

**EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DEL ESTADO SUPERFICIAL DE
ALEACIONES Ti6Al4V Y ACERO INOXIDABLE 316 L, USADAS COMO
IMPLANTES TEMPORALES**

**PILAR ANDREA FUENTES VILLALOBOS
LORENA VILLAMIZAR SARMIENTO**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA**

2006

**EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DEL ESTADO SUPERFICIAL DE
ALEACIONES Ti6Al4V Y ACERO INOXIDABLE 316 L, USADAS COMO
IMPLANTES TEMPORALES**

**PILAR ANDREA FUENTES VILLALOBOS
LORENA VILLAMIZAR SARMIENTO**

**TRABAJO DE INVESTIGACIÓN, PRESENTADO COMO REQUISITO PARA
OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO METALÚRGICO**

DIRECTOR:

MSc. CUSTODIO VASQUEZ QUINTERO

CODIRECTOR:

MSc. HUGO ARMANDO ESTUPIÑÁN DURAN

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA**

2006

DEDICATORIA

A mi papá *Ismael*, que con todo su amor, su confianza y su ejemplo, día a día me ha llenado de fortalezas para alcanzar mis sueños.

A mi mamá *Consuelo*, por querer toda su vida lo mejor para mí.

A mi hermano *José David*, por hacer mi vida especial y por la madurez con la que me enseña cosas valiosas.

A *Sergio Mantilla*, por dejarme ser parte de su vida y por querer ser siempre mi apoyo incondicional.

A *Lorena Villamizar*, por haber sido un apoyo para alcanzar la culminación de nuestro trabajo.

Y a esos *compañeros* que solo han sido mis amigos, de los cuales he recibido buenos consejos y apoyo en los momentos que más lo he necesitado.

PILAR ANDREA FUENTES VILLALOBOS

A mi mamá, por estar siempre junto a mi lado en todo momento,

A mi papá, por ser ese ángel en el cielo, que me lleno de fuerzas cuando más lo necesitaba,

*A mis compañeros, por lograr que la academia fuera agradable y divertida
conseruando el mejor de los recuerdos de ella,*

A mi compañera de proyecto por ser el motor para avanzar en los momentos oportunos;

Y...a la persona que me apoyo de forma especial, para culminar este trabajo y obtener este anhelado triunfo.

LORENA...

AGRADECIMIENTOS

A CUSTODIO VÁSQUEZ, director de la presente investigación por sus valiosas orientaciones en el desarrollo de la misma.

A HUGO ARMANDO ESTUPIÑÁN, por ser una guía para el desarrollo de este trabajo.

A DARIO YESID PEÑA BALLESTEROS, por sus incansables esfuerzos y apoyo incondicional.

A LUIS FERNEY VESGA, y DANIEL ANDRES MARTINEZ de la corporación para la investigación de la corrosión (CIC), por su invaluable colaboración en la elaboración de la parte práctica de este proyecto.

A IVAN URIBE, por sus sabios consejos en momentos oportunos.

A todos los técnicos de la escuela de ingeniería Metalúrgica de la UIS, en especial a AMBROSIO y a DANIEL por haber tenido siempre la mejor disposición para colaborarnos.

AI GRUPO DE INVESTIGACIONES EN CORROSIÓN, por permitir nuestro desarrollo como profesionales en el área.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	1
1. DESCRIPCIÓN Y JUSTIFICACION DEL PROBLEMA	2
1.1 PROBLEMA	2
1.2 JUSTIFICACION	2
2. OBJETIVOS	2
2.1 OBJETIVO GENERAL	2
2.2 OBLETIVOS ESPECIFICOS	2
3. ALCANCES DEL PROYECTO	3
4. ESTADO DEL ARTE	3
5. MARCO TEÓRICO	8
5.1. BIOMATERIALES	8
5.1.1 Aleación Ti6Al4V. ELI	10
5.1.2 Aleación de acero inoxidable 316L	12
5.2. ELECTROPULIDO	23
5.2.1. Mecanismo de pulido electrolítico	25
5.2.2. Caracterización de un proceso de electropulido	27
5.2.3. Variables involucradas en un proceso de electropulido	28
5.2.4. Ventajas del electropulido	30
5.2.5. Desventajas del electropulido	30
5.2.6 Problemas y correcciones del procedimiento de Electropulido	32
5.3. PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS	32
5.3.1 Extrapolación de Tafel	32
5.3.2 Resistencia a la Polarización Lineal	36
5.3.3 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)	37
5.3.4. Polarización Cíclica	39
5.3.5 Técnicas Potenciostáticas	41

5.3.6	Técnica de polarización anódica potenciodinámica	42
5.4	RUGOSIDAD	44
6.	DESARROLLO EXPERIMENTAL	47
6.1.	DESCRIPCIÓN DEL MATERIAL DE ENTREGA	49
6.2.	CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES EN CONDICIONES DE ENTREGA	49
6.2.1.	Medidas de Brillo y Rugosidad	49
6.2.2.	Análisis Químico Elemental por Fluorescencia de Rayos X	50
6.2.3	Metalografía	51
6.2.4	Medidas de Dureza	52
6.2.5	Técnicas Electroquímicas	52
6.3.	PRUEBAS PRELIMINARES	58
6.3.1	Curvas Potenciométricas	59
6.4.	PROGRAMACIÓN EXPERIMENTAL	69
6.4.1	Preparación de las muestras	69
6.4.2.	Proceso de electropulido	70
7.	RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS	71
7.1	CURVAS CRONOPOTENCIOMETRICAS	71
7.2	MEDIDAS DE BRILLO Y RUGOSIDAD	74
7.3	MICROSCOPIA ÓPTICA	77
7.4	TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS	82
7.4.1	Planteamiento de circuito equivalente	98
7.5.	APORTE INVESTIGATIVO	99
7.5.1.	Preparación de muestras	99
7.5.2.	Proceso de electropulido	100
8.	CONCLUSIONES	109
9.	RECOMENDACIONES	111
	BIBLIOGRAFIA	112

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 5.1. Composición de Ti-6Al-4V.	14
Tabla 5.2. Propiedades mecánicas y físicas de la aleación Ti6Al4V.	15
Tabla 5.3. Composición química del acero inoxidable 316L.	17
Tabla 5.4. Propiedades mecánicas de los aceros inoxidables 316 y 316L.	17
Tabla 5.5. Síntesis de la biocompatibilidad de los productos de corrosión del acero inoxidable 316L.	21
Tabla 5.6. Problemas y correcciones del procedimiento de electropulido.	31
Tabla 6.1. Composición de las probetas de acero inoxidable 316L y Ti6Al4V.	50
Tabla 6.2. Medidas de Dureza Rockwell C sobre las probetas de acero inoxidable 316L y Ti6Al4V.	51
Tabla 6.3. Composición química de solución Ringer.	52
Tabla 6.4. Condiciones para las pruebas electroquímicas realizadas en el potencióstato-galvanostato Gamry.	54
Tabla 6.5. Montajes realizados para pruebas potenciométricas y de Electropulido.	56
Tabla 6.6. Condiciones de operación para la realización de curvas potenciométricas para los materiales acero inoxidable 316L y Ti6Al4V.	57
Tabla 6.7. Condiciones de operación para la realización del proceso de electropulido en probetas de acero inoxidable 316L y Ti6Al4V.	60
Tabla 6.8. Diseño de Experimentos para pulido electrolítico en el acero inoxidable 316L.	67
Tabla 6.9. Condiciones del pulido electrolítico sobre Ti6Al4V.	68

Tabla 7.1. Medidas de Brillo y Rugosidad (Ra y Rmax) sobre las probetas de acero inoxidable 316L usadas en el diseño de experimentos.	71
Tabla 7.2. Medidas de Brillo y Rugosidad (Ra y Rmax) sobre las probetas de Ti6Al4V, seleccionadas como el proceso de electropulido más adecuado.	73
Tabla 7.3. Velocidades de Corrosión del acero inoxidable 316L en condiciones iniciales y con los diferentes tratamientos de electropulido en ácido sulfúrico con ácido fosfórico.	89
Tabla 7.4. Velocidades de Corrosión de la aleación Ti6Al4V en condiciones iniciales y con el tratamiento de electropulido en 10 % de ácido perclórico en ácido acético.	93
Tabla 7.5. Resultados obtenidos a partir de la simulación del electropulido realizado a 60 °C durante 5 minutos en un circuito equivalente tipo Randles.	96
Tabla 7.6. Condiciones de electropulido sobre el acero inoxidable 316L en una solución de 3M de ácido Sulfúrico en Metanol.	97
Tabla 7.7. Medidas de Rugosidad inicial y final en escalas Ra y Rmax, y medidas de Brillo sobre las superficies de acero inoxidable 316L electropulidas con 3 M de ácido Sulfúrico en Metanol.	98
Tabla7.8. Velocidades de Corrosión del acero inoxidable en condiciones iniciales y con los tratamientos de electropulido en 3 M de ácido sulfúrico en metanol a 27 °C.	104
Tabla A1. Condiciones empleadas para el diseño estadístico	113
Tabla A2. Variables respuesta empleadas para el diseño estadístico	113
Tabla A3. Tabla de efectos estimados para rugosidad en Ra	114
Tabla A4. Análisis de la Varianza para Rugosidad en Ra	114

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 4.1. Curva densidad de corriente versus voltaje	5
Figura 5.1. Formación de la capa pasiva siguiendo el mecanismo de “desprotonación de agua” (a) Disolución de un catión de desprotonation, (b) Repetición del proceso y (c) Consolidación de la película por desviación de la cirugía entre sitios cercanos	19
Figura 5.2. Evidencia de la diferente composición de la capa pasiva de un acero inoxidable (Escala Cualitativa)	19
Figura. 5.3. Esquema de una celda de electropulido	24
Figura 5.4. Descripción de la forma de una superficie de acero inoxidable 316 en “montañas y valles” [MFA (Laboratory of Biomaterials and Bioingénierie, Quebec) - 80 × 80 μm]	24
Figura 5.5. En el mecanismo del electropulido, los picos más altos de la superficie son disueltos más fácilmente que los picos más bajos.	26
Figura 5.6. Curva de polarización de un proceso de pulido electrolítico	27
Figura 5.7. Extrapolación de Tafel	35
Figura 5.8. Gráfica típica de polarización cíclica.	40
Figura 5.9. Diagrama de corriente contra tiempo para un sistema Potenciostático	41
Figura 5.10. Gráfica típica de una polarización anódica potenciodinámica	43
Figura 5.11. Tipos de ondulaciones en las superficies	44
Figura 5.12. Rugosidad Superficial	44
Figura 5.13. Curva de apoyo	45
Figura 5.14. Relación entre la rugosidad de la superficie de trabajo vs. densidad de corriente.	47
Figura. 6.1. Diagrama de flujo del desarrollo experimental seguido durante el proyecto.	47

Figura 6.2. Descripción de las probetas para los ensayos	48
Figura 6.3. (a) Equipo para medidas de brillo, y (b) Equipo para medidas de rugosidad Hommel Tester T500	49
Figura 6.4. Microestructura de (a) acero inoxidable 316L y, (b) aleación Ti6Al4V	50
Figura 6.5. Montaje para la realización de pruebas electroquímicas el cual consiste de una celda plana sobre una plancha de calentamiento a 37 °C.	53
Figura 6.6. Celda plana con la plancha de calentamiento para pruebas electroquímicas.	53
Figura 6.7. Montaje para pruebas electroquímicas con una celda plana sobre una plancha de calentamiento a 37 °C, en potencióstato IM6.	54
Figura 6.8. Diseño de los montajes realizados para la realización de curvas potenciométricas y el proceso de pulido electrolítico (a.) Montaje 1, (b.) Montaje 2, y (c.) Montaje 3.	55
Figura 6.9. Curva Potenciométrica de una probeta de acero inoxidable 316L en una solución de ácido sulfúrico al 85 %.	58
Figura 6.10. Curva Potenciométrica de una probeta de Ti6Al4V en una solución de ácido sulfúrico al 85 %.	58
Figura 6.11. Curva Potenciométrica de una probeta de acero inoxidable 316L en una solución de ácido sulfúrico (14,5%) y ácido fosfórico (60%).	59
Figura 6.12. Fuentes usadas para el suministro de voltaje y corriente, en los montajes realizados para el proceso de electropulido, a) Protek 6100 y b) Fuente Reguladora	65
Figura 7.1. Curva cronopotenciométrica del electropulido del acero inoxidable 316L a 27 °C durante 5 minutos en una solución de H ₃ PO ₄ y H ₂ SO ₄ .	69

Figura 7.2. Curva cronopotenciometrica del electropulido del acero inoxidable 316L a 45 °C durante 5 minutos en una solución de H ₃ PO ₄ y H ₂ SO ₄ .	69
Figura 7.3. Curva cronopotenciometrica del electropulido del acero inoxidable 316L a 60 °C durante 5 minutos en una solución de H ₃ PO ₄ y H ₂ SO ₄ .	70
Figura 7.4. Estado superficial del acero inoxidable 316L, (a) en condiciones de entrega 5x y (b) Inicial hasta lija #600 10x	74
Figura 7.5. Estado superficial del acero inoxidable 316L electropulido a 27 °C durante 2 minutos a (a) 5x, y (b) 10x.	74
Figura 7.6. Estado superficial del acero inoxidable 316L electropulido a 27 °C durante 5 minutos a (a) 5x, y (b) 10x.	75
Figura 7.7. Estado superficial del acero inoxidable 316L electropulido a 27 °C durante 10 minutos a (a) 5x, y (b) 10x.	75
Figura 7.8. Estado superficial del acero inoxidable 316L electropulido a 45 °C durante 2 minutos a (a) 5x, y (b) 10x.	75
Figura 7.9. Estado superficial del acero inoxidable 316L electropulido a 45 °C durante 5 minutos a (a) 5x, y (b) 10x.	76
Figura 7.10. Estado superficial del acero inoxidable 316L electropulido a 45 °C durante 10 minutos a (a) 5x, y (b) 10x.	76
Figura 7.11. Estado superficial del acero inoxidable 316L electropulido a 60 °C durante 2 minutos a (a) 5x, y (b) 10x.	76
Figura 7.12. Estado superficial del acero inoxidable 316L electropulido a 60 °C durante 5 minutos a (a) 5x, y (b) 10x.	77
Figura 7.13. Estado superficial del acero inoxidable 316L electropulido a 60 °C durante 10 minutos a (a) 5x, y (b) 10x.	77
Figura 7.14. Estado superficial del Ti6Al4V (a) en condiciones de entrega a 5x, y (b) electropulida a 5x.	77

Figura 7.15. Curvas de Resistencia a la Polarización Lineal del acero inoxidable 316L (a) condiciones iniciales (b) electropulida a 27 °C durante 2 minutos (c) electropulida a 27 °C durante 5 minutos (d) electropulida a 27 °C durante 10 minutos (e) electropulida a 45 °C durante 2 minutos (f) electropulida a 45 °C durante 5 minutos (g) electropulida a 45 °c durante 10 minutos (h) electropulida a 60 °C durante 2 minutos (i) electropulida a 60 °C durante 5 minutos, y (j) electropulida a 60 °C durante 10 minutos. 80

Figura 7.16. Curvas de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica del acero inoxidable 316L (a) condiciones iniciales (b) electropulida a 27 °C durante 2 minutos (c) electropulida a 27 °C durante 5 minutos (d) electropulida a 27 °C durante 10 minutos (e) electropulida a 45 °C durante 2 minutos (f) electropulida a 45 °C durante 5 minutos (g) electropulida a 45 °c durante 10 minutos (h) electropulida a 60 °C durante 2 minutos (i) electropulida a 60 °C durante 5 minutos, y (j) electropulida a 60 °C durante 10 minutos. 83

Figura 7.17. Curvas de Polarización Cíclica del acero inoxidable 316L (a) condiciones iniciales (b) electropulida a 27 °C durante 2 minutos (c) electropulida a 27 °C durante 5 minutos (d) electropulida a 27 °C durante 10 minutos (e) electropulida a 45 °C durante 2 minutos (f) electropulida a 45 °C durante 5 minutos (g) electropulida a 45 °c durante 10 minutos (h) electropulida a 60 °C durante 2 minutos (i) electropulida a (b) 60 °C durante 5 minutos, y (j) electropulida a 60 °C durante 10 minutos. 86

Figura 7.18. Curvas de Resistencia a la Polarización de Ti6Al4V (a) condiciones iniciales (b) electropulida a 10 °C durante 5 minutos. 92

Figura 7.19. Curvas de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica de Ti6Al4V (a) condiciones iniciales, (b) electropulida a 10 °C durante 5 minutos.	92
Figura 7.20. Curvas de Polarización Cíclica de Ti6Al4V (a) condiciones iniciales (b) electropulida a 10 °C durante 5 minutos .	93
Figura 7.21. Circuito equivalente de una probeta de acero inoxidable 316L, electropulida a 60 °C durante 5 minutos en una solución de ácido sulfúrico y ácido fosfórico.	95
Figura 7.22. Estado superficial del acero inoxidable 316L, (a) en condiciones de entrega 5x y (b) Inicial hasta lija #600 10x.	99
Figura 7.23. Estado superficial del acero inoxidable 316L electropulido a 27 °C durante 2 minutos, en una solución de 3 M ácido Sulfúrico en Metanol, (a) 5x y (b) 10x.	99
Figura 7.24. Estado superficial del acero inoxidable 316L electropulido a 27 °C durante 5 minutos, en una solución de 3 M ácido Sulfúrico en Metanol, (a) 5x y (b) 10x.	99
Figura 7.25. Estado superficial del acero inoxidable 316L electropulido a 27 °C durante 10 minutos, en una solución de 3 M ácido Sulfúrico en Metanol, (a) 5x y (b) 10x.	100
Figura 7.26. Curvas de Resistencia a la Polarización de acero inoxidable 316L (a) 27 °C durante 2 minutos (b) 27 °C durante 5 minutos (c) 27 °C durante 10 minutos	101
Figura 7.27. Curvas de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica del acero inoxidable 316L (a) 27 °C durante 2 minutos (b) 27 °C durante 5 minutos (c) 27 °C durante 10 minutos.	102
Figura 7.28. Curvas de Polarización Cíclica del acero inoxidable 316L (a) 27 °C durante 2 minutos (b) 27 °C durante 5 minutos (c) 27 °C durante 10 minutos.	103
Figura A1. Grafico de Pareto estandarizado para Rugosidad en Ra.	115

Figura A2. Grafico de superficie respuesta estimada.	115
Figura B1. Imágenes SEM para 316L (a) a 500X (b) a 2500X.	116
Figura B2. Mapa EDS para superficie electropulida de 316L.	117
Figura B3. Imágenes SEM para 316L (a) a 500X (b) a 2500X.	117
Figura B4. Mapa EDS para superficie electropulida de 316L.	118
Figura B.5. Imágenes SEM para Ti6Al4V (a)a 500X (b) a 2500X.	119

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Diseño estadístico para el proceso de electropulido del acero inoxidable 316l en solución de $H_3PO_4 - H_2SO_4$	113
Anexo B. Microscopía electrónica de barrido (SEM) para probetas electropulidas	116

RESUMEN

TITULO: EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DEL ESTADO SUPERFICIAL DE ALEACIONES Ti6Al4V Y ACERO INOXIDABLE 316 L, USADAS COMO IMPLANTES TEMPORALESⁱ

AUTORES: VILLAMIZAR SARMIENTO LORENA
FUENTES VILLALOBOS PILAR ANDREAⁱⁱ

PALABRAS CLAVES: Biomateriales, electropulido, velocidad de corrosión.

DESCRIPCIÓN: El requisito más importante para un biomaterial, es una alta resistencia a la corrosión en ambientes fisiológicos. En esta investigación se analizó el efecto del proceso de electropulido, caracterizando el material por medio de microscopía óptica tomada en el equipo Leica Q500MC, rugosidades medidas en un Hommel Tester en la escala Ra y R_{máx}, brillo en un Luxómetro y velocidad de corrosión evaluada en un potenciostato IM6, sobre probetas electropulidas. La evaluación de la corrosión por medio de pruebas electroquímicas, fue desarrollada en una celda plana usando como electrolito solución Ringers a 37 °C, electrodo de referencia Ag/AgCl y como contraelectrodo grafito. Dentro del proyecto de investigación se diseñó un montaje para llevar a cabo el pulido electrolítico sobre la superficie del acero inoxidable 316L y la superficie del Ti6Al4V ELI, teniendo en cuenta variables como relación de áreas ánodo/cátodo, distancia entre electrodos, solución para electropulir, valores de corrientes y de voltajes. Las características que se tuvieron en cuenta después del tratamiento para la elección del montaje

ⁱ Trabajo de investigación.

ⁱⁱ Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales
Director: M.sc. Custodio Vasquez Quintero
Codirector: M.sc. Hugo Armando Estupiñán Duran

más adecuado, fueron brillo y rugosidad en el material, y que este fuera aplicable a nivel industrial. Finalmente a partir de la caracterización del material, se eligieron las mejores condiciones de temperatura y tiempo para el proceso; donde se concluyó que para el acero inoxidable 316L el proceso más apropiado y que minimiza la velocidad de corrosión es un electropulido a 60°C por 5 minutos en la solución probada, y para la aleación de titanio, no se encontró un resultado confiable, sin embargo, para los dos materiales se mostró que la superficie mejora su apariencia, minimiza rugosidad y aumenta el brillo.

ABSTRACT

TITLE: ELECTROCHEMICAL EVALUATION OF Ti6Al4V AND STAINLESS STEEL 316 L SURFACES, USED AS TEMPORAL IMPLANTSⁱⁱⁱ

AUTHORS: LORENA VILLAMIZAR SARMIENTO
PILAR ANDREA FUENTES VILLALOBOS^{iv}

KEYWORDS: Biomaterials, electropolishing, corrosion rate.

ABSTRACT:

The most important requirement for biomaterial is a high corrosion resistance in physiological environments. This research analyses the electropolish process effect characterizing the material by means of optical microscopy using a Leica Q500MC equipment, roughness measurements taken in a Hommel Tester using the Ra and R_{máx} scales, brightness measurements using a Luxometer and the corrosion rate evaluated in a IM6 potentiostat on a electropolish test samples. Corrosion evaluation by electrochemical tests was developed in a flat cell using a Ringers solution at 37 °C as electrolyte, an Ag/AgCl reference electrode and a graphite counter electrode. Into the research project an assembly was designed to carry out the electrolytic polish on the 316 L and Ti6Al4V ELI surfaces, taking in count variables like anode/cathode surface ratio, distances between electrodes, electropolish solution, current and voltage values. Characteristics taken in count after the

ⁱⁱⁱ Trabajo de investigación

^{iv} Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales
Director: M.sc. Custodio Vasquez Quintero
Codirector: M.sc. Hugo Armando Estupiñan Duran

treatment for the most suitable assembly were brightness and roughness of the samples, if this was useful in an industrial level. Finally from the samples characterization, the best time and temperature conditions for the process were chosen; this characterization concludes for the 316 L stainless steel the most suitable process and minimize the corrosion rate is a 5 minutes at 60 °C electropolish into the probed solution, and the titanium alloy didn't show any reliable result, however, for both materials was shown that the process improves the surface appearance, minimize roughness and increase brightness.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad es de gran importancia conocer más sobre la industria de los implantes biomédicos, que en un tiempo corto ha generado ideas y nuevas aplicaciones en respuesta a las necesidades aún no satisfechas en el campo de la salud humana.

Cualquiera que sea la aplicación y cualquiera que sea el material con el cual se fabrique un dispositivo biomédico, este debe estar en contacto con los tejidos del cuerpo humano, esta interacción debe ser aceptable y apropiada; en otras palabras, que el material y los tejidos del cuerpo coexistan sin efectos mutuos inapropiados o indeseables.

Se han usado dispositivos de implantes metálicos para sustituir partes del cuerpo humano durante siglos, siendo el requisito más importante para esta aplicación, que el dispositivo posea una alta resistencia a la corrosión en ambientes fisiológicos.

Los problemas asociados a la corrosión de los biomateriales metálicos cuando han sido implantados en el cuerpo humano, dependen de: sus propiedades metalúrgicas, los esfuerzos generados en servicio, los esfuerzos generados del tratamiento térmico y principalmente del tratamiento superficial final.

El tratamiento superficial en los implantes metálicos es determinante por dos razones: la primera tiene que ver con que las pequeñas irregularidades en la superficie, pueden generar sitios críticos de corrosión debido a la diferencia en la energía superficial entre un valle y una cresta de un defecto y la segunda está relacionada con la pasividad del material y la composición de esta.

Para resolver estos dos problemas se ha venido incorporando el proceso de electropulido de los metales, con el cual se puede mejorar el estado superficial de los dispositivos biomédicos como el acero inoxidable y las aleaciones de titanio. Este proceso se basa en la formación de una pequeña capa viscosa a través de la cual suceden los procesos de disolución de iones y alisamiento superficial. Esta capa permanece como una capa protectora pasiva y brillante. En algunas aplicaciones donde se requiere una posterior anodización o tratamiento superficial, esta capa puede ser fundamental para la adherencia de los recubrimientos.

En este trabajo se hizo énfasis en la evaluación de las variables del proceso de electropulido en materiales de acero inoxidable 316L Y Ti6Al4V respecto a la caracterización de brillo, y rugosidad, adicionalmente se analizaron diferentes aspectos relacionados con la estabilidad y la susceptibilidad a la corrosión localizada del material electropulido usando técnicas electroquímicas.

1. DESCRIPCIÓN Y JUSTIFICACION DEL PROBLEMA

1.1 PROBLEMA

El titanio, sus aleaciones, y los aceros inoxidables son conocidos por ser materiales biocompatibles; ellos remplazan y/o restauran tejidos vivos y sus funciones, y están expuestos de modo temporal o permanente a fluidos fisiológicos. Se ha detectado que pequeñas cantidades de iones liberados por estos en el organismo, han sido causa de enfermedades citotóxicas, genotóxicas, cancerígenas y mutágenas a corto y a largo plazo. La causa de este deterioro puede provenir de procedimientos inadecuados en los tratamientos superficiales de los implantes, los cuales pueden provocar problemas en la interfaz entre el material y el tejido biológico.

1.2 JUSTIFICACIÓN

Durante el desarrollo de la industria biomédica de los implantes, la tendencia ha sido investigar y mejorar las propiedades de biocompatibilidad de los materiales usados en la fabricación de estos. Es así que, después de muchos años de desarrollo las aleaciones de titanio y algunos inoxidables entre otros materiales, son los que han demostrado tener excelentes características de biocompatibilidad. La necesidad que se ha suscitado en el desarrollo de estos implantes, es modificar sus características superficiales para poder mejorar sus cualidades de integrarse en el cuerpo humano. Con este tipo de desarrollo se busca en la práctica, mejorar la calidad de vida de los pacientes y aumentar la durabilidad del dispositivo, mientras este permanezca dentro del organismo.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GENERAL

Evaluar la respuesta electroquímica en solución Ringer, de materiales metálicos usados en cirugía traumática, 316 L y Ti6Al4V, pulidos electrolíticamente.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

2.2.1 Evaluar la influencia de las variables temperatura, tiempo, agitación y rugosidad inicial, sobre el proceso de electropulido de las aleaciones Ti6Al4V y acero inoxidable 316 L.

2.2.2 Caracterizar por medio de perfiles potenciométricos, el proceso de electropulido de las aleaciones Ti6Al4V y acero inoxidable 316 L.

2.2.3 Evaluar por medio de Resistencia a la Polarización, Tafel, Polarización Cíclica y Espectroscopia de Impedancia Electroquímica, los parámetros de corrosión de las aleaciones electropulidas usando como electrolito solución Ringer.

3. ALCANCES DEL PROYECTO

Una inadecuada configuración superficial en dispositivos usados como implantes, tales como las aleaciones Ti6Al4V y acero inoxidable 316L, pueden causar enfermedades debido a los iones liberados por el biomaterial al estar en contacto con los fluidos fisiológicos. Por tal motivo, en este trabajo se busca entregar una metodología reproducible, manipulando las variables de trabajo para el tratamiento superficial por electropulido, y posteriormente caracterizando la superficie del material obtenida, por medio de medidas de brillo, rugosidad y pruebas electroquímicas; ya que es más rentable modificar la superficie de un biomaterial que encontrar o hacer uso de otra aleación, proporcionando así una manera de aumentar la productividad de la empresas fabricantes de este tipo de dispositivos a nivel nacional.

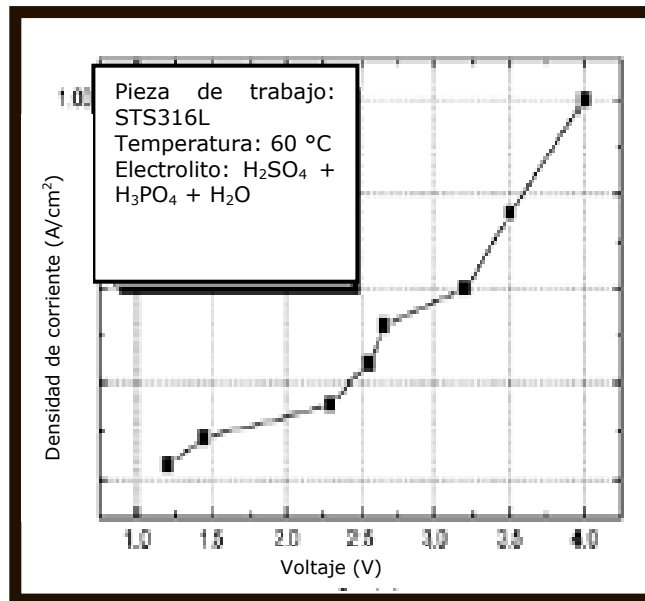
4. ESTADO DEL ARTE.

Lee et al. (2000), determinaron el proceso de electropulido para el acero inoxidable 316L, en términos de densidad de corriente, y rugosidad superficial. El montaje consistió, en un electrolito de $H_3PO_4 + H_2SO_4 + H_2O$ destilada, un cátodo de cobre y un gancho titanio, a una temperatura de 60°C y una densidad de

corriente de $0.04 - 1 \text{ A/cm}^2$. El electrolito lo tuvieron en cuenta, asumiendo que el H_3PO_4 , asegura una baja y uniforme disolución en apropiadas condiciones de trabajo, mientras que el H_2SO_4 , aumenta la eficiencia de la densidad de corriente causando una disolución inicial en la superficie de la pieza.

En la figura 4.1 puede observarse una curva densidad de corriente vs. voltaje, en la cual se encontró que a densidades de corriente bajas, entre $0.04 - 0.2 \text{ A/cm}^2$ y a un tiempo de 500 segundos, la densidad de corriente incrementa levemente con el incremento de voltaje.

Figura 4.1. Curva densidad de corriente versus voltaje.



En la región de densidad de corriente que va de 0.2 hasta 0.4 A/cm^2 , la densidad de corriente incrementa drásticamente con el voltaje; así mismo en la región donde se supone que se encuentra la región “plateau” (entre $0.4 - 0.6 \text{ A/cm}^2$), la densidad de corriente incrementa levemente con el incremento del voltaje y por encima de 0.6 A/cm^2 la densidad de corriente incrementa drásticamente. Según esto, en la región de $0.4 - 0.6 \text{ A/cm}^2$, comienza sobre la superficie de trabajo el proceso de alisamiento y se forma la película de oxidación, por lo tanto allí se lleva

a cabo la disolución selectiva de los picos cubiertos con la película de óxido inicial, encontrando que el proceso de nivelación ocurrió más que el proceso de remoción; a diferencia del rango que va desde 0.6 hasta 1 A/cm², en el cual predomina la remoción del material sobre la nivelación del mismo.

Ellos también mencionan la importancia de la realización de una curva de polarización, ya que en esta se encuentra la corriente de electropulido ubicada en la zona de Plateau. Mencionan las consecuencias que puede traer un electropulido llevado a cabo con una corriente mayor a la necesaria. Sin embargo, también hacen énfasis en que una corriente ligeramente mayor a la necesaria para electropulir es la adecuada realmente, por lo tanto la región de plateau no es tan exacta para conseguir los mejores resultados. ^[1]

Andrade et al. (2004), investigaron el electropulido del acero inoxidable AISI 304, usaron una solución oxidante, la cual consistía en 2,5 M de CrO₃ y 5M de H₂SO₄, empleada normalmente para procesos de coloración electroquímica.

El electropulido lo llevaron a cabo en un rango de temperatura desde 30°C hasta 55°C; a densidades de corrientes entre 20 A /dm² y 40 A /dm², a tiempos entre 5 hasta 30 minutos.

En todas las probetas tomaron los pesos antes y después del electropulido. El proceso de electropulido lo caracterizaron electroquímicamente, a través de curvas cronopotenciométricas. La celda que emplearon para el proceso de pulido electroquímico, fue de un solo compartimiento y como contraelectrodos utilizaron dos placas de grafito; no usaron electrodo de referencia.

Cuando finalizaron los procedimientos para electropulir, observaron una fuerte influencia de la temperatura en los perfiles cronopotenciométricos. En un tiempo de 10 minutos, a una densidad de corriente de 30 A/dm² y a una temperatura de 30° C, notaron una respuesta típica de pasivación sobre la pieza de trabajo, con un potencial estable alrededor de 3 V después de 2 minutos; consecuentemente la muestra no fue electropulida, por tal motivo no se observó brillo. Por otro lado,

cuando el electropulido se lleva a cabo a temperaturas mayores de 45° C, obtuvieron como respuesta un potencial oscilante asociado a un proceso de pulido electrolítico, esto lo corroboraron con los estados superficiales obtenidos por SEM el cual muestra al acero electropulido con una superficie lisa y con una mínima rugosidad, clasificada como una superficie brillante.

En esta investigación, concluyeron que el proceso de electropulido depende de las propiedades del electrolito, por tal motivo reportaron la opción de usar una misma solución para electropulir y para dar coloración a la superficie del material. Respecto al tiempo de electropulido, encontraron que puede ser menor al aumentar la temperatura del electrolito, que cuando se hace a temperaturas más bajas. También analizaron que para la optimización del proceso de electropulido, es de gran importancia lograr un control total que involucre las variables temperatura, tiempo, densidad de corriente y pérdida de masa, así como también el resultado de una superficie brillante. ^[2]

H. A. Estupiñán y sus colaboradores (2005), hicieron referencia a los criterios de aceptación y deterioro de biomateriales a partir de técnicas electroquímicas. Usaron probetas de titanio puro, Ti6Al4V y probetas de titanio con porosidades de 30 a 62%, las prepararon superficialmente, hasta lija #600 las no porosas y en un baño ultrasónico las porosas.

El montaje que prepararon, consistió en un sistema de celda plana con un electrodo de referencia de Ag/AgCl y un contraelectrodo de grafito. El electrolito que usaron fue solución Ringer con un pH de 7 a 7.4, el cual se mantuvo a una temperatura de 37 °C durante el tiempo que realizaron de las pruebas. Realizaron ensayos en circuito abierto durante una hora, según la norma ASTM G31 hasta que alcanzaran la estabilidad del sistema. Las pruebas de espectroscopia de impedancia electroquímica las utilizaron para determinar el mecanismo de corrosión. Los ensayos de Resistencia a la Polarización Lineal y Tafel, las ejecutaron para determinar los parámetros de potencial de corrosión, corriente de corrosión y resistencia a la polarización; adicionalmente realizaron ensayos de

polarización cíclica para la determinación del tipo de histéresis y el potencial de reversa del material, con cual observaron la susceptibilidad del material al ataque por corrosión localizada.

Cuando culminaron las pruebas electroquímicas, concluyeron teniendo en cuenta los criterios de aceptación, que la capa de corrosión del material debe comportarse establemente en cualquier medio fisiológico agresivo y que la superficie de este, recupera rápidamente su capa protectora sin afectar la integridad del metal base. ^[3]

Corbett (2003), en su investigación mencionó la Norma ASTM F 746, en la cual se manifestó que el acero inoxidable 316L es aceptable para ser usado como implante quirúrgico.

El tema central del artículo, es sobre pruebas de corrosión en implantes médicos, en el cual realizó una revisión de la norma ASTM F 2129. También señaló, que para la ejecución de las pruebas que menciona esta norma no es obligatorio la selección de un electrolito específico. Nombró varias soluciones, dentro de las cuales se encuentra la solución buffer de fosfato salino conocida como PBS, advirtiendo que en septiembre del año 2001 fue excluida para la realización de este tipo de pruebas.

Sugirió también las soluciones Ringers y Hanks; refiriéndose a la solución Hanks como un electrolito que varía de pH durante la ejecución de las pruebas (variando desde 7.4 hasta 8.5). Así mismo, hizo referencia sobre los precipitados de Ca y Mg encontrados en la celda al final de las pruebas, los cuales son el motivo de la variación de pH. La solución PBS no contiene estos dos elementos, por tal motivo la sugirió como la más aceptable; y a las soluciones Ringers y Hanks como alternativas.

También hizo referencia a los criterios de aceptación, en donde mencionó que no hay un valor de potencial de picado tolerable para que un material sea permitido como un implante quirúrgico; sin embargo, indicó opiniones que desarrolló en el laboratorio sobre los valores de potenciales de picado aceptables, inaceptables, e inesperados.

Según esto, si un potencial de picado excede +600 mV [SCE] en PBS a 37 °C, entonces la aleación es una condición de resistencia a la corrosión óptima. Si el potencial de picado es más electronegativo que +300 mV, entonces la aleación no está en una condición de resistencia a la corrosión óptima. En los potenciales de daño entre +300 y +600 mV, corresponde a un comportamiento inesperado; esto indica, es necesario un mayor número de replicas experimentales para poder clasificar el material como una aleación con una capa pasiva estable. ^[4]

T. S. Hahn y A. R. Marder (1988), realizaron una investigación sobre el efecto de las variables en el proceso de pulido electroquímico de un acero T11 (1Cr, 1/2Mo), en la curva densidad de corriente vs. voltaje y en la de la superficie obtenida. De las diferentes variables que afectan la calidad de una superficie electropulida, ellos eligieron enfocar su estudio en el efecto del tiempo, la temperatura, y la composición del electrolito. Las soluciones que estudiaron fueron ácido perclórico y dos soluciones de ácido crómico-acético, todas con diferentes concentraciones.

Encontraron que el efecto del aumento de temperatura en la “región de plateau”, presenta una leve inclinación, lográndose diferenciar las tres regiones de una curva potenciométrica (ataque, pulido, y picado), y al reproducir esta curva comprobaron que se encuentran buenas condiciones para este proceso. Cuando hicieron referencia a la influencia del electrolito, encontraron que las grandes fracciones de ácido perclórico en la solución oxidaban más la muestra produciendo un profundo electropulido. ^[5]

Shuo-jen Lee et al (2005), analizaron el efecto de la agitación magnética en el electropulido. Su montaje constó de un ánodo de acero inoxidable 316L y el cátodo fue una aleación de titanio; la relación de área superficial ánodo/ cátodo fue 1, el electrolito $H_3PO_4 + H_2SO_4$ + glicerina + agua desionizada, la temperatura 60 °C y el tiempo 300 segundos. Los indicadores de calidad fueron rugosidad y textura superficial.

Ellos observaron en la curva potenciométrica que el uso de un agitador magnético incrementa la densidad de corriente límite y reduce el efecto de difusión. El valor de rugosidad en la superficie inicial después de lija #1200 fue 0.016 μm (Ra), los valores después de electropulido sin agitación fueron de Ra = 0.016 μm a 0.033 μm , y con agitación Ra 0.011 μm . Concluyeron que el flujo del electrolito provocado por la agitación, mueve las burbujas de oxígeno lejos del ánodo, y también que está refresca el electrolito haciendo el flujo más uniforme y los resultados más consistentes. También observaron que en el electropulido sin agitación podría resultar una superficie picada y con marcas de flujo. De esta manera indican, que la agitación ayuda a mejorar la calidad de una superficie electropulida. [6]

5. MARCO TEÓRICO

5.1 BIOMATERIALES

Un material diseñado para actuar interfacialmente con sistemas biológicos el cual tiene como finalidad evaluar, tratar, aumentar, o sustituir algún tejido, órgano o función del cuerpo, [8] es conocido con el nombre de biomaterial.

También se define biomaterial como un implante inerte, el cual mejora o restaura una función de un tejido del cuerpo en contacto directo con los fluidos de cuerpo. En esta definición se excluyen los materiales usados en implantes dentales y

prótesis externas, porque aunque estos materiales están en contacto con fluidos del cuerpo no están ejecutando la función de un tejido humano. [9]

Las aleaciones de los materiales que van a ser empleados como implantes, deben satisfacer las siguientes condiciones:

- Resistentes a la corrosión.
- Tener propiedades mecánicas adecuadas para la aplicación específica.
- Resistentes a la fatiga para las aplicaciones de cargas cíclicas.
- Biocompatibles

Tienen variedad de aplicaciones tales como uniones y reemplazos de un miembro, arterias artificiales, lentes de contacto y dentaduras postizas. La aplicación de algunos de estos materiales está en función de las razones médicas como por ejemplo el reemplazo de tejidos enfermos para aumentar las esperanzas de vida o por razones estéticas como lo son los implantes de pecho. La comunidad de biomateriales está produciendo constantemente nuevos y mejores materiales para el implante y técnicas que puedan solucionar esta demanda y que puedan ayudar en el tratamiento de pacientes más jóvenes donde las propiedades necesarias son más aun exigentes. En busca de la satisfacción de estas necesidades es imprescindible tener métodos fiables para la caracterización e interacciones del material.

Los efectos que producen los productos de corrosión en el cuerpo humano se dividen en cuatro categorías:

- Alergias
- Citotoxicidad

- Mutagenidad
- Potencial Carcerígeno

Las alergias son producidas cuando hay cualquier modificación de la estructura, la cual es causada por la entrada de una sustancia capaz de producir un incremento en la sensibilidad, introducida por una exagerada respuesta a la inmunidad.^[10] La citotoxicidad se define como la toxicidad de una sustancia con respecto a un tipo de células, o al deterioro de la actividad de estas. La mutagenidad es la capacidad de una sustancia para producir modificación de los genes (modificación de un segmento más ancho de la molécula ADN). El desarrollo de un cáncer es la siguiente etapa de la mutagenidad y ocurre cuando las células genéticamente modificadas se multiplican.^[11]

La propiedad más importante que debe poseer un biomaterial es la biocompatibilidad, que está relacionada con las reacciones del tejido, cambios en las propiedades (mecánicas, físicas, y químicas) y en la degradación del material. La ductilidad, la fuerza, la fluencia, y la resistencia de rotura son algunas propiedades mecánicas requeridas para un biomaterial, mientras que los métodos de fabricación, la consistencia, y la conformidad para todos requisitos y el costo del producto en la fabricación son las características que finalmente determinan selectividad de un material, de estas propiedades, la biocompatibilidad es el más cerca relacionado con esta investigación debido a que involucran de interacción entre el material y el tejido, la posibilidad de ión o moléculas relacionadas, y su movilidad en el cuerpo, los términos directamente relacionados con la resistencia de corrosión.

La biocompatibilidad se entiende como la descripción y caracterización de una respuesta reproducible por parte del tejido biológico,^[8] en los implantes quirúrgicos el fenómeno crítico de la corrosión se puede minimizar por medio de tratamientos superficiales; en esta investigación se desarrolla el electropulido, el cual mejora la calidad de la superficie, entregando una rugosidad adecuada del

material para que el sustrato que posteriormente se le adicione al biomaterial se adhiera con eficiencia logrando un material estable, aumentando la biocompatibilidad del implante y la integridad estructural de la prótesis. Debido a esto, se ha observado la tendencia actual en el empleo de estas, y cada vez son más exigentes los requerimientos de resistencia a la corrosión de los materiales empleados.

La biocompatibilidad de un material comprende todas las reacciones y efectos que tienen lugar entre el implante y el cuerpo humano. La fase inicial del contacto está asociada con la interacción con un fluido, ya sea sangre, saliva o fluidos extracelulares, produciéndose una adsorción de macromoléculas desde el fluido hacia la superficie del implante. Por una parte el cuerpo humano ejerce una influencia sobre el material provocando un cambio en sus características, principalmente debido a procesos de corrosión y degradación, y por otra, la presencia del material provoca cambios en los tejidos circundantes a través de procesos de inflamación. En el caso de tejidos duros la implantación depende de la relación entre el hueso y el implante, tendiendo en todos los casos hacia un crecimiento óseo.

La industria biomédica demanda calidad de superficie tales como: alisado (mínima rugosidad), brillo, y una capacidad anticorrosiva alta, la estrategia más comúnmente utilizada para disminuir la liberación de iones es a través de métodos de modificación superficial, entre los que se cuentan: implantación iónica de metales nobles o nitruración, la pasivación de la superficie a través de la oxidación por técnicas como la fusión de la superficie con láser, pulido electroquímico, oxidación térmica o por pasivación con ácido nítrico.

5.1.1 Ti6Al4V ELI

La aleación Ti6Al4V ELI con la composición según la norma ASTM F136, es empleada para aplicaciones en implantes humanos, los cuales deben poseer características favorables para estar continuamente en contacto con los huesos y los tejidos del cuerpo humano. Algunas de las características favorables que tiene este material son, la resistencia a la corrosión (incluso a temperaturas altas), la biocompatibilidad, la inmunidad, alta tenacidad (la cual es determinada con sus impurezas), dispone de una estructura con una fase a temperaturas bajas (la cual no puede ser tratada térmicamente), valores bajos de módulo de elasticidad y de densidad (lo cual hace que el implante presente un comportamiento mecánico semejante al hueso), y capacidad para integrarse con los huesos y con los tejidos. El contenido de oxígeno en esta aleación de titanio, afecta severamente la ductilidad y tenacidad; de tal manera que a mayor concentración de este, el material es más tenaz y más duro. ^[17] La composición típica de la aleación de Ti6Al4V, es mostrada en la tabla 5.1.

Tabla 5.1. Composición de Ti-6Al-4V

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

Esta aleación tiende a deslizarse con dificultad sobre el mismo material y otras aleaciones. Los problemas producidos en el mecanizado aparecen debido a la reactividad del titanio con los otros metales empleados como herramientas o moldes. Cuando este material es trabajado a altas temperaturas es indispensable el empleo de atmósferas inertes o de vacío. Esas dificultades se pueden

minimizar utilizando herramientas filosas a velocidades de corte bajas. El mecanizado electroquímico es otra forma para evitar problemas. ^[17]

Estas buenas características del titanio y sus aleaciones, han permitido su uso en las diversas aplicaciones clínicas tales como los clavos y los tornillos fijados al hueso, las placas osteosíntesis para la reparación de fracturas óseas, las válvulas cardíacas, las endoprótesis ortopédicas las cuales sustituyen una articulación para solucionar problemas de artrosis articular y artritis reumatoide, y las prótesis de cadera y de rodilla las cuales son las de mayor aplicación.

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

La aleación Ti6Al4V ELI se diferencia del grupo de las aleaciones de Titanio, en que posee menos contenido de oxígeno (0.13% máximo); mejorando de esta manera la ductilidad y la resistencia a la fractura. Este material es clasificado como un material biológicamente inerte o bioinerte, además de poseer la característica de no inducir reacciones alérgicas al cuerpo humano. La Tabla 5.2, resume las propiedades mecánicas y físicas de Ti6Al 4V.

Tabla 5.2. Propiedades mecánicas y físicas de la aleación Ti6Al4V

PROPIEDADES	VALORES TÍPICOS
Densidad (g/cm ³)	4.42
Rango de fusión (°C ± 15°C)	16.49
Calentamiento específico (J/Kg.°C)	560
Resistividad eléctrica volumétrica (Ω.cm)	170
Conductividad Térmica (W/m.K)	7.2
Esfuerzo Tensión (MPa)	949

Porcentaje de Elongación	14
Módulo Elástico (GPa)	114
Dureza Rockwell C	36
Ensayos de impacto Charpi, V-Notch (J)	24
Resistencia a la rotura [MPa]	850
Límite elástico [MPa]	795

El aluminio, uno de sus elementos aleantes, tiene efecto sobre la temperatura de transformación entre las fases alfa y beta, produciendo un aumento en está; y el vanadio, el otro elemento de la aleación, produce disminución sobre esta temperatura. Este material en elevadas concentraciones, ha sido asociado a defectos en la formación ósea y a enfermedades cerebrales. ^[8]

Respecto al vanadio, estudios in vitro muestran una elevada citotoxicidad. Sin embargo, se ha mostrado que este elemento prácticamente no es absorbido e incluso decrece el grado de absorción con la presencia del titanio. De igual manera, otras INVESTIGACIONES han indicado que el vanadio es rara vez absorbido por los tejidos, y que cuando esto sucede es excretado rápidamente por el organismo; aunque en altas dosis de sales se pudo medir un incremento de la concentración en el hígado y en el bazo, probablemente debido a la función filtrante y al gran volumen de sangre. También se observaron incrementos significativos en la concentración de vanadio en los tejidos pulmonares y regiones linfáticas, al igual que el titanio, ^[8,9] lo cual no implica necesariamente que el Ti6Al4V produzca una elevada liberación de iones cuando es implantado en el cuerpo humano.

Uno de los problemas que posiblemente presenta esta aleación, es que en algunos estudios recientes, se ha mostrado la posibilidad de que el vanadio incluido en el Ti6Al4V, pueda ser considerado como un elemento tóxico, alterando de esta manera su estabilidad y su viabilidad como biomaterial.

5.1.2 ACERO INOXIDABLE 316L

El acero inoxidable 316L forma parte de la familia de los aceros austeníticos de estructura cúbica centrada en las caras, no magnéticos. Además del hierro, este tipo de acero contiene níquel el cual sirve para estabilizar la fase austenítica a temperatura ambiente y para incrementar su resistencia a la corrosión. La composición del acero inoxidable 316L, es mostrada en la tabla 5.3.

Los dispositivos médicos de acero inoxidable AISI 316L, son usados debido a su óptima dureza y maleabilidad, lo cual permite moldearlo fácilmente por las técnicas más comunes, además de su costo el cual es relativamente bajo.

La presencia de molibdeno y de nitrógeno, cumple la función de mejorar la resistencia a la corrosión por picadura y por rendijas (Tabla 5.3).

Las propiedades mecánicas y físicas del acero 316L (trabajado en caliente) son reagrupadas en la tabla 5.4.

Tabla 5.3. Composición química del acero inoxidable 316L.

	S	P	C	Si	Mn	Mo	Ni	Cr	Fe
Composición (%)	0.01	0.025	<0.03	0.75	2	2-3	13-15.5	17-19	Balance

Tabla 5.4. Propiedades mecánicas de los aceros inoxidables 316 y 316L

PROPIEDADES	VALORES
Módulo de Young (GPa)	190-200
Coefficiente de Poisson	0.3
Límite elástico (MPa)	217
Resistencia a la tracción (Mpa)	520-645

Densidad (g/cm ³)	7.9
Coefficiente de dilatación térmica medidas de 20 a 1000 °C (/ °C)	16.5-19.5 10 ⁻⁶
Resistividad Eléctrica (μΩ.cm)	74
Dureza	95 HRB 136 HV
Conductividad Térmica	14.6 W.m ⁻¹ .K ⁻¹

Uno de los elementos principales en el acero inoxidable 316L es el cromo, el cual hace el acero resistente a la corrosión, promoviendo la formación sobre su superficie de una capa de óxido de cromo adherente que protege al acero del ambiente exterior.

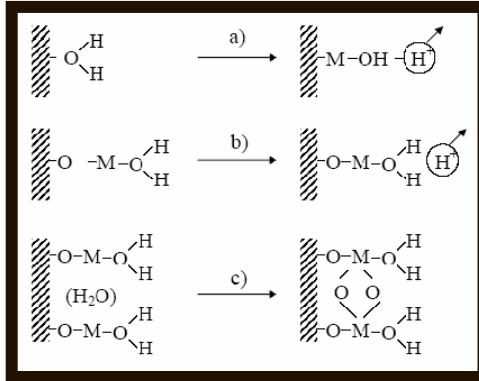
Esta capa es principalmente formada de un óxido de Cromo Cr₂O₃ de 1 a 10 nm de espesor y de baja permeabilidad iónica, generada por un campo eléctrico que eleva la interfase debido a una diferencia de potencial entre el metal y el medio, asegurando de esta manera crecimiento y estabilidad.

La capa se desarrolla a partir de una película inicial de moléculas de agua y con marcas amorfas. El acosamiento de ellas en el sustrato metálico tiene una distribución a través del movimiento bajo la influencia de la diferencia de potencial, resultando su afinidad con el oxígeno importante.

La neutralidad eléctrica es asegurada por la evacuación de protones, permitiendo pasar de una estructura de agua adsorbida hacia una de óxido con todos los medios posibles (Figura 5.1). ^[11]

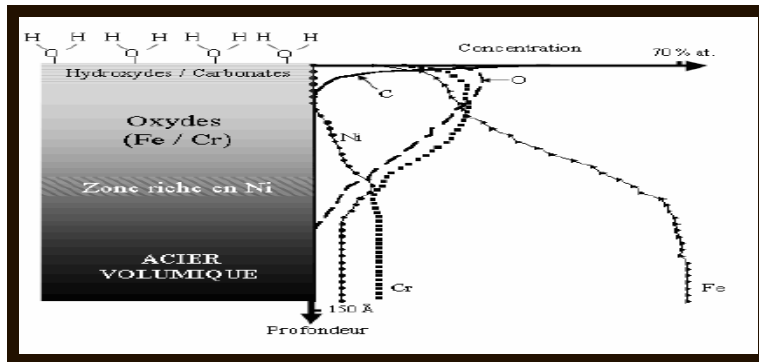
En las capas internas de la película pueden estar presentes óxidos o hidróxidos metálicas y en la capa externa una cubierta de agua límite y/o de hidróxidos, conduciendo a una estructura pequeña organizada de óxido hidratado. ^[12]

Figura 5.1. Formación de la capa pasiva siguiendo el mecanismo de “desprotonación de agua” (a) Disolución de un catión de desprotonation, (b) Repetición del proceso y (c) Consolidación de la película por desviación de la cirugía entre sitios cercanos.



Este modelo muestra la variación de la composición en la capa formada sobre la superficie del material; en este perfil la capa pasiva puede ser modificada por varios tratamientos de superficie, ^[13] sin embargo esta capa siempre preserva algunas características principales esquematizados en la fase (Figura 5.2).

Figura 5.2. Evidencia de la diferente composición de la capa pasiva de un acero inoxidable (Escala Cualitativa).



La capa de hidróxidos y carbonatos es insignificante en comparación con una capa de agua, la cual es adsorbida permanentemente en la superficie del material. ^[14] Los carbonatos, provienen de contaminantes externos, por lo tanto no son considerados en este modelo fenomenológico. Bajo la capa de

hidróxidos/carbonatos, se engruesa la capa formada principalmente de óxido de cromo. Más hacia el centro hay más concentración de hierro, siendo este el que constituye la parte principal de la capa de óxido.

La concentración de cromo en esta región es superior a la concentración en volumen que hay en el acero. Los átomos de cromo distribuyen su volumen hacia la superficie. ^[11]

El acero inoxidable 316L es uno de los biomateriales más utilizados para la fabricación de implantes temporales, pero presenta limitaciones para implantes permanentes. Estas restricciones son causadas por los fluidos corporales con los cuales entra en contacto el material al ser implantado; los fluidos del cuerpo humano constantemente crean un ambiente agresivo debido a que son ricos en agua con oxígeno disuelto, proteínas y una variedad de iones, iniciándose así el proceso de corrosión. En este proceso se liberan iones de Fe, Cr y Ni en diferentes estados de oxidación, hacia los tejidos circundantes en el cuerpo, involucrando efectos adversos, dentro de los que podemos resaltar a nivel macroscópico, la irritación de los tejidos vecinos y el rechazo de los dispositivos implantados y a nivel microscópico, la producción de especies reactivas de oxígeno (ERO).

Los productos de corrosión producidos por un dispositivo implantado, son encontrados no solamente en tejidos cercanos al implante, sino también en la sangre (glóbulos de sangre y plasma de sangre) y en la orina. Estos, emigran camino a la cadena vascular hacia ciertos cuerpos vitales como el hígado, el riñón, el pulmón y el bazo, donde son acumulados. Están presentes en forma complejo-metálica de iones libres (con varios estados de oxidación), sales o de óxidos metálicos. ^[10]

Existen muchos estudios donde han intentado estabilizar el comportamiento de cada uno de los tipos de iones de metal en un medio biológico. Estos han

consistido en ensayos in vitro basados en ubicar productos de corrosión de tal manera que queden en contacto con un medio biológico como la sangre, y en ensayos in vivo por implantación de estos mismos productos de corrosión en animales. [15]

La tabla 5.5 resume la biocompatibilidad de varios componentes del acero inoxidable 316L. Como puede observarse, en esta tabla se muestra el comportamiento del níquel y el cromo: cuando son muy fuertemente significantes (+++), fuertemente significantes (++) , significantes (+) y no significantes (-) sobre las varias reacciones que tienen en la estructura.

Como ya se explicó anteriormente, los efectos que producen los productos de corrosión en el cuerpo humano se dividen en cuatro categorías: alergias, citotoxicidad, mutagenidad y Potencial Carcerígeno.

En la evaluación del potencial alergeno del acero, se consideran los elementos que lo constituyen individualmente.

Su potencial citotóxico se analiza con los potenciales citotóxicos de cada uno de los componentes. Generalmente los productos de corrosión del acero inoxidable 316L son citotóxicos, pero a diferentes grados. [15, 11]

Tabla 5.5. Síntesis de la biocompatibilidad de los productos de corrosión del acero inoxidable 316L

COMPUESTO	ALERGIAS	CITOTOXICIDAD	MUTAGENICIDAD GENOTÓXICA	CANCERIOGENIDAD
Ni ⁰ /Ni ⁺²	+++	+++	+++	+++
Cr ⁺⁶	+	+++	+++	+++
Cr ⁺³	+	++	++	++
Cr ⁰	-	+	-	-

Respecto al hierro, se ha descubierto que puede ser acumulado en gran cantidad en el bazo, y no es un elemento mutagénico. Este no tiene un índice de efecto alérgico, y no es citotóxico. Naturalmente está presente en tejidos finos y es uno de los componentes esenciales de la hemoglobina. Sin embargo, un estudio en el cual se usaron ratones, muestra que la presencia de hierro, en concentraciones fuertes modifica las células del bazo. [11]

En el caso del molibdeno, este es rechazado en la orina, aunque no es clasificado como mutagénico.

El níquel y el cromo son dos elementos alérgicos fuertemente significativos, en particular respecto a reacciones cutáneas inducidas. El cromo tiene una actividad biológica la cual depende de su oxidación y es uno de los elementos esenciales para metabolizar la glucosa. Los iones de Cr^{+3} se unen a las proteínas del plasma de la sangre, y los iones de Cr^{+6} se unen a la red y a los glóbulos blancos. De esta manera, el cromo no es rechazado de la estructura, pero es bastante acumulado en muchos cuerpos vitales como el pulmón, el hígado, el bazo y el riñón [15]. El cromo oxidado como Cr^{+6} es reconocido por tener un componente fuertemente citotóxico para muchas células, debido a que este tiene una fuerte capacidad mutágena y genotóxica porque es capaz de cruzarse en las membranas celulares, mientras que estas son impermeables con el Cr^{+3} , motivo por el cual el Cr^{+3} es de 10 a 1000 veces menos citotóxico. Sin embargo, una vez que entre a la célula una pequeña cantidad de Cr^{+3} , este es capaz de causar lesiones en el ADN y por consiguiente producir cambios genéticos. Es decir, que las dos formas de óxido de cromo son consideradas mutágenas.

De acuerdo al IVDK (Information Network of Departments of Dermatology, Göttingen - Germany), el níquel es el metal más alérgico que existe y es de un 13 a 17% sensitivo. Este es un elemento que se encuentra en forma de trazos en la operación de ciertas enzimas. El níquel oxidado Ni^{+2} tiene efectos en el metabolismo en las células de los huesos, en las células endoteliales y en células

musculares. ^[16] En el último caso, cuando la concentración en iones de níquel es fuerte, el efecto de citotoxicidad es más marcado. EL cromo induce reacciones alérgicas solamente cuando está en estado oxidado (Cr^{+3} o Cr^{+6}). Níquel es capaz para deteriorar la expresión de un gran número de genes, los cuales podrían ser hipotéticamente del origen de la proliferación celular de la base del desarrollo de un cáncer. Aunque el mecanismo generado por la presencia excesiva de níquel no son entendidos aún, sabiendo que el níquel daña no solamente el ADN, pero este además, prohíbe las enzimas capaces de reparar. ^[11]

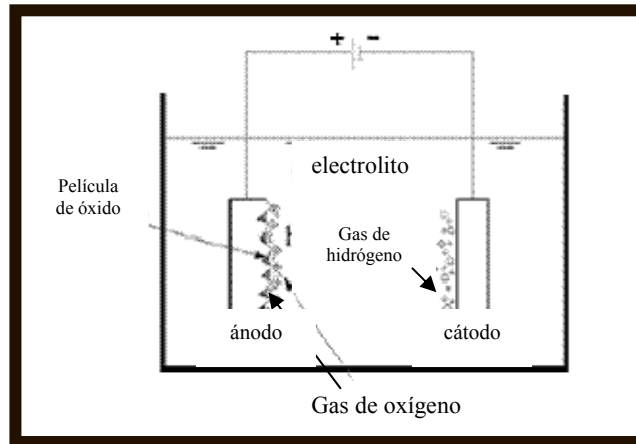
5.2 ELECTROPULIDO

El pulido electrolítico es un proceso de disolución anódica el cual involucra una reacción electroquímica, este proceso puede proporcionar una superficie pulida, brillante y reflectiva que muestra una resistencia a la corrosión superior cuando la pieza de trabajo (positiva) y el electrodo (negativo) son cargadas con electricidad. Los electrolitos empleados comúnmente son ácidos, relativamente viscosos y con una velocidad de remoción baja.

La corriente aplicada entre el ánodo y el cátodo en una solución electrolítica se ilustra en la figura 5.3. El oxígeno es dado al cátodo con la disolución de la pieza de trabajo y el hidrógeno es dado al ánodo sin disolución.

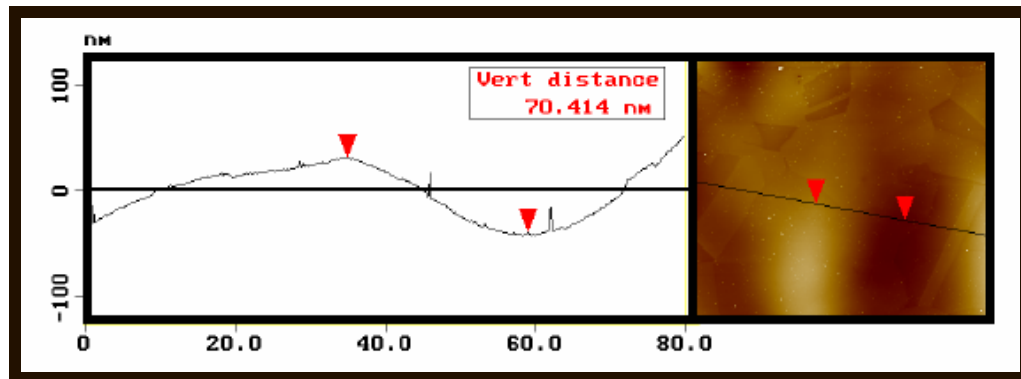
El fenómeno del brillo en una pieza electropulida, aparece cuando el electropulido produce una superficie cuya rugosidad es menor que las ondas de longitud de la luz. ^[11] El alisamiento y el brillo de una superficie a nivel microscópico, va desde 1 hasta 100 nm, y es dado generalmente para metales de grano muy pequeño. Cuando se realiza electropulido sobre una pieza obteniéndose valores de rugosidad entre este rango, se dice que se realizó un pulido a nivel microscópico o un abrillantamiento anódico.

Figura. 5.3. Esquema de una celda de electropulido



El fenómeno de alisamiento, se explica por la presencia de una capa gruesa presente en la interfase entre el electrolito y la superficie, la cual es formada por productos de corrosión, siendo estos los responsables del macro-alisamiento. Este espesor formado, es independiente de la microestructura del metal y es mantenido constante durante el proceso de pulido. ^[11] En la figura 5.3, se muestra la descripción de una superficie en forma de “montañas y valles”.

Figura 5.4. Descripción de la forma de una superficie de acero inoxidable 316 en “montañas y valles” [MFA (Laboratory of Biomaterials and Bioingénierie, Quebec) - 80 × 80 μm]



El pulido electroquímico puede ser analizado por medio de una curva crotenciométrica, debido a que su comportamiento refleja que tan efectivo es el proceso. Un proceso llevado a cabo es adecuado, si en la curva mencionada

anteriormente se observa un comportamiento oscilante, explicado como la formación de una película superficial con el incremento de potencial, luego la formación de una superficie de pasivación dada cuando el potencial es estable y finalmente la disolución de la película generada cuando el potencial es decreciente. En los perfiles cronopotenciometricos, también puede observarse que al aumentar la temperatura, aumenta como consecuencia la frecuencia de ocurrencia de pasivación en la superficie y la disolución de la película. [2]

5.2.1. Mecanismo de pulido electrolítico

El efecto de pulido electrolítico usualmente ocurre debido a una disolución diferencial dada por la aplicación de una corriente. [1] En este proceso, ocurre disolución anódica (factor controlante), a bajas velocidades y se generan las reacciones electroquímicas, formando una película sobre la superficie del material bajo el mecanismo difusivo. Durante el incremento de esta capa aumenta la resistencia de la misma, llegando a un instante en que imposibilita la ocurrencia de la reacción electroquímica del electropulido, haciendo que el proceso se detenga. Las características electroquímicas del electropulido son tales que el metal no puede pasivarse ni puede sufrir aceleración de la disolución. [2]

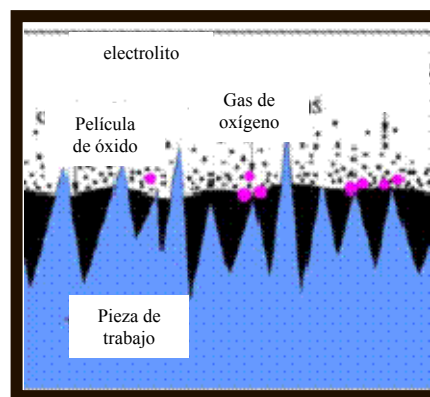
Con la aplicación de la corriente, la oxidación de la película cubre los huecos de la superficie con mayor profundidad, la cual con una determinada gravedad específica, viscosidad, y aislamiento, previene su disolución. Simultáneamente, los picos más altos no son cubiertos con esta oxidación, por lo tanto reciben grandes corrientes del cátodo disolviéndose más rápidamente.

Ben Franklin, opinó que una pieza de metal maquinada es cargada eléctricamente para tener una concentración de carga alta en las orillas y en las puntas agudas o irregulares. Partiendo que el proceso electrolítico es un proceso de disolución del metal, cada pico que sobresale en la película del ánodo tendrá una concentración

de carga mayor que la de los valles de la pieza de trabajo, siendo estos picos removidos más fácilmente que los valles de la superficie del material. ^[1]

La figura 5.5 muestra que la capa exterior de la película del ánodo es más activa que la capa interior, donde las regiones de la película del metal con concentración de carga alta pueden ser removidas.

Figura. 5.5 En el mecanismo del electropulido, los picos más altos de la superficie son disueltos más fácilmente que los picos más bajos.



El ión metálico en solución, ubicado en el borde de la película del ánodo, migra naturalmente hacia la solución. Esta pérdida de iones reduce la concentración del electrolito en la superficie de la película de ánodo.

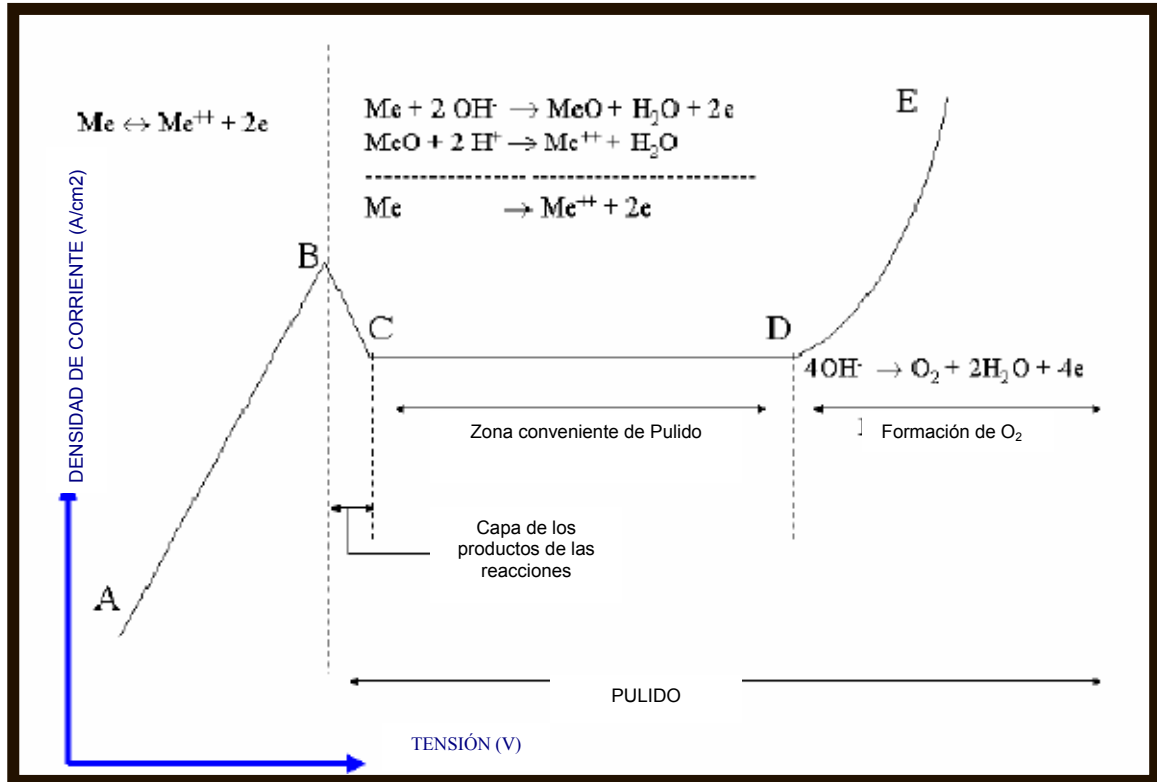
Cuando ocurre el proceso de pulido electrolítico, el oxígeno es formado en el borde exterior de la película del ánodo debido a que se genera como un gas, formando burbujas moviéndose en la solución a lo largo de la película del ánodo.

5.2.2. Caracterización de un Proceso de Electropulido

Es llevada a cabo a través de la curva de polarización (potencial vs. densidad de corriente) también conocida como curva potenciométrica (figura 5.6). Esta curva es obtenida proporcionando un voltaje (incrementado sucesivamente) entre el

ánodo y el cátodo, para la obtención de las corrientes generadas en la celda en esos instantes.

Figura. 5.6. Curva de polarización de un proceso de pulido electrofítico



Las condiciones adecuadas para electropulir, están asociadas con el rango de corriente constante con potencial, dado en la curva (zona de Plateau). Este valor de corriente de electropulido es crítico bajo dos condiciones; la primera ocurre cuando la pasivación del metal es pequeña ya que esto podría indicar que el material puede picarse fácilmente, la segunda condición crítica es cuando la corriente de electropulido es excesivamente grande lo cual al ser aplicada calienta la superficie de tal manera que causa su deterioro. [2]

Esta curva también proporciona un mejor entendimiento sobre los pasos y las reacciones electroquímicas, que ocurren en el electropulido. En la figura 5.6 (curva de polarización) la zona comprendida entre A y B, se explica como un ataque del ácido sobre el ánodo y como la formación de una capa líquida en la

superficie de la probeta de trabajo con una concentración mayor de iones que en el resto de la solución. De B a C, la capa viscosa de los productos de la reacción es formada en la superficie del ánodo. La corriente en la zona de C a D, es la corriente límite de electropulido ya mencionada. De D a E, ocurre la producción de oxígeno en forma de burbujas de gas, las cuales permanecen un cierto tiempo en la superficie del ánodo, causando en algunos casos picado^[11].

5.2.3. Variables involucradas en un proceso de electropulido^[5]

- Área superficial del ánodo
- Orientación de la muestra en el baño
- Orientación del cátodo en el baño
- Material del cátodo
- Relación de las áreas ánodo/cátodo
- Distancia entre ánodo-cátodo
- Profundidad de la muestra bajo la superficie de la solución
- Composición de la muestra, incluyendo impurezas
- Grado de agitación del baño
- Grado de tratamiento mecánico preliminar
- Manera de remover la probeta del baño
- Procedimiento de limpieza
- Composición y grado de impurezas del baño electrolítico
- Tiempo
- Densidad de Corriente y Voltaje
- Temperatura

Otro factor influyente en el proceso, es la viscosidad del electrolito la cual debe ser alta para de esta manera minimizar la formación de burbujas en el ánodo. Estas burbujas dificultan el refrescamiento del electrólito y la distribución uniforme de corriente, y causan defectos en la superficie como picado y marcas de flujo.

Otra característica que proporciona el electropulido a la superficie de un material, es que por medio de la formación de una película pasiva porosa transforma su propiedad superficial hidrofílica a hidrofóbica.

La optimización de procesos de electropulido requiere lograr un control total que involucre variables (temperatura, tiempo de electrolisis, densidad de corriente, pérdida de masa) como también asegurar la obtención de una superficie brillante.

Referente a las características de las soluciones usadas en el electropulido, estas deben cumplir tres requisitos ^[2]:

1. Deben ser capaces de disolver el metal a través de una película superficial preferencialmente con una disolución a nivel atómico;
2. Deben mantener el control del espesor de la película de óxido: si es demasiado gruesa el metal se pasiva y se pule sumamente despacio, y si es demasiado delgada o no existe, puede ocurrir ataque con ácido ;
3. Deben favorecer la formación de una difusión viscosa de la capa promoviendo el nivel macroscópico.

5.2.4. Ventajas de electropulido

- Pueden tratarse superficies de geometría compleja.
- Remueve inclusiones de metal y hace posible forman una nueva capa delgada de óxido, homogénea y uniforme.
- Mejora resistencia a la corrosión, local y generalizada.
- Reduce la presencia de defectos en la superficie y disminuye la rugosidad^[11]
- Se obtienen superficies finales mejores que las obtenidas por pulido mecánico en algunos metales.
- Una vez se tenga el procedimiento establecido, los resultados obtenidos son satisfactorios y reproducibles.
- Disminuye tiempo de metales que son pulidos en secuencia.

- Sobre una superficie de tamaño grande, el electropulido puede seleccionar un área logrando no destruir la pieza, sin necesidad de seccionar la pieza.
- El alisamiento de una superficie, para metales de una sola fase, se obtiene con mejores condiciones cuando se hace electropulido que cuando se realiza por métodos mecánicos.
- La apariencia verdadera de una superficie observada en microscopia óptica, la cual tiene generalmente perturbaciones tales como rayas y grietas formadas por operaciones de corte o pulido mecánico, son defectos que pueden ser eliminados por medio del proceso de pulido electrolítico^[18]

5.2.5. Desventajas del electropulido

- La desventaja principal del electropulido es debido a que muchos parámetros son influyentes en la calidad del proceso.
- A veces es necesario que las muestras que van a ser pulidas sean de gran tamaño, porque la cantidad de material removida durante el proceso puede ser importante.
- Debido a que los mecanismos del electropulido no son claros, la optimización de este proceso se refiere a un experimento, el cual es largo y costoso.
- No se halla aún un conocimiento estricto de teoría de electropulido, solo existe algo de un conjunto de principios empíricos establecidos.
- En aleaciones de varias fases, la velocidad de pulido de cada fase puede ser diferente. Puede resultar una superficie no plana.
- La velocidad de pulido en áreas adyacentes a heterogeneidades, tales como inclusiones no metálicas y vacancias, tienen normalmente la mayor la velocidad que en los alrededores de la matriz y se dirige a aumentar el tamaño de la inclusión y/o vacancia.
- Huecos, picado y ondas limitan aplicaciones que involucran la superficie, revestimientos, interfaces y grietas. Los bordes con mayor tendencia a ser atacados, son los redondos.

- Velocidades de remoción del material en electropulido son muy bajas, alrededor de 1 $\mu\text{m}/\text{min}$, todos los daños inducidos del corte y/o pulido pueden no removerse si la preparación es hasta lija 600 y el electropulido se hace en tiempos cortos.
- Un gran número de electrólitos pueden necesitarse para pulir también una variedad de metales; las condiciones dependerían del tiempo del proceso.
- No existe de alguna manera teoría sobre el proceso de electropulido, por lo cual se prefiere un conjunto de principios establecidos empíricamente.^[18]

5.2.6. Problemas y correcciones del procedimiento de electropulido

En la tabla 5.6, se muestra los problemas que se presentan generalmente en el proceso de electropulido junto con su posible causa y su solución.

Tabla 5.6. Problemas y correcciones del procedimiento de electropulido.

Problema	Posible causa	Corrección
Profundo ataque en el centro de la probeta	No hubo película de pulido en el centro de la probeta	Incrementar voltaje Disminuir agitación Usar un electrolito más viscoso
Picado o ataque en la orilla de la probeta	Película demasiado viscosa o delgada	Disminuir el voltaje Incrementar la agitación Usar un electrolito menos viscoso
Superficie rugosa o mate	Película insuficientemente pulida o no pulida	Incrementar el voltaje Usar un electrolito más viscoso
Daños superficiales	Producto de ánodo insoluble	Probar un nuevo electrolito Incrementar la Temperatura Incrementar el voltaje.
Ondulaciones o rayas en la superficie pulida	Tiempo insuficiente Agitación incorrecta Preparación inadecuada Exceso de tiempo	Incremento o disminución de la agitación Mejor preparación Incremento de voltaje y disminución del tiempo.
Manchas en la superficie pulida	Ataque después de que la corriente de pulido es apagada	Remover la probeta cuando la corriente está todavía encendida Probar un electrolito menos corrosivo
Manchas ásperas (bullseyes)	Burbujas de gas	Incrementar la agitación Disminuir el voltaje

Fases en relieve	Película de pulido insuficiente	Incremento en el voltaje Mejor preparación Disminución del tiempo
Picado	Exceso en tiempo de pulido Voltaje demasiado altos	Mejor preparación Disminución en el voltaje Disminución en el tiempo Probar un electrolito diferente.

5.3 PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS

5.3.1. Extrapolación de Tafel

La técnica de extrapolación de Tafel se fundamenta en la teoría de potencial mixto, de modo que:

$$i = i_c - i_a$$

donde:

i = densidad total de corriente

i_a = densidad de corriente anódica

i_c = densidad de corriente catódica

Un caso especial es cuando un metal se corroe espontáneamente, dando origen a que la contribución anódica y catódica sean iguales pero de diferente signo ocasionando una corriente neta igual a cero. Por lo tanto la velocidad de corrosión será espontánea.

$$i_c = i_a = i_{corr}$$

donde:

i_{corr} = densidad de corriente de corrosión

Como se ha notado medir la velocidad de corrosión de una forma directa no es posible, porque siempre se obtendría un valor igual a cero; por esta razón se utiliza la ecuación de *Butler – Volmer*, la cual consiste en:

$$i = i_{corr} [\exp 2.303(E - E_{corr})/b_a - \exp (-2.303(E - E_{corr}))/b_c]$$

donde:

b_a y b_c = Pendientes ánódica y catódica de *Tafel*

i_{corr} = densidad de corriente de corrosión

E_{corr} = Potencial de corrosión

Las pendientes de *Tafel* son empleadas con el valor de Resistencia a la Polarización para calcular la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}).

Se puede generar una curva de polarización iniciando el barrido al E_{corr} y variándolo ya sea a -250 mV vs. E_{corr} (para una curva de *Tafel* catódica) o +250 mV vs. E_{corr} (para una curva de *Tafel* anódica).

La velocidad de barrido es típicamente 0.1 mV/seg. La curva resultante es una gráfica del Potencial aplicado vs. Logaritmo de la densidad de corriente medida.

Una forma de determinar i_{corr} es trazar una línea recta a lo largo de la porción lineal de la curva anódica o catódica y extrapolarlas a través de E_{corr} . Bajo condiciones ideales, la curva de *Tafel* debe ser lineal sobre algún rango de potenciales. Si se extrapola el mejor ajuste de una línea recta a través de E_{corr} , es el punto de intersección en E_{corr} que proporciona el valor de i_{corr} . La pendiente de la línea recta que se ajusta a los datos de *Tafel* se llama *Pendiente de Tafel* (b). Se puede determinar una pendiente de *Tafel* anódica (b_a) de un ajuste de la región lineal anódica y una constante de *Tafel* catódica (b_c) de un ajuste de la región lineal catódica.

Las curvas de Tafel anódica o catódicas están descritas por la ecuación de Tafel:

$$\eta = b \log(i / i_{corr})$$

donde:

η = sobrevoltaje, la diferencia entre el potencial del espécimen y el potencial de corrosión.

b = pendiente de Tafel

i_{corr} corriente de corrosión

i = corriente de sobrevoltaje η , μA

Reacomodando la ecuación anterior se obtiene:

$$\eta = b \log i - \log i_{corr}$$

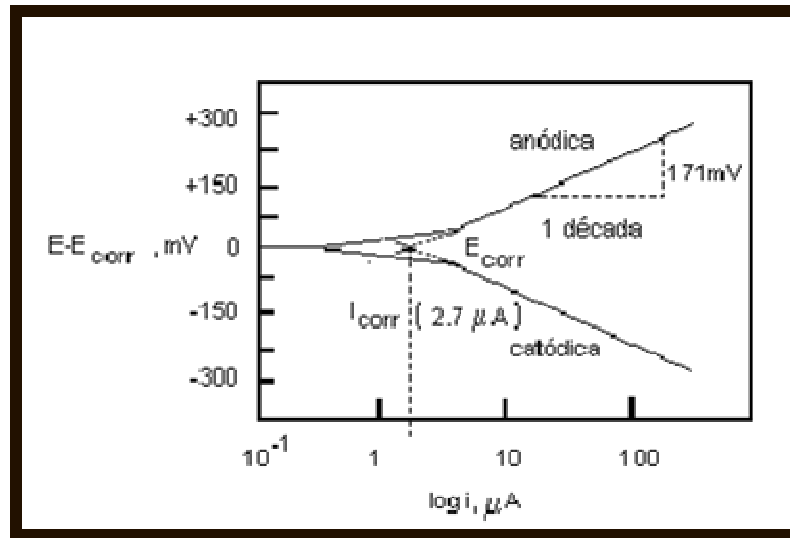
Esta ecuación tiene la forma $y = mx + b$, tal que una gráfica η vs. $\log i$ es una línea recta con pendiente b . De la ecuación anterior se puede notar que cuando $\eta=0$ y $i=i_{corr}$.

La unidad de las pendientes de Tafel puede ser mV/década o V/década. Un cálculo de la constante de Tafel se ilustra en la figura 5.7.

La validez de la extrapolación catódica requiere un proceso de reducción el cual solo es controlado por activación.

Por lo menos una década de linealidad en la gráfica semilogarítmica es adecuada para determinar el i_{corr} por extrapolación Tafel.

Figura 5.7 Extrapolación de Tafel



Este método es difícil aplicarlo en soluciones muy diluidas debido a los efectos de la concentración de polarización y a la resistencia ohmica.

Sin embargo, adecuadas aproximaciones son posibles con Tafel, siendo el i_{corr} igual a la i_l (corriente límite) para sistemas corroídos por control de difusión.

5.3.2. Resistencia a la Polarización Lineal

Esta técnica se utiliza para medir la Resistencia de Polarización (R_p), que se define como la resistencia de un espécimen a la oxidación durante la aplicación de un potencial externo; esta técnica se encuentra fundamentada en la ecuación de Butler-Volmer, y consiste en hacer pasar a través del metal una cierta corriente directa mediante una fuente de poder externa, de lo cual se observará un cambio de potencial que se registra mediante un voltímetro y un electrodo de referencia. Por analogía con la Ley de Ohm el cambio observado es igual a la resistencia de polarización.

La aplicación más útil de Resistencia a la Polarización está en el cálculo de la velocidad de corrosión. El R_p se determina calculando la pendiente de la región

lineal de la curva [E (mV) vs i (mA)]. El método propuesto por Stern y Geary, es la siguiente fórmula:

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i} = \frac{b_a b_c}{2.303 i_{\text{corr}} (b_a + b_c)}$$

donde:

$R_p = \Delta E / \Delta i$ es la pendiente de la región lineal ,

ΔE = diferencia de potenciales expresada en volts (V),

Δi = se expresa en microamperios (μA),

b_a = pendiente de Tafel anódica (V/década),

b_c = pendiente de Tafel catódica (V/década),

2.303 = logaritmo natural de diez,

i_{corr} = corriente de corrosión (μA).

Para calcular la corriente de corrosión:

$$i_{\text{corr}} = \frac{b_a b_c}{2.303 R_p (b_a + b_c)} \quad \text{o} \quad i_{\text{corr}} = \frac{b}{R_p}$$

b = constante definida por las pendientes anódica y catódica.

Si se asume que todas las muestras tienen la misma área, los materiales con la R_p más baja, presentan la mayor corriente de corrosión.

Existen dos ventajas de la técnica de R_p sobre otras técnicas de corriente directa como extrapolación de Tafel: primero, la medición de R_p se hace en un tiempo mucho más pequeño; segundo, la técnica R_p expone al espécimen a voltajes más pequeños, y así no se cambia significativamente la superficie del espécimen.

5.3.3. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)

La teoría y aplicaciones de EIS, se puede aplicar para la predicción y control práctico de corrosión.

El principio está dado por un proceso electroquímico que puede ser modelado por elementos de circuitos eléctricos tales como resistores, capacitores e inductancias, lo cual permitirá caracterizar el proceso de corrosión electroquímica. Si se emplea corriente directa se cumple la ley de Ohm $E = I \cdot R$ y se emplea corriente alterna, entonces $E = I \cdot Z$, en la que Z está determinada por los resistores, capacitores e inductores, los cuales a su vez están en función de la frecuencia. Al trabajarse corriente alterna, hay un desfase entre la corriente y el voltaje, pero estos operan bajo la misma frecuencia.

Tanto el potencial como la corriente, presentan una componente real como una imaginaria:

$$E = E_{\text{real}} + E_{\text{imaginaria}} = E' + jE''$$

$$I = I' + jI''$$

$$Z = Z' + jZ'' = E/I$$

$$\tan \Phi = Z''/Z'$$

Z' y Z'' son medidos en función de la frecuencia y graficados Z'' vs. Z' , lo cual se conoce como gráfica de Nyquist.

Esta técnica permite calcular la resistencia a la polarización, R_p , y como tal el grado de corrosividad del medio (R_p es la diferencia entre el límite de baja y alta frecuencia).

De acuerdo al proceso controlante, ya sea corrosión simple, difusión o adsorción se presenta variación en la obtención de las impedancias; conociéndose como

impedancia Warburg para el control por difusión y pseudo-inductancia para el proceso por adsorción.

La EIS provee información útil acerca de las habilidades y propiedades electroquímicas de los productos de corrosión o sistemas de protección (recubrimientos) ante unas características determinadas de los medios de corrosión a que son sometidas las probetas a ensayar, además de evaluar la cinética de corrosión y fenómenos interfaciales asociados, además, la impedancia permite la determinación de la resistencia a la corrosión en estado estable, lo cual es muy importante para evaluar la velocidad de corrosión en sistemas donde se presenta este fenómeno en una forma muy lenta.

Los ensayos con EIS están relacionados con pruebas de medidas de pérdida de peso; presentando esta técnica la ventaja de una rápida determinación de la velocidad de corrosión y la habilidad de suministrar información sobre el mecanismo e influencia sobre los productos de corrosión.

Esta técnica para el estudio de corrosión en biomateriales se caracteriza por utilizar una señal de corriente alterna para excitar el electrodo de trabajo, a una amplitud de voltaje de ± 20 voltios y un barrido de frecuencia desde 0.1 mHz hasta 100 KHz. En EIS se pueden determinar los valores de resistencia a la transferencia de carga que sirve para obtener un valor de la velocidad de corrosión, para el registro de los datos de EIS, se utilizan los gráficos de Nyquist, Bode y formatos de Admitancia.

5.3.4 Polarización Cíclica

Esta técnica mide las tendencias de picadura de un espécimen en un sistema metal-solución dado.

En un experimento de picaduras, se aplica un barrido de potencial que inicia en E_{corr} y continua en la dirección positiva (anódica) hasta que ocurre un incremento grande en la corriente. Cuando el barrido alcanza un valor de densidad de corriente programado por el usuario, se invierte y se inicia el barrido en dirección negativa (catódica).

El umbral de densidad de corriente es típicamente 1 mA/cm^2 . El potencial final del barrido debe ser negativo con respecto a Potencial de Protección (E_{pp}) como se determinó por un barrido preliminar. En la gráfica resultante se traza el potencial aplicado vs. el logaritmo de la corriente medida.

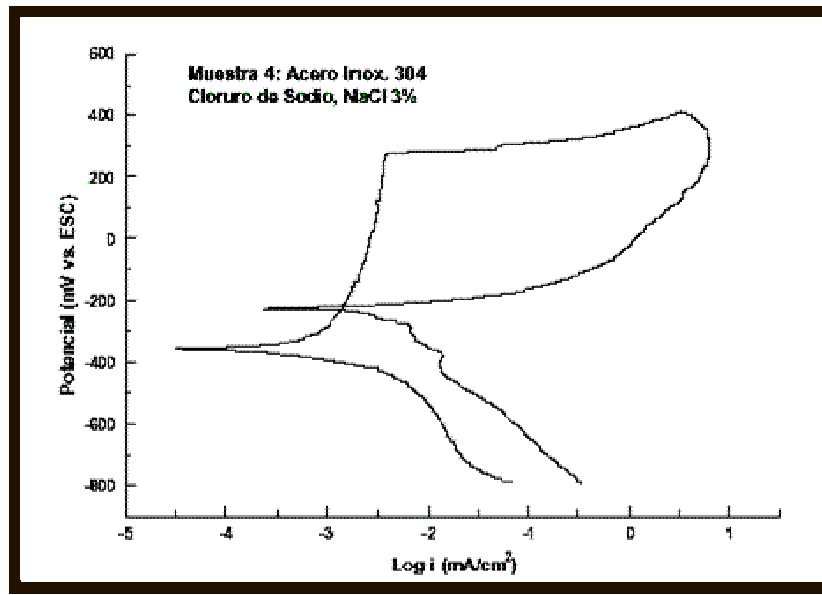
El potencial al cual la corriente se incrementa repentinamente se define como el potencial de picadura (E_p), como se muestra en la figura. Cuando ocurre la picadura en dirección del barrido, el barrido inverso trazará un lazo de histéresis.

El potencial donde se cierra el lazo en el barrido inverso es el potencial de protección o pasivación (E_{pp}). Si no se cierra el lazo, E_{pp} se puede estimar extrapolando el barrido inverso a una corriente de cero. Si el potencial de picadura y el potencial de protección son iguales, existe una pequeña tendencia al picado.

Si el potencial de protección es más positivo (anódico) que el potencial de picadura, no habrá tendencia a la corrosión. Si el potencial de protección es más negativo que el potencial de picado, se pueden presentar picado.

En general, el potencial de protección es el potencial por debajo del cual no ocurre corrosión por picaduras ni por hendiduras. El potencial de picadura es el potencial arriba del cuando pueden presentar ambos tipos de corrosión.

Figura 5.8 Gráfica típica de polarización cíclica.



5.3.5. Técnicas potencioestáticas

Esta técnica aplica un potencial constante a la interfase metal-solución y mide su comportamiento electroquímico como una función del tiempo. Los experimentos potencioestáticos se pueden utilizar para determinar los coeficientes de difusión del material disuelto en una solución, para medir potenciales y velocidades de pasivación o repasivación y para evaluar las técnicas de protección anódica o catódica.

Un barrido potencioestático inicia a un potencial programado, y después de un retardo inicial especificado, se pone a un potencial final programado. El potencial que se aplica al final se mantiene para un periodo de tiempo especificado. La corriente que fluye como resultado del potencial aplicado se grafica como una función del tiempo (figura 5.9).

La aplicación súbita de un sobrepotencial está ligada a la carga de la doble capa del electrodo de trabajo, por lo que siempre, al inicio de la medición, se debe

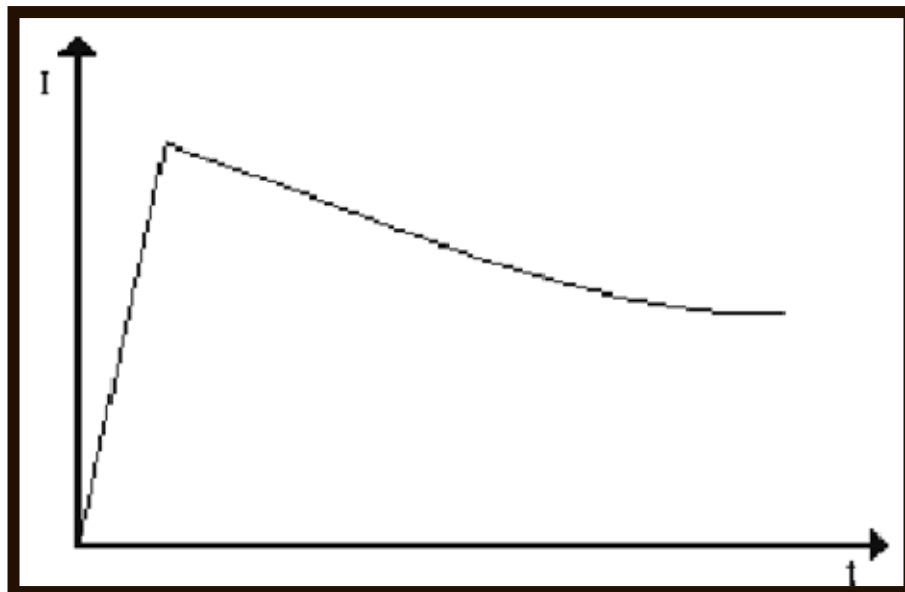
considerar una corriente capacitiva $I_c = C_D \delta h/dt$ que se suma a la corriente de reacción.

El tiempo necesario para que ocurra la carga de la doble capa depende de la resistencia del electrolito, R , entre el electrodo de trabajo y la punta del capilar de Luggin, que en serie con la capacidad de la doble capa, C_D , proporciona la constante de tiempo:

$$\tau_c = RCD$$

El tiempo necesario para que el sobrepotencial alcance el valor pre-establecido depende de τ_c y también del tiempo de respuesta del potenciostato mismo (figura 5.10); la corriente disminuye constantemente con el tiempo hasta llegar a un valor estacionario. El ascenso inicial rápido corresponde a la corriente capacitiva. La corriente medida en el potenciostato después de un tiempo finito t , durante una medición potenciostática anódica, será igual a la que circula por la probeta y se usa como medida de la velocidad de corrosión del espécimen

Figura 5.9. Diagrama de corriente contra tiempo para un sistema potenciostático.



5.3.6. Técnica de polarización anódica potenciodinámica

Esta técnica se usa para determinar la característica activa/pasiva de un sistema metal-solución dado. El objetivo principal de estos estudios es el de estimar la resistencia a la corrosión de un metal en cierto medio agresivo, para luego extrapolar la información así ganada a tiempos largos de exposición en ese medio.

La polarización anódica potenciodinámica utiliza un barrido de potencial que típicamente inicia a E_{corr} y se varía en una dirección positiva, normalmente a un potencial positivo suficiente para oxidar la solución de prueba. La velocidad de barrido es típicamente de 0.1 mV a 5 mV/seg. Los datos más confiables generalmente se adquieren a velocidades de barrido lentas. En la gráfica se trazan el potencial aplicado vs. logaritmo de la corriente medida.

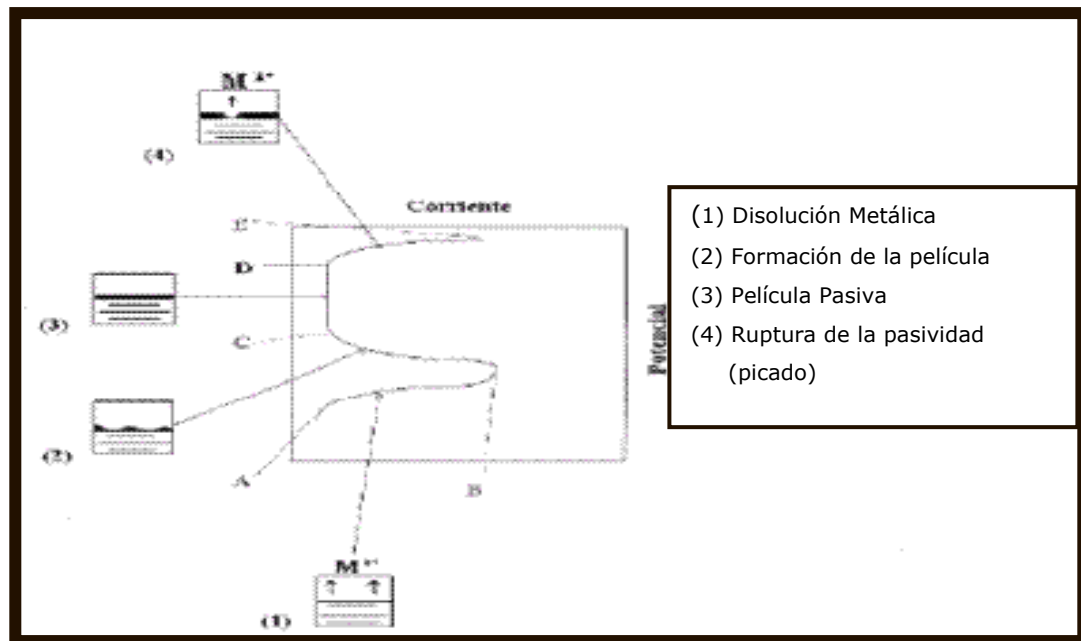
Existe un parámetro muy importante durante el trazado de una curva de polarización: el tiempo. En una medición que usa las técnicas potenciodinámicas, el potencial se varia de manera uniforme con respecto al tiempo, y esto se puede hacer de dos maneras: 1) variando el potencial en escalones de igual valor, esperando un mismo intervalo de tiempo antes de registrar el valor de la corriente que fluye y, 2) variando el potencial a una velocidad constante, registrando simultáneamente la variación de la corriente.

En este caso, la única información confiable es aquella dada por el trazado de una curva en donde las mediciones se hagan tan lentamente como sea posible o aun mejor, potencioestáticamente.

La *forma completa* de una curva indica el comportamiento de la corrosión del espécimen en la solución de prueba y fácilmente se puede determinar si la muestra se pasivara completamente. Además, fácilmente se puede determinar si la pasivación es espontánea o si se requiere de una polarización para inducirla.

Valores críticos de Potencial y Densidad de Corriente. Los valores de potencial y corriente en puntos críticos en la curva potenciodinámica pueden revelar mucho acerca de las tendencias a la pasivación. Considerando la condición máxima de la transición activo-pasivo de la curva en la figura 5.10, la corriente anódica crítica que baja en el máximo de esta curva indica que el espécimen se pasiva rápidamente. La proximidad del potencial pasivo primario a E_{corr} indica la tendencia a la pasivación.

Figura 5.10. Gráfica típica de una polarización anódica potenciodinámica



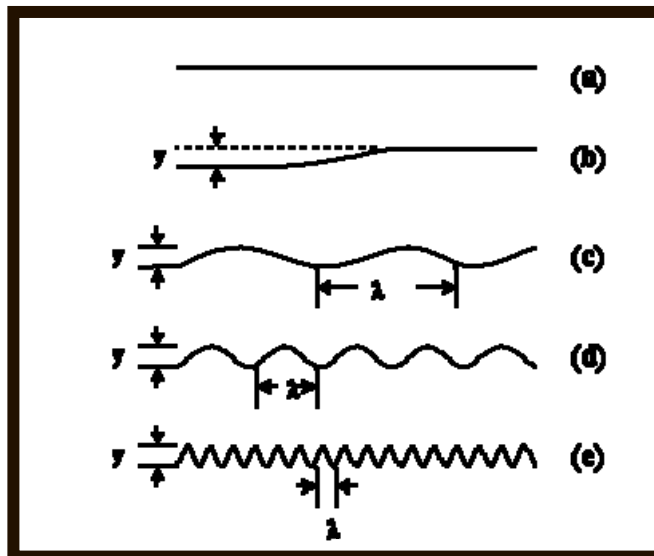
Región pasiva de corriente y región transpasiva de potencial. Se puede tasar el grado de pasivación y la estabilidad de la capa pasiva observando la región pasiva de corriente y la región transpasiva del potencial. Corrientes pequeñas en la región pasiva indican un alto grado de pasivación. Una región transpasiva a un potencial más positivo indica que la capa película pasiva tiene mayor estabilidad.

5.4 RUGOSIDAD

Un factor muy importante e influyente en la comprensión del mecanismo de desgaste es conocer que nunca se encontrará una superficie completamente o

perfectamente plana a nivel microscópico, aunque se haya preparado con métodos finos como lo son el maquinado, pulido, cepillado etc. Toda superficie presenta ciertas deformaciones como ondulaciones en forma de colinas y valles, véase figura 5.11. La superficie en (a) se considera plana perfectamente lisa, la (b) lisa y las (c), (d) y (e) planas rugosas con diferentes longitudes de onda que indican el grado de rugosidad. En superficies reales la altura de las crestas está entre 0.05 y 50 μm y su espaciamiento entre 0.5 μm y 5 mm.

Figura 5.11. Tipos de ondulaciones en las superficies



La rugosidad de una superficie se muestra en la figura 5.12 y se describe de la siguiente forma:

- R_t = Profundidad de Rugosidad Máxima
- R_a = Raíz cuadrática media
- La curva de apoyo

Figura 5.12. Rugosidad Superficial

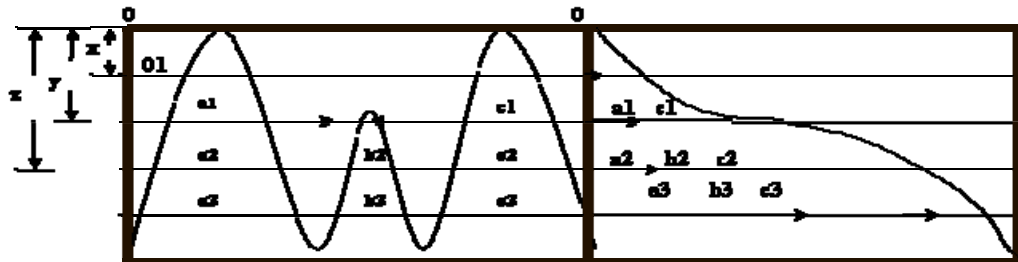


Una forma práctica para encontrar la altura promedio de las ondulaciones superficiales es estableciendo R_a , según la siguiente expresión:

$$R_a = 1 / I \int (y^2) dx$$

Para encontrar la curva de apoyo, se puede imaginar que sobre las asperezas se soporta una carga, la cual se desliza en forma horizontal, produciendo el desgaste de las mismas, como se muestra en la figura 5.13 hasta eliminar todas las asperezas.

Figura 5.13. Curva de apoyo

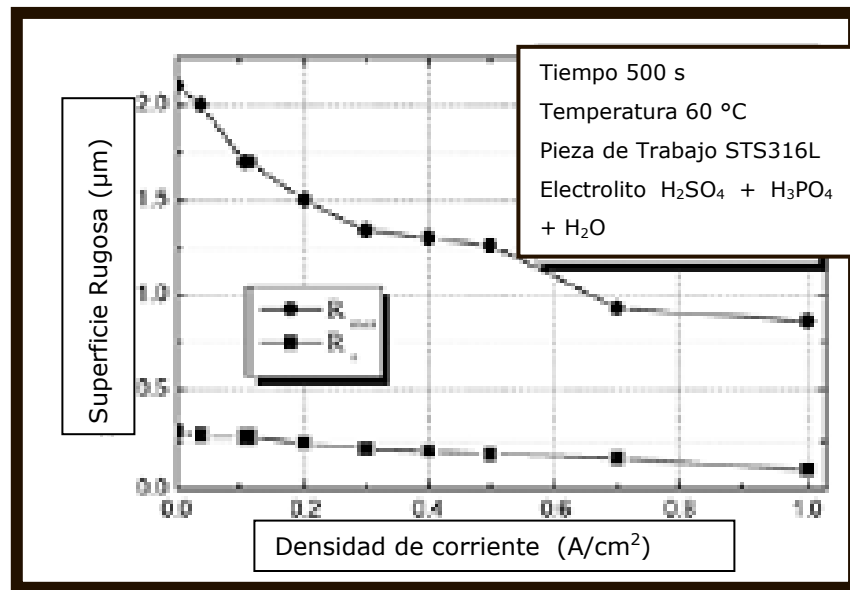


Se ha encontrado que si las crestas se desgastan a una profundidad X, en ellas se forman zonas planas de amplitud a_1 y c_1 , igualmente sucederá a una profundidad Y y así sucesivamente hasta eliminar las asperezas.

Al sumar la amplitud de cada una de estas zonas planas, se genera la curva de apoyo la cual es de gran importancia cuando se examinan las superficies después de ser sometidas al movimiento bajo carga.

Por lo general, las superficies maquinadas tienen una distribución Gaussiana, si se consideran las alturas. La curva de apoyo es la distribución acumulativa de la distribución de todas las alturas (curva Gaussiana). En la figura 5.14, se muestra la variación de rugosidad en las escalas Ra y R_{max}, de una probeta de acero inoxidable 316L electropulida en 500 segundos en ácido sulfúrico con ácido fosfórico, respecto a la densidad de corriente.

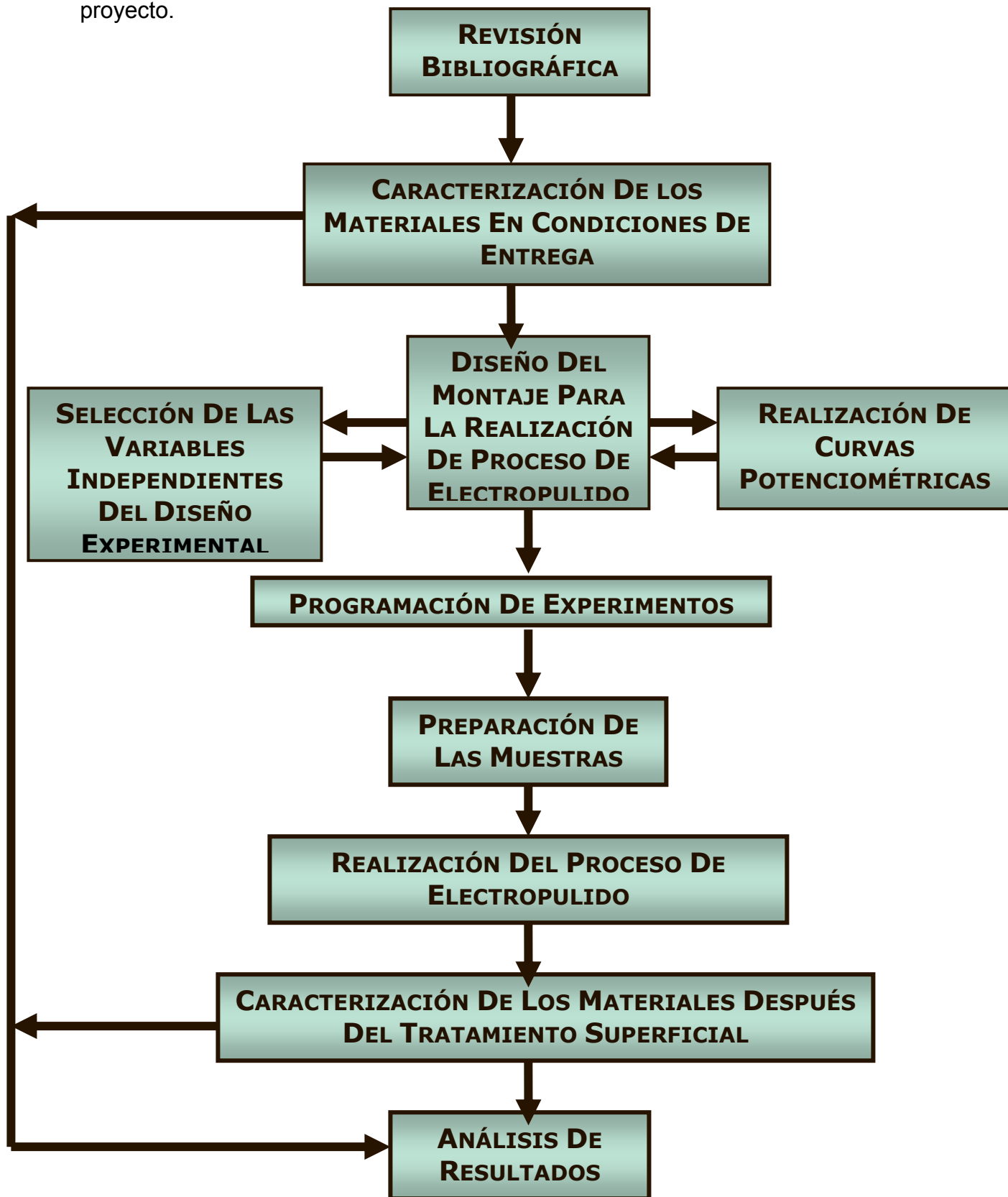
Figura 5.14. Relación entre la rugosidad de la superficie de trabajo vs. densidad de corriente.



6. DESARROLLO EXPERIMENTAL

El desarrollo experimental adoptado para la investigación sobre el electropulido en probetas de Ti6Al4V y acero inoxidable 316L usadas como implantes, fue realizado de acuerdo al diagrama de flujo mostrado en la figura 6.1.

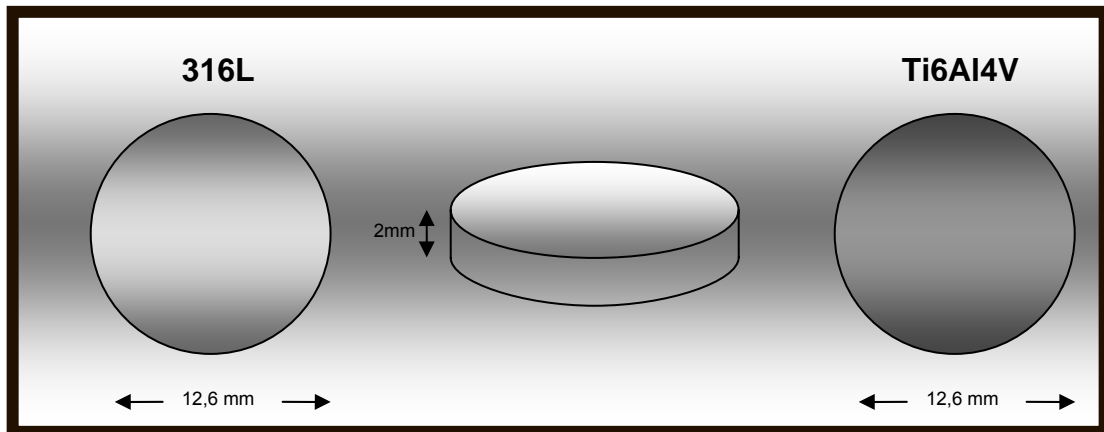
Figura. 6.1. Diagrama de flujo del desarrollo experimental seguido durante el proyecto.



6.1. DESCRIPCIÓN DEL MATERIAL DE ENTREGA

Las muestras de acero inoxidable AISI 316L F-138 y las muestras de Ti6Al4V F-136 de forma cilíndrica con 12.6 y 12 mm de diámetro respectivamente y 2 mm de espesor son mostradas en la figura 6.2, y se recibieron sin ningún tratamiento térmico previo.

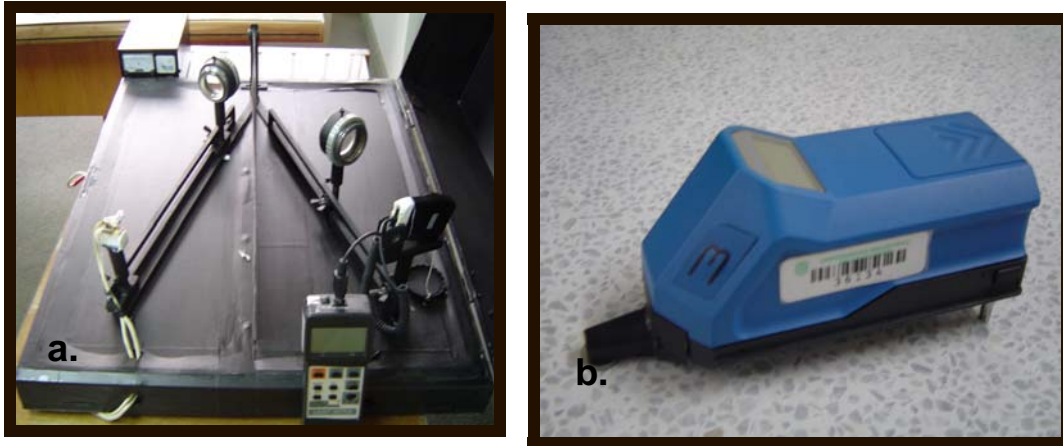
FIGURA 6.2. Descripción de las probetas para los ensayos



6.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES EN CONDICIONES DE ENTREGA

6.2.1. Medidas de Brillo y Rugosidad: El estado inicial de la superficie en las probetas de ensayo bajo condiciones de entrega y después de lija #600, fue observado en un analizador óptico Leica Q500mc en aumentos 5x, 10x y 20x. Posteriormente, fueron realizadas medidas de brillo y rugosidad inicial en un luxómetro (luxes) y en el Hommel Tester T500 en las escalas Ra (μm) y Rmáx (μm). Los equipos mencionados anteriormente son mostrados en la figura 6.3 (a) y (b).

Figura 6.3 (a) Equipo para medidas de brillo, y (b) Equipo para medidas de rugosidad Hommel Tester T500



6.2.2 Análisis Químico Elemental por Fluorescencia de Rayos X: Las probetas de acero inoxidable 316L y Ti6Al4V fueron analizadas sin ninguna preparación superficial. Los instrumentos y los equipos empleados durante el análisis fueron un espectrómetro de Fluorescencia de Rayos X de Energía Dispersa *Shimadzu EDX 800 HS*, un detector de Estado Solido Si (Li), un tubo de Rodio como Fuente de Rayos X y un colimador de 5mm.

Los resultados son presentados de forma individual para cada muestra 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 10ppm, pero que presentaron una desviación estándar mayor a 10.

La cuantificación de los elementos presentes en las probetas de Ti6AL4V y acero inoxidable 316L se realizó empleando el método de los Parámetros

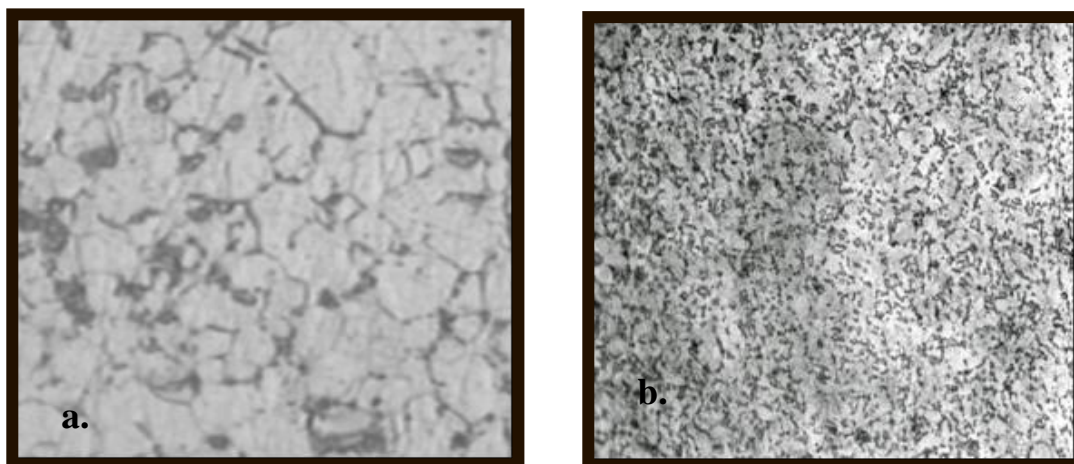
Fundamentales (FP) mediante el software DXP - 700 E Versión 1.00 Rel 014. En la tabla 6.1, se muestran los valores reportados los cuales corresponden al promedio de dos mediciones para cada material.

Tabla 6.1. Composición de las probetas de acero inoxidable 316L y Ti6Al4V

Material	Fe (%)	Cr (%)	Ni (%)	Ti (%)	Mo (%)	Mn (%)	Si (%)	S (%)	P (%)	V (%)	Al (%)
316L	62,49	17,84	13,58	0	2,952	2,033	0,906	0,383	0,150	0,027	0
Ti6Al4V	0,183	0	0	88,66	0	0	0,444	0,342	0	4,119	6,102

6.2.3 Metalografía: Otro método empleado para caracterizar las aleaciones de acero inoxidable 316L y Ti6Al4V, fue el análisis metalográfico. El cual tuvo como propósito, comprobar que la microestructura obtenida del material de estudio correspondiera a la microestructura teórica. La evaluación microestructural de las muestras atacadas se realizó en el Analizador de Imágenes marca *LEICA modelo Q500MC*, y es mostrada en la figura 6.4.

Figura 6.4. Microestructura de (a) acero inoxidable 316L y, (b) aleación i6Al4V



Para el ataque de la aleación Ti6Al4V, se utilizó como reactivo una solución acuosa compuesta de: 25% ácido fluorhídrico HF, 25% ácido nítrico HNO₃ y 50% de agua destilada por un tiempo de 8 segundos. En esta aleación, el tamaño de grano observado es muy fino, debido a que el Vanadio y el Aluminio, afinan su tamaño.

La microestructura del acero inoxidable 316L, se obtuvo usando una solución acuosa con 10% de ácido oxálico aplicando una corriente de 0,05 A durante 10 segundos. Con la obtención de esta microestructura, se corrobora que es un acero austenítico debido a que sus granos son equiaxiales.

6.2.4 Medidas de Dureza

Las medidas de dureza se realizaron en máquina de dureza Clark, aplicando 150kg de carga usando un indentador con punta de diamante. Los resultados obtenidos fueron en escala Rockwell C. En la tabla 6.2 se reportan los datos obtenidos en los ensayos de medida de dureza en RC.

Tabla 6.2. Medidas de Dureza Rockwell C sobre las probetas de acero inoxidable 316L y Ti6Al4V

MATERIAL	Dureza Rockwell C
316L	30
Ti6Al4V	40

6.2.5. Técnicas Electroquímicas: Las muestras de ensayo fueron analizadas por medio de pruebas electroquímicas para la evaluación de velocidad de corrosión a partir de la revisión bibliográfica y de las diferentes técnicas disponibles en la universidad.

Las técnicas seleccionadas para la evaluación electroquímica fueron:

1. Potencial de Corrosión
2. Resistencia a la Polarización Lineal
3. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica
4. Polarización Cíclica

La técnica Tafel no fue realizada, debido a que las pendientes de Tafel se calcularon con la curva de Polarización Cíclica.

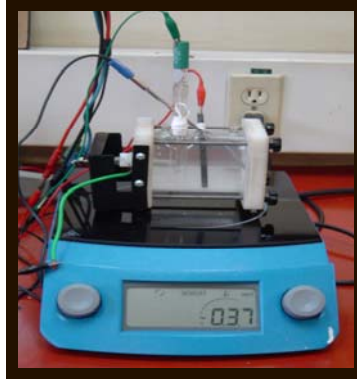
Con cada una de las técnicas realizadas se usó un electrolito que simula el comportamiento del fluido fisiológico (solución Ringer) conformado por los compuestos y las concentraciones dados en la tabla 6.3. El electrodo de referencia usado fue el de Ag/AgCl, y el contraelectrodo usado fue una barra de grafito, mostrados en las figura 6.6.

Tabla 6.3. Composición química de solución Ringer

COMPUESTO	CONCENTRACIÓN (g/l)
NaCl	8,600
KCl	0.374
CaCl ₂	0,374
NaHCO ₃	2,444

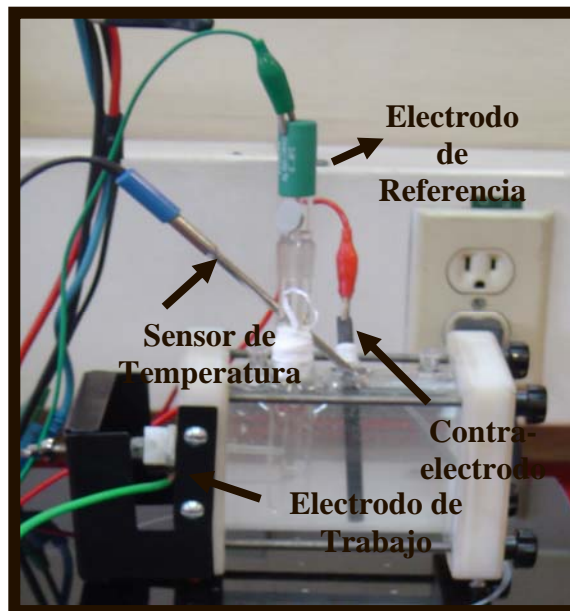
El montaje en el que se decidió llevar a cabo todas las pruebas electroquímicas fue el de la celda plana con la plancha de calentamiento. Estas fueron realizadas en un potencióstato - galvanostato IM6 (figura 6.5), el cual cuenta con los programas computacionales adecuados para la realización de estas pruebas.

Figura 6.5. Montaje para la realización de pruebas electroquímicas el cual consiste de una celda plana sobre una plancha de calentamiento a 37 °C.



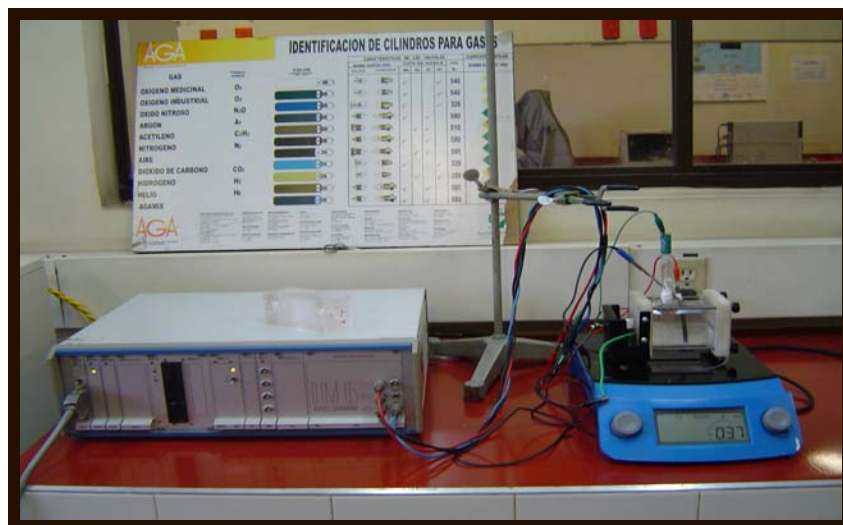
La celda plana usada sobre la plancha de calentamiento, se describe en la figura 6.6 junto con los electrodos (el de referencia, el contra-electrodo y la probeta de trabajo, inmersos en solución Ringer) necesarios para la ejecución de pruebas electroquímicas.

Figura 6.6. Celda plana con la plancha de calentamiento para pruebas electroquímicas



En la figura 6.7, se muestra el montaje realizado para la ejecución de pruebas electroquímicas.

Figura 6.7. Montaje para pruebas electroquímicas con una celda plana sobre una plancha de calentamiento a 37 °C.



En la tabla 6.4 se presentan las condiciones en las que se llevaron a cabo las pruebas electroquímicas para la caracterización de las probetas de Ti6Al4V y acero inoxidable 316L en condiciones iniciales y después del tratamiento superficial.

Tabla 6.4. Condiciones para las pruebas electroquímicas realizadas en el potencióstato-galvanostato *Gamry*.

PRUEBA	CONDICIONES
Rp	Barrido de Potencial: -20 mV a 20 mV vs. Ag/AgCl Velocidad de Barrido: 0,16 mV/s.
EIS	Rango de Frecuencias: 0,01 a 100.000 Hz; Voltaje AC: 20 mV
Polarización Cíclica	Barrido de Potencial -0,5 a 1,5 V Velocidad de Barrido: 1 mV/s

6.3. PRUEBAS PRELIMINARES

Debido a que no existe un procedimiento reportado que incluya teoría y práctica en el desarrollo del pulido electrolítico, se realizaron pruebas preliminares y se diseñó un montaje preliminar el cual con la experiencia fue modificado, debido a que se buscaba la reproducibilidad del proceso. Se tuvieron en cuenta varios parámetros experimentales dependientes unos de otros, convirtiéndose de esta manera el pulido electrolítico en un proceso extenso y dispendioso.

La ejecución del diseño del montaje se hizo simultáneamente con el escogimiento de las variables independientes del pulido electroquímico seleccionadas en esta investigación y con la obtención de curvas potenciométricas.

Básicamente, se trabajaron tres tipos de montaje descritos en la tabla 6.5 y mostrados en la figura 6.8. En cada montaje se realizaron curvas potenciométricas, variando condiciones del diseño de la celda de pulido electroquímico tales como electrolito, relación entre áreas ánodo/cátodo y fuente para el suministro de voltaje y/o corriente. Después de obtener la curva potenciométrica de cada montaje con sus condiciones específicas, se hicieron algunas reproducciones de la curva para observar la variación de ésta.

Figura 6.8. Diseño de los montajes realizados para la realización de curvas potenciométricas y el proceso de pulido electrolítico (a.) Montaje 1, (b.) Montaje 2, y (c.) Montaje 3.



Tabla 6.5. Montajes realizados para pruebas potenciométricas y de electropulido

MONTAJE	DESCRIPCIÓN
# 1	Dos electrodos de grafito (cátodo) y una probeta de trabajo (ánodo) sujeta por un gancho todo sumergido en un electrolito, en una celda de vidrio de un compartimiento, como lo muestra la figura 6.9 (a). La distancia entre los electrodos fue de 1 cm.
# 2	Consistió en dos láminas de acero inoxidable 304 las cuales operaron como cátodos, la probeta de trabajo la cual intervino como ánodo, ambos sumergidos en la solución para electropulido la cual era el electrolito. En el diseño también se usó un gancho el cual cumplía la función de sujetar la probeta de trabajo, como lo muestra la figura 6.9 (b). La distancia entre ánodo-cátodo media
# 3	Para este montaje se diseñó una celda metálica de acero inoxidable 304 con el objetivo de simular un montaje a nivel industrial. En el compartimiento metálico usado como cátodo se adicionó la solución para electropulir la cual fue el electrolito y se sumergió la probeta de trabajo que operó como ánodo, mostrado en la figura 6.9 (c). Para este montaje al igual que en los descritos anteriormente se usó como un gancho que sostenía la probeta. La distancia entre cátodo y ánodo era de 5 cm.

6.3.1 Curvas Potenciométricas

Usualmente realizadas para caracterizar el proceso de electropulido, las condiciones adecuadas para electropulir están asociadas con la región de Plateau en una curva potenciométrica. En la tabla 6.6 son descritas las condiciones en que se realizaron curvas potenciométricas.

Tabla 6.6. Condiciones de operación para la realización de curvas potenciométricas para los materiales acero inoxidable 316L y Ti6Al4V.

PRUEBA #	MATERIAL	MONTAJE	FUENTE	ELECTRÓLITO	RELACIÓN DE ÁREA ÁNODO/CÁTODO	NÚMERO DE PRUEBAS
1	316L	1	Protek 6100	H2SO4 al 85%	0.250	2
2	Ti6Al4V	1	Protek 6100	H2SO4 al 85%	0.190	2
3	316L	3	Protek 6100	H2SO4 (14.5%)+ H3PO4 al (60%)	0.019	2
4	Ti6Al4V	1	Protek 6100	H2SO4 (14.5%)+ H3PO4 al (60%)	0.220	2
5	316L	1	Protek 6100	H2SO4 (12%)+ H3PO4 al (55%)	0.250	2
6	Ti6Al4V	1	Protek 6100	H2SO4 (12%)+ H3PO4 al (55%)	0.190	2
7	316L	3	Protek 6100	H2SO4 (12%)+ H3PO4 al (55%)	0.019	2
8	316L	3	Fuente UIS	H2SO4 (12%)+ H3PO4 al (55%)	0.019	2
9	Ti6Al4V	3	Protek 6100	H2SO4 al 25%	0.018	2
10	316L	3	Protek 6100	H2SO4 al 25%	0.019	2
11	316L	3	Protek 6100	H2SO4 al 25%	0.019	2
12	Ti6Al4V	3	Protek 6100	3M de H2SO4 en Metanol	0.018	2
13	Ti6Al4V	2	Protek 6100	H2SO4 al 25%	1.020	2

En la figura 6.11 se muestra una curva potenciométrica para el acero inoxidable 316L y desarrollada en el montaje descrito en la tabla 6.6 prueba número 1; en la cual, puede observarse la región de Plateau en el rango de potencial que va desde 10 V hasta 18 V, con una corriente de 0,15 A. Es decir, que este material en este montaje puede electropulirse si fuese aplicado una corriente de 0,15 A y el sistema genera un voltaje de 10 – 18 voltios. En la figura 6.10 se muestra una curva potenciométrica para la aleación Ti6Al4V con las condiciones dadas en la tabla 6.6

prueba número 2. En esta curva, la zona de Plateau se encuentra por encima de 17 V a corrientes menores que las encontradas en la figura 6.9 y 6.11.

Finalmente, la curva potenciométrica dada en la figura 6.11 la zona de corriente constante se encuentra en 2 A, la cual fue obtenida con las especificaciones dadas en la tabla 6.6 prueba número 8.

Figura 6.9. Curva Potenciométrica de una probeta de acero inoxidable 316L en una solución de ácido sulfúrico al 85 %.

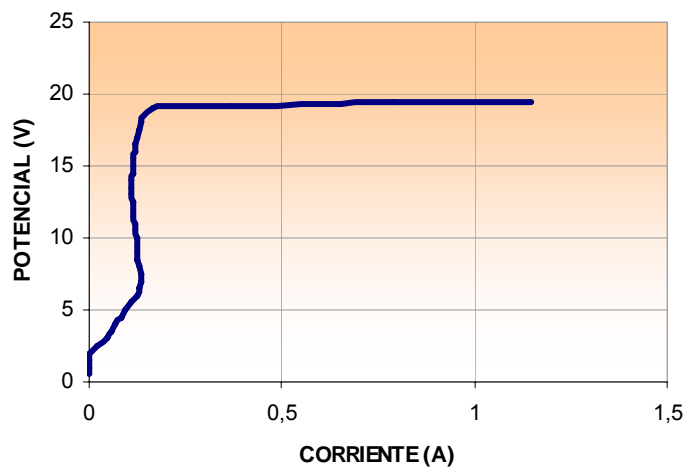


Figura 6.10. Curva Potenciométrica de una probeta de Ti6Al4V en una solución de ácido sulfúrico al 85 %.

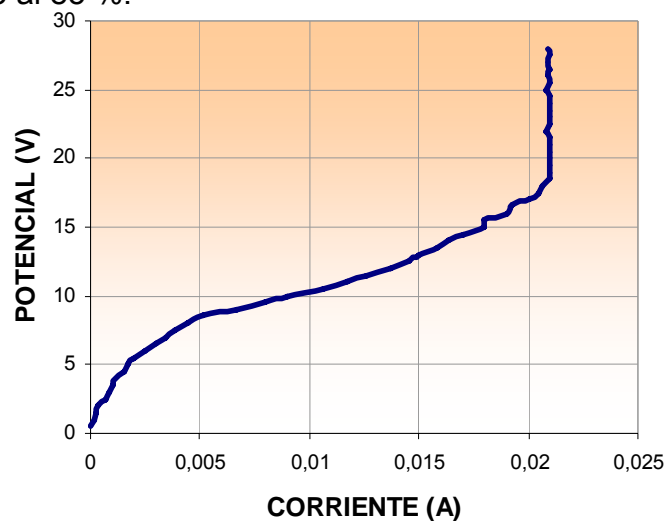
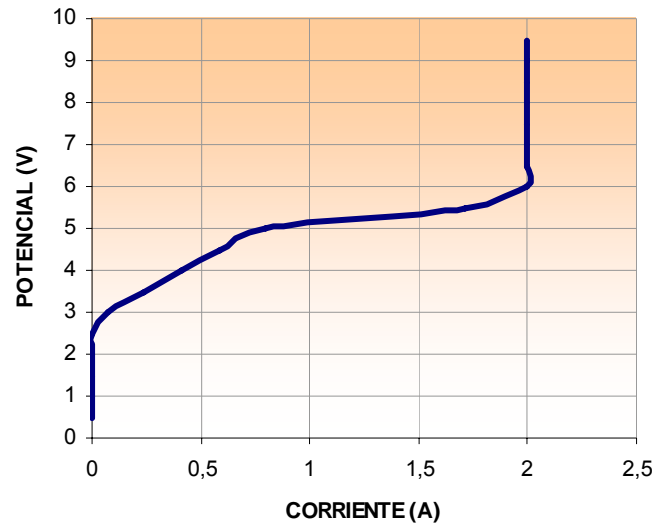


Figura 6.11. Curva Potenciométrica de una probeta de acero inoxidable 316L en una solución de ácido sulfúrico (14,5%) y ácido fosfórico (60%).



En la tabla 6.7 se describen las condiciones a las que fueron electropulidas las muestras; entre los parámetros descritos están el material, la fuente con la que se suministró el voltaje o corriente, la solución de electropulido usada, la relación de áreas ánodo/cátodo, la temperatura del proceso, el tiempo, los valores de corriente y potencial, y el tipo de electropulido, es decir, cuando el proceso realizado fue galvanostático (G) y cuando fue potencioestático (P).

Tabla 6.7. Condiciones de operación para la realización del proceso de electropulido en probetas de acero inoxidable 316L y Ti6Al4V

PRUEBA#	MATERIAL	MONTAJE	FUENTE	ELECTROLITO	RELACIÓN ÁREAS ÁNODO/CÁTODO	T (°C)	t (min)	E (V)	I (A)	EP
1	316L	1	Protek 6100	H ₂ SO ₄ al 85%	0.250	27	----- ⁱ	6.00-16.0	0.177-0.150	G
2	Ti6Al4V	1	Protek 6100	H ₂ SO ₄ al 85%	0.190	50	35	2.00-4.30	0.130	G
3	316L	3	Protek 6100	H ₂ SO ₄ (14.5%) + H ₃ PO ₄ (60 %)	0.019	27	7	16.00	0.018	P
4	316L	3	Protek 6100	H ₂ SO ₄ (14.5%) + H ₃ PO ₄ (60 %)	0.019	27	3	9.77-10.38	2.040	P
5	316L	3	Protek 6100	H ₂ SO ₄ (14.5%) + H ₃ PO ₄ (60 %)	0.019	27	2.3	5.00	2.999	P
6	316L	3	Fuente Reguladora	H ₂ SO ₄ (12%) + H ₃ PO ₄ (55 %)	0.019	40	15	4.65-4.71	2.55	P
7	316L	3	Fuente Reguladora	H ₂ SO ₄ (12%) + H ₃ PO ₄ (55 %)	0.019	27	5	4.03-4.10	1.00	P
8	316L	3	Fuente Reguladora	H ₂ SO ₄ (12%) + H ₃ PO ₄ (55 %)	0.019	27	7	3.91-3.95	0.60	P
9	Ti6Al4V	3	Fuente Reguladora	3 M H ₂ SO ₄ en Metanol	0.018	27	20	8.17	0.01-0.03	P
10	Ti6Al4V	3	Fuente Reguladora	3 M H ₂ SO ₄ en Metanol	0.018	27	10	16.00	0.01	G
11	Ti6Al4V	3	Fuente Reguladora	3 M H ₂ SO ₄ en Metanol	0.018	27	11	13.00-11.50	3.33	G

ⁱ La manipulación de tiempo era dispendiosa, debido a que la fuente de Poder Protek 6100 no es una fuente reguladora de corriente.

12	Ti6Al4V	3	Fuente Reguladora	3 M H ₂ SO ₄ en Metanol	0.018	27	15	19.00-3.00	0.01-0.03	G
13	316L	3	Fuente Reguladora	3 M H ₂ SO ₄ en Metanol	0.019	27	5	2.60	0.06-0.08	G
14	316L	3	Fuente Reguladora	3 M H ₂ SO ₄ en Metanol	0.019	27	20	8.40-8.32	0.50	G
15	316L	3	Fuente Reguladora	H ₂ SO ₄ (12%) + H ₃ PO ₄ (55 %)	0.019	27	15	3.30	0.50	G
16	316L	3	Fuente Reguladora	H ₂ SO ₄ (12%) + H ₃ PO ₄ (55 %)	0.019	60	15	2.32-1.91	0.29	G
17	316L	3	Fuente Reguladora	H ₂ SO ₄ (12%) + H ₃ PO ₄ (55 %)	0.019	60	15	1.48	0.17	G
18	316L	3	Fuente Reguladora	H ₂ SO ₄ (12%) + H ₃ PO ₄ (55 %)	0.019	60	15	1.54-1.60	0.15	G
19	316L	3	Fuente Reguladora	H ₂ SO ₄ (12%) + H ₃ PO ₄ (55 %)	0.019	60	10	2.70-2.95	0.53	G
20	316L	3	Fuente Reguladora	H ₂ SO ₄ (12%) + H ₃ PO ₄ (55 %)	0.019	60	10	2.43-2.50	0.43	G
21	316L	3	Fuente Reguladora	H ₂ SO ₄ (12%) + H ₃ PO ₄ (55 %)	0.019	40	10	2.51-2.60	0.38	G
22	316L	3	Fuente Reguladora	H ₂ SO ₄ (12%) + H ₃ PO ₄ (55 %)	0.019	60	2	5.56-5.50	3.01	G
23	316L	3	Fuente Reguladora	H ₂ SO ₄ (12%) + H ₃ PO ₄ (55 %)	0.019	65	2	4.64-4.58	2.03	G
24	316L	3	Fuente Reguladora	H ₂ SO ₄ (12%) + H ₃ PO ₄ (55 %)	0.019	60	2	3.49-3.53	1.03	G
25	Ti6Al4V	3	Fuente Reguladora	Metanol+HCl(3%) + H ₂ SO ₄ (3%)	0.018	27	15	0,29-2,38	0.03-0.04	G
26	Ti6Al4V	3	Fuente Reguladora	Etilenglicol (75%) + KCl (20%)	0.018	80	10	12.2	2.02	G
27	Ti6Al4V	3	Fuente Reguladora	Etilenglicol (75%) + KCl (20%)	0.018	80	5	16.1	0.05	G

28	Ti6Al4V	3	Fuente Reguladora	Etilenglicol (75%) + KCl (20%)	0.018	70	15	7.04	0.55	G
29	Ti6Al4V	3	Fuente Reguladora	Etilenglicol (75%) + KCl (20%)	0.018	50	10	4.03	0.05	G
30	Ti6Al4V	3	Fuente Reguladora	Etilenglicol (75%) + KCl (20%)	0.018	50	5	5.04	0.07	G
31	Ti6Al4V	3	Fuente Reguladora	Etilenglicol (75%) + KCl (20%)	0.018	50	20	3.96	0.03	G
32	Ti6Al4V	2	Fuente Reguladora	Etilenglicol (75%) + KCl (20%)	1.020	80	10	3.98-4.01	0.03	G
33	Ti6Al4V	2	Fuente Reguladora	Etilenglicol (75%) + KCl (20%)	1.020	90	5	4.05-4.10	0.04	G
34	Ti6Al4V	2	Fuente Reguladora	Etilenglicol (75%) + KCl (20%)	1.020	90	10	4.01-4.03	0.03	G
35	Ti6Al4V	3	Fuente Reguladora	3 M H ₂ SO ₄ en Metanol	0.018	22	10	8.03	0.14	P
36	Ti6Al4V	3	Fuente Reguladora	3 M H ₂ SO ₄ en Metanol	0.018	22	---	19.56-19.61	0.03	G
37	Ti6Al4V	3	Fuente Reguladora	3 M H ₂ SO ₄ en Metanol	0.018	22	2	19.62-19.68	0.03-0.06	G
38	Ti6Al4V	2	Fuente Reguladora	3 M H ₂ SO ₄ en Metanol	1.020	27	2	6.08	0.03	G
38	Ti6Al4V	2	Fuente Reguladora	3 M H ₂ SO ₄ en Metanol	1.020	27	2	6.08	0.03	G
40	Ti6Al4V	2	Fuente Reguladora	3 M H ₂ SO ₄ en Metanol	1.020	27	5	8.00-8.05	0.35	P
41	Ti6Al4V	2	Fuente Reguladora	3 M H ₂ SO ₄ en Metanol	1.020	27	2	9.05	0.50	G
42	Ti6Al4V	2	Fuente Reguladora	3 M H ₂ SO ₄ en Metanol	1.020	19	5	8.04	0.03-0.04	P

ⁱⁱ La corriente no se deja manipular en modo galvanostático en condiciones reportadas en pruebas 36 y 37.

43	Ti6Al4V	2	Fuente Reguladora	3 M H ₂ SO ₄ en Metanol	1.020	19	2	7.72	0.02	G
44	Ti6Al4V	3	Fuente Reguladora	3 M H ₂ SO ₄ en Metanol	0.018	27	5	19.00	0.03	G
45	Ti6Al4V	3	Fuente Reguladora	3 M H ₂ SO ₄ en Metanol	0.018	27	2	1.03	0.03	G
46	Ti6Al4V	3	Fuente Reguladora	3 M H ₂ SO ₄ en Metano I	0.018	27	0.5	0.22	0.03	G
47	Ti6Al4V	3	Fuente Reguladora	3 M H ₂ SO ₄ en Metanol	0.018	27	2	8.04	0.03	P
48	Ti6Al4V	3	Fuente Reguladora	10% de Ácido Perclórico en Ácido acético	0.018	2	5	8.02	0.03	P
49	Ti6Al4V	3	Fuente Reguladora	10% de Ácido Perclórico en Ácido acético	0.018	5	10	8.02	0.03	P
50	Ti6Al4V	3	Fuente Reguladora	10% de Ácido Perclórico en Ácido acético	0.018	5	15	8.00 - 9.00	0.03	G
51	Ti6Al4V	2	Fuente Reguladora	3 M H ₂ SO ₄ en Metanol	1.020	- 2	5	8,06	0.18	P
52	Ti6Al4V	2	Fuente Reguladora	3 M H ₂ SO ₄ en Metanol	1.020	- 2	2	8.05	0.18	P
53	Ti6Al4V	2	Fuente Reguladora	3 M H ₂ SO ₄ en Metanol	1.020	- 2	2	5.57	0.03 - 0.04	P
54	Ti6Al4V	2	Fuente Reguladora	3 M H ₂ SO ₄ en Metanol	1.020	- 2	5	0.50	0.03	G
55	Ti6Al4V	2	Fuente Reguladora	3 M H ₂ SO ₄ en Metanol	1.020	1	3	8,09	0,03	G
56	Ti6Al4V	2	Fuente Reguladora	3 M H ₂ SO ₄ en Metanol	1.020	2	10	8.02	0.14	P

57	Ti6Al4V	1	Fuente Reguladora	3 M H ₂ SO ₄ en Metanol	0.190	10	5	8.08	0.04	P
58	Ti6Al4V	1	Fuente Reguladora	3 M H ₂ SO ₄ en Metanol	0.190	5	5	12.01	0.06	P
59	Ti6Al4V	1	Fuente Reguladora	3 M H ₂ SO ₄ en Metanol	0.190	1	5	10.04	0.03	P
60	Ti6Al4V	1	Fuente Reguladora	3 M H ₂ SO ₄ en Metanol	0.190	1	8	10.04	0.03	P
61	Ti6Al4V	1	Fuente Reguladora	3 M H ₂ SO ₄ en Metanol	0.190	- 2	2	15.01	0.04	P
62	Ti6Al4V	1	Fuente Reguladora	3 M H ₂ SO ₄ en Metanol	0.190	- 2	2	18.09	0.73	P
63	Ti6Al4V	1	Fuente Reguladora	10% de Ácido Perclórico en Ácido acético	0.190	10	10	8.01	0.02	P
64	Ti6Al4V	1	Fuente Reguladora	10% de Ácido Perclórico en Ácido acético	0.190	10	10	10.04	0.02	P
65	Ti6Al4V	1	Fuente Reguladora	10% de Ácido Perclórico en Ácido acético	0.190	10	5	16.04	0.02	P

Los voltajes y las corrientes suministradas en los diferentes montajes usados para las curvas potenciométricas y para el proceso de electropulido, fue en algunas pruebas con la Protek 6100 y en otras con una fuente reguladora (Figura 6.14 a y b, respectivamente).

Figura 6.12. Fuentes usadas para el suministro de voltaje y corriente, en los montajes realizados para el proceso de electropulido, a) Protek 6100 y b) Fuente Reguladora



Con el fin de corroborar cuantitativamente y cualitativamente la influencia del pulido mecánico en el proceso de electropulido, una muestra de acero inoxidable 316L sin pulir se sumergió en una solución acuosa de H_2SO_4 (12%) y H_3PO_4 (55 %) a 60 °C, usando el montaje #3 y aplicando una corriente de 2 amperios con la fuente reguladora durante 5 minutos. Posteriormente, se hizo el mismo procedimiento con una muestra de acero inoxidable 316L con pulido mecánico. Se observó que las características iniciales de una superficie influyen drásticamente en el pulido electrolítico.

Respecto a los contaminantes que quedan en la solución de electropulido, una forma de renovar la que se encuentra alrededor del ánodo y de eliminar las burbujas que producen cavitación, es la agitación ^[6], por tal motivo se llevaron a cabo dos procedimientos de electropulido y se observó que la calidad de la superficie

electropulida con agitación tiene mejores características que la muestra electropulida sin agitación.

Otra variable que se analizó en el diseño de una celda de electropulido, fue la influencia del aumento de la densidad de corriente. Teniendo en cuenta, que la prueba 23 mostró condiciones aptas para electropulir, se aumentó la corriente de 2 A a 3 A, adicionando agitación al experimento. Se observó un cambio muy leve en la calidad de la superficie de 3 A en comparación con la de 2 A.

6.4 PROGRAMACIÓN EXPERIMENTAL

Inicialmente, se realizó un diseño experimental para analizar el efecto de las variables temperatura y tiempo, en probetas de Ti6Al4V y acero inoxidable 316L, sobre la velocidad de corrosión, la rugosidad y el brillo.

El diseño seleccionado fue un diseño factorial de tres niveles, $3^n = N$, donde n es el número de variables a analizar y N es el número de ensayos a realizar. Según este diseño, se requirió realizar nueve ensayos por cada probeta.

6.4.1. Preparación de muestras

Antes de iniciar el tratamiento superficial sobre las muestras de Ti6Al4V y acero inoxidable 316L, estas fueron pulidas mecánicamente con lijas 320, 400 y 600; seguidamente las probetas fueron limpiadas con agua desionizada para eliminar posibles impurezas que quedan después de la lija y la manipulación, las cuales podrían afectar los resultados del proceso.

6.4.2. Proceso de electropulido

El proceso de pulido electroquímico fue caracterizado a través de la variación de montajes, explicados en pruebas preliminares. A partir de estas, fue seleccionado un diseño de montaje, la solución de electropulido, y la corriente y el voltaje apropiada para aplicar al sistema.

El montaje seleccionado para realizar los ensayos del acero inoxidable 316L, del diseño experimental fue el número 3. Este consistió en una celda de acero inoxidable 304 con dimensiones 7 cm de ancho, 15 cm de largo y 9 cm de profundidad, en la cual se adicionaron 600 ml de ácido sulfúrico (12%) y ácido fosfórico (55%) para ser usada como solución de electropulido.

La corriente aplicada al sistema para la realización del proceso fue de 2 amperios. A estos procesos, se les adicionó agitación con la finalidad de disminuir el fenómeno de cavitación sobre las muestras electropulidas. Los valores de las temperaturas y los tiempos a evaluar, se escogieron a partir de condiciones reportadas en bibliografía, simultáneamente con las pruebas preliminares. Las condiciones dadas en cada prueba se muestran en la tabla 6.8.

Tabla 6.8. Diseño de Experimentos para pulido electrolítico en el acero inoxidable 316L

PRUEBA#	T (°C)	t (min)	E (V)	I (A)	E (V)	I (A)
1	27	2	5.60	2.16	5.30	2.07
2	27	5	5.07	2.16	5.23	2.03
3	27	10	5.10	2.16	5.36	2.02
4	45	2	5.58	2.04	5.40	2.03
5	45	5	5.20	2.04	5.38	2.03
6	45	10	5.18	2.05	5.20	2.04
7	60	2	5.17	2.04	5.36	2.03
8	60	5	5.18	2.04	5.18	2.03
9	60	10	5.09	2.04	5.20	2.03

Para el pulido electrolítico de Ti6Al4V, fue seleccionado el montaje número 1. Este fue realizado en una celda de vidrio, la solución usada para el tratamiento superficial fue 10 % de ácido perclórico en ácido acético y como cátodo se usaron dos barras de grafito. El tipo de electropulido realizado fue potencioestático. Las condiciones son dadas en la tabla 6.9.

Tabla 6.9. Condiciones del pulido electrolítico sobre Ti6Al4V.

PRUEBA#	T (°C)	t (min)	E (V)	I (A)
1	5	5	8.02	0.03
	5	5	8.04	0.03

7. RESULTADOS Y SU ANÁLISIS

Con los datos obtenidos en la etapa experimental, fueron realizadas las comparaciones necesarias para la determinación de la eficiencia del proceso de electropulido en las piezas de trabajo.

7.1. CURVAS CRONOPOTENCIOMETRICAS:

Debido a que en un proceso de electropulido puede caracterizarse por medio de curvas cronopotenciométricas ^[2], mostradas en la figura 7.1, 7.2 y 7.3, realizadas para algunos de los electropulidos galvanostáticos.

Figura 7.1. Curva cronopotenciometrica del electropulido del acero inoxidable 316L a 27°C durante 5 minutos en una solución de H_3PO_4 y H_2SO_4 a 2 Amperios.

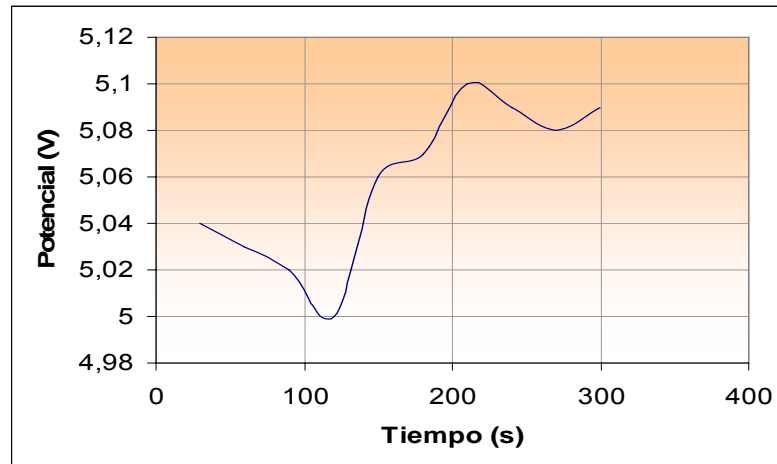


Figura 7.2. Curva cronopotenciometrica del electropulido del acero inoxidable 316L a 45 °C durante 5 minutos en una solución de H_3PO_4 y H_2SO_4 a 2 Amperios.

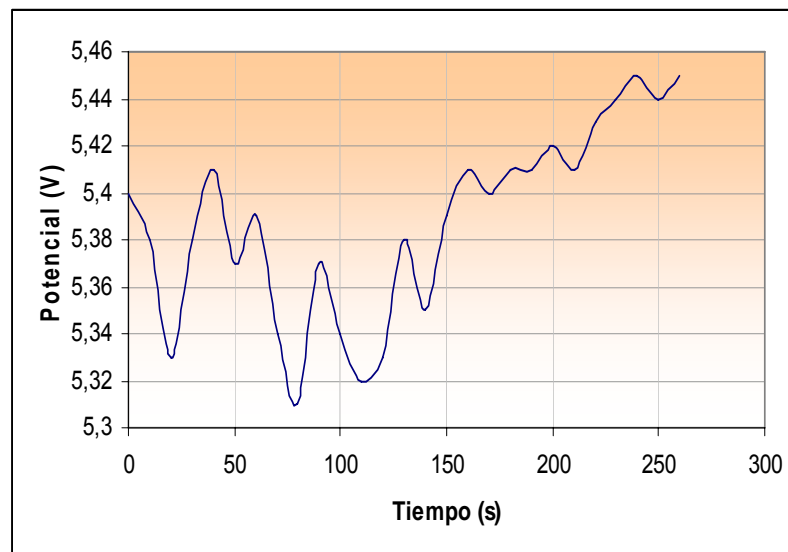
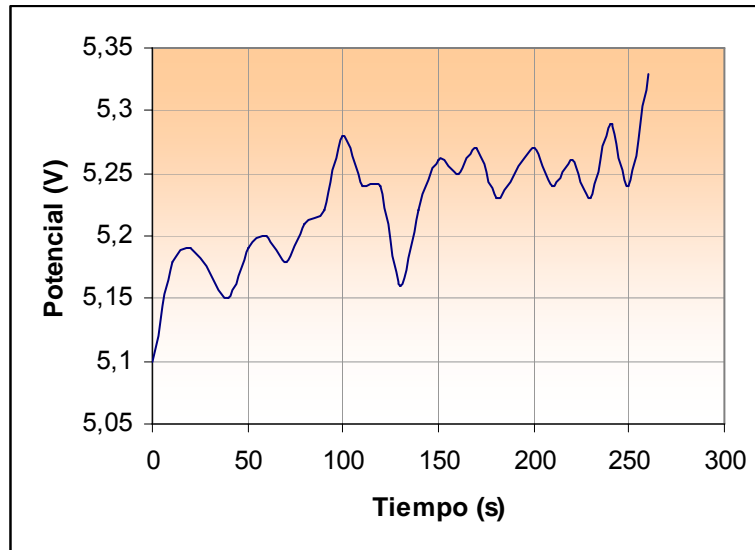


Figura 7.3. Curva cronopotenciometrica del electropulido del acero inoxidable 316L a 60 °C durante 5 minutos en una solución de H₃PO₄ y H₂SO₄ a 2 Amperios.



Este comportamiento oscilante, es asociado a la formación de una película superficial mostrando incremento de potencial, luego la formación de una superficie de pasivación dado en el valor de potencial estable y finalmente la disolución de la película proporcionando un potencial de decrecimiento ^[2]. Es decir, que este comportamiento corrobora un proceso efectivo de electropulido en acero inoxidable 316L a 27 °C, 45 °C y 60 °C, durante 5 minutos en una solución de H₃PO₄ y H₂SO₄, aplicando una corriente de 2 A.

En las figuras 7.1, 7.2 y 7.3 puede observarse un aumento de la frecuencia de ocurrencia de pasivación en la superficie y la disolución de la película con el aumento de temperatura

En la figura 7.1, se observa un comportamiento levemente oscilante, donde la tendencia de los valores de potencial es aumentar. Este aumento en los valores de potencial, está relacionado con la formación de una capa anódica, es decir que

la disolución en estas condiciones ocurre de manera muy leve ya que esta es observada con la disminución de los valores de potencial.

7.2. MEDIDAS DE BRILLO Y RUGOSIDAD

Las medidas de rugosidad al igual que las medidas de brillo sobre una superficie electropulida, son de gran importancia debido a que una disminución en la rugosidad y un aumento en el brillo respecto a las medidas realizadas sobre una probeta sin ningún tratamiento, indica posiblemente la realización de un proceso de electropulido sobre la superficie tratada. Los resultados de las medidas de rugosidad inicial, rugosidad final y brillo son dados en la tabla 7.1 para el acero inoxidable 316L y 7.2 para la aleación de Ti6Al4V.

Tabla 7.1. Medidas de Brillo y Rugosidad (Ra y Rmax) sobre las probetas de acero inoxidable 316L usadas en el diseño de experimentos.

PRUEBA	T (°C)	t (min)	RUGOSIDAD (µm)				BRILLO (luxes)
			Ra Inicial	Rmax Inicial	Ra Final	Rmax Final	
1	27	2	0.10	1.10	0.10	1.60	13
2	27	5	0.09	1.48	0.15	2.14	10
3	27	10	0.11	1.14	0.17	2.16	10
4	45	2	0.09	1.58	0.09	1.56	16
5	45	5	0.11	1.63	0.08	0.94	23
6	45	10	0.10	1.72	0.12	1.72	15
7	60	2	0.10	1.69	0.08	1.51	38
8	60	5	0.12	1.58	0.07	0.83	49
9	60	10	0.09	1.48	0.13	1.73	39

Respecto a las condiciones de electropulido del acero inoxidable 316L, a temperatura de 27 °C, se observa un aumento en la rugosidad y una disminución de brillo, comparado con la superficie sin tratamiento superficial (12 luxes) y con las superficies sometidas a mayor temperatura. Esto puede ser, debido a la

formación de una película anódica más rugosa que la superficie inicial del material. Un aumento de rugosidad en la superficie, durante la toma de datos produce una reflexión dispersa, disminuyendo el brillo.

Como se observa en la tabla 7.1, al aumentar el valor de temperatura en el proceso de pulido electrolítico, la rugosidad final tanto en valores de R_{max} y R_a disminuye, y en consecuencia el brillo aumenta. Sin embargo, en un proceso realizado a 45 °C durante 5 minutos, se obtiene la misma rugosidad R_a que el de 60 °C con 2 minutos, aunque en la escala R_{max} disminuye. Partiendo de esto, se podría decir que los mejores resultados entre estas dos condiciones, son dados en el proceso realizado a 60 °C, debido a que la respuesta de brillo es mejor que el proceso a 45 °C.

Analizando el efecto de la variable tiempo, se observa que para procesos de electropulido del 316L con tiempos de 10 minutos, la rugosidad aumenta. Esto es posiblemente, debido a que un exceso de tiempo en el proceso causa deterioro en la superficie de material. También puede observarse que las superficies con mejores valores de la variable respuesta tiempo a cada temperatura se obtuvieron en tiempos de 5 minutos, debido a que el proceso necesitaba tiempos mayores a 2 minutos para la realización del electropulido sobre las probetas sobre este material.

Los resultados de rugosidad en R_a de superficies electropulidas del acero inoxidable 316L en el electrolito de ácido sulfúrico y ácido fosfórico, fueron analizados en un paquete estadístico. Este determinó que existe una influencia de la temperatura y el tiempo en el proceso. En la gráfica de Pareto figura A.1 mostrada en el Anexo A, puede observarse que la temperatura es el factor con mayor influencia, aunque el tiempo también es una variable influyente. En la figura A.2, se determinaron las condiciones en el proceso en las cuales se obtiene una rugosidad de 0.06 μm en R_a , siendo este el menor resultado del proceso

estudiado. Las condiciones reportadas por la gráfica de superficie de respuesta estimada son 58 °C con 5 minutos.

Este tipo de análisis no fue realizado con valores de rugosidad Rmax, debido a que los resultados en esta escala tienen una extensa variabilidad, la cual minimiza la eficiencia del análisis estadístico.

En la realización de ensayos preliminares para el electropulido del Ti6Al4V, se obtuvieron resultados de rugosidad que indicaron una disminución respecto con el valor inicial, pero no reportaron una diferencia notoria con respecto al proceso seleccionado como el electropulido más apropiado. Partiendo de ello la escogencia de este proceso, se hizo observando los parámetros que involucran reducción de costos. En la tabla 7.2 se muestran los datos de rugosidad inicial y final en escala Ra y Rmax y los de brillo, del electropulido de Ti6Al4V.

Tabla 7.2. Medidas de Brillo y Rugosidad (Ra y Rmax) sobre las probetas de Ti6Al4V, seleccionadas como el proceso de electropulido más adecuado.

PRUEBA	T (°C)	t (min)	RUGOSIDAD (µm)				BRILLO (luxes)
			Ra Inicial	Rmax Inicial	Ra Final	Rmax Final	
1	5	5	0.10	1.73	0.09	1.50	41
	5	5	0.10	1.20	0.09	1.50	40

Respecto a la aleación de Ti6Al4V, se observó una disminución de rugosidad en las escalas Ra y Rmax. Así mismo, con esta disminución de rugosidad se logró un aumento en el brillo, el cual sobre una probeta sin tratamiento es de 20 luxes.

Estos resultados, indican posiblemente un proceso de electropulido para el Ti6Al4V; aunque la apariencia superficial de estas probetas presentó una ligera coloración amarilla, la cual no es típica de una superficie electropulida.

7.3. MICROSCOPIA ÓPTICA

Las propiedades electroquímicas de una superficie pueden variar de acuerdo a la apariencia superficial, la cual es inspeccionada de una mejor manera por microscopía óptica. De esta manera, resulta importante en la realización de un tratamiento superficial este tipo de inspección. En las figuras 7.4.a se muestra el estado superficial de una probeta en condiciones iniciales y en la figura 7.4.b el de una probeta pulida mecánicamente con lijas 320, 400 y 600. El estado de la superficie de las probetas con tratamiento de electropulido son mostrados desde las figuras 7.5 (a y b) hasta las figuras 7.13 (a y b).

Figura 7.4. Estado superficial del acero inoxidable 316L, (a) en condiciones de entrega 5x y (b) Inicial hasta lija #600 10x

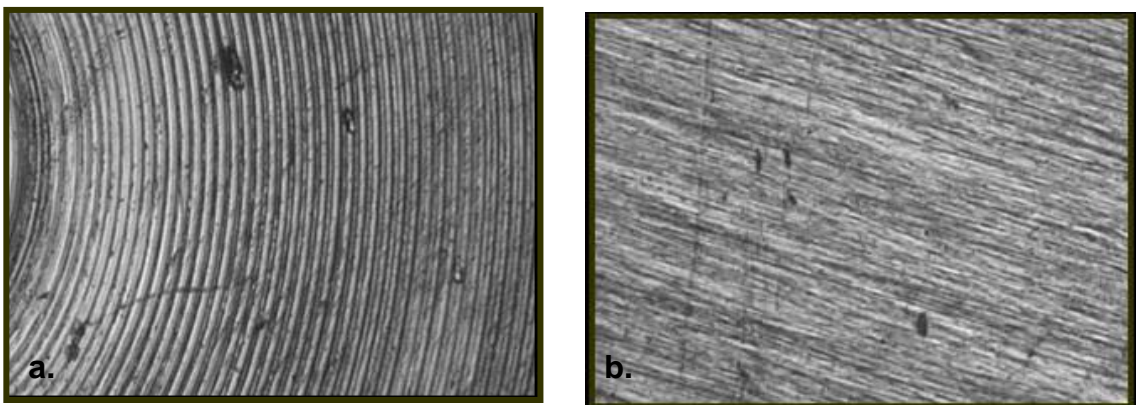


Figura 7.5. Estado superficial del acero inoxidable 316L electropulido a 27 °C durante 2 minutos a (a) 5x, y (b) 10x.

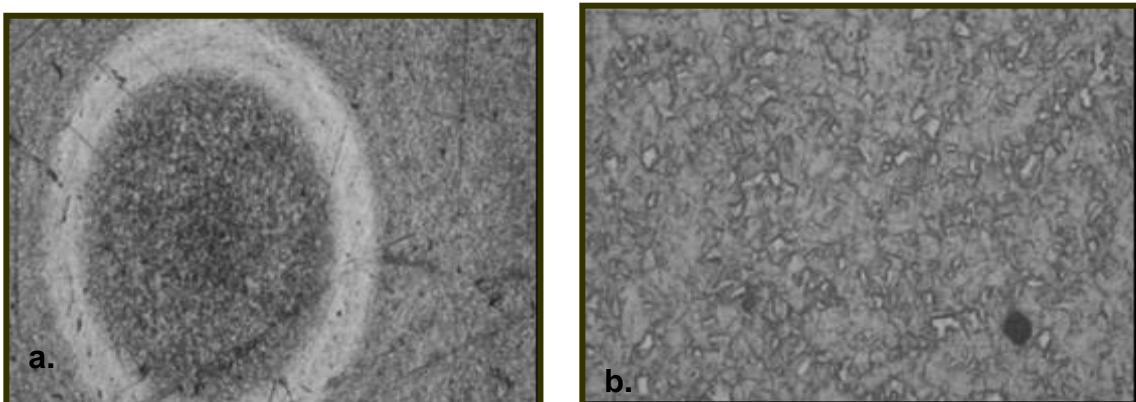


Figura 7.6. Estado superficial del acero inoxidable 316L electropulido a 27 °C durante 5 minutos a (a) 5x, y (b) 10x.

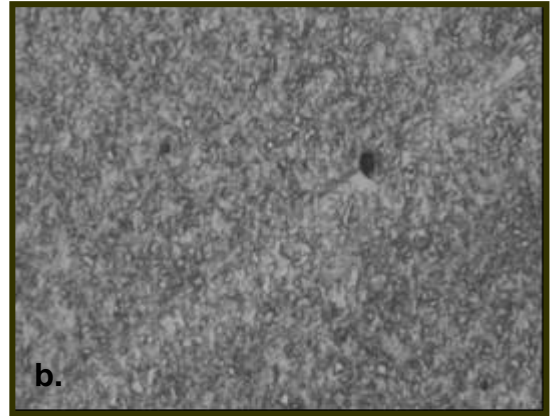
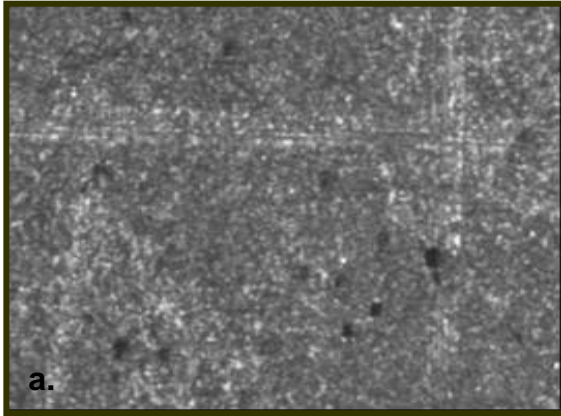


Figura 7.7. Estado superficial del acero inoxidable 316L electropulido a 27 °C durante 10 minutos a (a) 5x, y (b) 10x.

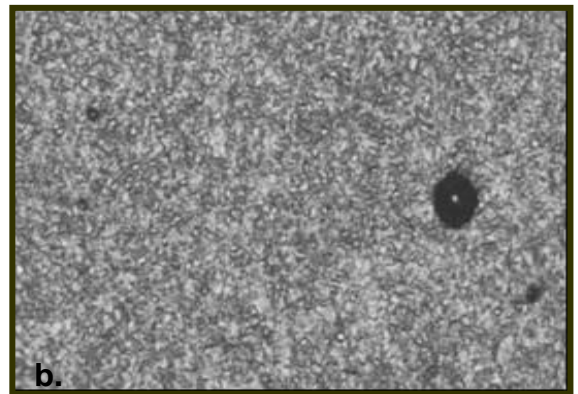
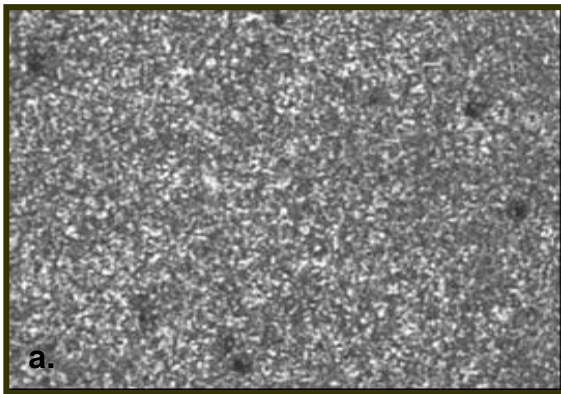


Figura 7.8. Estado superficial del acero inoxidable 316L electropulido a 45 °C durante 2 minutos a (a) 5x, y (b) 10x.

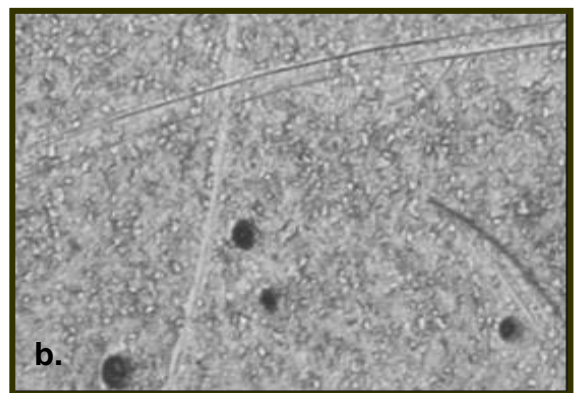
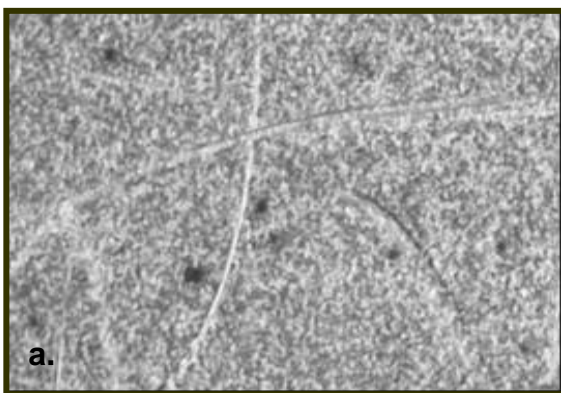


Figura 7.9. Estado superficial del acero inoxidable 316L electropulido a 45 °C durante 5 minutos a (a) 5x, y (b) 10x.

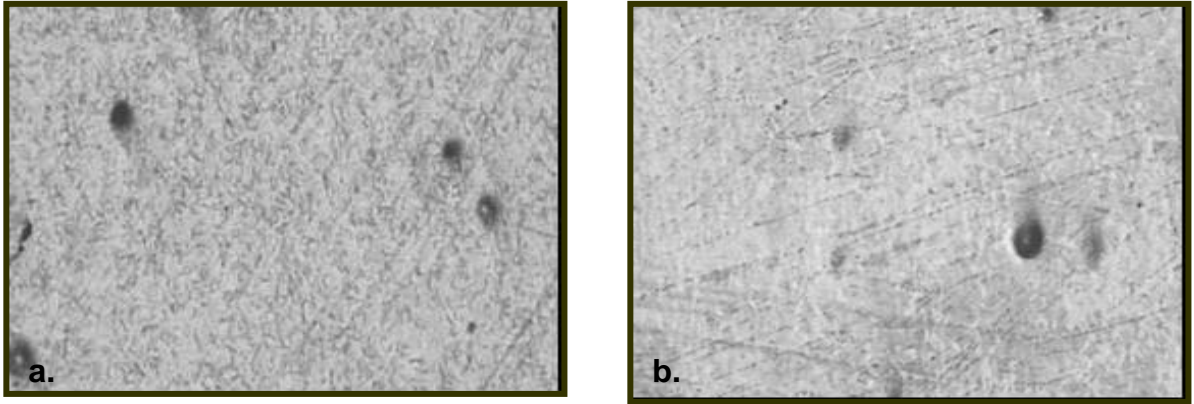


Figura 7.10. Estado superficial del acero inoxidable 316L electropulido a 45 °C durante 10 minutos a (a) 5x, y (b) 10x.

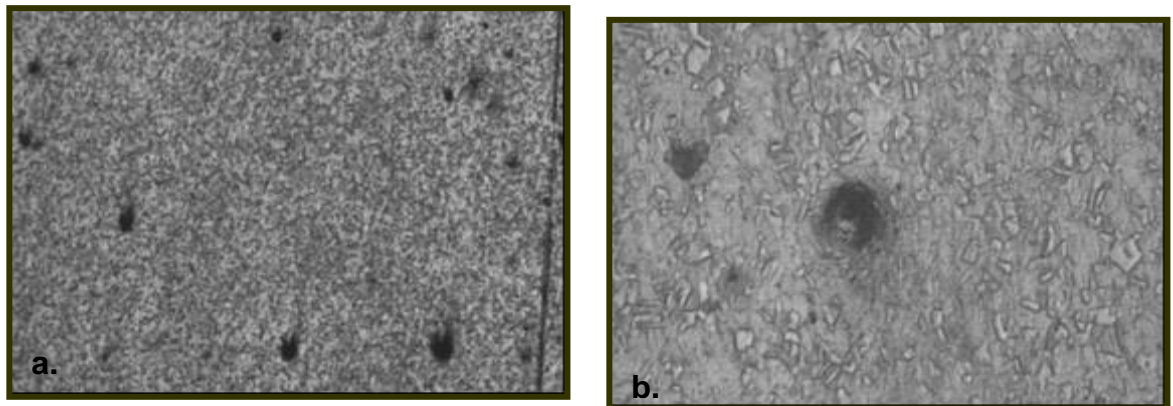


Figura 7.11. Estado superficial del acero inoxidable 316L electropulido a 60 °C durante 2 minutos a (a) 5x, y (b) 10x.

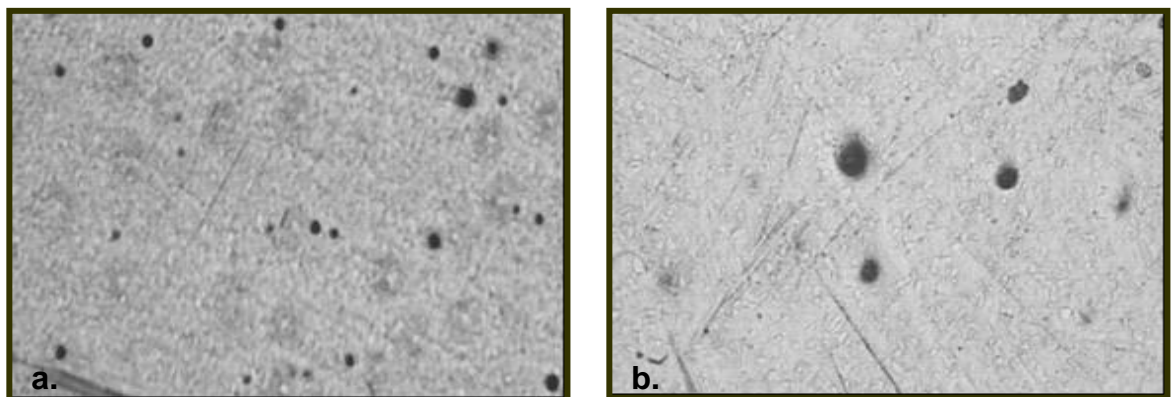


Figura 7.12. . Estado superficial del acero inoxidable 316L electropulido a 60 °C durante 5 minutos a (a) 5x, y (b) 10x.

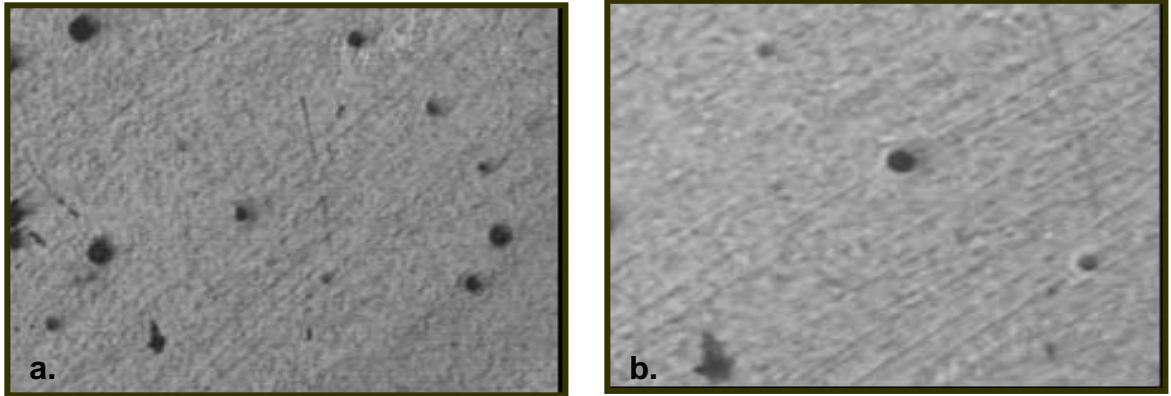


Figura 7.13. Estado superficial del acero inoxidable 316L electropulido a 60 °C durante 10 minutos a (a) 5x, y (b) 10x.

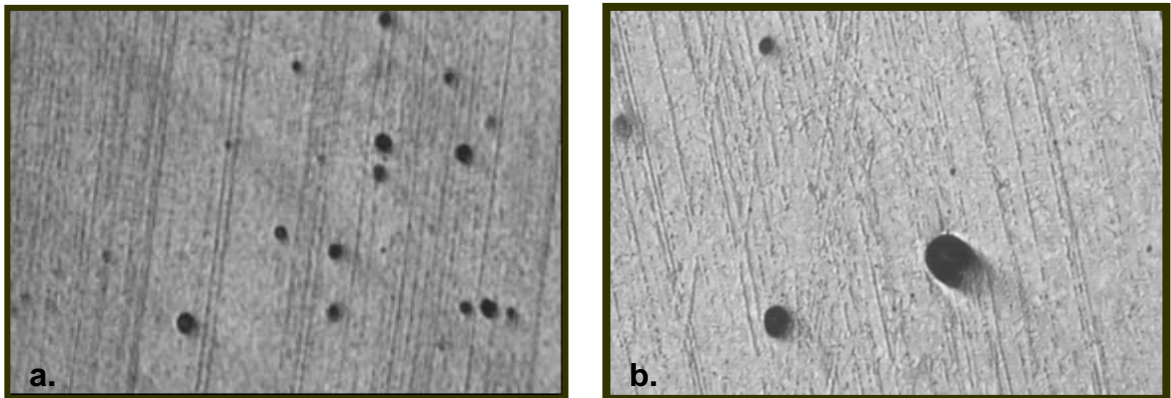
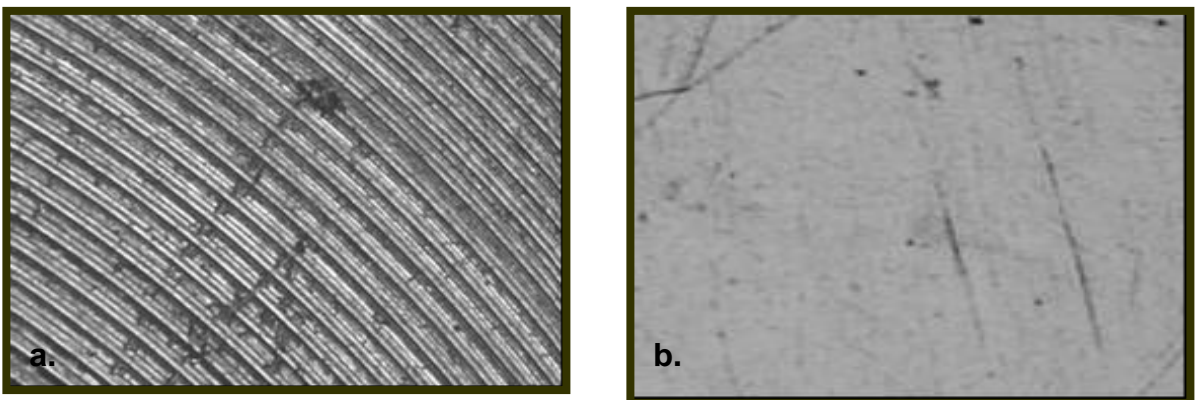


Figura 7.14. Estado superficial del Ti6Al4V (a) en condiciones de entrega a 5x, y (b) electropulida a 5x.



Debido a que las superficies no tratadas presentaban pequeñas porosidades, al realizar el proceso de electropulido estas posiblemente actuaron como concentradores de esfuerzos, provocando un aumento de su tamaño por la aplicación de corriente. Como se observa en las figuras 7.5 hasta la 7.13.

En la figura 7.5, se observa una zona más diluida en forma de aro, lo cual posiblemente fue provocada debido a un mecanizado más profundo en esa zona. Esto trae como consecuencia una mayor velocidad de remoción del material alrededor de esta zona resultando un aumento en dicha área.

En las muestras de 316L electropulidas a 27 °C, se observan huecos de menor tamaño que los observados en las superficies tratadas a mayor temperatura. De esto, se puede llegar a pensar que en procesos de electropulido del acero inoxidable 316L a bajas temperaturas solo se alcanza la formación de una capa anódica sin el mecanismo de disolución, lo cual aumentaría el tamaño de los huecos. Debido a la posible formación de esta capa, la superficie observada no es una superficie lisa, ya que sobre ésta se observa una superficie de apariencia áspera.

En la figura 7.8 se observa una superficie con unas asperezas, de lo cual podría decirse que es debido a falta de tiempo para que ocurra el mecanismo de disolución. Una apariencia similar se muestra en la figura 7.10, debido a que posiblemente un exceso de tiempo causó deterioro por la repetitividad del mecanismo de electropulido.

Las superficies más lisas en las probetas de 316L, fueron obtenidas a 60 °C, ya que la variable más influyente en el proceso de electropulido fue la temperatura. Aunque el electropulido del acero inoxidable a 45 °C durante 5 minutos tuvo resultados similares a los obtenidos en el electropulido a 60 °C en 5 minutos, la variable respuesta brillo fue más aceptable en el tratamiento realizado a 60°C.

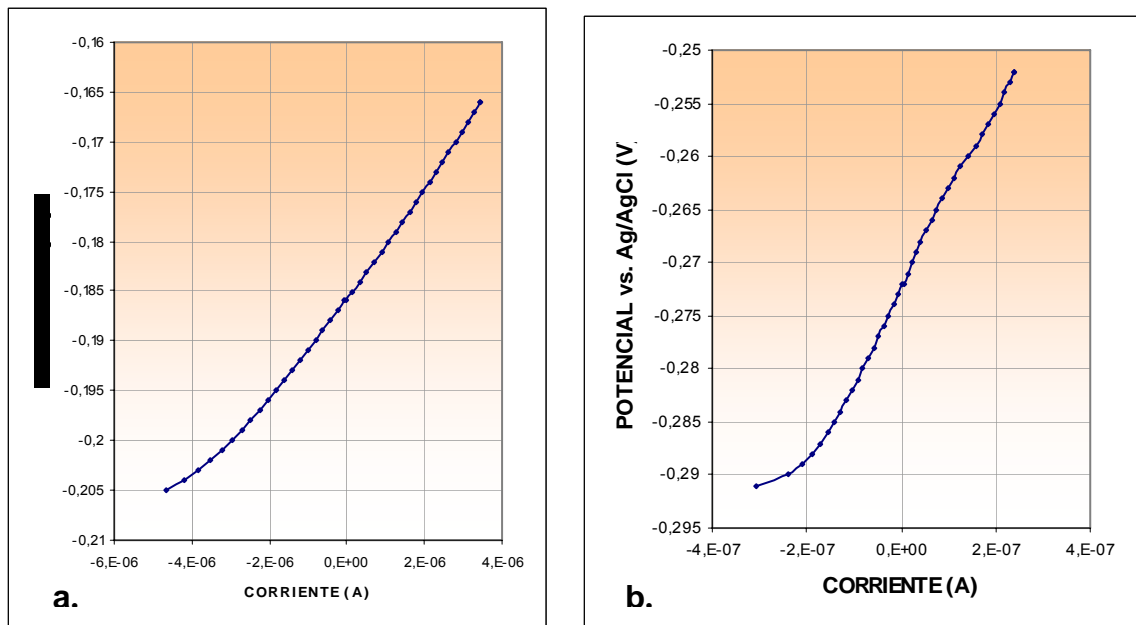
En la figura 7.14, se muestra el estado de una superficie de Ti6Al4V en condiciones iniciales y el de una probeta con tratamiento superficial. Debido a que las superficies no tratadas presentaban pequeñas porosidades al igual que las probetas de acero inoxidable, al realizar el proceso de electropulido estas pudieron incrementar su tamaño durante el proceso; por tal motivo, se observan pequeños poros en la figura 7.14 (b). Adicionalmente se observó, se un mejoramiento en el estado superficial de la probeta con tratamiento respecto a la inicial, ya que presenta una superficie más lisa, sin embargo al realizar microscopia electrónica de barrido a 500X y 2500X, reportada en el anexo B; en la superficie del titanio electropulida, no presentó un superficie totalmente libre de rayas.

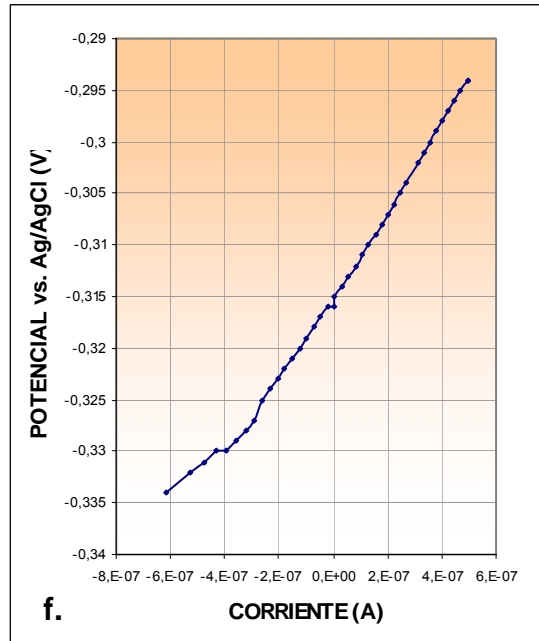
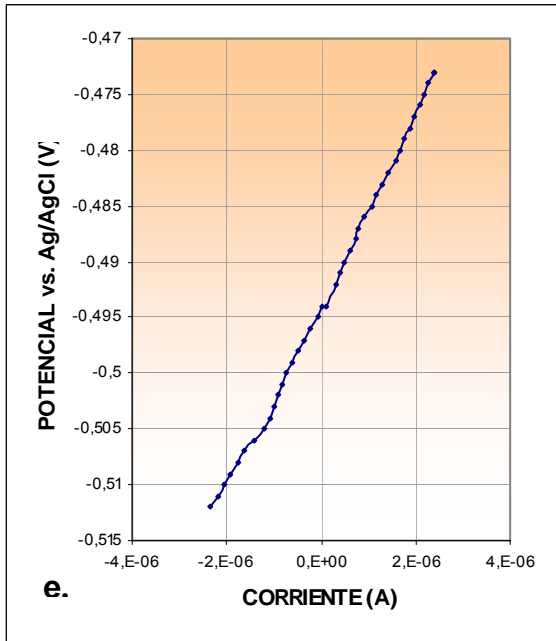
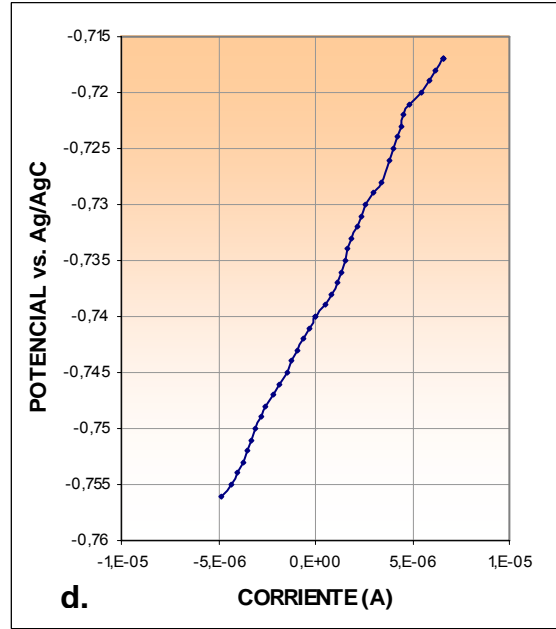
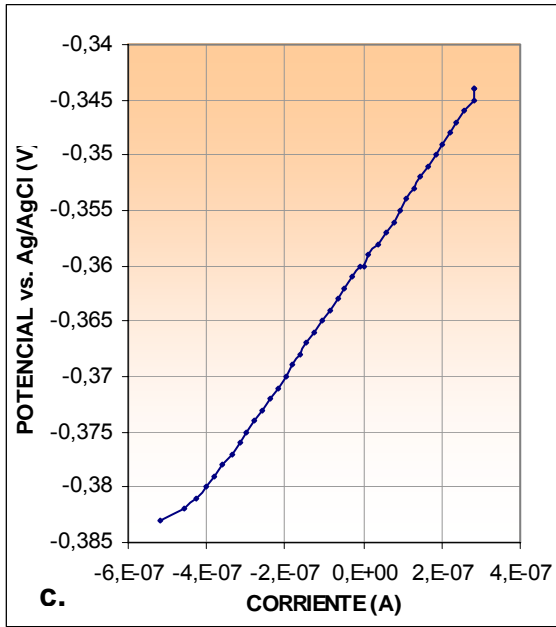
7.4. TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS

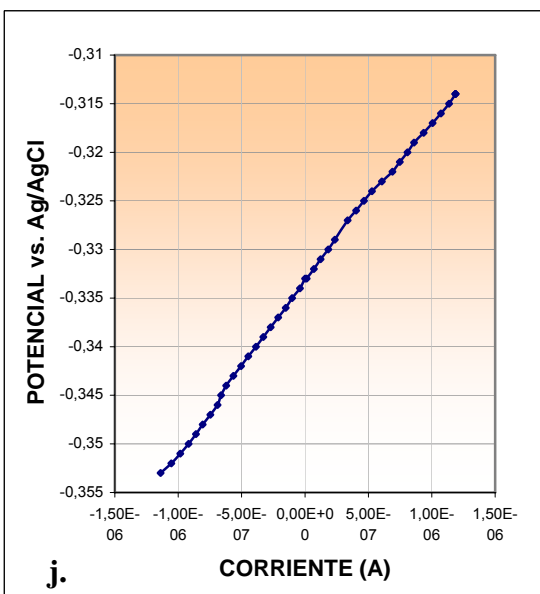
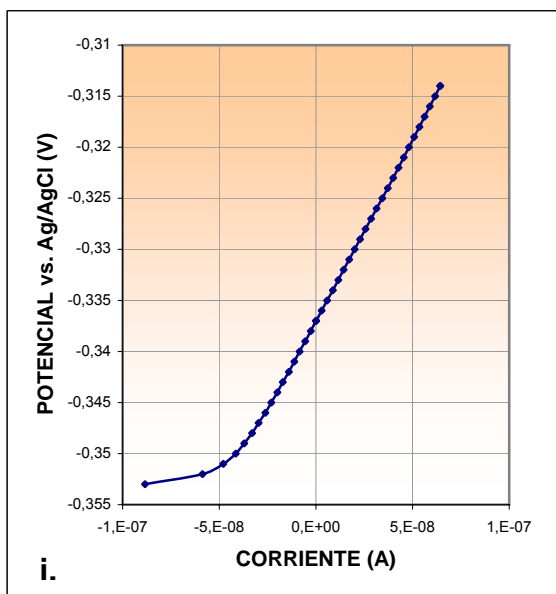
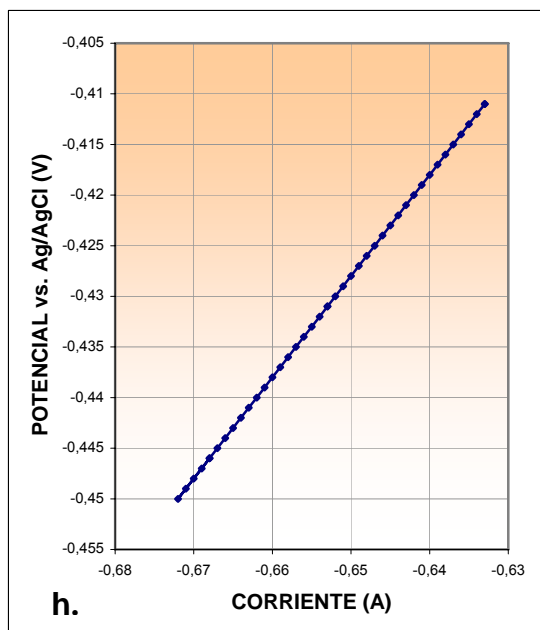
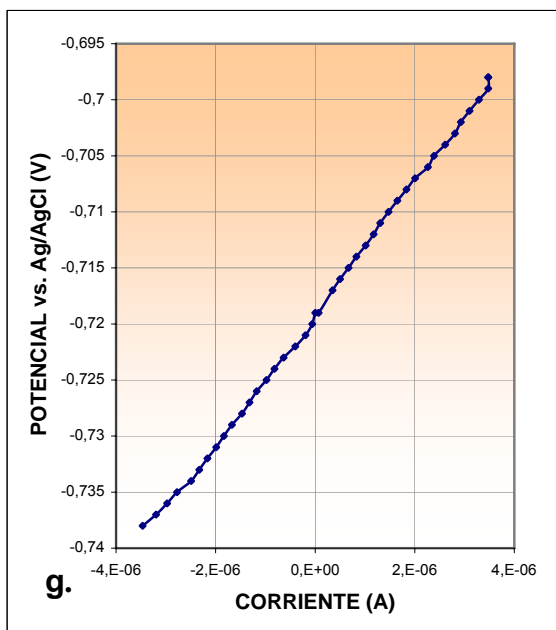
Las técnicas electroquímicas seleccionadas para la evaluación de velocidad de corrosión sobre las probetas con tratamiento fueron Resistencia a la Polarización Lineal, Espectroscopia de Impedancia Electroquímica y Polarización Cíclica.

Estas fueron realizadas, bajo las normas ASTM G59-97 para Resistencia a la Polarización Cíclica (figuras 7.15, 7.18 y 7.26), ASTM G 106-89 para Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (figuras 7.16, 7.19 y 7.27) y la norma F-2129 para el ensayo de Polarización Cíclica (figuras 7.17, 7.20 y 7.28). Estas curvas tienen las mismas condiciones ya descritas en la caracterización inicial (tabla 6.4).

Figura 7.15. Curvas de Resistencia a la Polarización Lineal del acero inoxidable 316L (a) condiciones iniciales (b) electropulida a 27 °C durante 2 minutos (c) electropulida a 27 °C durante 5 minutos (d) electropulida a 27 °C durante 10 minutos (e) electropulida a 45 °C durante 2 minutos (f) electropulida a 45 °C durante 5 minutos (g) electropulida a 45 °C durante 10 minutos (h) electropulida a 60 °C durante 2 minutos (i) electropulida a 60 °C durante 5 minutos, y (j) electropulida a 60 °C durante 10 minutos.



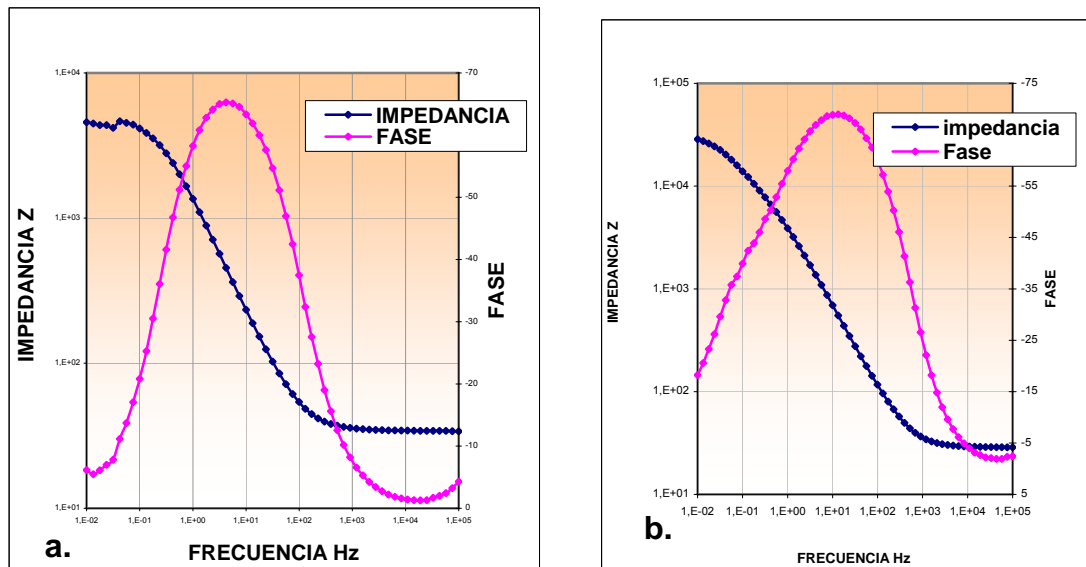


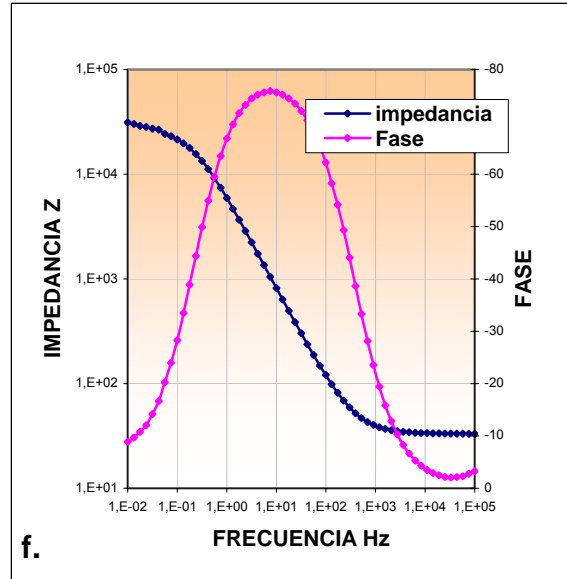
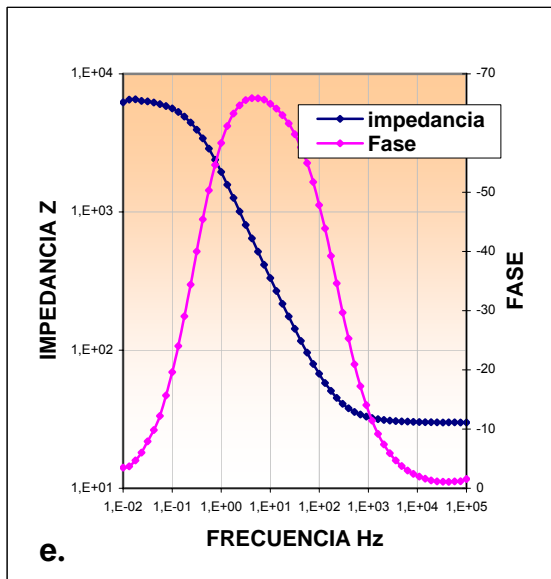
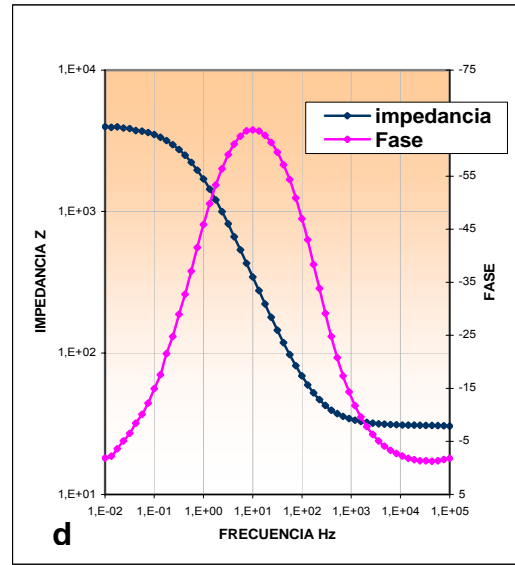
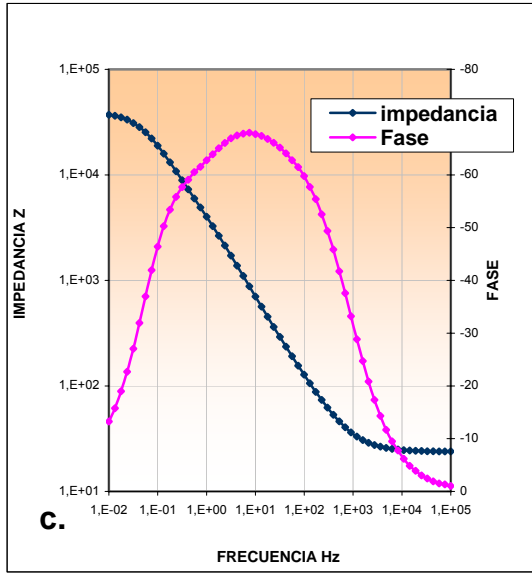


De las curvas anteriores se determinó el valor de R_p y consecuentemente el valor de velocidad de corrosión. Estos resultados se muestran en la tabla 7.3. Se observa que el valor de resistencia a la polarización de la figura 7.15 (a) es menor, en comparación con los valores de R_p de las otras probetas con tratamiento

superficial reportado en las figuras 7.15; con excepción del electropulido realizado a 27 °C durante 10 minutos. Esto indica que el proceso de pulido electrofítico en casi todas las condiciones realizadas, logró aumentar la resistencia a la polarización del acero inoxidable 316L.

Figura 7.16. Curvas de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica del acero inoxidable 316L (a) condiciones iniciales (b) electropulida a 27 °C durante 2 minutos (c) electropulida a 27 °C durante 5 minutos (d) electropulida a 27 °C durante 10 minutos (e) electropulida a 45 °C durante 2 minutos (f) electropulida a 45 °C durante 5 minutos (g) electropulida a 45 °C durante 10 minutos (h) electropulida a 60 °C durante 2 minutos (i) electropulida a 60 °C durante 5 minutos, y (j) electropulida a 60 °C durante 10 minutos.





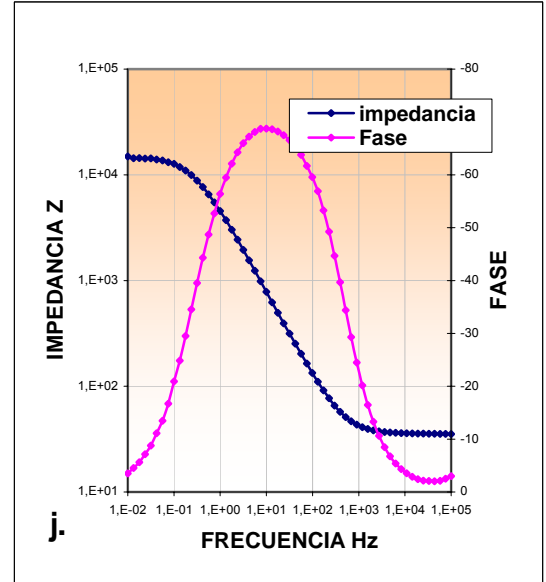
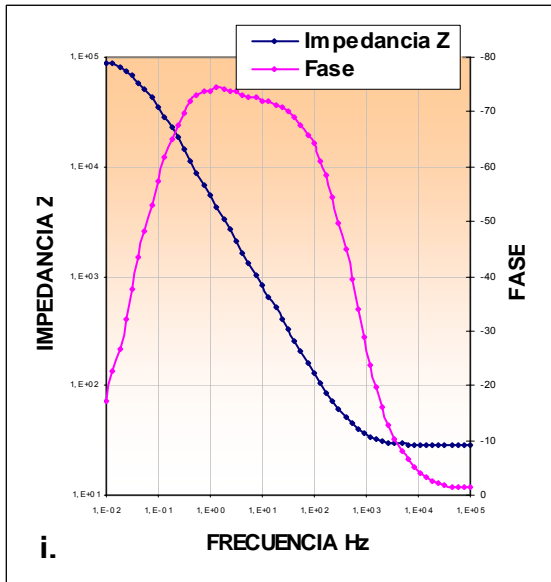
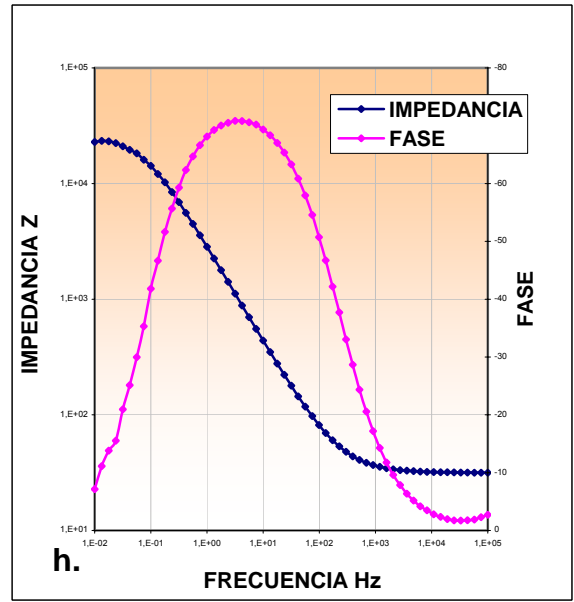
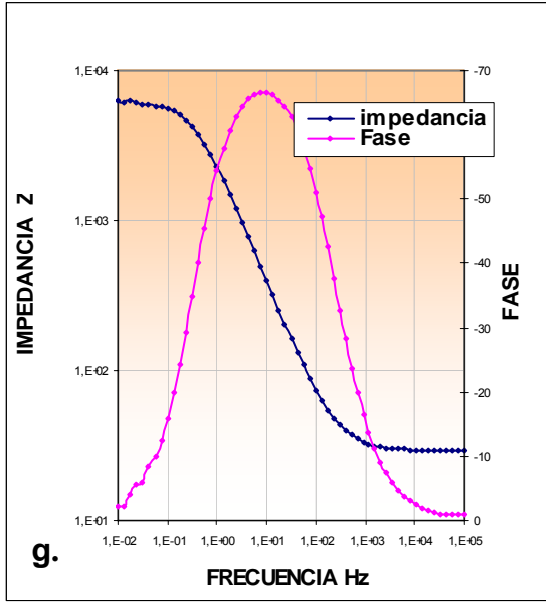
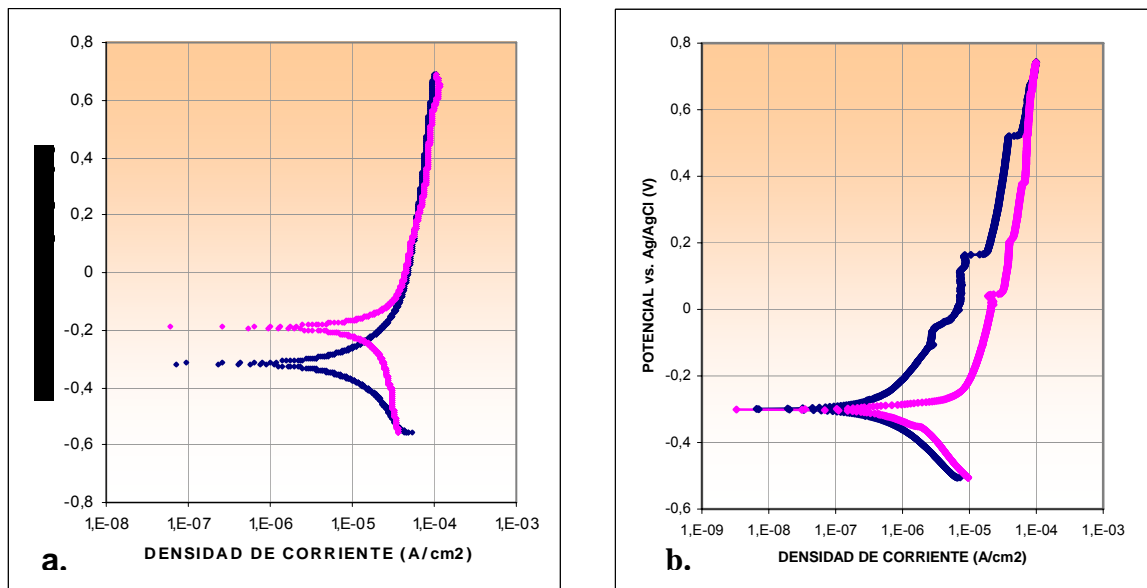
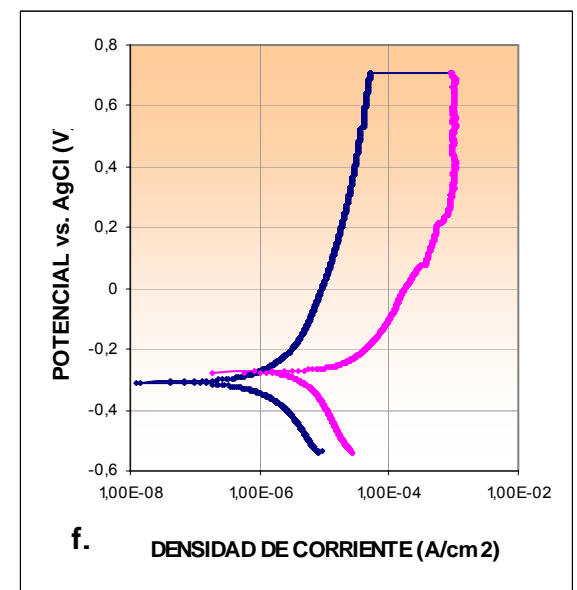
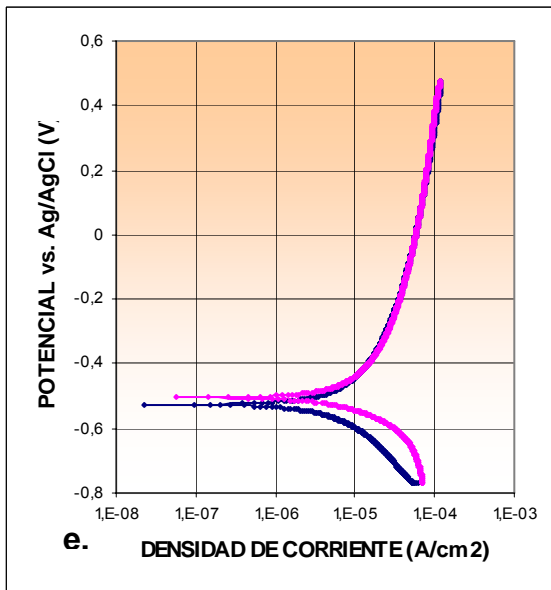
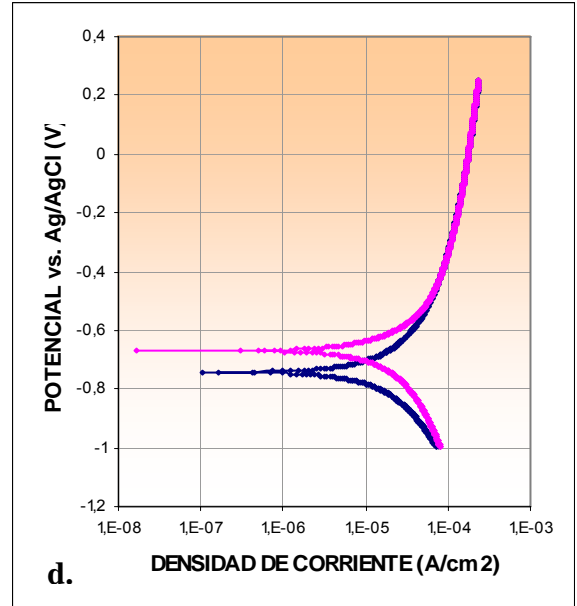
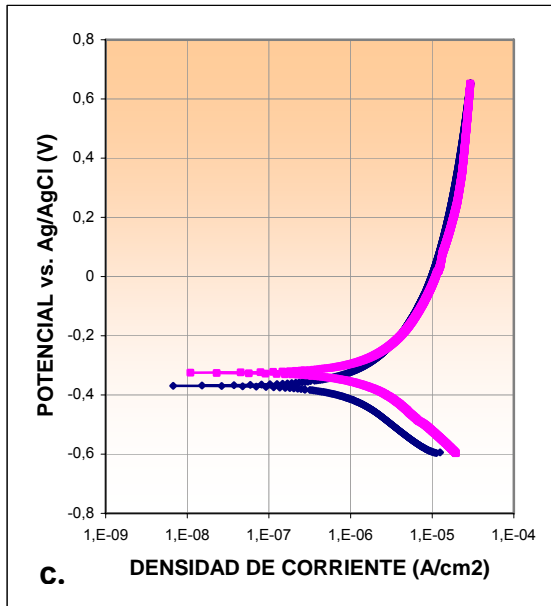


Figura 7.17. Curvas de Polarización Cíclica del acero inoxidable 316L (a) condiciones iniciales (b) electropulida a 27 °C durante 2 minutos (c) electropulida a 27 °C durante 5 minutos (d) electropulida a 27 °C durante 10 minutos (e) electropulida a 45 °C durante 2 minutos (f) electropulida a 45 °C durante 5 minutos (g) electropulida a 45 °C durante 10 minutos (h) electropulida a 60 °C durante 2 minutos (i) electropulida a 60 °C durante 5 minutos, y (j) electropulida a 60 °C durante 10 minutos.





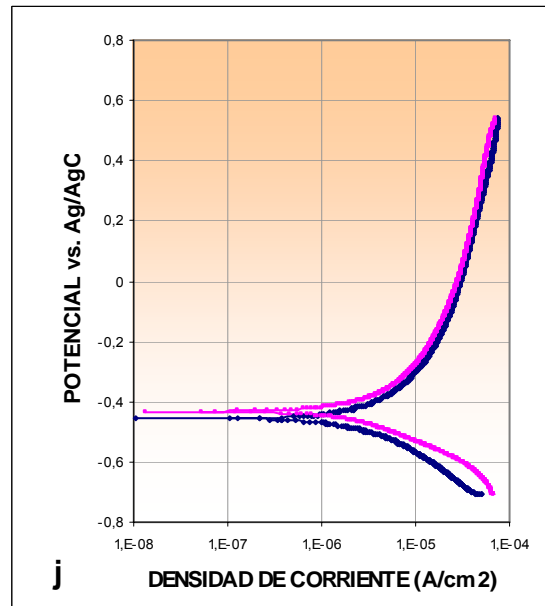
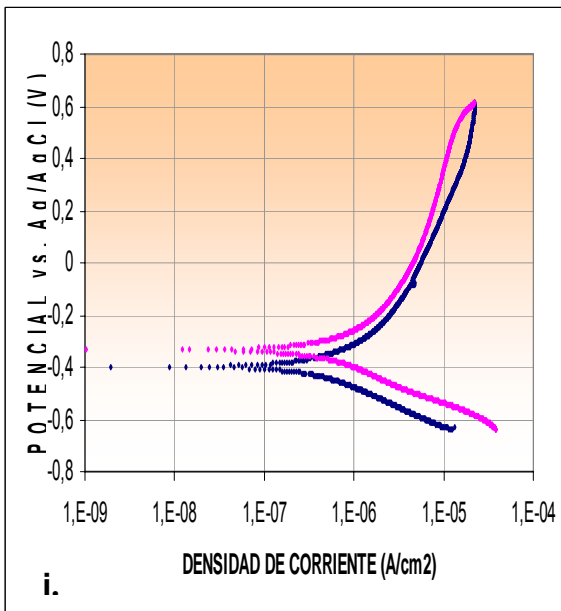
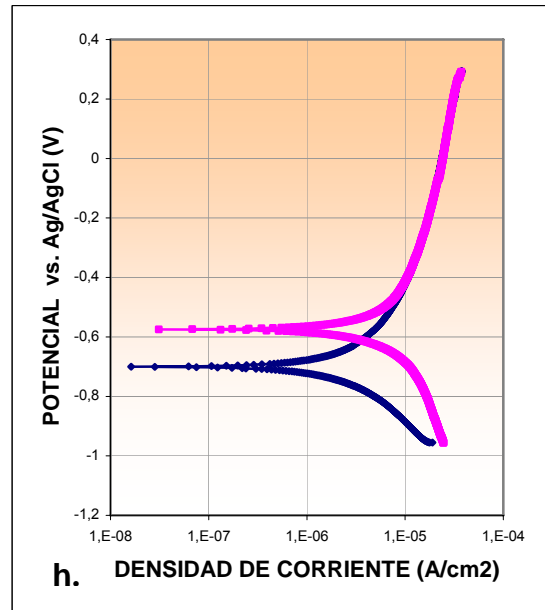
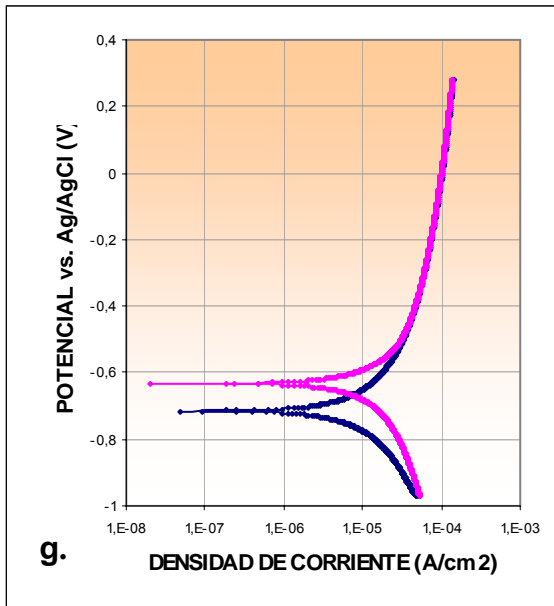


Tabla 7.3. Resistencia a la polarización del acero inoxidable 316L en condiciones iniciales y con los diferentes tratamientos de electropulido en ácido sulfúrico con ácido fosfórico.

Condiciones	Resistencia a la polarización DC	Vcorr en DC (mpy)	Resistencia a la polarización AC	Vcorr en AC (mpy)
Inicial lija # 600	$5.4 \cdot 10^3$	0.10	$4.6 \cdot 10^3$	0.12
27 °C 2 minutos	$3.1 \cdot 10^5$	0.017	$2.9 \cdot 10^4$	0.16
27 °C 5 minutos	$4.0 \cdot 10^4$	0.091	$3.7 \cdot 10^4$	0.099
27 °C 10 minutos	$4.0 \cdot 10^3$	0.085	$3.9 \cdot 10^3$	0.085
45 °C 2 minutos	$8.5 \cdot 10^3$	0.073	$6.2 \cdot 10^3$	0.09
45 °C 5 minutos	$3.7 \cdot 10^4$	0.087	$3.1 \cdot 10^4$	0.10
45 °C 10 minutos	$5.8 \cdot 10^3$	0.095	$6.2 \cdot 10^3$	0.089
60 °C 2 minutos	$1.8 \cdot 10^4$	0.11	$2.3 \cdot 10^4$	0.0909
60 °C 5 minutos	$3.6 \cdot 10^5$	0.014	$8.7 \cdot 10^4$	0.079
60 °C 10 minutos	$1.5 \cdot 10^4$	0.083	$1.4 \cdot 10^4$	0.089

Analizando la resistencia a la polarización la tabla 7.3, y calculados por medio de técnicas tanto de corriente directa y corriente alterna se observa que cualquiera de las superficies con tratamiento superficial a excepción de la tratada a 27 °C con 2 minutos, mejoran la resistencia a la corrosión del material con relación a la superficie sin tratamiento.

También puede observarse, que hay mayor resistencia a la polarización en la prueba de electropulido a una temperatura de 60°C y 5 minutos; lo cual era lo esperado con los datos de rugosidad y brillo.

Respecto a la influencia del tiempo en las probetas electropulidas a 27 °C, puede observarse que a 2 minutos existe muy poca disolución, de lo cual resulta una capa al parecer con zonas activas de corrosión. En las probetas electropulidas a 5 y 10 minutos hay mejoramiento con respecto a la de 2 minutos en la resistencia a la corrosión, esto pudo ser debido que el proceso de disolución con formación de la capa anódica, es más frecuente debido a la influencia del tiempo a esta temperatura.

En las superficies tratadas a 45 °C, se observa que el tiempo no influye de manera lineal en la velocidad de corrosión.

Finalmente, en los electropulidos realizados a 60 °C, se observa que a 2 minutos la velocidad de corrosión es mayor respecto a las de 5 y 10 minutos, lo cual puede ser por falta de mayor ocurrencia de la formación de la capa con su posterior disolución. La probeta de acero inoxidable a 60 °C durante 10 minutos no obtuvo la mejor resistencia a la corrosión debido al exceso de tiempo en el proceso, el cual produce deterioro en la superficie.

Con respecto a las curvas de polarización cíclica, se logra ver que el efecto de electropulido genera mayor resistencia a la corrosión, debido a que la curva de polarización cíclica del material en condiciones iniciales muestra histéresis positiva, con amplio rango de potencial, entre el potencial de picado, y potencial de repasivación; esto se muestra en la figura 7.17a.

En la figura 7.17b, muestra un ciclo de histéresis positiva pero ella no logra alcanzar potencial de repasivación lo que podría indicar que el material bajo estas

condiciones se deteriora generando una gran velocidad de corrosión, esto es consecuente con los valores calculados por medio de la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (C:A), en la tabla 7.3.

Con respecto a las figuras 7.17 c, d, e, g, y h; muestran un posible comportamiento de picado y repasivación casi inmediato, esto es muy difícil de diferenciar debido a que el barrido de reversa tuvo valores muy similares que el barrido inicial. Sin embargo las figuras 7.17 d, e, g y h; intentan mostrar un comportamiento de histéresis negativa.

En las figuras 7.17 i, y j; muestran que el barrido de reversa marca claramente un ciclo de histéresis negativa, lo que indica que el proceso de electropulido para estas condiciones genera mayor protección, se podría asumir que el material bajo estas condiciones no se pica.

Figura 7.18. Curvas de Resistencia a la Polarización de Ti6Al4V (a) condiciones iniciales (b) electropulida a 10 °C durante 5 minutos.

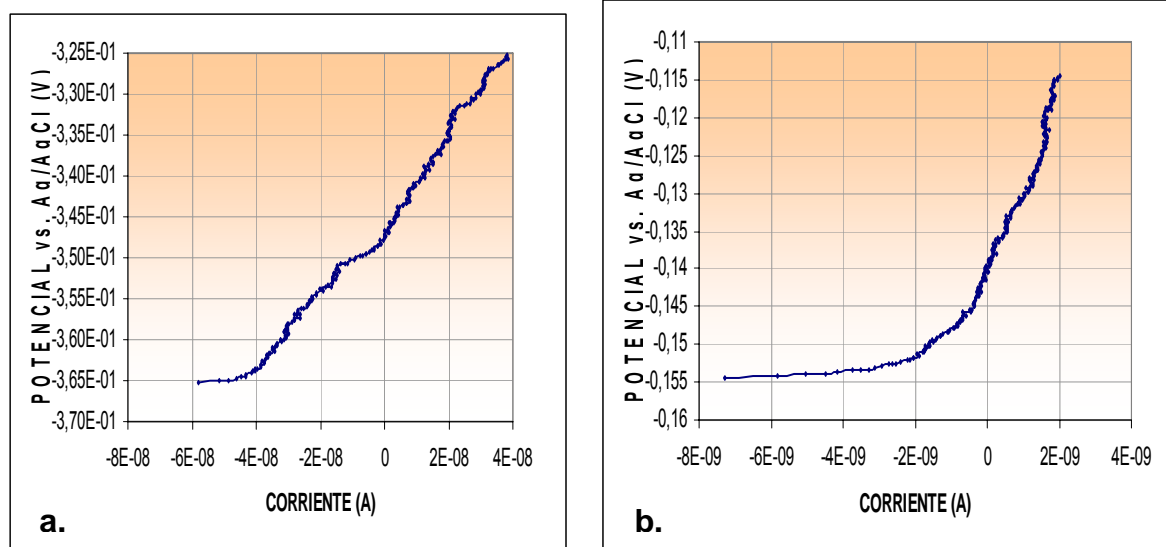


Figura 7.19. Curvas de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica de Ti6Al4V (a) condiciones iniciales, (b) electropulida a 10 °C durante 5 minutos.

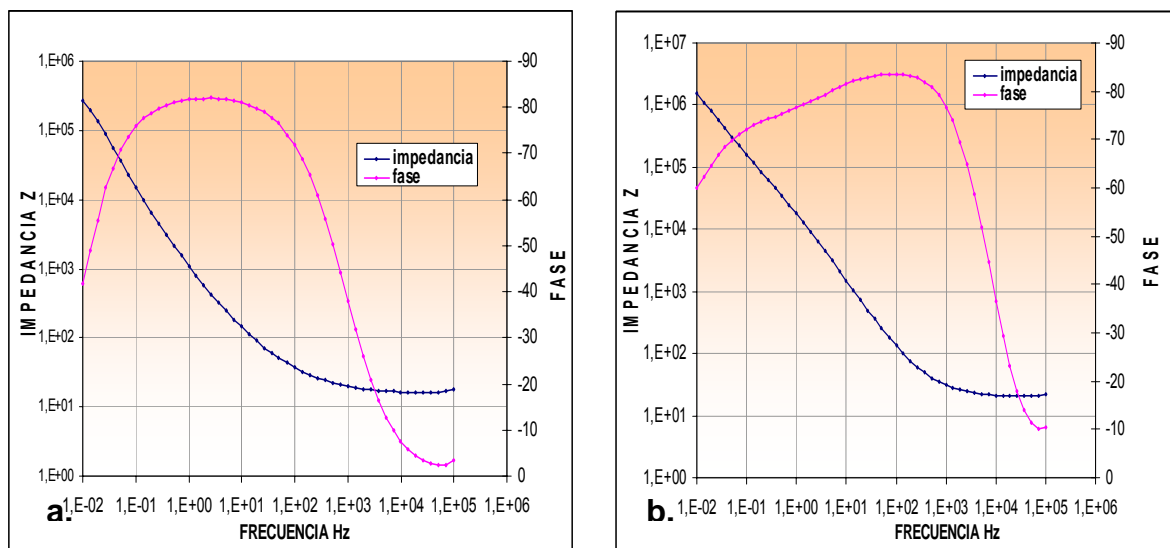


Figura 7.20. Curvas de Polarización Cíclica de Ti6Al4V (a) condiciones iniciales (b) electropulida a 10 °C durante 5 minutos

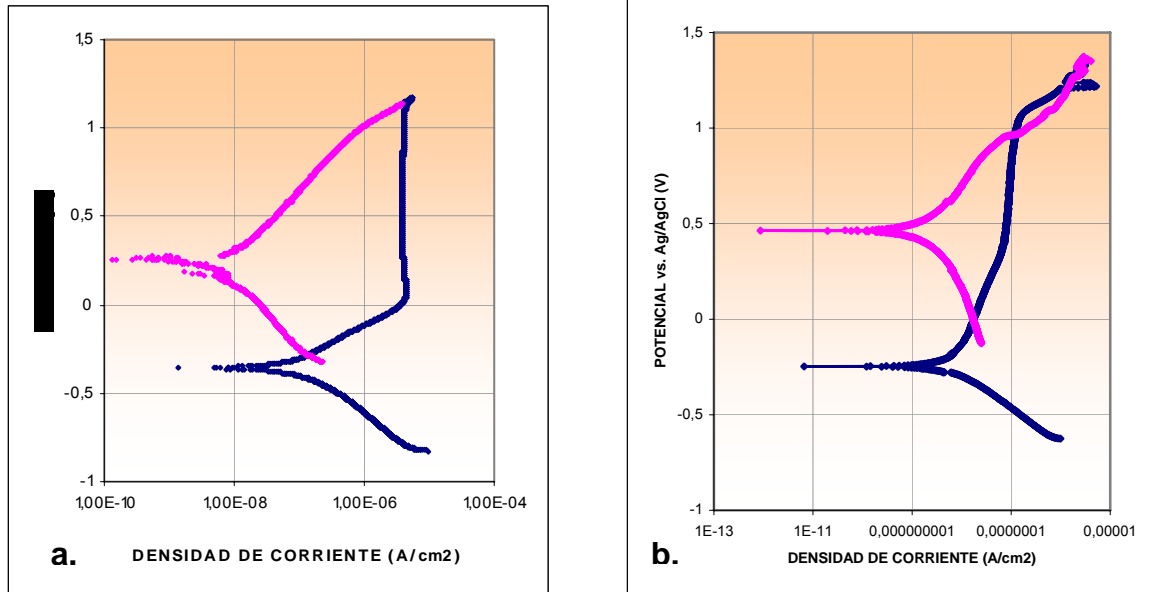


Tabla 7.4. Velocidades de Corrosión de la aleación Ti6Al4V en condiciones iniciales y con el tratamiento de electropulido en 10 % de ácido perclórico en ácido acético.

Condiciones	Resistencia a la polarización DC	Vcorr en DC (mpy)	Resistencia a la polarización AC	Vcorr en AC (mpy)
Inicial lija # 600	$4.20 \cdot 10^5$	0.030	$2.6 \cdot 10^5$	0,05
10 °C 5 minutos	$6.045 \cdot 10^6$	0,034	$1.51 \cdot 10^6$	0,13

En la figura 7.18 y 7.19, se muestran las curvas de Resistencia a la Polarización Lineal y Espectroscopia de Impedancia Electroquímica, respectivamente; a partir de las cuales, se calcularon las velocidades de corrosión de una superficie de

Ti6Al4V en condiciones iniciales y de una superficie con electropulido, dadas en la tabla 7.4. En esta tabla, se observa que la resistencia a la corrosión de la aleación de titanio sin tratamiento es mayor que la superficie con tratamiento. Esto no es corroborado por los resultados de rugosidad y brillo, los cuales mostraron un mejoramiento en la superficie; debido a que, con disminución en la rugosidad de la superficie y con un aumento en el brillo de la superficie resultante, se esperaba que las zonas activas de corrosión disminuyeran.

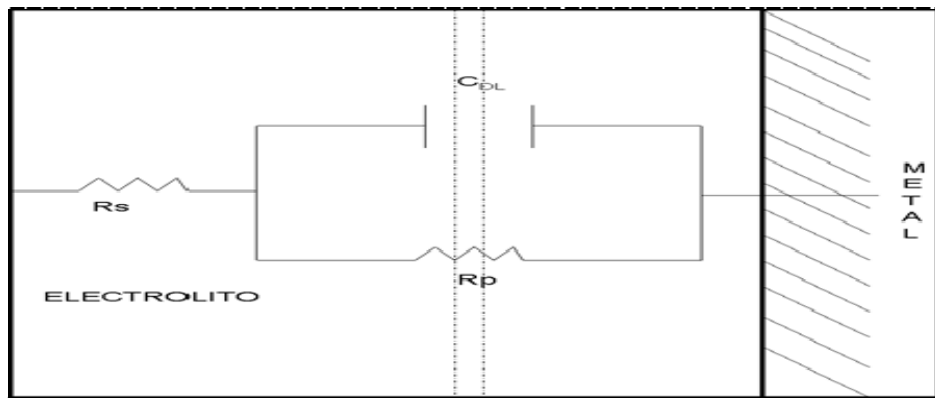
Por otra parte, como la superficie de Ti6Al4V con electropulido presentó una coloración amarilla, la cual posiblemente es debido a la formación de una capa de óxido sobre la superficie durante el pulido electroquímico, se podría pensar que ésta posee características inestables lo cual condujo a un aumento en la velocidad de corrosión.

Los resultados de la tabla 7.4 son corroborados, con las figuras 7.20 (a) y (b) las cuales muestran que la probeta de Ti6Al4V sin tratamiento superficial se comporta como un material con una alta resistencia a la corrosión debido a que no muestra potencial de picado por la generación de la histéresis negativa. Contrariamente, ocurre con la superficie con tratamiento, la cual muestra un potencial de picado con una histéresis positiva, aunque casi inmediatamente se protege, induciendo nuevamente una protección al Ti6Al4V, lo cual es característico; aunque esta aleación por naturaleza posee una alta resistencia a la corrosión y muestra una amplia histéresis negativa, se observa que el tratamiento de electropulido cambió estas características debido a que la probeta con tratamiento superficial muestra una histéresis estrecha.

7.4.1. Planteamiento de circuito equivalente

Para analizar la variación de la impedancia con la frecuencia en un metal corroyéndose, es de gran importancia recurrir al concepto de circuito equivalente, el cual está constituido por una hipotética combinación de elementos eléctricos.

Figura 7.21. Circuito equivalente de una probeta de acero inoxidable 316L, electropulida a 60 °C durante 5 minutos en una solución de ácido sulfúrico y ácido fosfórico.



El circuito mostrado en la figura 7.21, corresponde al propuesto por Randles. En él, la interfaz electroquímica está representada por: a) un condensador, vinculado principalmente a la doble capa, C , y b), en paralelo, la impedancia faradaica, R_T , que depende de la reacción electroquímica, además, en este circuito se ha incluido una resistencia en serie, R_s , simulando la resistencia del electrolito.

Tabla 7.5. Resultados obtenidos a partir de la simulación de una probeta sin tratamiento superficial y de una electropulida a 60 °C durante 5 minutos en un circuito equivalente tipo Randles.

ELEMENTO	CONDICIONES	
	60 °C 5 minutos	Sin Electropulido
Rs (ohm.cm)	12.61	$1.92 \cdot 10^1$
C_{DL} (μF)	$1.29 \cdot 10^{-5}$	$1.24 \cdot 10^{-4}$
Rp (ohm.cm)	$2.45 \cdot 10^4$	$1.90 \cdot 10^3$

En la tabla 7.5, se muestran los resultados del circuito equivalente realizado para una superficie en condiciones de entrega y de una superficie electropulida a 60 °C durante 5 minutos. Se observa, que la probeta con pulido electrolítico presenta mayor resistencia a la polarización que la probeta sin tratamiento superficial.

7.5. APORTE INVESTIGATIVO

Debido a que en la revisión bibliográfica no se encontró un reporte de electropulido sobre el acero inoxidable 316L con 3M de ácido sulfúrico en metanol, en este trabajo se presenta este procedimiento como un aporte al electropulido del acero inoxidable 316L.

7.5.1 Preparación de muestras

Al igual que los demás tratamientos superficiales, las probetas de acero inoxidable 316L antes de ser sumergidas en la solución de electropulido, fueron pulidas mecánicamente con lijas 320, 400 y 600; seguidamente las probetas fueron lavadas con agua desionizada con la finalidad de eliminar las posibles impurezas

que quedan después de la lija y la manipulación, las cuales podrían afectar los resultados del proceso.

7.5.2. Proceso de electropulido

El montaje en el que fueron realizados los procesos de electropulido en la solución 3 M de H₂SO₄ en metanol, consistió en una celda de acero inoxidable 304 con dimensiones 7 cm de ancho, 15 cm de largo y 9 cm de profundidad, en la cual se adicionaron 600 ml de solución para electropulir.

El electropulido fue realizado potencioestáticamente, es decir aplicando un potencial de 8 V al sistema. A estos tratamientos, se les adicionó agitación con la finalidad de disminuir el fenómeno de cavitación sobre las superficies con electropulido. Los tiempos en que se realizaron los electropulidos fueron 2, 5 y 10 minutos. Las condiciones dadas en cada prueba son mostradas en la tabla 7.6.

Tabla 7.6. Condiciones de electropulido sobre el acero inoxidable 316L en una solución de 3M de ácido Sulfúrico en Metanol.

PRUEBA#	T (°C)	t (min)	E (V)	I (A)	E (V)	I (A)
1	27	2	8.05	0.46	8.04	0.48
2	27	5	8.06	0.50	8.03	0.51
3	27	10	8.05	0.40	8.04	0.42

- **Medidas de Brillo y Rugosidad**

La tabla 7.7, muestra los resultados de rugosidad y brillo sobre las probetas electropulidas en 3 M de ácido Sulfúrico en Metanol. En esta se observa un mejoramiento en la rugosidad y consecuentemente en el brillo.

Tabla 7.7. Medidas de Rugosidad inicial y final en escalas Ra y Rmax, y medidas de Brillo sobre las superficies de acero inoxidable 316L electropulidas con 3 M de ácido Sulfúrico en Metanol.

PRUEBA	T (°C)	t (min)	RUGOSIDAD (µm)				BRILLO (luxes)
			Ra Inicial	Rmax Inicial	Ra Final	Rmax Final	
1	27	2	0.09	0.89	0.09	0.70	22
2	27	5	0.08	0.63	0.04	0.41	36
3	27	10	0.09	1.23	0.07	0.95	20

Los mejores resultados son dados con el tratamiento realizado a 5 minutos, a diferencia de los de 2 y 10 minutos, en los cuales posiblemente la falta de tiempo influyo en que no hubiera disolución suficiente y el exceso de tiempo generará varias etapas de disolución y pasivación. Es decir, que para la obtención de una buena rugosidad en estas condiciones, el tiempo adecuado fue de 5 minutos. Adicionalmente, este valor de rugosidad es mejor que los presentados en la tabla 7.1, lo cual indicaría posiblemente que bajo estas condiciones se obtienen superficies con características mejores que las obtenidas con las condiciones de procedimientos ya reportados.

- **Microscopía Óptica**

El estado superficial del acero inoxidable 316L electropulido en 3M ácido sulfúrico en metanol, son mostrados en las figuras 7.23, 7.24 y 7.25.

Figura 7.22. Estado superficial del acero inoxidable 316L, (a) en condiciones de entrega 5x y (b) Inicial hasta lija #600 10x.

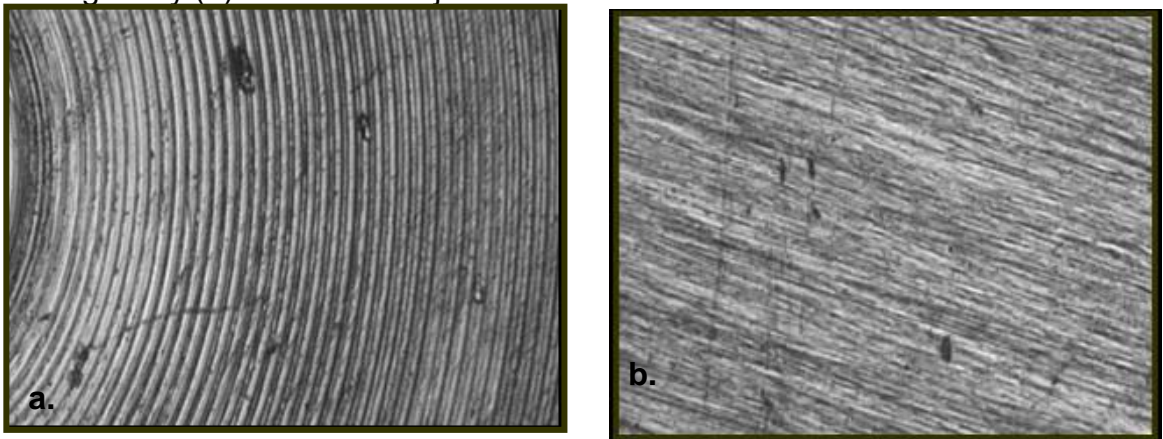


Figura 7.23. Estado superficial del acero inoxidable 316L electropulido a 27 °C durante 2 minutos, en una solución de 3 M ácido Sulfúrico en Metanol, (a) 5x y (b) 10x.

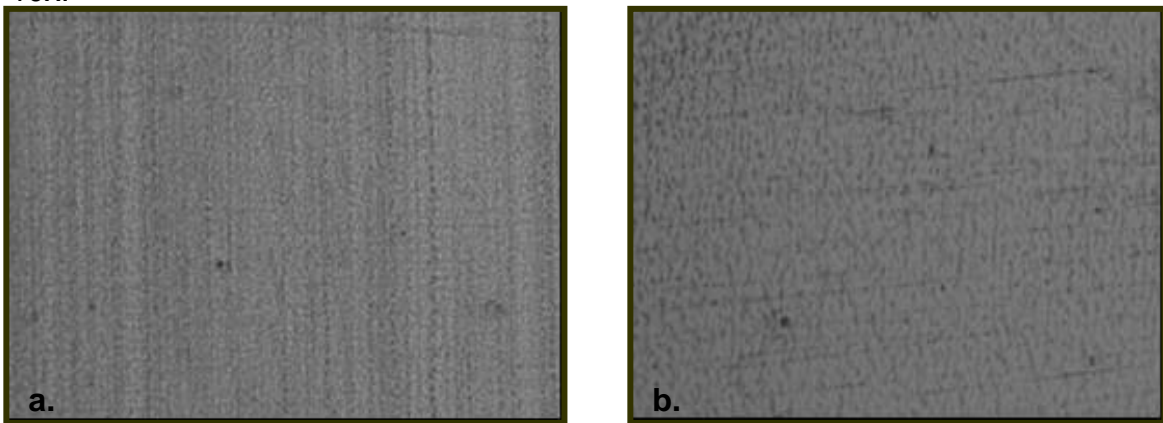


Figura 7.24. Estado superficial del acero inoxidable 316L electropulido a 27 °C durante 5 minutos, en una solución de 3 M ácido Sulfúrico en Metanol, (a) 5x y (b) 10x.

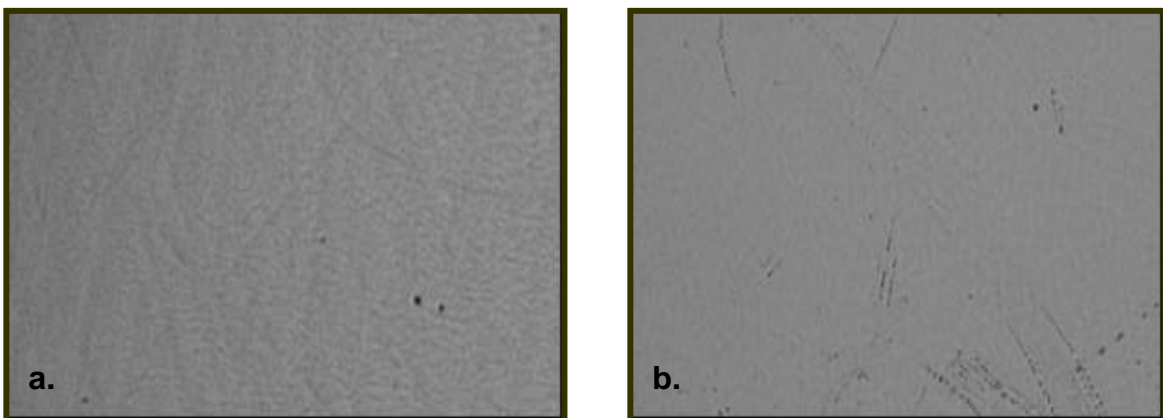
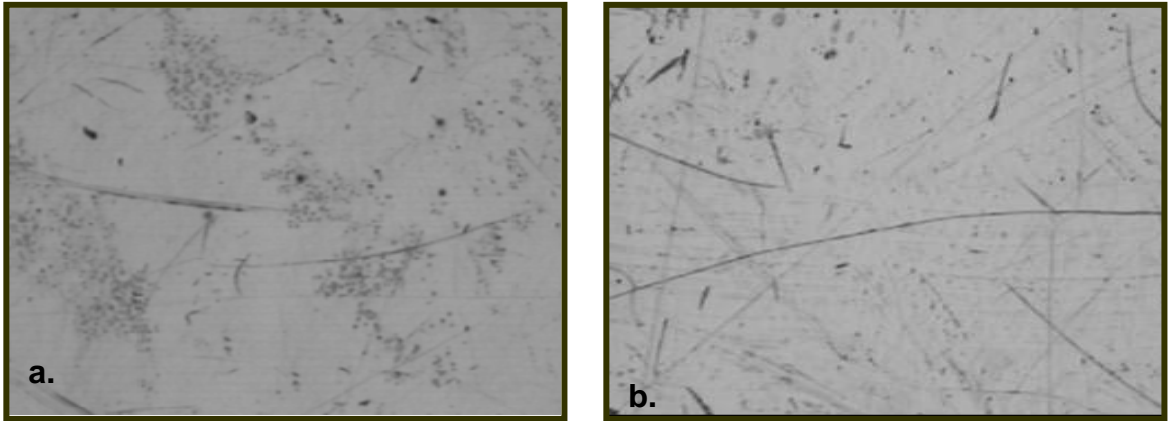


Figura 7.25. Estado superficial del acero inoxidable 316L electropulido a 27 °C durante 10 minutos, en una solución de 3 M ácido Sulfúrico en Metanol, (a) 5x y (b) 10x.



En comparación con las superficies obtenidas en la solución de ácido sulfúrico con ácido fosfórico, se observan superficies con menos defectos y de apariencia más lisa. La superficie con mejores características fue la obtenida a 5 minutos dada en la figura 7.24. La figura 7.23, muestra una superficie con pequeñas asperezas lo cual posiblemente ocurre por falta de tiempo para que suceda disolución y pasivación. En la probeta tratada durante 10 minutos dada en la figura 7.25, se observó una superficie con buenas características, aunque presenta pequeños defectos como poros. Las rayas observadas en esta figura, son debido a la manipulación inapropiada de esta probeta.

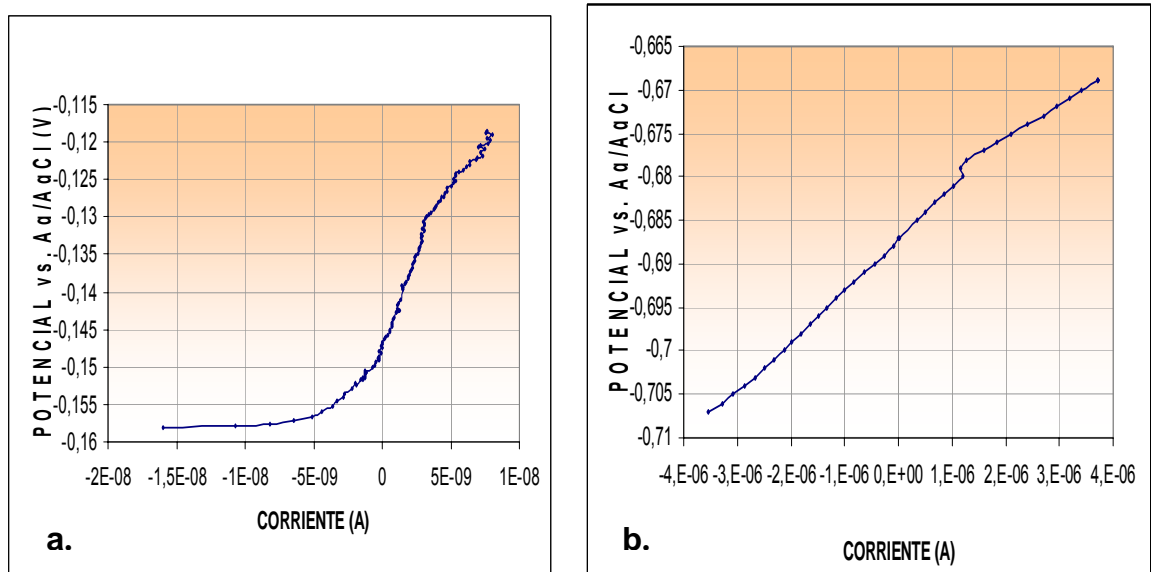
Para complementar este aporte investigativo, se analizó por medio de microscopia electrónica de barrido las superficies electropulidas para el acero inoxidable 316L obtenidas tanto en la mezcla de ácidos Sulfúrico – Fosfórico y la mezcla Metanol – Sulfúrico reportado en el anexo B; de donde se observa que la superficie obtenida en el electropulido en solución de ácido sulfúrico – metanol es mucho mas homogénea y con menos imperfecciones que la obtenida en un electropulido en solución de ácido sulfúrico – ácido fosfórico; con respecto a la disolución del

material en un proceso de electropulido el mapa EDS reportado también en el anexo B, mostró que con ambos procesos la pérdida de material es muy pequeña.

- **Técnicas Electroquímicas**

Con la finalidad de comparar la velocidad de corrosión de las probetas electropulidas en ácido sulfúrico y fosfórico, con las tratadas en la solución de 3 M de ácido sulfúrico en metanol, se aplicaron también las técnicas de resistencia a la polarización, espectroscopía de impedancia electroquímica y polarización cíclica en las probetas electropulidas en la solución de metanol.

Figura 7.26. Curvas de Resistencia a la Polarización de acero inoxidable 316L (a) 27 °C durante 2 minutos (b) 27 °C durante 5 minutos (c) 27 °C durante 10 minutos.



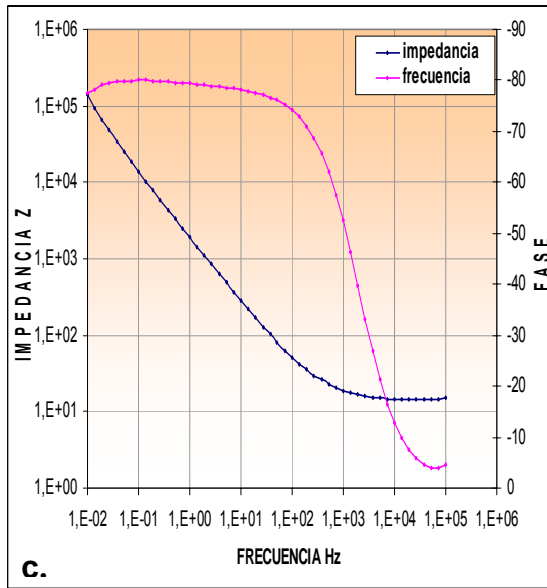
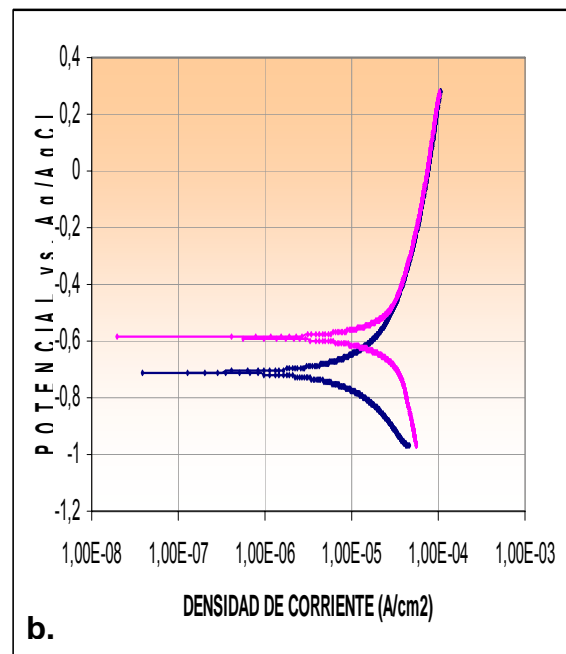
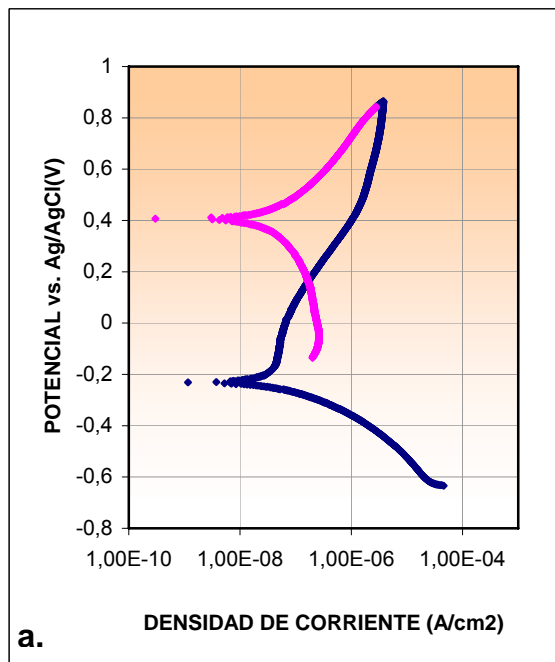


Figura 7.28. Curvas de Polarización Cíclica del acero inoxidable 316L (a) 27 °C durante 2 minutos (b) 27 °C durante 5 minutos (c) 27 °C durante 10 minutos.



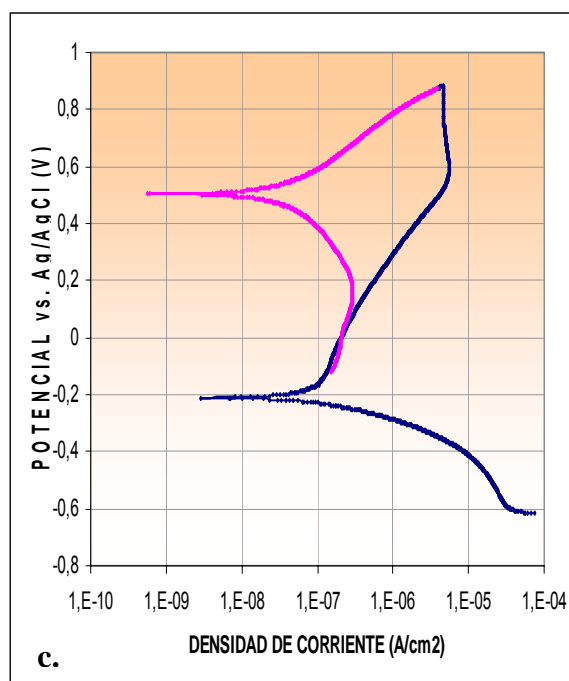


Tabla 7.8. Velocidades de Corrosión del 316L en condiciones iniciales y con los tratamientos de electropulido en 3 M de ácido sulfúrico en metanol a 27 °C.

Condiciones	Resistencia a la polarización DC	Vcorr en DC (mpy)	Resistencia a la polarización AC	Vcorr en AC (mpy)
Inicial lija # 600	$5.4 \cdot 10^3$	0.10	$4.58 \cdot 10^3$	0.12
2 minutos	$1.9 \cdot 10^6$	$4.47 \cdot 10^{-3}$	$1.5 \cdot 10^5$	0.059
5 minutos	$2.4 \cdot 10^3$	0.30	$6.17 \cdot 10^3$	0.12
10 minutos	$4.8 \cdot 10^6$	$7.36 \cdot 10^{-4}$	$1.37 \cdot 10^5$	0.025

En la tabla 7.8, son mostrados los cálculos de velocidad de corrosión hallados de las figuras 7.26, 7.27 y 7.28. Se observa que la menor velocidad de corrosión fue obtenida a 10 minutos, tanto para corriente directa como para corriente alterna, lo cual es corroborado con los resultados de rugosidad y brillo debido a que en estos parámetros hubo una disminución en comparación con las superficies sin tratamiento, dados en la tabla 7.7. Contrariamente ocurre con el proceso realizado

en 5 minutos el cual tiene la mayor velocidad de corrosión, pero mejor rugosidad y brillo, esto no era lo esperado debido a que consecuentemente una disminución de rugosidad disminuiría zonas activas para la corrosión. Este alto valor de velocidad de corrosión, posiblemente es debido a falta de estabilidad en la capa de óxido formada durante el pulido electrolítico. El resultado presentado para la probeta tratada a 2 minutos, presenta una mejor velocidad de corrosión que la presentada en la tabla 7.3 para la probeta tratada a 60 °C durante 5 minutos. Esto se debió posiblemente a la capa de óxido formada en la solución de metanol la cual al parecer tiene mejores características de resistencia a la corrosión. Los mejores resultados de velocidad de corrosión, son los obtenidos en la solución de metanol a 10 minutos, lo cual posiblemente sucede por que la velocidad de las reacciones químicas en la solución de 3 M ácido sulfúrico en metanol son más lentas y más estables que en ocurridas en ácido sulfúrico.

Debido a que el resultado de resistencia a la polarización es más significativo, es recomendable tener solamente este parámetro en cuenta para la evaluación de la resistencia a la corrosión de las superficies obtenidas.

8. CONCLUSIONES

- A partir de los resultados de velocidad de corrosión, rugosidad y brillo, se determinó que con una mayor temperatura se obtiene una mejor superficie electropulida.
- En los ensayos realizados a temperatura ambiente, el proceso de EP en el acero inoxidable 316L en una solución de ácido sulfúrico con ácido fosfórico al parecer solo se alcanza un estado de pasivación.
- Las burbujas de oxígeno que tienen dificultad para escapar de la capa viscosa, son las posibles causantes de la distribución no uniforme de la

densidad de corriente. Después del proceso el picado y las marcas de flujo salen en la superficie y deterioran la calidad de la superficie. Una forma práctica para resolver el problema es removiendo las burbujas de la superficie y refrescando la solución por agitación.

- Las variables temperatura y tiempo del proceso de electropulido del acero inoxidable 316L evaluadas, mostraron que los mejores resultados son a 60°C durante 5 minutos en la solución de ácido sulfúrico con ácido fosfórico.
- Con base en un paquete estadístico en el cual fueron analizados los resultados de rugosidad en escala Ra, de un proceso de pulido electrolítico para el acero inoxidable 316L en la solución de ácido sulfúrico con ácido fosfórico, se encontró que la variable temperatura es más influyente que el tiempo.
- Existe un tiempo límite de electropulido, donde se empieza a deteriorar el material, tal como se presentó con los ensayos a 10 minutos realizados para el acero inoxidable 316L en solución de H_3PO_4 y H_2SO_4 .
- Todas las condiciones en que fueron realizados los procesos de electropulido para el acero inoxidable 316L a excepción de la probeta tratada a 27 °C durante 10 minutos, presentaron un aumento en la resistencia a la polarización lo cual puede indicar un mejoramiento en las superficies obtenidas.
- Debido a que la superficie de óxido puede ser sensada con la técnica electroquímica de impedancia, la cual permite estudiar fenómenos interfaciales entre los implantes y el medio biológico, ésta demostró que los procesos de electropulidos realizados para el acero inoxidable 316L

generaron mayor protección que el mismo material sin tratamiento superficial.

- A partir de los resultados obtenidos del circuito equivalente, para el acero inoxidable en condiciones iniciales y electropulido a 60°C 5 minutos en la solución de H_3PO_4 - H_2SO_4 , se puede decir que la superficie electropulida es menos capacitiva que la superficie en condiciones de entrega.
- En el tratamiento superficial realizado sobre las probetas de Ti6Al4V, no se obtuvo una disminución en velocidad de corrosión, posiblemente por que la capa formada sobre la superficie presenta posiblemente zonas activas de corrosión. En este proceso los resultados de rugosidad y brillo si indicaban un electropulido pero no fueron consecuentes con los resultados de los ensayos electroquímicos, Es decir, que no se recomienda este proceso para pulir electrolíticamente una aleación de Ti6Al4V.
- Después de analizar los resultados obtenidos para el electropulido del Ti6Al4V, se observó que una disminución en la rugosidad y un aumento en el brillo, no siempre conducen a minimizar la velocidad de corrosión.
- En el electropulido realizado sobre las probetas de acero inoxidable 316L en la solución de 3 M ácido sulfúrico en metanol se obtuvieron los mejores resultados de velocidad de corrosión en los tiempos de 2 y 10 minutos. Este proceso tiene las mejores características respecto a costos y resultados, ya que en él se requería solo temperatura ambiente y la aplicación de 8V.

9. RECOMENDACIONES

- Sobre las superficies de acero inoxidable 316L electropulido a 60°C durante 5 minutos en solución $\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4$, y el electropulido a 2 – 10 minutos en solución 3M de H_2SO_4 en Metanol, se recomienda realizar pruebas mecánicas y tribológicas.
- Se recomienda para futuras investigaciones de evaluación de la corrosión en biomateriales adicionar la prueba potenciodinámica para determinar la resistencia a la corrosión de los materiales electropulidos y extrapolar la información a tiempos largos de exposición en solución Ringer, además realizar por medio de circuitos equivalentes el análisis del comportamiento eléctrico y el espesor de la capa formada.
- Para complementar el estudio realizado para la aleación Ti6Al4V, sería recomendable adicionar pruebas potenciodinámicas en solución de electropulido, para analizar el rango de pasivación de este material
- Es recomendable limpiar adecuadamente la probeta antes de sumergirla en la solución de electropulido, debido a que manchas de grasa o residuos de lija no permiten una densidad de corriente uniforme en la superficie, evitando el resultado de una superficie homogénea.
- Adicionar agitación en un proceso en el que se está reutilizando el electrolito, ayuda a disminuir la cantidad de productos contaminantes que están suspendidos alrededor de la superficie a electropulir.
- La reutilización de la solución de electropulido tiene un límite de cantidad de procesos a realizar, debido a que los productos contaminantes de la solución disminuyen la eficiencia del pulido electrolítico.

- Un adecuado baño de la probeta inmediatamente después del proceso de electropulido, evita la formación de nuevas capas sobre la superficie provocadas por los residuos que quedan del baño electrolítico.

BIBLIOGRAFÍA

[1] EUN-SANG LEE, JEONG-WOO PARK Y YOUNG-HUN MOON. Development of Ultra Clean Machining Technology with Electrolytic Polishing Process. University, Incheon, South Korea 2000.

[2] LEONARDO S. ANDRADE, SANDRO C. XAVIER, ROMEU C. ROCHA-FILHO. Electropolishing of AISI-304 stainless steel using an oxidizing solution originally used for electrochemical coloration. Elsevier. Brasil. 2004.'

[3] H. A. ESTUPIÑÁN, D. Y. PEÑA, I. URIBE. Criterios de aceptación y deterioro de biomateriales usados en cirugía traumática, a partir de técnicas electroquímicas. UIS 2005.

[4] RICHARD A. CORBETT. Laboratory Corrosion Testing of Medical Implants. ASM International. Newark, Delaware, USA.

[5] T.S. HAHN y A. R. MARDER. Effect of electropolishing variables on the current density – Voltaje relationship. Lehigh University, Bethlehem. 1988.

[6] SHUO-JEN LEE, JIAN-JANG LAI, CHUNG-HSIANG WANG, YU-MING LEE, y HAI-PING TSUI. The study of electrolyte agitation on electropolishing. Universidad Yuan Ze, en Neili Taiwan.

- [7] W. CHRZANOWSKI , J. SZEWCZENKO, J. TYRLIK-HELD. Influence of the anodic oxidation on the physicochemical properties of the Ti6Al4V ELI alloy. elsevier 2005.
- [8] DANIEL RODRÍGUEZ R. Obtención de capas de nitruro de titanio mediante tratamiento termoquímico en titanio y Ti6Al4V y caracterización de sus propiedades para aplicaciones biomédicas. Barcelona 1999. Capítulo 6
- [9] DELGADO ALVARADO CAROLINA. A study of the corrosion resistance of gamma titanium aluminide in ringer's solution, 3.5 wt% Nacl and seawater. University of puerto rico mayagüez. 2005
- [10] N. HALLAB, J.J. JACOBS, J. BLACK. Hypersensitivity to metallic biomaterials: A review of leukocyte migration inhibition assays. Biomaterials. 2000.
- [11] MARIE HAÏDOPOULOS. Étude expérimentale d'optimisation de procédés de modifications de surface de l'acier inoxydable 316 pour application aux dispositifs endovasculaires. Faculté des Sciences et Génie Université Laval, en Québec. 2005.
- [12] V.S. MURALIDHARAN. Role of anions in the dissolution, passivation and pitting of metals. 2003.
- 13] L.J. OBLONSKY, M.P. RYAN, H.S. ISAACS. In situ determination of the composition of surface films formed on fe-Cr alloys. J. Electrochem. Soc. 1998.
- [14] R.O. ADAMS. A review of the stainless steel surface. The Journal of Vacuum Science and Technology. 1983.

- [15] M.L. PEREIRA, A.M. ABREU, J.P. SOUSA, G.S. CARVALHO. Chromium accumulation and ultrastructural changes in the mouse liver caused by stainless steel corrosion products. J. Mater. Sci.- Mater. Med. 1995.
- [16] C.-C. SHIH, C.-M. SHIH, Y.-L. CHEN, Y.-Y. SU, J.-S. SHIH, et al., Growth inhibition of cultured smooth muscle cells by corrosion products of 316L stainless steel wire. Journal of Biomedical.
- [17] www.azom.com
- [18] D. LANDOLT, P.-F. CHAUVY, O. ZINGER. Electrochemical micromachining, polishing and surface structuring of metals: fundamental aspects and new developments. Institute of Technology Lausanne. Suiza. Pergamon. 2003.
- [19] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS STANDARDS. Standard Guide for Electrolytic Polishing of Metallographic Specimens. Designation: E 1558-99 (Reapproved 2004).
- [20] J. M. BASTIDAS. Técnicas Electroquímicas de corriente alterna. Centro Nacional de INVESTIGACIONES Metalúrgicas. Madrid (España).
- [21] J. M. BASTIDAS, S. FELIU, M. MORCILLO. El método de la impedancia faradaica para el estudio de la corrosión. Centro Nacional de INVESTIGACIONES Metalúrgicas. Madrid (España).
- [22] ANKURRAVAL, ANIMESH CHOUBEY, CHHAYAENGINEER. Development and assessment of 316 LVM cardiovascular stents. Division, Sahajanand Medical Technologies. India. Elsevier. 2004.

[23] PUORBAIX MARCEL. Electrochemical corrosion of metallic biomaterials. Centre Beige o Etude de la Corrosion. London. 1984.

NEXO A

DISEÑO ESTADÍSTICO PARA EL PROCESO DE ELECTROPULIDO DEL ACERO INOXIDABLE 316L EN SOLUCION DE H₃PO₄ –H₂SO₄

RESUMEN DEL DISEÑO.

Clases de Diseño: Superficie de respuesta

Nombre de Diseño: Diseño factorial en 3 niveles: 3²

Base de Diseño

Número de factores experimentales: 2 Número de bloques: 2

Número de residuos: 2

Número de ejecuciones: 18

Error Grados de libertad: 11

Aleatorio: Si

Tabla A1. Condiciones empleadas para el diseño estadístico

FACTORES	PEQUEÑO	GRANDE	UNIDADES	CONTINUO
Temperatura	27	60	°C	Si
Tiempo	2	10	minutos	Si

Tabla A2. Variables respuesta empleadas para el diseño estadístico

RESPUESTAS	UNIDADES
Rugosidad Ra	µm
Rugosidad Rmax	µm

El StatAdvisor

Fue creado un diseño factorial en 3 niveles: 3², los cuales estudiaron los efectos de 2 factores (temperatura y tiempo) en 18 ejecuciones. El diseño fue ejecutado en 2 bloques. El orden de los experimentos fue aleatorio. Esto protegerá contra los efectos de variables ocultas.

RESUMEN DEL ANÁLISIS PARA RUGOSIDAD Ra

Tabla A3. Tabla de efectos estimados para rugosidad en Ra

EFFECTOS ESTIMADOS PARA RUGOSIDAD Ra	
Promedio	0,0788889 +/- 0,0105259
A:TEMPERATURA	-0,06 +/- 0,0115306
B:TIEMPO	0,035 +/- 0,0115306
AA	0,0533333 +/- 0,0199716
AB	-0,0275 +/- 0,014122
BB	0,0383333 +/- 0,0199716
Bloque	-0,00111111 +/- 0,00941469

Los errores estándar están basados en un error total con 11 g.l.

El StatAdvisor

Esta tabla muestra, cada uno de los efectos estimados e interacciones. También se muestra el error normal de cada uno de los efectos, el cual mide su error de muestreo.

Tabla A4. Análisis de la Varianza para Rugosidad en Ra

FUENTE	SUMA DE CUADRADOS	GI	CUADRADO MEDIO	F-RATIO	P-VALOR
A:TEMPERATURA	0,0108	1	0,0108	27,08	0,0003
B: TIEMPO	0,003675	1	0,003675	9,21	0,0113
AA	0,00284444	1	0,00284444	7,13	0,0218
AB	0,0015125	1	0,0015125	3,79	0,0775
BB	0,00146944	1	0,00146944	3,68	0,0812
Bloques	0,00000555556	1	0,00000555556	0,01	0,9082
Error Total	0,0043875	11	0,000398864		
Total (corr.)	0,0246944	17			

R-cuadrado = 82,2328 por ciento

R-cuadrado (ajustado para g.l.) = 74,8299 por ciento

Error Estándar de Est. = 0,0199716

Error absoluto de la media = 0,0130401

Estadístico Durbin-Watson = 2,1201 (P=0,3012)

Autocorrelación residual Lag 1 = -0,0921485

El StatAdvisor

La tabla de ANOVA, divide la variabilidad en Rugosidad Ra en distintos segmentos separados, para cada uno de los efectos. En este caso, 3 de los efectos tienen los p-valores inferiores a 0,05, indican que son significativamente diferentes de cero teniendo un 95,0% de nivel de confianza.

El estadístico R-cuadrado, indica que el modelo ajustado de esta manera explica el 82,2328% de la variabilidad de Rugosidad Ra. El estadístico R-cuadrado ajustado, el cual es más adecuado para la comparación de números diferentes de variables independientes, es 74,8299%. El error estándar de la estimación muestra la desviación normal de los residuos para ser 0,0199716. El error absoluto de la media (MAE) de 0,0130401 es el promedio del valor de los residuos. El estadístico Durbin-Watson (DW) examina los residuos para determinar si hay cualquier correlación significativa basada en el orden en el que se suceden en el fichero de datos. Puesto que el p-valor es superior a 0.05, no hay indicios de correlación de serie en los residuos.

Figura A1. Grafico de Pareto estandarizado para Rugosidad en Ra

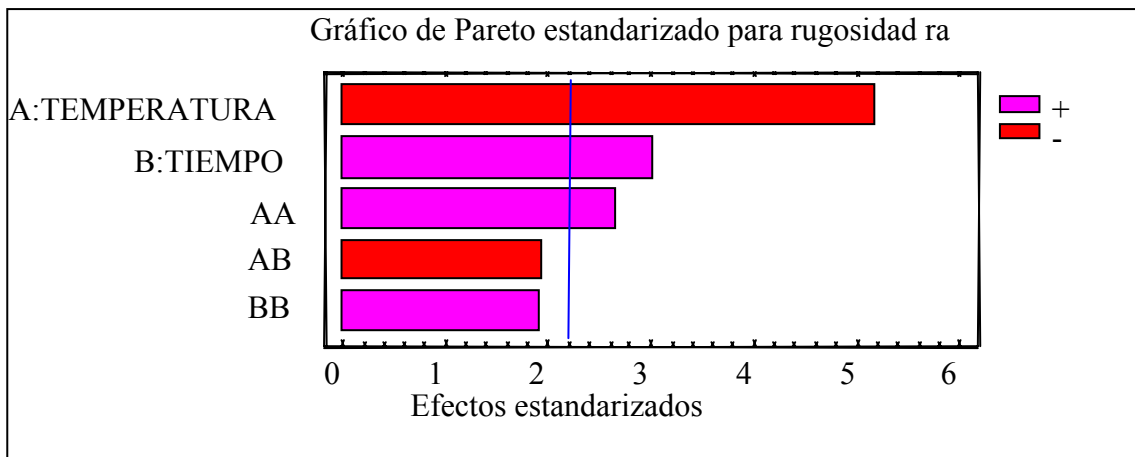
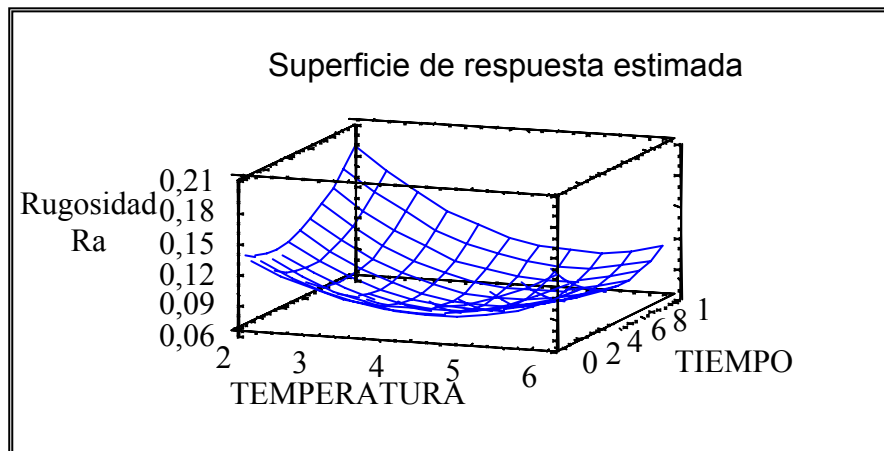


Figura A2. Grafico de superficie respuesta estimada

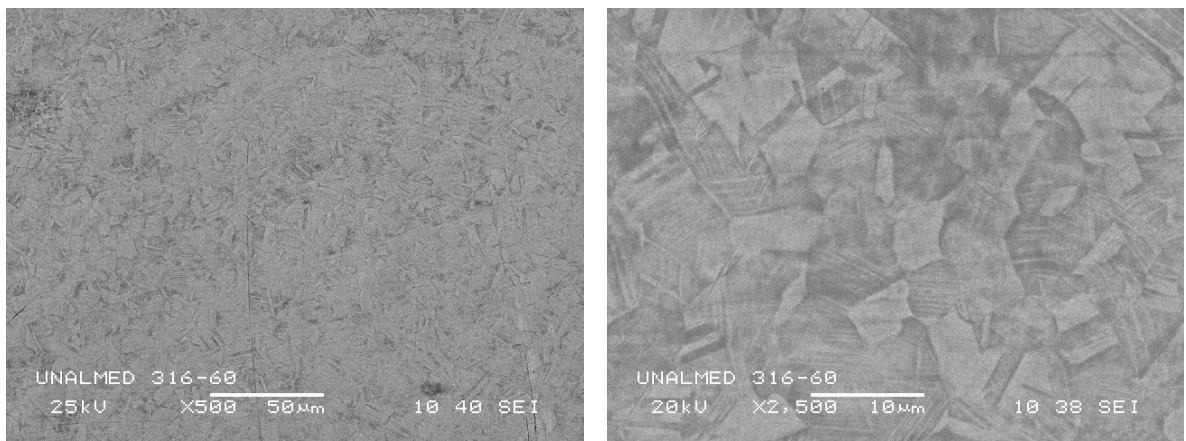


ANEXO B

MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO (SEM) PARA PROBETAS ELECTROPULIDAS

Acero inoxidable 316L electropulida a 60°C por 5 minutos, en solución de Ácido sulfúrico y Ácido fosfórico.

Figura B1. Imágenes SEM para 316L (a) a 500X (b) a 2500X



- **Mapa EDS para la capa electropulida**

Procesamiento de espectro formado:
No se omitieron picos

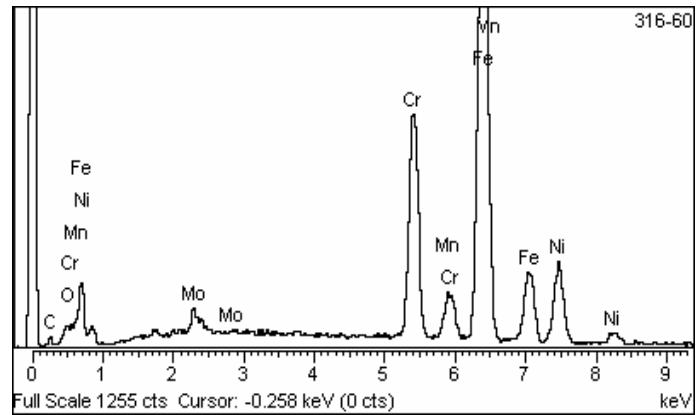
Opciones de procesamiento: Todos los elemento analizados (normalizados)
Números de iteraciones = 3

Estandar :

C = CaCO₃
O = SiO₂
Cr = Cr
Mn = Mn
Fe = Fe
Ni = Ni
Mo = Mo

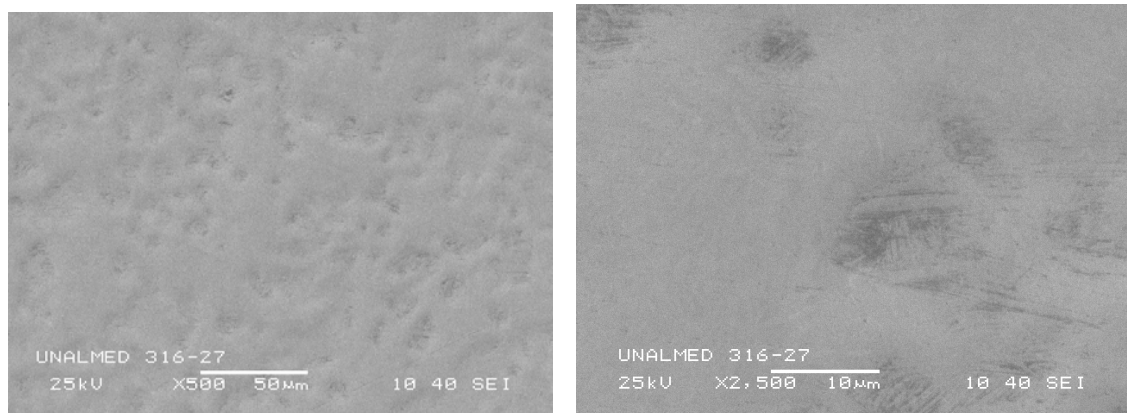
Elemento	% Peso	% Atómico
C K	4.34	17.03
O K	1.31	3.86
Cr K	16.45	14.89
Mn K	1.81	1.55
Fe K	60.53	51.03
Ni K	12.88	10.33
Mo L	2.68	1.31
TOTAL	100.000	

Figura B2. Mapa EDS para superficie electropulida de 316L



Acero inoxidable 316L electropulido a 27°C por 5 minutos, en solución 3M de Acido Sulfurico en Metanol

Figura B3. Imágenes SEM para 316L (a) a 500X (b) a 2500X



- **Mapa EDS para la capa electropulida**

Procesamiento de espectro:
No se omitieron picos

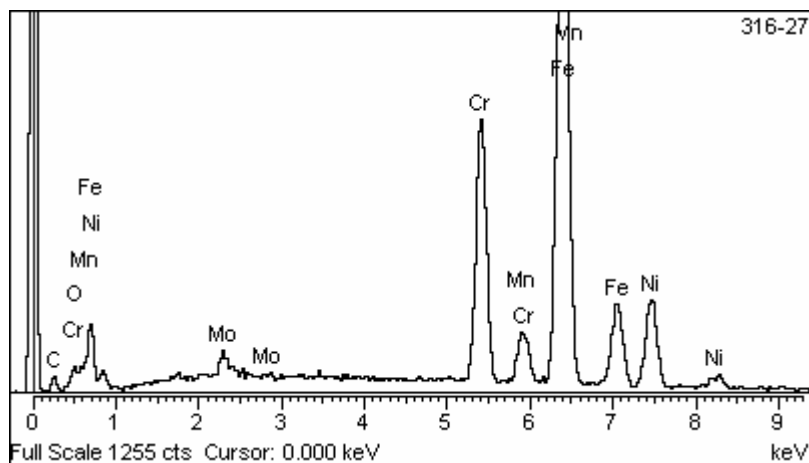
Opciones de procesamiento: Todos los elemento analizados (normalizados)
Números de iteraciones = 3

Estandar :

C = CaCO₃
O = SiO₂
Cr = Cr
Mn = Mn
Fe = Fe
Ni = Ni
Mo = Mo

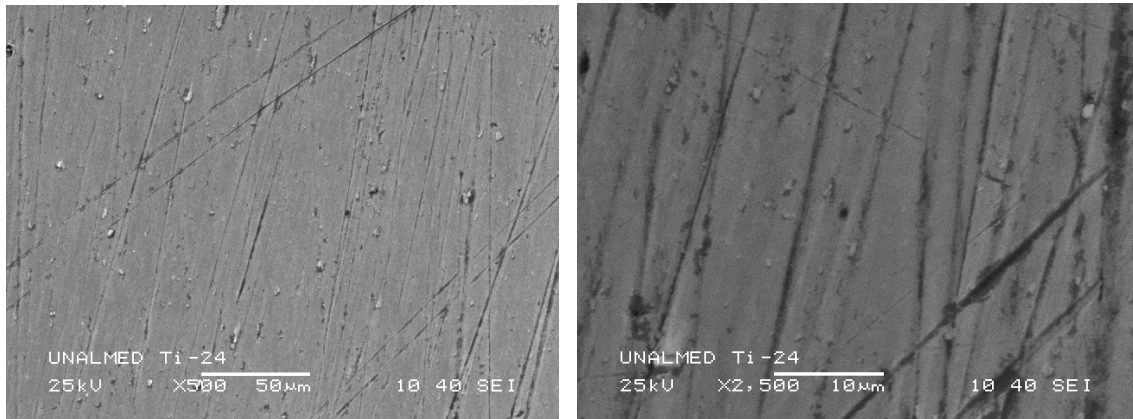
Elemento	% Peso	% Atómico
C K	5.93	21.98
O K	1.74	4.83
Cr K	16.27	13.93
Mn K	1.79	1.45
Fe K	58.66	46.74
Ni K	12.98	9.84
Mo L	2.62	1.21
TOTAL	100.000	

Figura B4. Mapa EDS para superficie electropulida de 316L



Ti6Al4V electropulido a 5°C por 5 minutos, en solución 10% de Ácido perclórico en Ácido Acético

Figura B5. Imágenes SEM para Ti6Al4V (a) a 500X (b) a 2500X



- **Mapa EDS para la capa electropulida**

Procesamiento de espectro:
No se omitieron picos

Opciones de procesamiento: Todos los elemento analizados (normalizados)
Números de iteraciones = 3

Standard :
Al Al₂O₃
Ti Ti
V V

Elemento	% Peso	% Atómico
Al K	5.14	8.80
Ti	91.03	87.73
V K	3.83	3.47
TOTAL	100.00	

