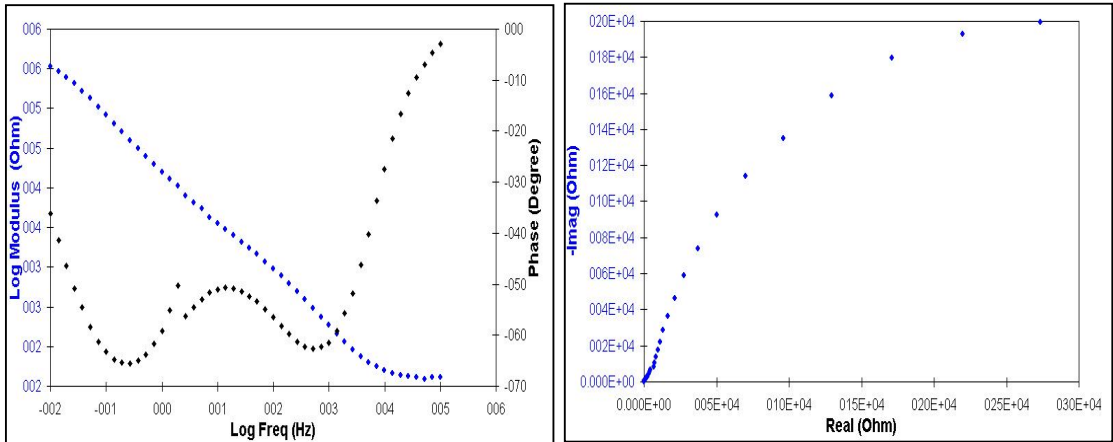


Segundo modelo

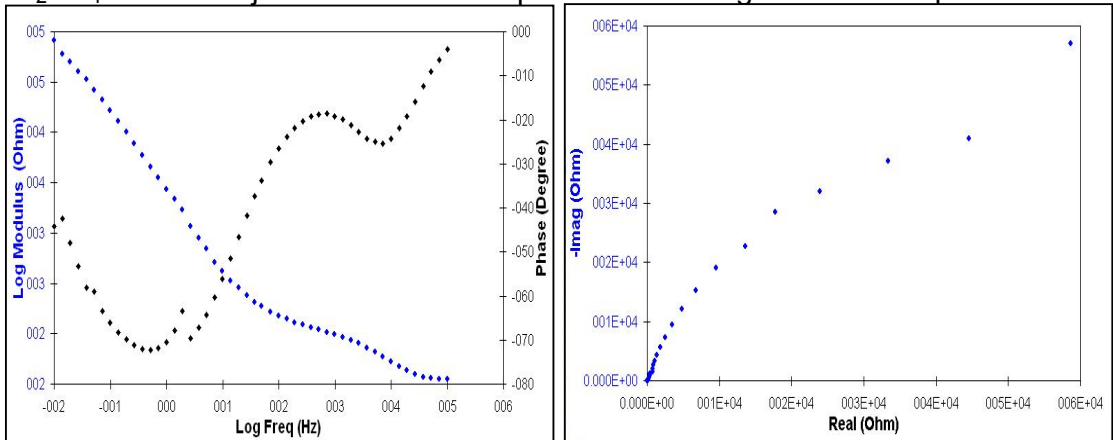
H₂SO₄ Voltaje = 20V Tiempo = 5min Agitación = 400rpm



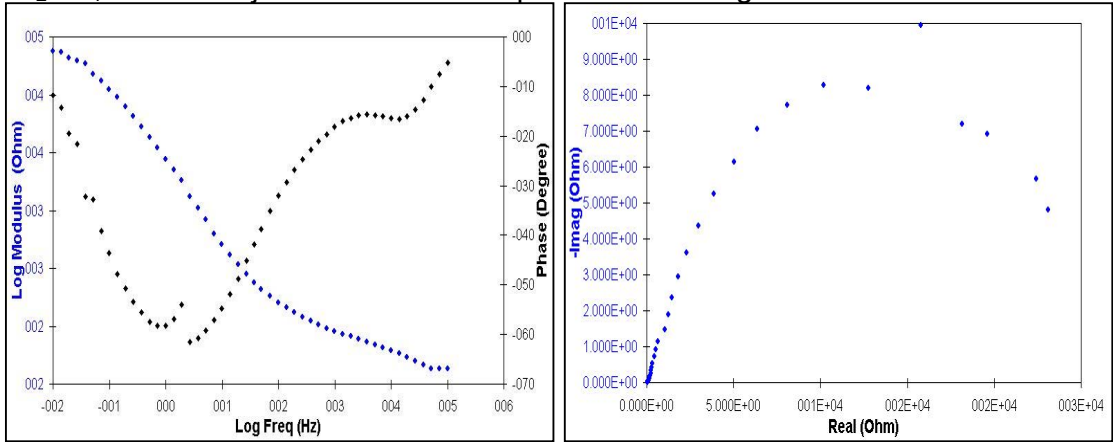
H₂SO₄ Voltaje = 30V Tiempo = 15min Agitación = 0



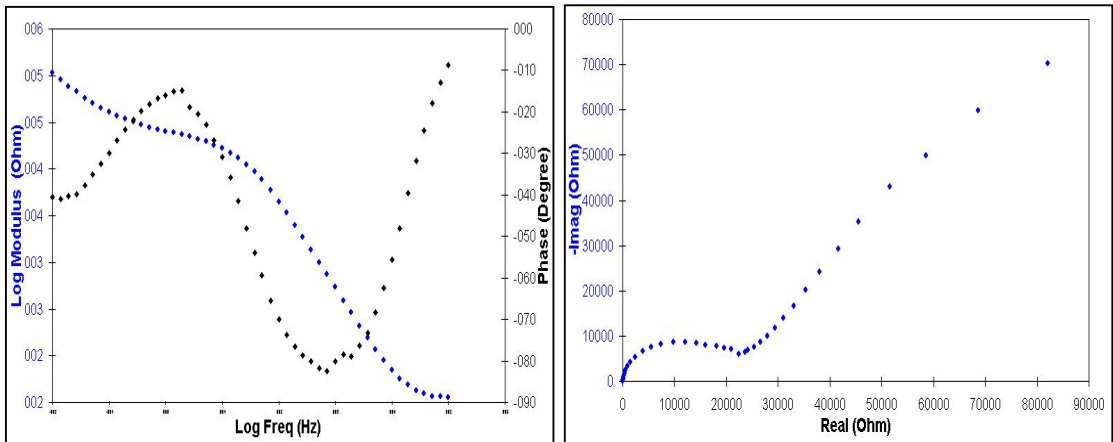
H₂SO₄ Voltaje = 10V Tiempo = 15min Agitación = 800rpm



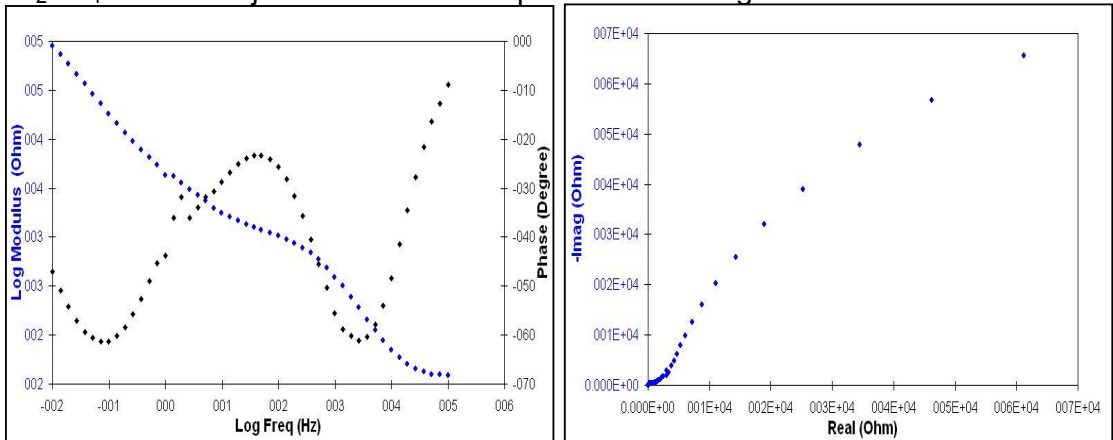
H₂SO₄ Voltaje = 10V Tiempo = 5min Agitación = 0



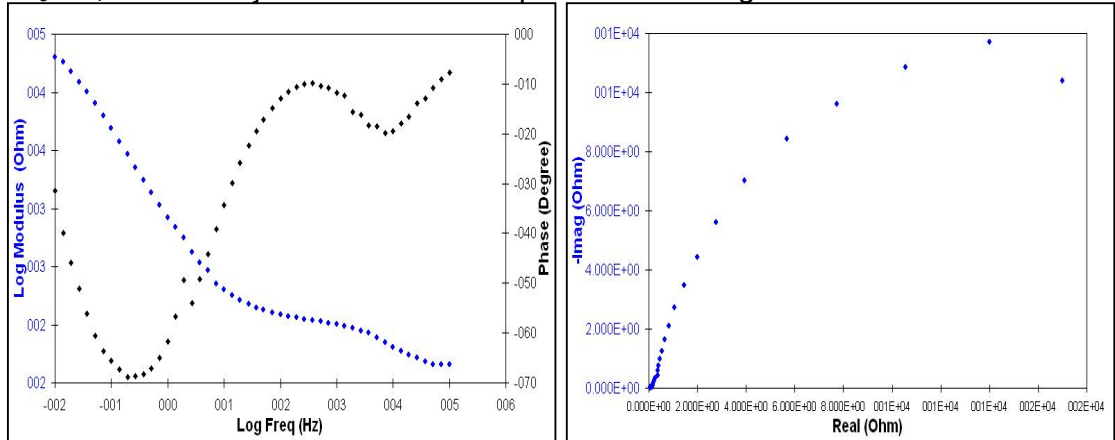
H₂SO₄ Voltaje = 30V Tiempo = 5min Agitación = 800rpm



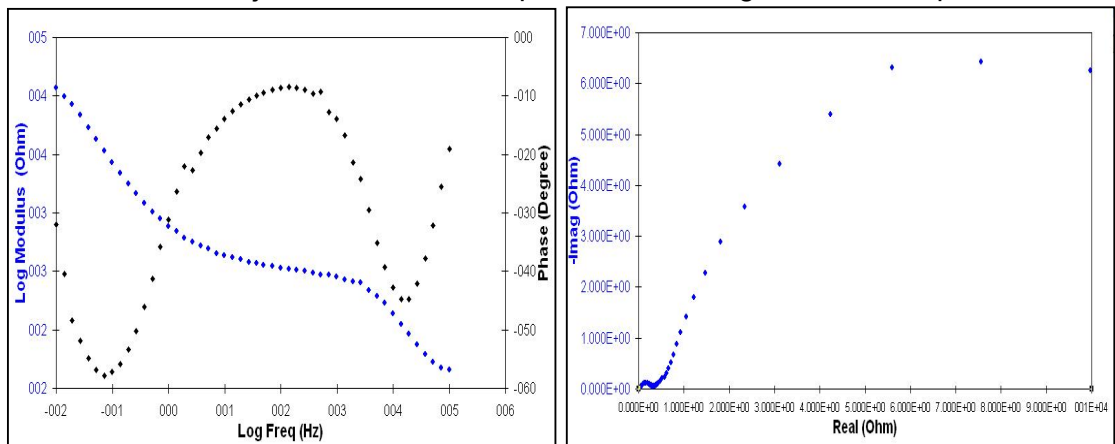
H₂SO₄ Voltaje = 10V Tiempo = 15min Agitación = 0



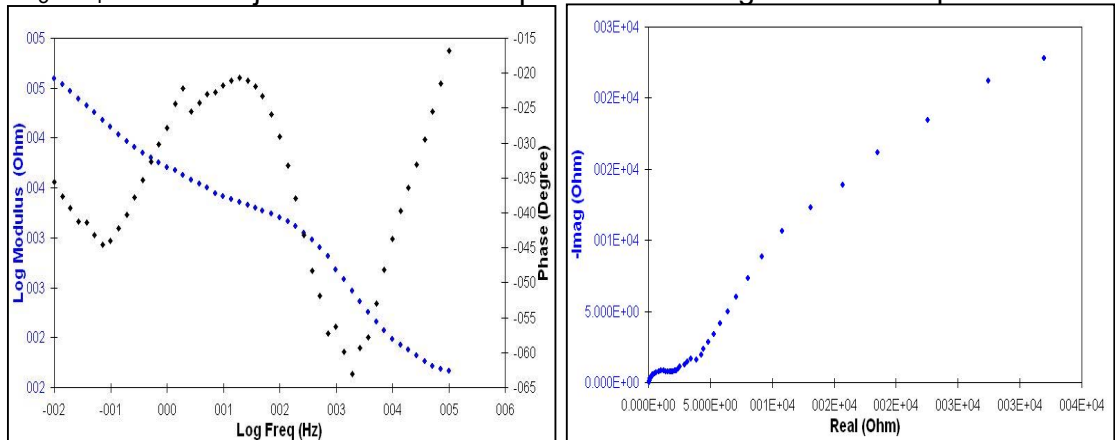
H₃PO₄ Voltaje = 30V Tiempo = 15min Agitación = 0



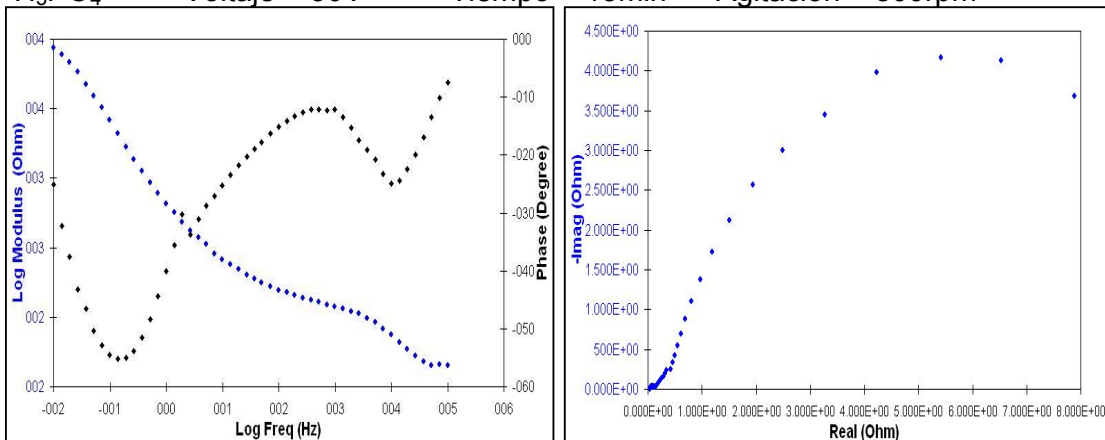
H₃PO₄ Voltaje = 10V Tiempo = 5min Agitación = 800rpm



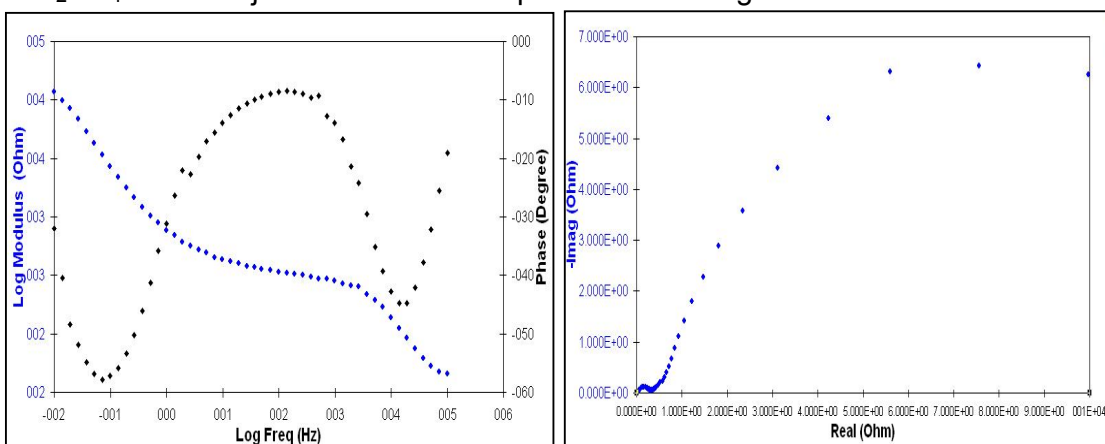
H₃PO₄ Voltaje = 20V Tiempo = 15min Agitación = 400rpm



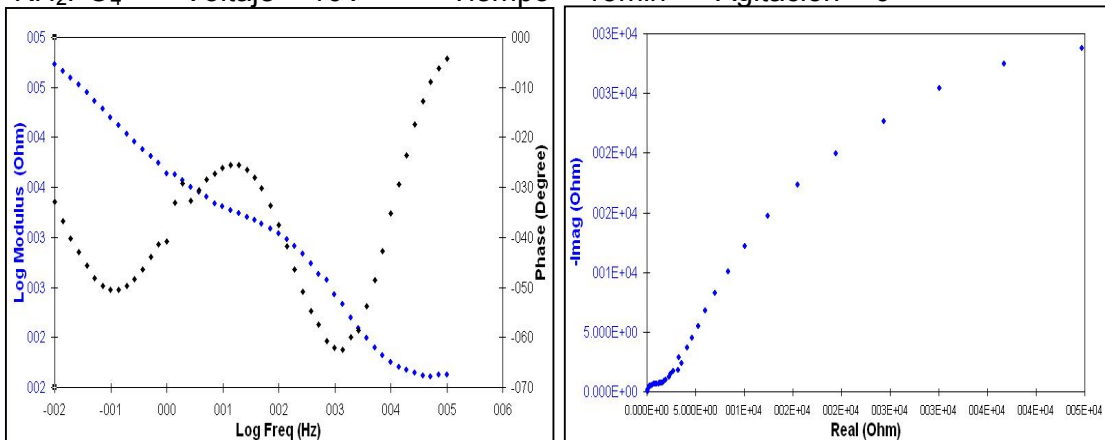
H₃PO₄ Voltaje = 30V Tiempo = 15min Agitación = 800rpm



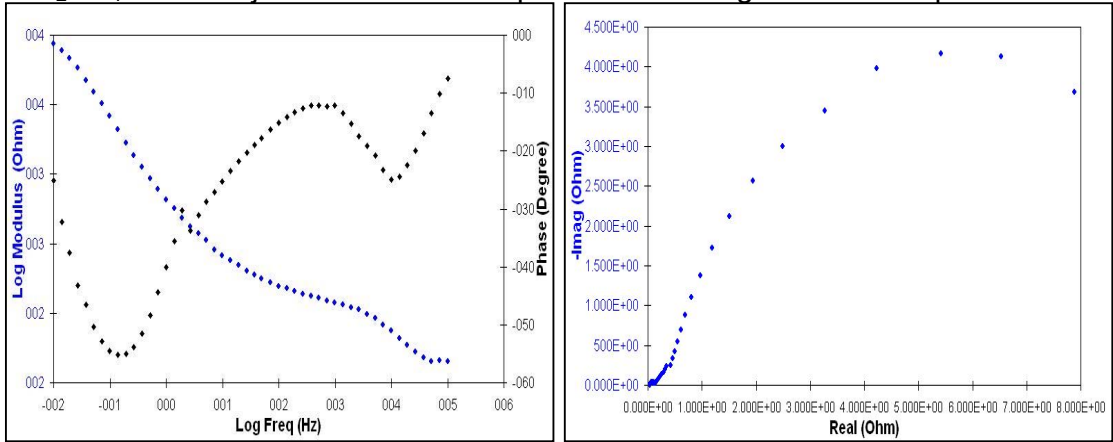
KH₂PO₄ Voltaje = 30V Tiempo = 15min Agitación = 0



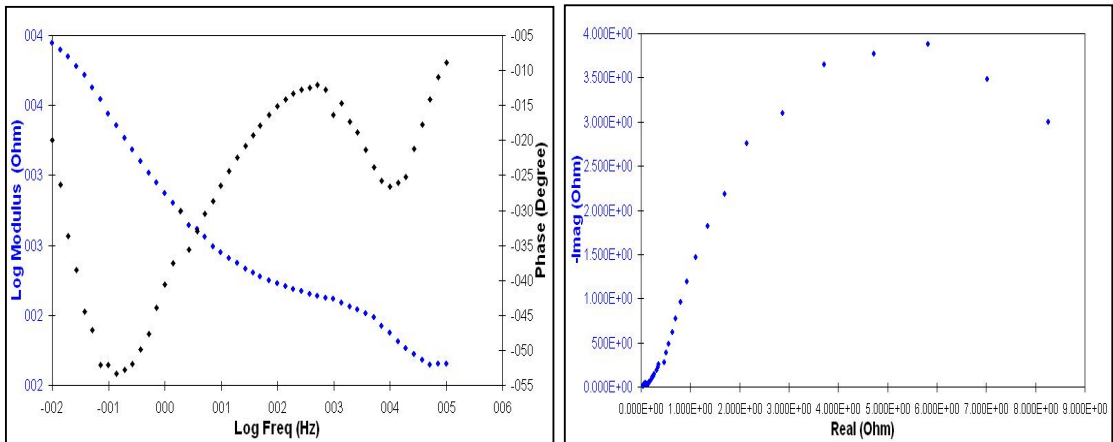
KH₂PO₄ Voltaje = 10V Tiempo = 15min Agitación = 0



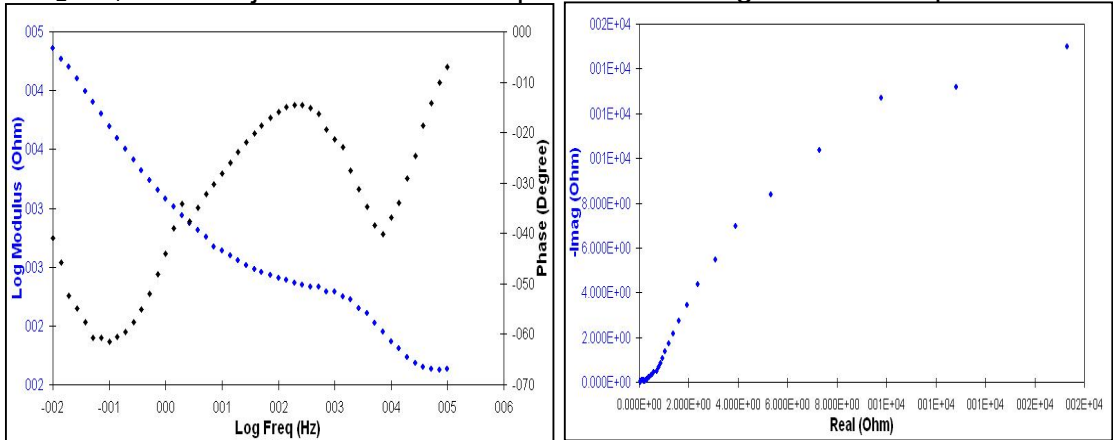
KH_2PO_4 Voltaje = 10V Tiempo = 15min Agitación = 800rpm



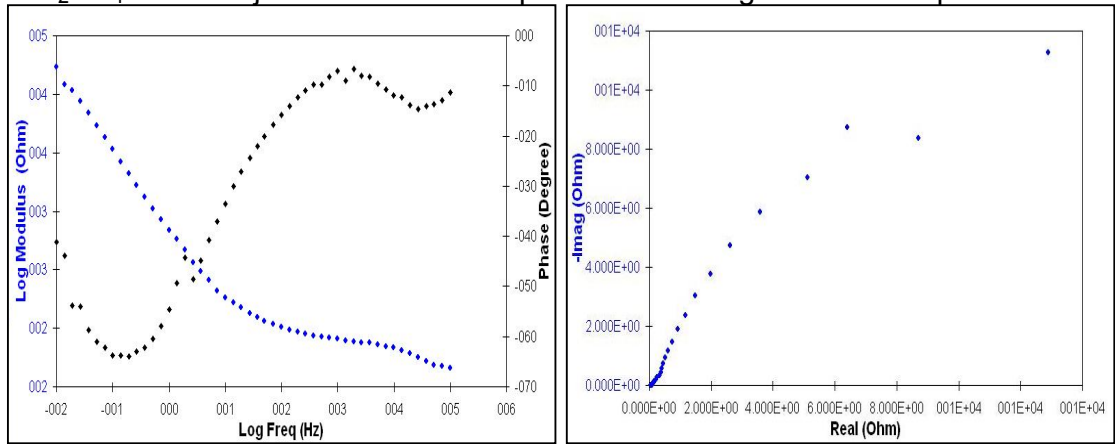
KH_2PO_4 Voltaje = 30V Tiempo = 5min Agitación = 800rpm



KH_2PO_4 Voltaje = 20V Tiempo = 10min Agitación = 400rpm



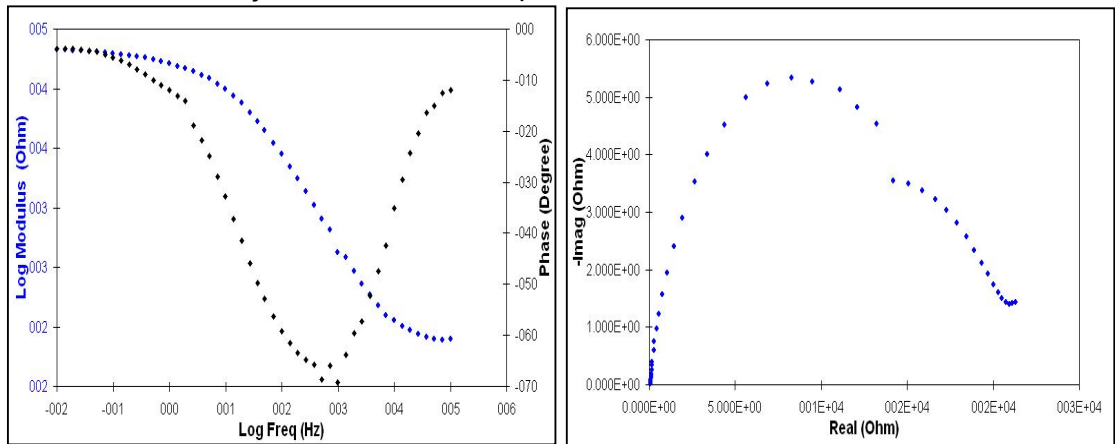
KH_2PO_4 Voltaje = 20V Tiempo = 5min Agitación = 400rpm



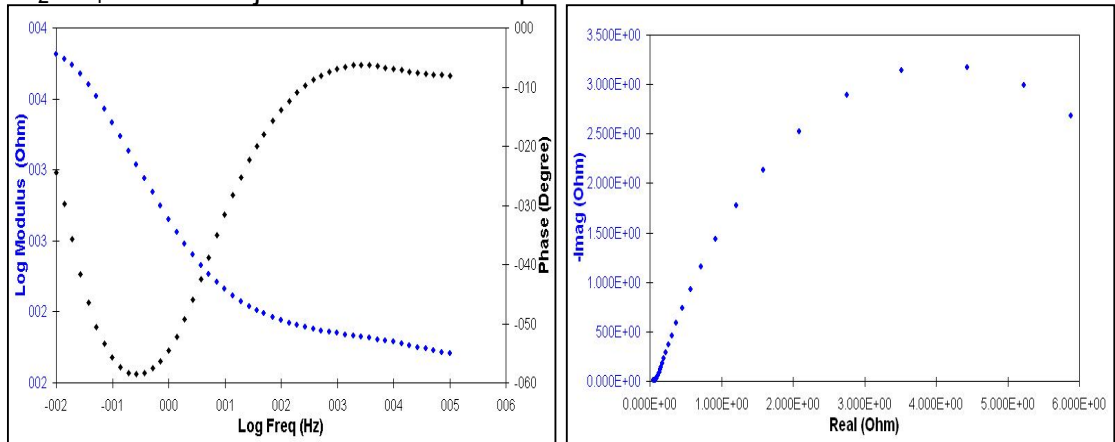
PRUEBAS FINALES

Primer modelo

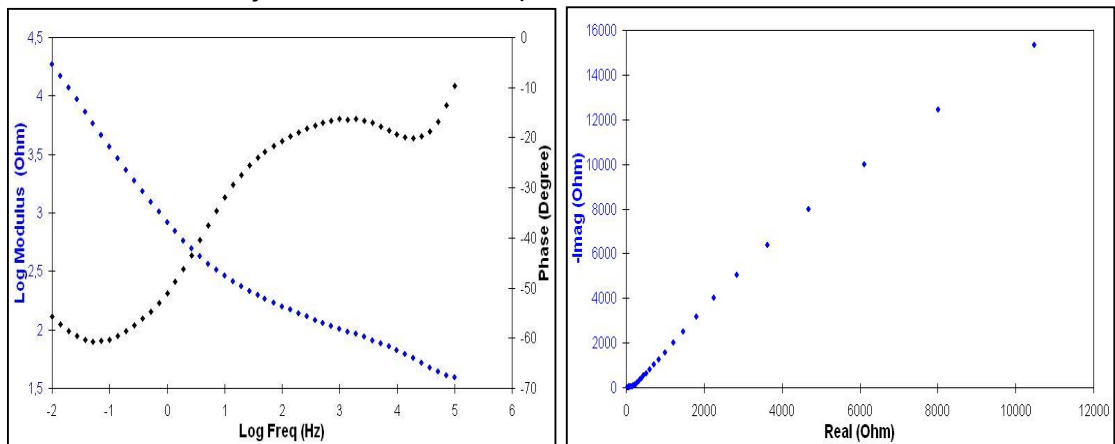
H_2SO_4 Voltaje = 40V Tiempo = 5min



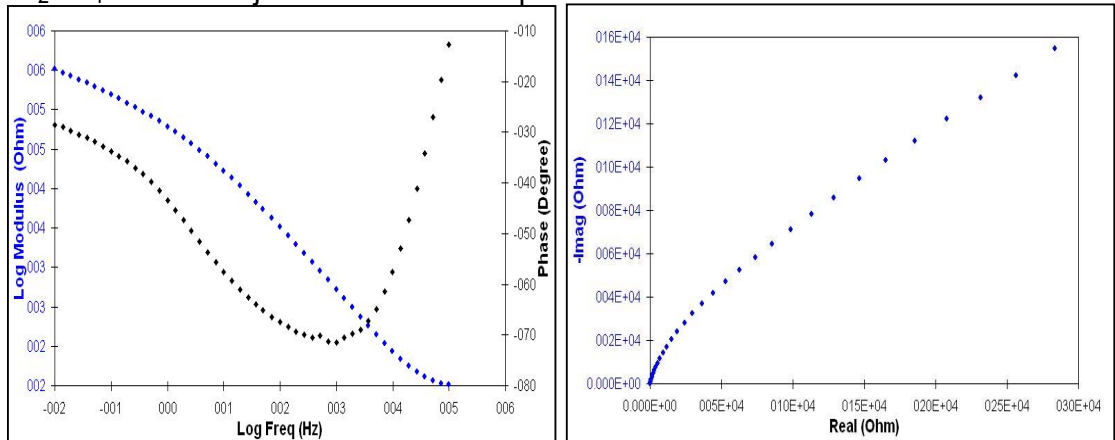
H₂SO₄ Voltaje = 80V Tiempo = 5min



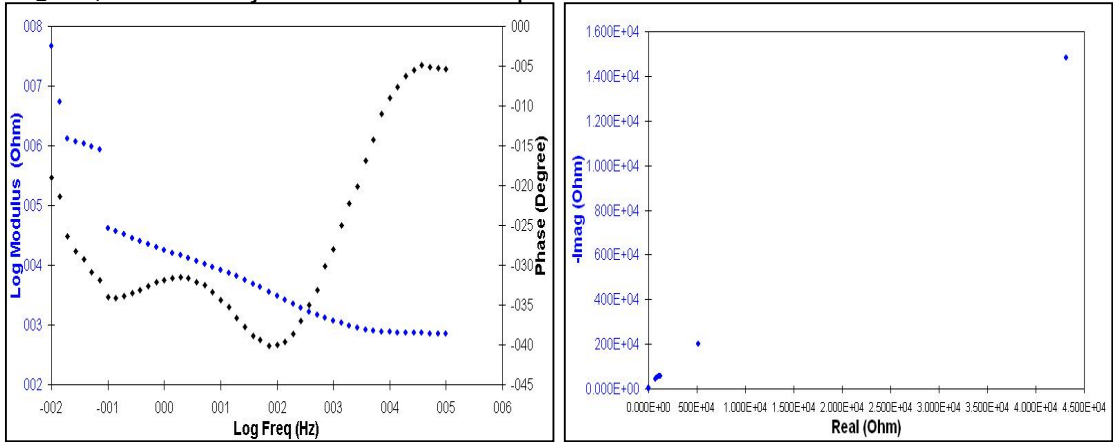
H₂SO₄ Voltaje = 80V Tiempo = 15min



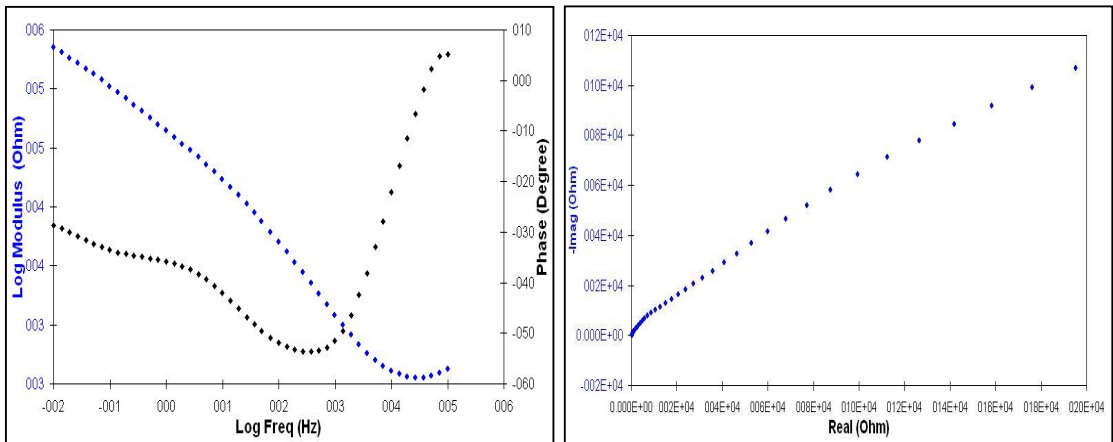
H₂SO₄ Voltaje = 60V Tiempo = 10min



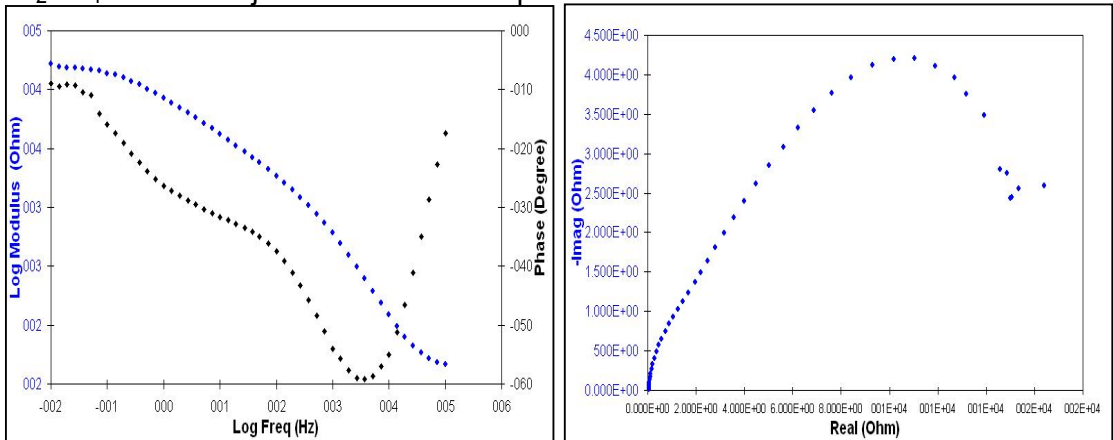
H₂SO₄ Voltaje = 100V Tiempo = 5min



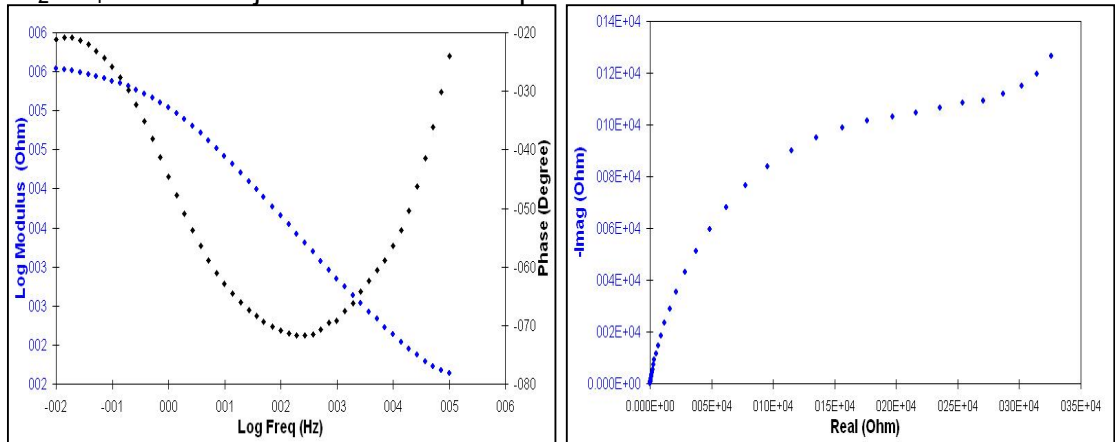
H₂SO₄ Voltaje = 120V Tiempo = 5min



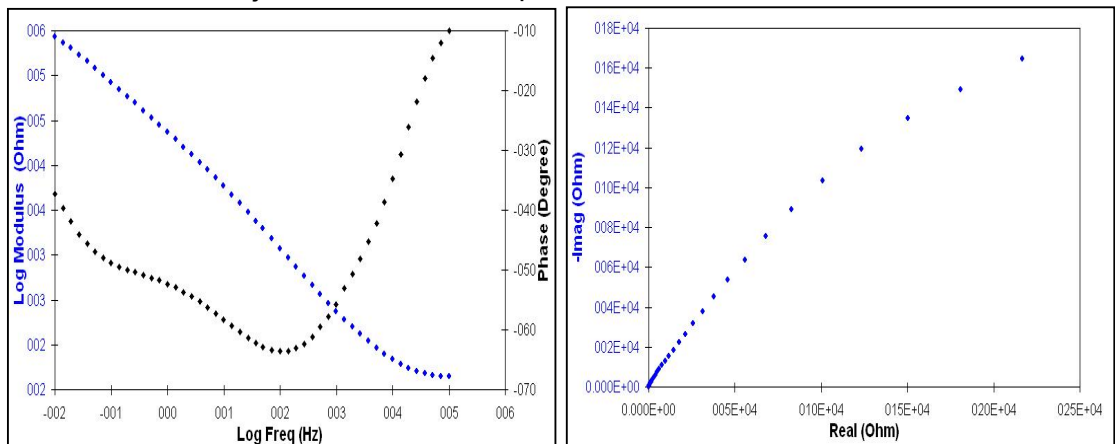
H₂SO₄ Voltaje = 120V Tiempo = 15min



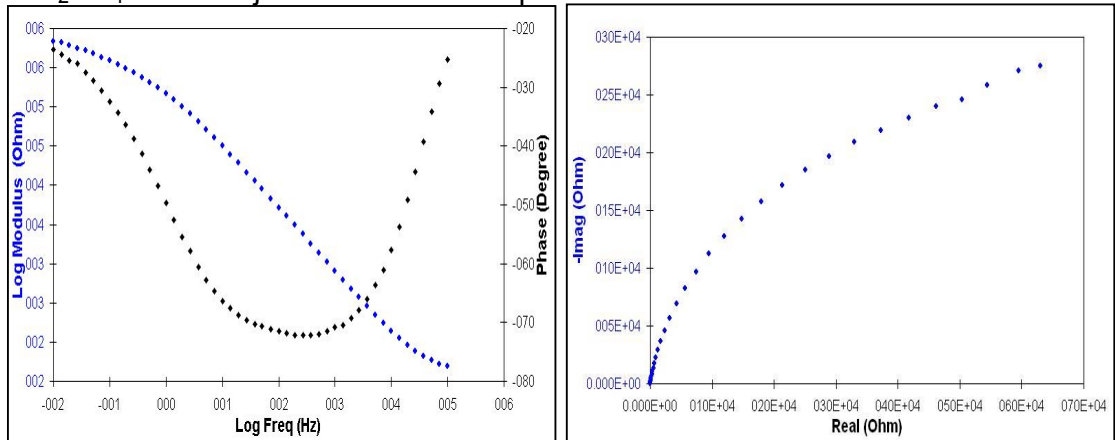
H₂SO₄ Voltaje = 100V Tiempo = 15min



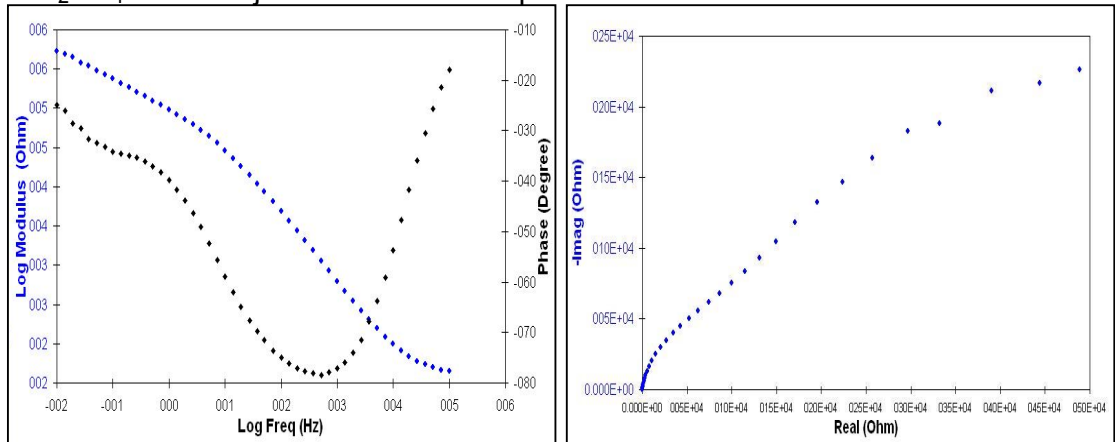
KH₂PO₄ Voltaje = 60V Tiempo = 3min



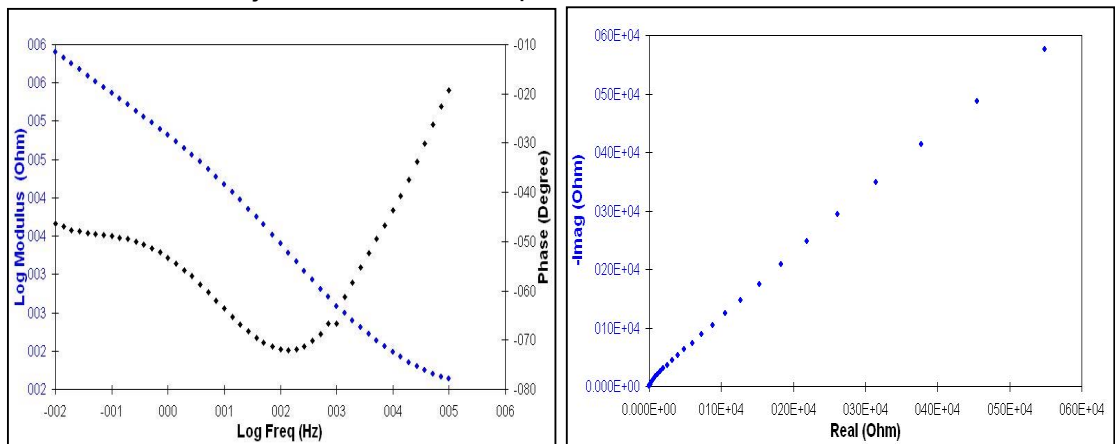
KH₂PO₄ Voltaje = 120V Tiempo = 2min



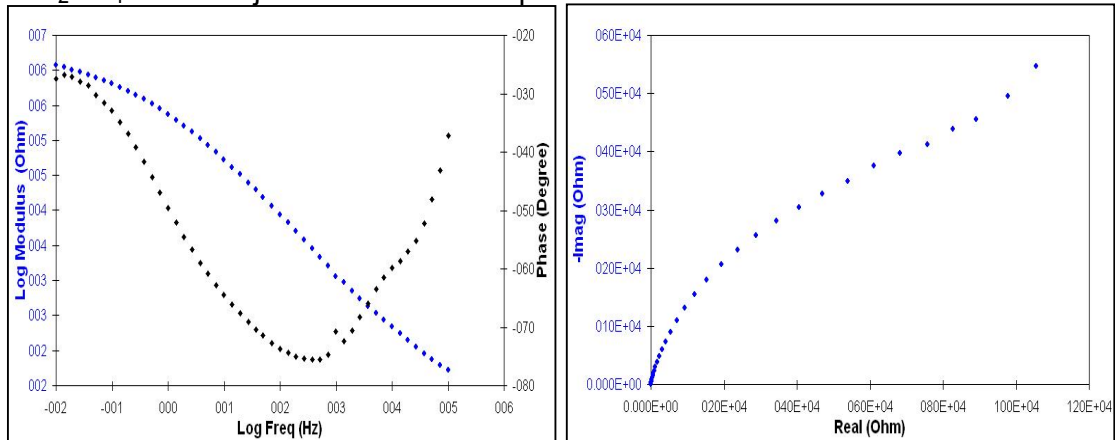
KH_2PO_4 Voltaje = 40V Tiempo = 5min



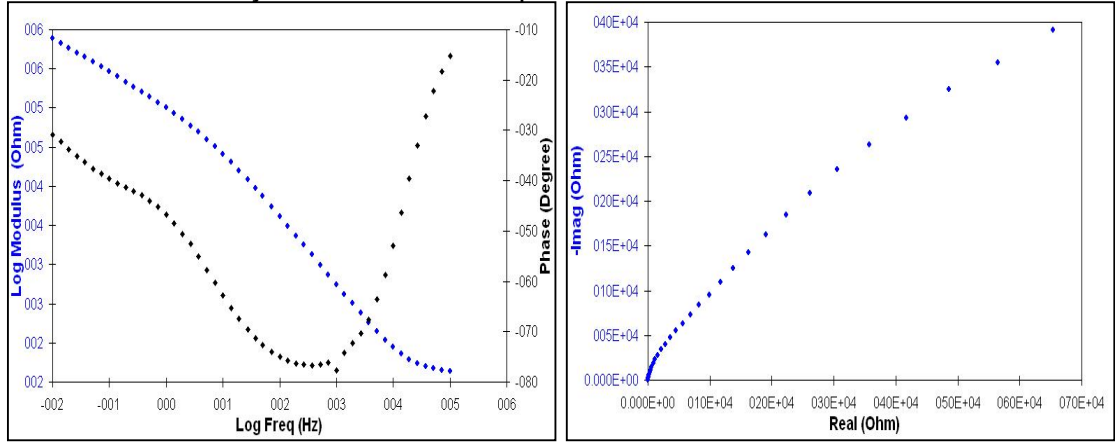
KH_2PO_4 Voltaje = 80V Tiempo = 2min



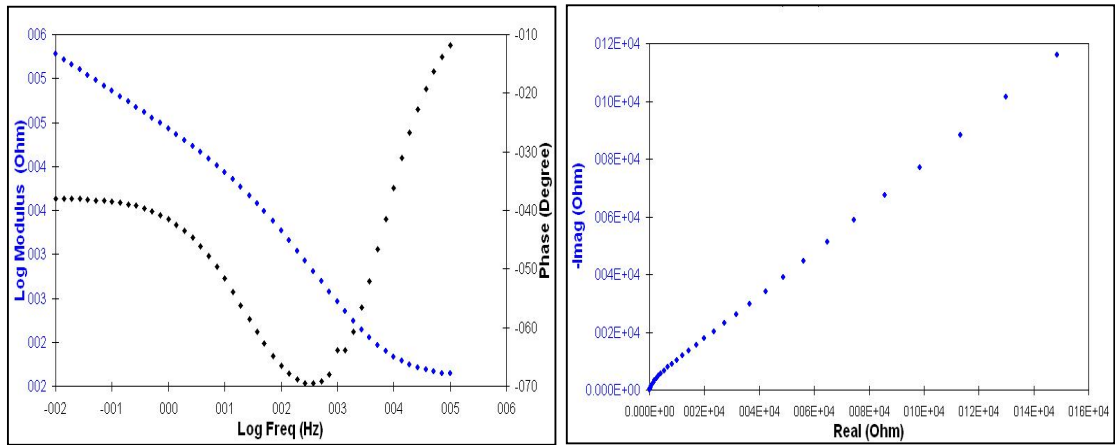
KH_2PO_4 Voltaje = 100V Tiempo = 2min



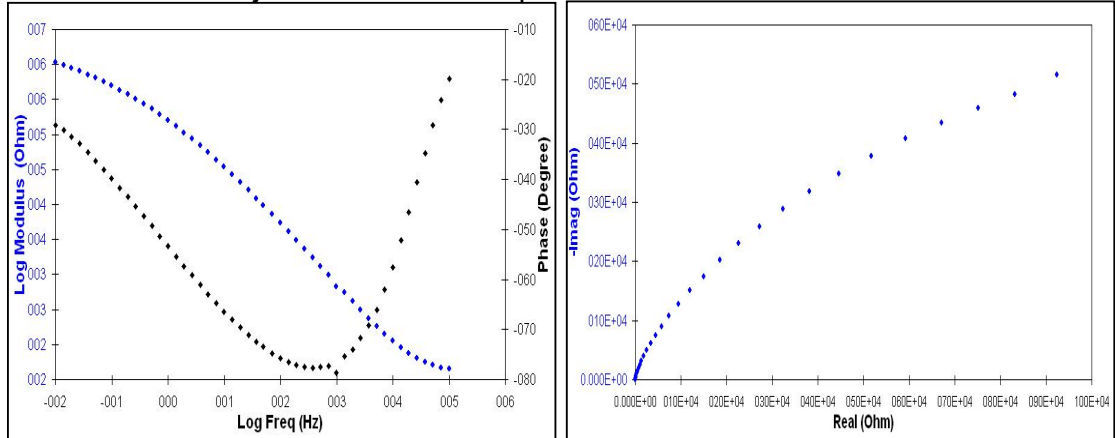
KH_2PO_4 Voltaje = 40V Tiempo = 2min



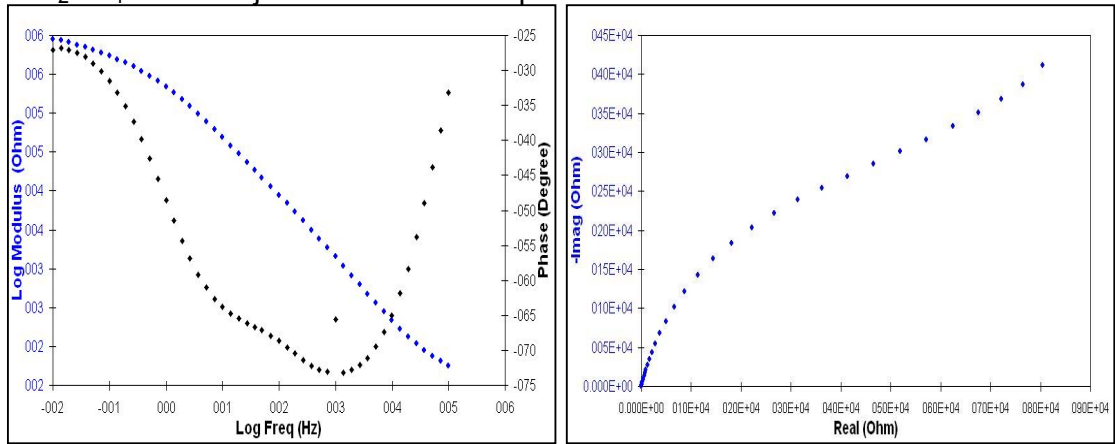
KH_2PO_4 Voltaje = 60V Tiempo = 3min



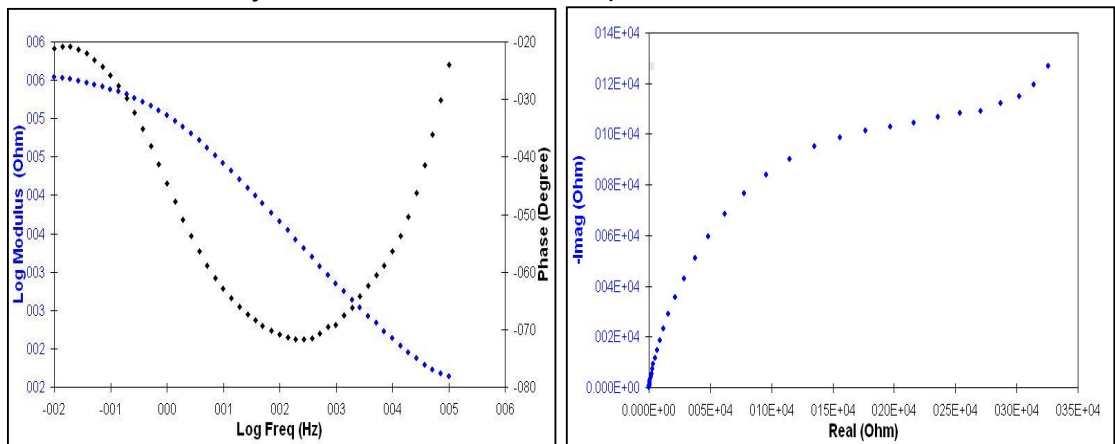
KH_2PO_4 Voltaje = 80V Tiempo = 5min



KH_2PO_4 Voltaje = 120V Tiempo = 5min

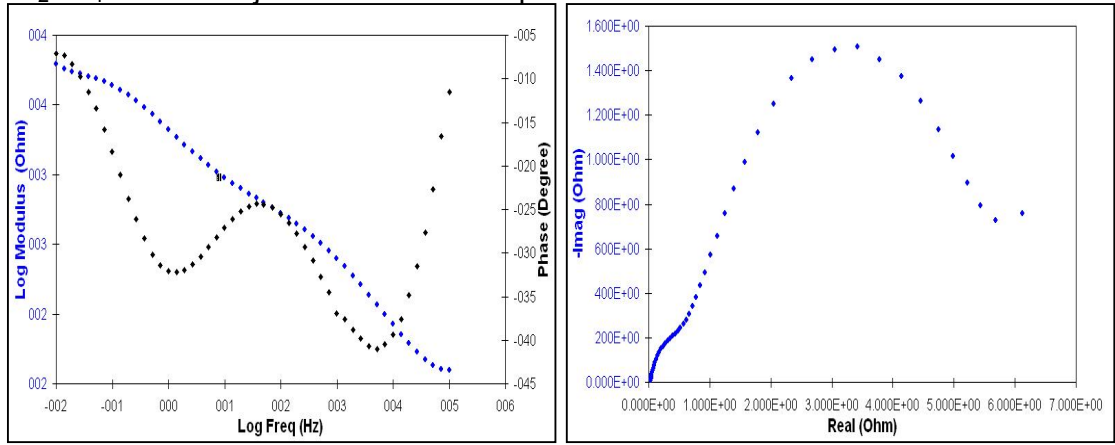


KH_2PO_4 Voltaje = 100V Tiempo = 5min

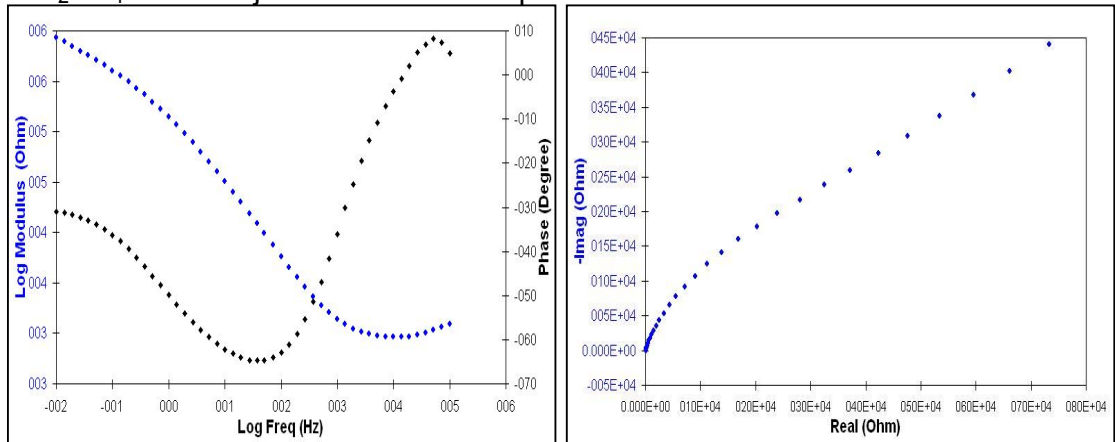


Segundo modelo

H₂SO₄ Voltaje = 40V Tiempo = 15min



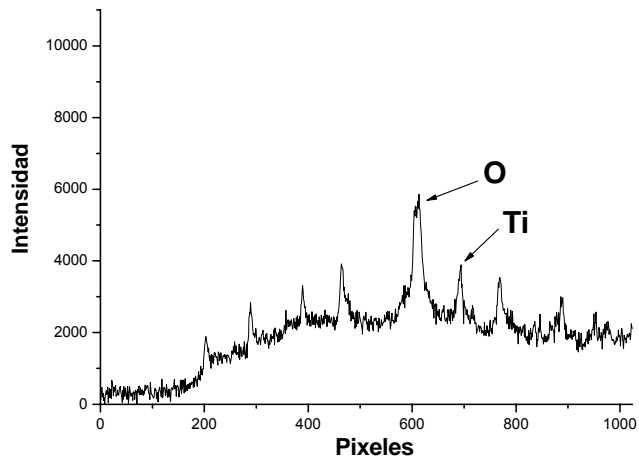
KH₂PO₄ Voltaje = 80V Tiempo = 15min



ANEXO C

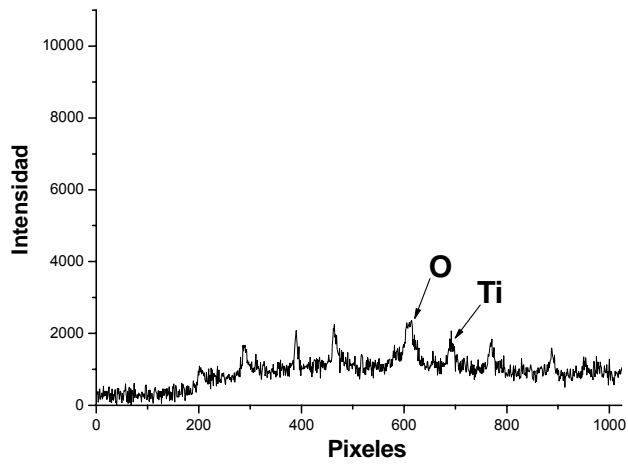
Espectros de libs

Probeta M1-O



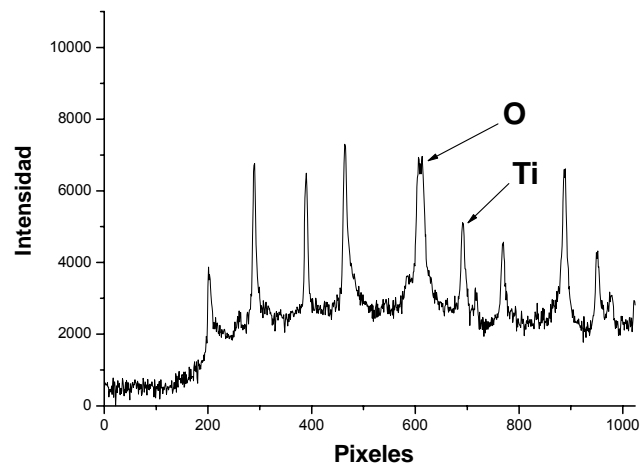
Intensidad de Ti: 9874,1
Intensidad de O: 68229

Probeta M2-O



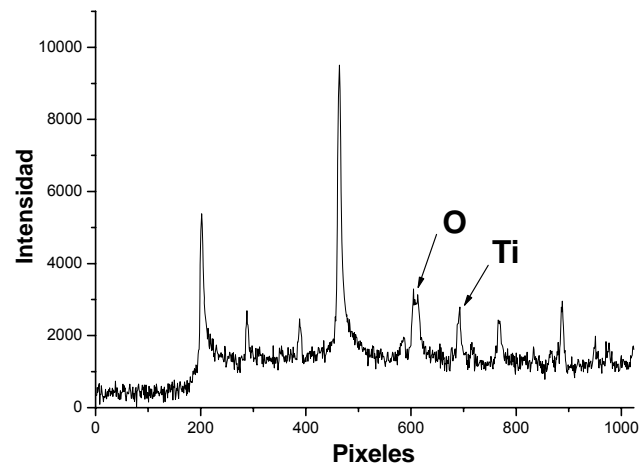
Intensidad de Ti: 6229,5
Intensidad de O: 12946

Probeta M3-O



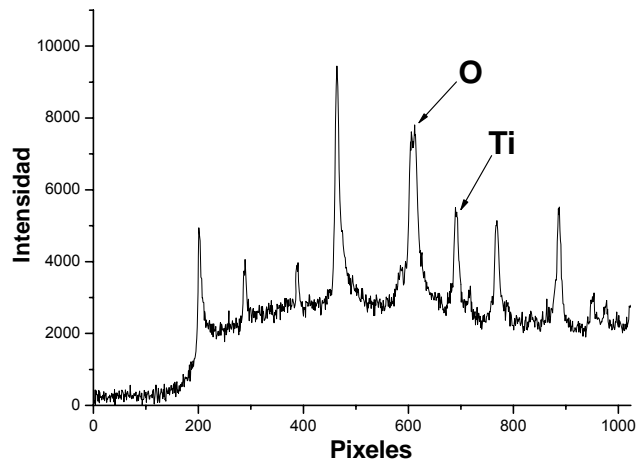
Intensidad de Ti: 22089
Intensidad de O: 77310

Probeta M4-O



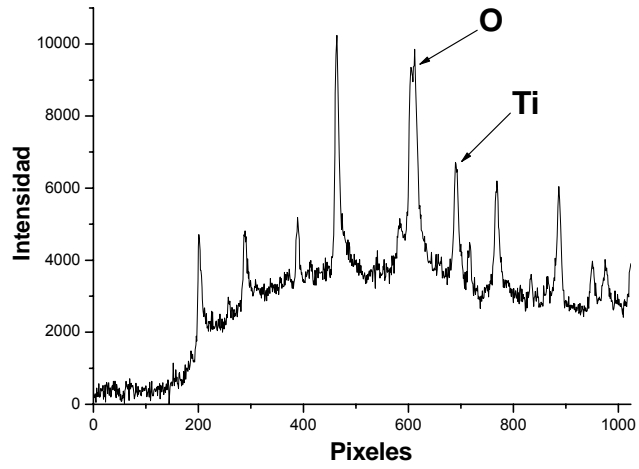
Intensidad de Ti: 9045,5
Intensidad de O: 29545

Probeta M5-O



Intensidad de Ti: 25591
Intensidad de O: 81398

Probeta M6-O



Intensidad de Ti: 25662
Intensidad de O: 104000