

**EVALUACIÓN DE EL EFECTO DE LA TEMPERATURA DE ANODIZADO  
SOBRE LA RESPUESTA TRIBOLÓGICA DE RECUBRIMIENTOS ANÓDICOS  
SOBRE LA ALEACIÓN Ti6Al4V**

**RAFAEL ANTONIO ROMERO BOHORQUEZ**

**JUAN MANUEL RODRÍGUEZ AGREDO**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER**

**FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUIMÍCAS**

**ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES**

**BUCARAMANGA**

**2012**

**EVALUACIÓN DE EL EFECTO DE LA TEMPERATURA DE ANODIZADO  
SOBRE LA RESPUESTA TRIBOLÓGICA DE RECUBRIMIENTOS ANÓDICOS  
SOBRE LA ALEACIÓN Ti6Al4V**

**RAFAEL ANTONIO ROMERO BOHORQUEZ**

**JUAN MANUEL RODRÍGUEZ AGREDO**

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

**Directora**

**Ph.D. SANDRA JUDITH GARCÍA VERGARA**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER**

**FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUIMÍCAS**

**ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES**

**BUCARAMANGA**

**2012**

## **AGRADECIMIENTOS**

Queremos agradecer a la Ph.D Sandra Judith García Vergara por el apoyo, la orientación y la oportunidad que nos brindo al dejarnos trabajar junto a ella.

Al grupo de investigación en corrosión por brindarnos las herramientas y la guía necesaria para llevar acabo satisfactoriamente las pruebas de este trabajo. Al Ph.D Dario Yesid Peña coordinador del GIC, al Magister Custodio Vásquez Quintero, la química Laura Quiroz, al ingeniero Juan Camilo Araque, a la ingeniera Adriana Paola Vega y a la ingeniera Viviana Camacho Grisales.

A Dios, a nuestras familias, amigos y demás compañeros que siempre nos acompañaron durante todo este largo camino Fabio, Edgar, Isaias, Javier, Edgar Leonardo, Martha, Yessenia, Fernanda, Ronald, Emer, Pedro, Roselly, Yolanda, Clara, Nancy, Patricia, Alejandro, Vicente, Daniel, Andres, Ricardo, Leonardo, Maria, Juliet y Alex. Muchas gracias.

## DEDICATORIA

*A mis padres Betty Isabel y Rafael Elías por ser pacientes, comprensivos y brindarme todo su apoyo. Aunque estuviesen lejos ellos siempre estuvieron conmigo en este largo camino. A mi hermano Jader Richard Sierra Bohórquez y por ultimo y no menos importante a la persona que hizo posible lo imposible para nuestra familia, a esa persona que me ha brindado un apoyo incondicional, por haberme brindado la oportunidad de conocer el otro lado de la moneda, por eso y mucho mas esta tesis es dedicada especialmente al artífice de este gran logro en mi vida. A mi hermano Arnold Rafael Romero Bohórquez.*

*RAFAEL ANTONIO ROMERO BOHÓRQUEZ*

## DEDICATORIA

*Primero que todo dedico esto a Dios, a mis padres Pedro Pablo y Claudia Beatriz, a mis hermanas María Paula y Alejandra, y a mi sobrina Ana Sofía, por el gran apoyo que me brindaron todos estos años. Por creer en mí, y darme la oportunidad de poder cumplir esta meta.*

*JUAN MANUEL RODRÍGUEZ AGREDO*

## CONTENIDO

	<b>pag.</b>
<b>INTRODUCCIÓN</b>	17
<b>1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA</b>	19
<b>2. OBJETIVOS</b>	21
<b>2.1. OBJETIVO GENERAL</b>	21
<b>2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS</b>	21
<b>3. MARCO TEÓRICO</b>	22
<b>3.1. ALEACIÓN Ti6Al4V</b>	22
<b>3.2. PROPIEDADES Y CARACTERÍSTICAS DE LA ALEACIÓN Ti6Al4V</b>	22
<b>3.3. MICROESTRUCTURAS DE LA ALEACIÓN Ti6Al4V</b>	24
<b>3.4. APLICACIONES BIOMÉDICAS</b>	26
<b>3.4.1 SISTEMAS DE FIJACIÓN Y DE OSTEOSÍNTESIS</b>	26
<b>3.4.2. PRÓTESIS ORTOPÉDICAS</b>	26
<b>3.4.3. IMPLANTES DENTALES</b>	27
<b>3.5. TRATAMIENTOS SUPERFICIALES</b>	27
<b>3.5.1. IMPLANTACIÓN IÓNICA</b>	27
<b>3.5.2. DEPOSICIÓN POR PLASMA</b>	28
<b>3.5.3. TRATAMIENTO POR LÁSER O POR HAZ DE ELECTRONES</b>	28
<b>3.5.4. ANODIZADO</b>	28
<b>3.5.4.1. Tipos de óxido de titanio</b>	30
<b>4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL</b>	32
<b>4.1. PULIDO MECÁNICO</b>	33
<b>4.2. PULIDO QUÍMICO</b>	33
<b>4.3. ANODIZADO</b>	34
<b>4.4. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA</b>	36

<b>4.5.</b>	<b>PIN ON DISK</b>	<b>37</b>
<b>5.</b>	<b>RESULTADOS Y ANÁLISIS</b>	<b>39</b>
<b>5.1.</b>	<b>PREPARACIÓN INICIAL</b>	<b>39</b>
<b>5.2.</b>	<b>ANODIZADO</b>	<b>40</b>
<b>5.2.1.</b>	<b>CURVAS VOLTAJE-TIEMPO</b>	<b>40</b>
<b>5.3.</b>	<b>ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA</b>	<b>43</b>
<b>5.3.1.</b>	<b>ALEACIÓN TI6AL4V SIN ANODIZAR</b>	<b>43</b>
<b>5.3.2</b>	<b>ALEACIÓN TI6AL4V ANODIZADA</b>	<b>45</b>
<b>5.3.2.1</b>	<b>Diagramas de Bode</b>	<b>45</b>
<b>5.3.2.2</b>	<b>Diagramas de Nyquist</b>	<b>48</b>
<b>5.3.3.</b>	<b>CIRCUITO EQUIVALENTE</b>	<b>49</b>
<b>5.3.3.1</b>	<b>Cálculo de espesores de la capa barrera</b>	<b>53</b>
<b>5.4.</b>	<b>PIN ON DISK</b>	<b>55</b>
<b>6.</b>	<b>CONCLUSIONES</b>	<b>59</b>
<b>7.</b>	<b>RECOMENDACIONES</b>	<b>61</b>
<b>8.</b>	<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>62</b>
<b>ANEXOS</b>		<b>67</b>

## LISTA DE TABLAS

	<b>pag.</b>
<b>Tabla 1.</b> Composición de la aleación Ti6Al4V.	22
<b>Tabla 2.</b> Propiedades mecánicas mínimas del Ti6Al4V forjado para aplicaciones biomédicas.	24
<b>Tabla 3.</b> Algunas propiedades físicas del TiO <sub>2</sub> .	31
<b>Tabla 4</b> Composición química de la solución RINGER.	38
<b>Tabla 5.</b> Resumen de los parámetros característicos de las curvas voltaje/tiempo obtenidas durante el anodizado de la aleación Ti6Al4V en una solución 1 M de H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> a 5°C, a 5 mA/cm <sup>2</sup> y diferentes tiempos de anodizado.	41
<b>Tabla 6.</b> Resumen de los parámetros característicos de las curvas voltaje/tiempo obtenidas durante el anodizado de la aleación Ti6Al4V en una solución 1 M de H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> a 24°C, a 5 mA/cm <sup>2</sup> y tiempos de anodizado.	42
<b>Tabla 7.</b> Valores de los elementos del circuito obtenidos en la simulación de la espectroscopia de impedancia electroquímica para las películas anódicas formadas en una solución 1 M de H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , a 5 mA/cm <sup>2</sup> , por 30, 60, 90, 120 y 150 s, y con condiciones de temperatura de: a) 5°C y b) 24°C.	51
<b>Tabla 8.</b> Resumen de los espesores de las capas anódicas formadas sobre la aleación Ti6Al4V, calculados a partir de los resultados de la impedancia electroquímica.	54
<b>Tabla 9.</b> Resumen de las densidades de corriente para las pruebas de rayado las cuales se realizaron en solución Ringer para las muestras anodizadas a las temperaturas de anodizado de 5° y 24°C.	58

## LISTA DE FIGURAS

	<b>pag.</b>
<b>Figura 1.</b> Microestructura mill annealed de la aleación Ti6Al4V.	24
<b>Figura 2.</b> Microestructura Widmanstatten de la aleación Ti6Al4V.	25
<b>Figura 3.</b> Microestructura martensítica de la aleación Ti6Al4V.	25
<b>Figura 4.</b> Metodología usada para el desarrollo del presente trabajo.	32
<b>Figura 5.</b> Dimensiones de las probetas de Ti6Al4V usadas en el desarrollo del presente trabajo.	33
<b>Figura 6.</b> Proceso de pulido químico de la aleación Ti6Al4V.	34
<b>Figura 7.</b> Fotografía del equipo de limpieza ultrasónica usado para la preparación de la muestras de Ti6Al4V.	35
<b>Figura 8.</b> Celdas utilizadas para el anodizado a (a) 5 y (b) 24 °C.	35
<b>Figura 9.</b> Esquema del anodizado de la aleación Ti6Al4V a 5°C.	36
<b>Figura 10.</b> Fotografía de la celda electroquímica para las medidas de impedancia de las muestras de Ti6Al4V anodizadas a 5 mA/cm <sup>2</sup> por 30, 60, 90, 120 y 150 s.	37
<b>Figura 11.</b> Fotografía de la celda electroquímica para las medidas de rayado de las muestras de Ti6Al4V anodizadas a 5 mA/cm <sup>2</sup> por 30, 60, 90, 120 y 150 s.	38
<b>Figura 12.</b> Micrografia óptica de la aleacion Ti6Al4V a 400X, atacada con solución Kroll.	39
<b>Figura 13.</b> Curvas voltaje tiempo para la aleación de Ti6Al4V anodizada a 5 mA/cm <sup>2</sup> en una solución 1 M de H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> a 5°C por 30, 60, 90, 120 y 150 s.	40
<b>Figura 14</b> Curvas voltaje tiempo para la aleación de Ti6Al4V anodizada a 5 mA/cm <sup>2</sup> en una solución 1 M de H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> a 24°C por 30, 60, 90, 120 y 150 s.	42
<b>Figura 15.</b> Gráfico de Nyquist para la muestra de la aleación Ti6Al4V pulida químicamente en una solución de ácido nítrico, ácido fluorhídrico y agua a una concentración con relación a volumen de 1-4-5 respectivamente a una temperatura de 24°C.	44
<b>Figura 16.</b> Gráfico de Bode para la muestra de la aleación Ti6Al4V pulida químicamente en una solución de ácido nítrico, ácido	45

fluorhídrico y agua a una concentración con relación a volumen de 1-4-5 respectivamente a una temperatura de 24°C. a) Módulo de impedancia y b) Ángulo de fase.

- Figura 17.** Gráficos de Bode obtenidos para las muestras de la aleación de Ti6Al4V anodizada a los tiempos de 30, 60, 90, 120 y 150 s en una solución 1 M de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> a 5°C a 5 mA/cm<sup>2</sup>. a) Módulo de impedancia y b) Ángulo de fase. 46
- Figura 18.** Gráficos de Bode obtenidos para las muestras de la aleación de Ti6Al4V anodizada por 30, 60, 90, 120 y 150 s en una solución 1 M de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> a 24°C a 5mA/cm<sup>2</sup>. a) Módulo de impedancia y b) Ángulo de fase. 48
- Figura 19.** Gráficos de Nyquist obtenidos para las muestras de la aleación de Ti6Al4V anodizada por 30, 60, 90, 120 y 150 s, en una solución 1 M de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> a 5°C a 5 mA/cm<sup>2</sup>. 49
- Figura 20.** Gráficos de Nyquist obtenidos para las muestras de la aleación de Ti6Al4V anodizada por 30, 60, 90, 120 y 150 s, en una solución 1 M de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> a 24°C a 5 mA/cm<sup>2</sup>. 50
- Figura 21.** Circuitos equivalentes empleados para la simulación de los espectros experimentales de impedancia electroquímica para películas anódicas formadas en una solución 1 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> a 5 y 24° C a 5mA/cm<sup>2</sup>, p o r 30, 60, 90, 120 y 150 s. 50
- Figura 22.** Curvas de rayado en una solución RINGER para las muestras anodizadas de la aleación Ti6Al4V a 5°C con carga de 0,2 N. 56
- Figura 23.** Curvas de rayado en una solución RINGER para las muestras anodizadas de la aleación Ti6Al4V a 24°C con carga de 0,2 N. 57

## RESUMEN

**TITULO: EVALUACIÓN DE EL EFECTO DE LA TEMPERATURA DE ANODIZADO SOBRE LA RESPUESTA TRIBOLÓGICA DE RECUBRIMIENTOS ANÓDICOS SOBRE LA ALEACIÓN Ti6Al4V\***

**AUTORES: ROMERO BOHORQUEZ, Rafael Antonio. \*\***

**RODRÍGUEZ AGREDO, Juan Manuel.**

**PALABRAS CLAVES:** Ti6Al4V, anodizado, ácido fosfórico, temperatura.

### DESCRIPCIÓN:

El anodizado de la aleación Ti6Al4V, es un proceso donde se producen capas de óxido de titanio en su superficie de un espesor mayor al obtenido naturalmente. El objeto del presente trabajo es estudiar el efecto de la temperatura de la solución de anodizado en el desarrollo de películas anódicas de TiO<sub>2</sub> sobre la aleación Ti6Al4V. La aleación fue anodizada en una solución 1 M de ácido fosfórico a temperaturas de 5 y 24°C, con una densidad de corriente de 5 mA/cm<sup>2</sup>, por 30, 60, 90, 120 y 150 segundos. Las curvas voltaje-tiempo mostraron un aumento inicial del voltaje de aproximadamente 3 V, esto por la presencia de una capa de TiO<sub>2</sub> que recubre la aleación. Posteriormente las curvas voltaje-tiempo presentaron un aumento lineal del voltaje con el tiempo de anodizado, lo cual indicaba la formación y crecimiento de una capa de óxido de titanio tipo barrera. Transcurridos 120 segundos el voltaje comenzó a mostrar oscilaciones, esto representó el comienzo de la formación de poros. Los espesores de las películas se determinaron mediante Espectroscopia de Impedancia Electroquímica. Las respuestas tribológicas de las películas anódicas fueron estudiadas desarrolladas a 5°C presentaron un comportamiento resistivo inferior al de las muestras anodizadas a 24°C, sugiriendo que el grado de porosidad o compactación de las películas cambia significativamente con la mediante el método de pin on disk, usando solución Ringer para registrar la variación de la densidad de corriente a medida que las películas fueron rayadas. La morfología de las películas de óxido corresponden a una película tipo barrera, que aumenta su espesor con el tiempo de anodizado. Sin embargo, la temperatura de anodizado no afecta significativamente el espesor final de las películas. La prueba de pin on disk mostró que las películas temperatura. Las películas producidas a baja temperatura mostraron mejores respuestas tribológicas.

---

\* Trabajo de grado

\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.  
Directora: Ph.D. Sandra Judith García Vergara

## ABSTRACT

**TITLE: EVALUATION OF THE EFFECT OF ANODIZING TEMPERATURE ON THE TRIBOLOGICAL RESPONSE OF ANODIC COATINGS ON Ti6Al4V ALLOY\***

**AUTORES: ROMERO BOHORQUEZ, Rafael Antonio.\*\***

**RODRÍGUEZ AGREDO, Juan Manuel.**

**KEYWORDS:** Ti6Al4V, anodizing, phosphoric acid, temperature.

### DESCRIPTION:

Anodizing the alloy Ti6Al4V, is a process whereby oxide layers of TiO<sub>2</sub> are produced on the surface with a greater thickness than that obtained naturally. The effect of temperature on the development of TiO<sub>2</sub> anodic films by anodizing of Ti6Al4V alloy is being studied in this work. The alloy was anodized in a 1 M solution of phosphoric acid at temperatures of 5 and 24 ° C, with a current density of 5 mA/cm<sup>2</sup>, for 30, 60, 90, 120 and 150 s. The voltage-time curves showed an initial rise in voltage of about 3 V, this due to the presence of TiO<sub>2</sub> layer overlying the alloy. Subsequently voltage-time curves showed a linear increase of voltage with the anodizing time, which indicated the formation and growth of the barrier layer. And after 120 s the voltage began to show oscillations, which represent the beginning of pore formation. The thicknesses of the films were determined by Electrochemical Impedance Spectroscopy. The tribological responses of the films were studied by a pin on disk method, using a Ringer solution to register the variation of the current density as the films are scratched. The oxide layers correspond in morphology to a barrier type film, with a thickness that increases with the anodizing time. However the temperature of anodizing does not affect significantly the final thickness of the films. The pin on disk test showed that the films developed at 5°C had a lower resistive behavior than that for the samples anodized at 24°C, suggesting that the degree of porosity or compaction of the films change with significantly temperature. The films produced at lower temperature showed better tribological responses.

---

\* Degree work

\*\* Faculty of Physicochemical Engineering. School of Metallurgical Engineering and Materials Science.  
Director: Ph.D. Sandra Judith García Vergara

## INTRODUCCIÓN

En la actualidad el avance vertiginoso de la tecnología se da debido a la necesidad de mejorar la calidad de vida del ser humano. Los avances en electrónica, en la industria automovilística, aeroespacial, militar y médica, entre otras, se dan en gran medida al mejoramiento y desarrollo de materiales, gracias a la constante investigación en todos los campos que conlleva la evolución tecnológica.

La aplicación tecnológica de los materiales es tal que pareciera que no existieran límites para los usos a los que se podría destinar. Entre la gran cantidad de materiales que hay en la actualidad cabe destacar aquellos que tienen propiedades tan especiales, que es posible utilizarlos con fines médicos, debido a que soportan estar en contacto con el cuerpo humano sin producir efectos nocivos, estos son conocidos como biomateriales.

Los biomateriales son materiales que se caracterizan por ser de tipo no biológico y son muy utilizados como implantes biológicos en la reparación, restauración y/o remplazo de partes enfermas o dañadas del cuerpo humano<sup>1</sup>. Algunos de los requerimientos básicos necesarios para ser un biomaterial son: presentar una estabilidad química, un comportamiento mecánico adecuado y una biocompatibilidad en fluidos corporales y tejidos.

Entre los biomateriales más destacados se pueden nombrar al titanio y sus aleaciones, más específicamente la aleación Ti6Al4V. Esta aleación se caracteriza por presentar una gran biocompatibilidad, alta resistencia a la corrosión<sup>1</sup> y muy buenas propiedades mecánicas.

La gran resistencia a la corrosión de la aleación Ti6Al4V se debe particularmente a la formación de una película protectora de  $TiO_2$  capaz de soportar los ataques químicos producidos por el organismo del ser humano. Cuando esta aleación se

utiliza en articulaciones, es necesario efectuar un tratamiento superficial con la finalidad de provocar un endurecimiento para aumentar la resistencia al desgaste, y con esto evitar la liberación de iones de aluminio y vanadio que son perjudiciales para el cuerpo.

Uno de los métodos usados para mejorar las propiedades superficiales de la aleación Ti6Al4V es el anodizado, el cual consiste básicamente en hacer crecer esta película nativa de TiO<sub>2</sub> de una manera más significativa, haciendo que tanto la resistencia a la corrosión como al desgaste mejoren.

En el presente trabajo se estudió la respuesta tribológica de la aleación Ti6Al4V, mediante la técnica pin on disk en una solución simulada de fluido biológico (Solución RINGER). La aleación fue anodizada en una solución 1 M de ácido fosfórico a 5 y 24°C, a una densidad de corriente de 5 mA/cm<sup>2</sup>. Se observaron los efectos que pueden tener el tiempo y la temperatura sobre la formación de la película anódica de TiO<sub>2</sub>.

Se pudo observar el efecto significativo tanto de los tiempos de exposición, como de las temperaturas a las que fueron expuestas las muestras. A medida que el tiempo de anodizado aumentaba, lo hacían los voltajes máximos, y eso repercutía en un aumento en el espesor de las películas de TiO<sub>2</sub> sobre la aleación Ti6Al4V. También se pudo demostrar por medio de los datos experimentales calculados en la prueba de EIS y su posterior cálculo de espesores que el anodizado a una temperatura de 5°C produce espesores de las películas muy similares a los anodizados a 24°C. Sin embargo por medio del ensayo del Pin on Disk, se demostró que hay una mayor resistencia tanto al desgaste como a la corrosión en las muestras anodizadas a 5°C.

## 1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

En los últimos años la demanda por el uso de titanio y sus aleaciones en muchas áreas de aplicaciones militares y civiles se ha incrementado por la necesidad de reducir el peso de los componentes. Debido al alto costo del titanio, el uso de procesos de manufactura como fundición o forja han sido de gran interés por brindar la posibilidad de obtener piezas con gran variedad de formas y buen control dimensional sin pérdida de material. Las principales dificultades en fundir titanio y aleaciones de titanio de alta calidad son: el alto punto de fusión y la extremadamente alta reactividad de la colada con sólidos, líquidos y gases a alta temperatura<sup>4</sup>.

El hecho de trabajar en contacto con fluidos corporales los cuales tienen una gran facilidad de deteriorar los materiales, ha suscitado el uso de varios tipos de aleaciones metálicas y cerámicas<sup>19</sup>. El hombre con el paso de los años y desde el descubrimiento de la gran biocompatibilidad que tiene el titanio y sus aleaciones ha trabajado por mejorarlas y buscar un mejor desempeño de ellas para el reemplazo de partes del cuerpo que necesitan una buena resistencia al desgaste y buenas propiedades mecánicas. Una de las aleaciones de titanio más características es la aleación Ti6Al4V, la cual posee una gran biocompatibilidad, debido a su muy buena resistencia a la corrosión proporcionada tanto por el titanio como por el aluminio, además de presentar propiedades como lo son la alta resistencia al esfuerzo por unidad de peso y un alto punto de fusión<sup>18</sup>. El aluminio tiende a estabilizar la fase alfa, mientras que el vanadio por el contrario hace estabilizar la fase beta.<sup>3, 21</sup> Lo que proporciona una pequeña relación de la cantidad que se desea en la aleación.

Desafortunadamente las películas de óxido de titanio producidas naturalmente por la aleación Ti6Al4V, que son las responsables de su gran biocompatibilidad a su vez presentan una resistencia mecánica baja, además limitan las propiedades

tribológicas de la aleación Ti6Al4V disminuyendo seriamente sus usos, especialmente en los componentes mecánicos o conjunciones (por ejemplo en pernos y tuercas)<sup>18</sup>.

La abrasión que presenta normalmente algunos implantes ortopédicos durante el servicio, afectan la integridad de la película de oxido y a su vez afecta su resistencia a la corrosión. Esto debido a la presencia de fuerzas mecánicas que inducen una acelerada degradación de los implantes afectando su funcionalidad. Como resultado de esto se da el desprendimiento de partículas al organismo las cuales pueden causar reacciones inflamatorias, ocasionando dolor<sup>10</sup>. Es por esto que es necesaria una mejor comprensión tanto en lo concerniente al comportamiento de la aleación Ti6Al4V frente a la fricción y al desgaste, como también la comprensión y el desarrollo de métodos que ayuden a la aleación Ti6Al4V a reducir las pérdidas durante el servicio y mejorar su resistencia a la corrosión. Diversos tratamientos superficiales existen para mejorar estos problemas, como el anodizado que provee una buena resistencia al desgaste y a la corrosión, mejorando su biocompatibilidad.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GENERAL**

- Evaluar el efecto de la temperatura de anodizado sobre la respuesta tribológica de recubrimientos anódicos sobre la aleación Ti6Al4V.

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Desarrollar películas anódicas de  $\text{TiO}_2$  a partir del anodizado de una aleación de Ti6Al4V en ácido fosfórico, variando la temperatura.
- Evaluar los recubrimientos de  $\text{TiO}_2$  por medio de las técnicas de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) y Pin on Disk.

### 3. MARCO TEÓRICO

#### 3.1 ALEACIÓN Ti6Al4V

La aleación Ti6Al4V o Titanio grado 5 (Según norma ASTM B367), es una aleación de tipo  $\alpha/\beta$ , es decir que tienen gran resistencia, además de que puede ser tratada térmicamente<sup>29</sup>. Asimismo representa más del 50% de las aleaciones de titanio usadas actualmente<sup>12</sup>. Esta aleación también puede adquirir diferentes tipos de microestructuras dependiendo del tratamiento termomecánico que se dé. Las más destacadas son la estructura equiaxial, la martensítica, la laminar y la bimodal<sup>11</sup>. En la tabla 1 se presenta la composición del Ti6Al4V según normas internacionales.

**Tabla 1.** Composición de la aleación Ti6Al4V [22]

	Composición [wt%]							
	Al	V	Fe	C	O	N	H	Ti
UNE-7301	5,5-6,50	3,5-4,50	0,25	0,08	0,13	0,05	0,01	Bal
ISO 5832-3	5,5-6,75	3,5-4,50	0,30	0,08	0,20	0,05	0,01	Bal
ASTM F136	5,5-6,50	3,5-4,50	0,25	0,08	0,13	0,05	0,01	Bal

#### 3.2 PROPIEDADES Y CARACTERÍSTICAS DE LA ALEACIÓN Ti6Al4V

El titanio presenta dimorfismo, ya que a temperatura ambiente su estructura es hexagonal compacta (alfa) y a una temperatura por encima de 882°C su estructura es cubica centrada en el cuerpo (beta), esta estructura se vuelve inestable a

valores por debajo de 882°C, volviendo así de nuevo a la fase alfa. Esta propiedad permite que al titanio se le pueda hacer tratamientos térmicos, siendo el único metal ligero con esta propiedad. Además esta transformación le permite al titanio obtener aleaciones con microestructuras diferentes de tipo alfa, alfa-beta y beta. Estas se dan en la medida de la capacidad de los aleantes para estabilizar la fase alfa o la fase beta<sup>15</sup>.

Entre la gran mayoría de aleaciones de titanio que hay, una de la más importante es la aleación Ti6Al4V, la cual debido a su cualidad de formar capas de óxido, principalmente TiO<sub>2</sub> de aproximadamente 2 a 7 nanómetros de espesor, la hace capaz de resistir casi cualquier ataque químico, entre ellos el ambiente hostil del cuerpo humano, haciéndolo muy útil como biomaterial<sup>28</sup>.

Aunque la capa natural producida de TiO<sub>2</sub> tiene una gran resistencia a la corrosión, también presenta propiedades mecánicas pobres, como lo son la baja dureza y la pobre resistencia al desgaste, lo cual dificulta el empleo de estas como prótesis, ya que se verán afectadas al estar en contacto con los tejidos del cuerpo<sup>27</sup>. Es por esto que es necesario el uso de métodos externos que aumenten el espesor de la capa de TiO<sub>2</sub>, para mejorar sus propiedades mecánicas.

Las aleaciones de titanio y principalmente la aleación Ti6Al4V se utilizan cada vez más en una variedad de aplicaciones dentales y ortopédicas debido a su buena biocompatibilidad<sup>20</sup>.

En cuanto a las propiedades mecánicas de la aleación, uno de los factores que influye más es el método de cómo se obtienen las muestras. Por ejemplo si la aleación es colada sus propiedades son inferiores a las de la aleación forjada, es por esto que la mayoría de piezas de un tamaño pequeño se hacen por forja, entre éstas están las piezas utilizadas en prótesis e implantes. Otro aspecto que influye en el aumento tanto del límite elástico como de la resistencia a la tracción del Ti6Al4V es el uso de tratamientos térmicos<sup>22</sup>. En la tabla 2 se presenta las propiedades mecánicas de acuerdo a diversas normativas internacionales.

**Tabla 2.** Propiedades mecánicas mínimas del Ti6Al4V forjado para aplicaciones biomédicas. [22]

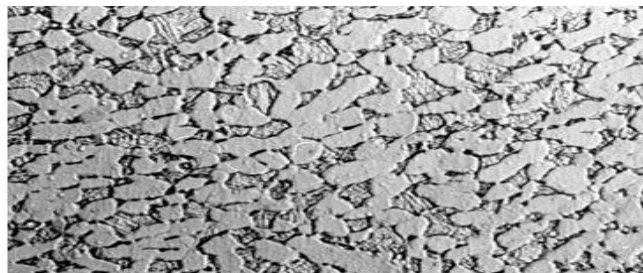
	Resistencia a tracción (MPa)	Límite elástico (MPa)	Elongación (%)	Estricción (%)
Forjado				
ASTM F136	860	795	10	25
ASTM F1472	930	860	10	20-25
BS7252	860	780	10	25
ISO 5832-3	860	780	10	-
Colado				
ASTM F1108	860	758	8	14

### 3.3 MICROESTRUCTURA DE LA ALEACIÓN Ti6Al4V

La aleación Ti6Al4V puede presentar diferentes microestructuras dependiendo del tipo de tratamiento térmico al que sea expuesto, ya sea microestructura mill annealed, Widmanstätten o martensítica.

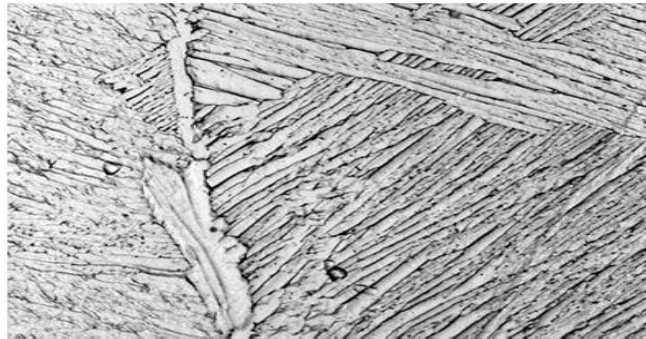
La estructura que se produce luego de forjada la aleación es denominada “*mill annealed*” y esta consiste básicamente en granos equiaxiales finos de fase  $\alpha$  y  $\beta$ <sup>25</sup>.

**Figura 1.** Microestructura mill annealed de la aleación Ti6Al4V. [17]



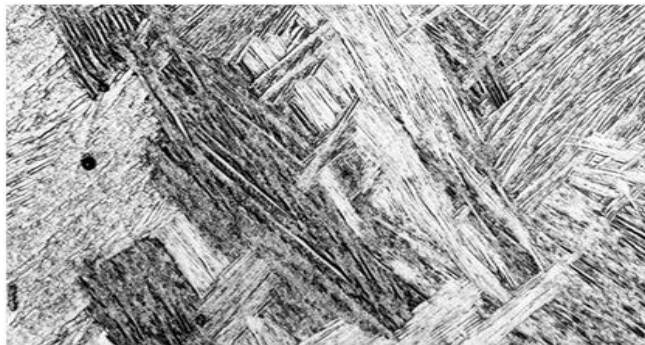
Cuando la aleación Ti6Al4V es sometida a un enfriamiento lento desde temperaturas superiores a 1040°C es decir la temperatura  $\beta$ -transus, forma estructuras laminares o de Widmanstatten<sup>17</sup>. Esta estructura resulta en gruesas placas de fase  $\alpha$  y finas placas de fase  $\beta$  unidas en paquetes o colonias.

**Figura 2.** Microestructura Widmanstatten de la aleación Ti6Al4V. [17]



Enfriando rápidamente desde temperaturas superiores a  $\beta$ -transus se obtiene una estructura conocida como martensita, esta es acircular o finamente laminar<sup>17</sup>.

**Figura 3.** Microestructura martensítica de la aleación Ti6Al4V. [17]



### **3.4 APLICACIONES BIOMÉDICAS**

La utilidad de la aleación Ti6Al4V y las demás aleaciones de titanio como material biomédico radica, como se expuso anteriormente, en su alta resistencia a la corrosión en medios fisiológicos<sup>15</sup>.

La aleación Ti6Al4V esta siendo utilizada actualmente en la fabricación de prótesis orales, prótesis articulares, también en piezas que hacen parte de válvulas cardiacas y componentes de marcapasos. Además se están elaborando tanto placas como clavos de osteosíntesis para la recuperación de fracturas en los huesos<sup>27</sup>. Algunas de sus aplicaciones más destacadas son expuestas a continuación.

**3.4.1 SISTEMAS DE FIJACIÓN Y DE OSTEOSÍNTESIS.** Estos implantes se utilizan generalmente para la sustitución de tejidos duros, generalmente huesos. Algunos se usan como fijadores externos, placas, clavos-placa, tornillos y clavos intermedulares. Aunque la aleación Ti6Al4V presenta grandes propiedades y es un excelente material para este tipo de aplicaciones, no es muy común su utilización, debido a que la mayoría de estos implantes son temporales, y en ese caso se pueden utilizar otro tipo de biomateriales como el acero inoxidable AISI 316 L, debido a su relativo bajo costo en comparación con la aleación Ti6Al4V<sup>16</sup>.

**3.4.2 PRÓTESIS ORTOPÉDICAS.** Este tipo de implantes son utilizados para la sustitución de articulaciones, y son muy importantes en los tratamientos para problemas como la artrosis articular y la artritis reumatoide. Cabe destacar que las prótesis más utilizadas son las de cadera y rodilla, aunque existen muchas otras como las de hombro, codo, tobillo o muñeca<sup>16</sup>. La aleación Ti6Al4V es la de mayor

aplicación debido a sus excelentes propiedades mecánicas, además de su resistencia a la corrosión y a la fatiga.

**3.4.3 IMPLANTES DENTALES.** Estos implantes pueden ser de dos tipos, uno es el que le da soporte a la dentadura, y el otro es el que simplemente substituye al diente. Deben ser resistentes a la corrosión, tener una gran biocompatibilidad y buenas propiedades mecánicas<sup>16</sup>. La aleación Ti6Al4V y en general todas las aleaciones de titanio son las mas utilizadas. A su vez las aleaciones de titanio pueden ser sometidas a tratamientos superficiales para así aumentar sus propiedades y mejorar la calidad de los implantes.

### **3.5 TRATAMIENTOS SUPERFICIALES**

El uso de tratamientos de modificación superficial de la aleación Ti6Al4V se dan debido que mejoran tanto la resistencia a la corrosión como también la resistencia al desgaste, dándole la posibilidad a la aleación de aplicarse en ciertos casos como en las articulaciones donde la fricción es constante<sup>22</sup>. A continuación se describen algunos de los métodos más usados para proteger la aleación.

#### **3.5.1 IMPLANTACIÓN IÓNICA**

Es una técnica en donde se aceleran tanto iones de nitrógeno, boro, carbono un oxígeno hacia el substrato por medio de un elevado potencial eléctrico de aproximadamente 10 a 100 kV. Normalmente para las aleaciones de titanio el ion más usado es el de nitrógeno a un potencial cercano a los 50kV durante una hora. Durante este proceso se formar nitruros, principalmente nitruro de titanio el cual presenta gran dureza<sup>22</sup>.

### **3.5.2 DEPOSICIÓN POR PLASMA**

En esta técnica se usa básicamente plasma a temperaturas entre los 400° y 1000°C en iones de nitrógeno, también presenta buenos resultados en lo que refiere al desgaste y un mejoramiento de las propiedades tribológicas<sup>22</sup>.

### **3.5.3 TRATAMIENTO POR LÁSER O POR HAZ DE ELECTRONES**

En este proceso se pueden realizar tratamientos superficiales en un material mediante el uso de láser o de un haz de electrones con una potencial similar a la usada en soldadura industrial. De esta forma se consigue modificar las propiedades superficiales del material, tales como la composición química de la aleación, la homogeneidad del material, la estructura cristalina y el porcentaje de impurezas. Para el caso de las aleaciones de titanio se ha experimentado la adición de nitrógeno, carbono, silicio, boro y tierras raras como el cerio<sup>22</sup>.

### **3.5.4 ANODIZADO**

El anodizado es un proceso electroquímico en el cual se forman capas de óxido alrededor de las superficies de algunos metales. Algunas de las propiedades que se mejoran por medio de este proceso son la resistencia a la corrosión, la disminución de liberación iónica al medio fisiológico, un aumento de la dureza superficial, además de la resistencia al desgaste<sup>26</sup>.

Actualmente existen varias técnicas o tratamientos sirven para mejorar las propiedades superficiales de los biomateriales, pero el anodizado es generalmente el método más sencillo<sup>6</sup> y útil para modificar superficialmente algunos metales entre los que se encuentran el titanio, aluminio, estaño, zinc. Obteniendo estructuras nanoporosas o nanotubulares altamente orientadas<sup>7</sup>.

El objetivo primordial del anodizado es crear una barrera protectora en la superficie metálica que lo ayude a prevenir la degradación en ambientes corrosivos<sup>12</sup>. El proceso electroquímico de oxidación anódica en los metales logra un recubrimiento de mayor densidad y espesor en comparación con la capa oxidante natural de óxido, lo que conlleva al notable mejoramiento de las propiedades tribológicas, además incrementa su resistencia a la corrosión y eventualmente un aumento en la biotolerancia<sup>6</sup>. Estos recubrimientos o películas formadas durante el anodizado de la aleación Ti6Al4V presentan dos tipos de morfologías características dependiendo de como se manejen las variables durante el anodizado. La primera película que se forma es la denominada de tipo barrera, que se distingue por ser una película tridimensional de óxido, la cual se caracteriza por aumentar su espesor en función del potencial aplicado. Esta película puede constituirse de manera solitaria como una película pasivante o formando parte de una película más compleja<sup>13</sup>.

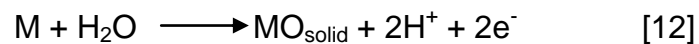
En el caso de la aleación Ti6Al4V, al aumentar el voltaje en el anodizado, el crecimiento de los espesores afecta de una manera particular la película de óxido, coloreándola, esto debido a que durante el crecimiento de las películas, la morfología propia del óxido hace que se presente una interferencia lumínica, causando este fenómeno de coloración. El espectro de colores es variado y depende del voltaje aplicado en el anodizado. El otro tipo de película posible es la de tipo porosa, esta se da cuando los gradientes de potencial en el anodizado son tan grandes, que producen una ruptura en óxido mismo. En ese instante la capa deja de ser barrera y empieza a formar porosidades sobre su superficie. Este fenómeno no sólo depende del voltaje aplicado, además depende del electrolito que se utilice durante el anodizado. Durante la ruptura de los óxidos de titanio, la película pasa de ser cristalina en su forma barrera a ser amorfa en su forma como película porosa<sup>23</sup>.

Los parámetros más significativos en el proceso de anodizado son: la concentración del electrolito, el pH, el tipo de electrolito, la temperatura del

electrolito, el tiempo de anodizado, el voltaje y la densidad de corriente (ya sea un proceso potencioestático o galvanostático).

Durante el anodizado de las aleaciones de titanio, la formación de las películas de  $\text{TiO}_2$  ocurre en la interfase metal-solución<sup>12</sup>. Durante el proceso los cationes metálicos se disuelven dentro de la solución reaccionando de tal forma que el producto formado se deposita en la superficie metálica<sup>12</sup>.

La ecuación general del anodizado es:



**3.5.4.1 Tipos de óxidos de titanio.** Debido a la alta reactividad con el oxígeno, el titanio presenta varios estados de oxidación, tal es su grado de reactividad que puede formar óxidos al ser expuesto a prácticamente cualquier especie que contenga oxígeno, hasta en condiciones de vacío<sup>21</sup>. Además el titanio presenta una gran solubilidad con el oxígeno. Debido a esto el titanio tiene a formar gran diversidad de especies.

Generalmente los óxidos de titanio, presentan una gran estabilidad termodinámica, además muestran energías libres de formación negativas al formarse en muchos medios oxidantes tales como el oxígeno, el agua o moléculas orgánicas con oxígeno<sup>21</sup>.

Aunque el titanio puede formar gran variedad de óxidos, se sacará a colación el que es considerado el más importante debido a la versatilidad de sus aplicaciones haciéndolo el óxido de titanio más significativo, el  $\text{TiO}_2$ . Este óxido tiene características alotrópicas, que de forma natural puede presentarse en tres fases distintas, la anatasa, el rutilo y la brookita.

El  $\text{TiO}_2$  en sus tres fases naturales presenta una gran resistividad y una considerable dureza. Es usado en gran cantidad de aplicaciones, como son, los

espejos dieléctricos para láseres y filtros interferenciales, además de que es muy usado como agregado en diferentes tipos de pinturas<sup>21</sup>. Una aplicación importante del rutilo como tal se da en el proceso de osteointegración de implantes médicos de titanio y aleaciones de titanio. Este óxido en la fase de rutilo crece de manera natural en el titanio en presencia de oxígeno y se caracteriza por ser muy estable, adherente, como también de tener muy buenas propiedades mecánicas. Es resistente al ataque de sustancias corrosivas y presenta una gran biocompatibilidad<sup>21</sup>.

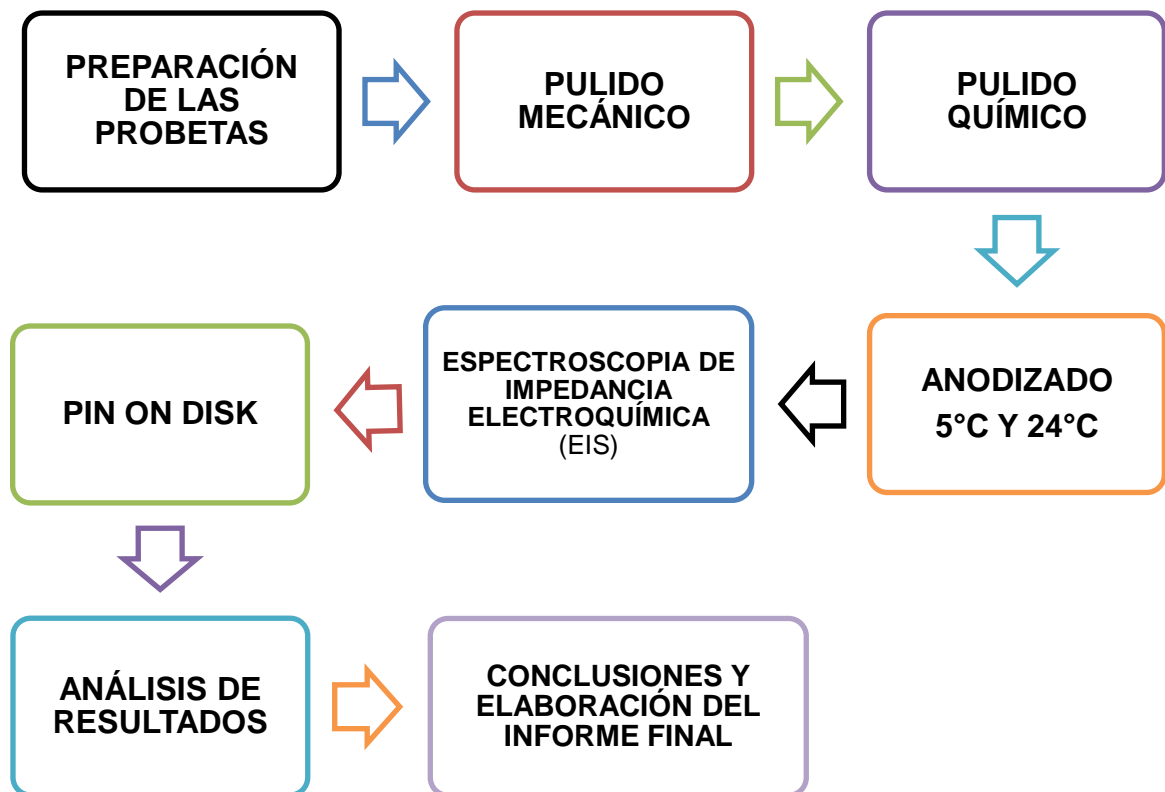
**Tabla 3.** Algunas propiedades físicas del TiO<sub>2</sub> [21].

	Parámetros de red			Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Temperatura de fusión (°C)	Resistividad eléctrica (Ωm)	Índice de refracción
	a	b	c				
Brookita	9,18	5,45	5,15	4,14	1825	10 <sup>13</sup>	2,58
Anatasa	3,79	3,79	9,51	3,89	1825	10 <sup>13</sup>	2,55
Rutilo	4,59	4,59	2,96	4,25	1825	10 <sup>13</sup>	2,62

#### 4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

A continuación se describe la metodología experimental seguida para llevar a cabo el presente trabajo (Figura 4). La aleación objeto de estudio fue la aleación Ti6Al4V, suministrada por la empresa Quirúrgicos Especializados S.A. El proceso de anodizado de la aleación se llevo a cabo en una solución 1 M de ácido fosfórico a 24 y 5° C, a una densidad de corriente de 5 mA/cm<sup>2</sup> y variando el tiempo de exposición. Luego se determinaron los espesores de los óxidos de titanio formados, mediante espectroscopia de impedancia electroquímica y sus propiedades tribológicas mediante la técnica pin on disk.

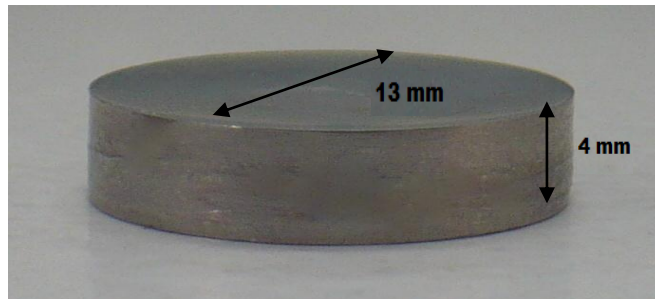
**Figura 4.** Metodología usada para el desarrollo del presente trabajo.



## 4.1 PULIDO MECÁNICO

Las probetas de la aleación Ti6Al4V se obtuvieron de una barra en forma cilíndrica y fueron pulidas con papeles abrasivos de carburo de silicio #120, #180, #250, #320, #400, y #600, para disminuir el grado de rugosidad presentada por su corte, con el fin de tener una superficie más uniforme. La figura 5 muestra las dimensiones de las probetas usadas. La microestructura de la aleación se determinó, mediante ataque con la solución Kroll, de composición en volumen 5% de HNO<sub>3</sub>, 10% de HF y el resto agua destilada, por 15 segundos<sup>8</sup>. Después se observó la microestructura usando el Microscópio Óptico Olympus BX41 a un aumento de 400x (Figura 12).

**Figura 5.** Dimensiones de las probetas de Ti6Al4V usadas en el desarrollo del presente trabajo.



## 4.2 PULIDO QUÍMICO

Con el fin de eliminar las posibles imperfecciones en la superficie, las probetas de la aleación Ti6Al4V se pulieron mediante ataque químico con una solución de ácido nítrico, ácido fluorhídrico y agua a una concentración con relación en volumen de 1,4 y 5 respectivamente, por 300 a 480 s. Las probetas una vez pulidas se sumergieron en soluciones de carbonato de calcio, etanol y agua

destilada para neutralizar el ácido fluorhídrico. Finalmente las probetas fueron secadas con aire frio y almacenadas en un desecador.

**Figura 6.** Proceso de pulido químico de la aleación Ti6Al4V.



### 4.3 ANODIZADO

Todas las probetas a anodizar, fueron sometidas a una limpieza con ultrasonido por 480 s en etanol, para desengrasarlas y eliminar cualquier rastro de abrasivo. Seguidamente las muestras se secaron con aire frio y se almacenaron en un desecador.

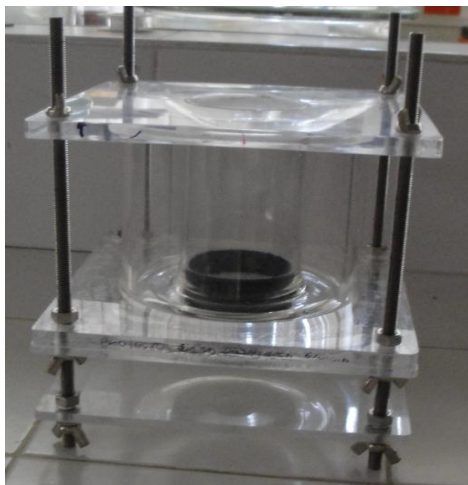
Las pruebas de anodizado se llevaron a cabo en una solución de ácido fosfórico a una concentración de 1 M y a una densidad de corriente de  $5 \text{ mA/cm}^2$ . Se utilizaron dos celdas una para  $5^\circ\text{C}$  y otra para  $24^\circ\text{C}$ , como se muestran en la Figuras 8. Se utilizaron dos electrodos en la cual la muestra de la aleación Ti6Al4V actúa como ánodo y una lámina de acero inoxidable AISI 316 como cátodo. Se utilizó corriente continua, usando una fuente de potencia marca Thermo EW 28408, y para registro de los datos de voltaje se empleó un osciloscopio marca Fluke 123. La Figura 9 muestra el esquema de la celda de anodizado utilizada.

**Figura 7.** Fotografía del equipo de limpieza ultrasónica usado para la preparación de las muestras de Ti6Al4V.



**Figura 8.** Celdas utilizadas para el anodizado a (a) 5 y (b) 24 °C.

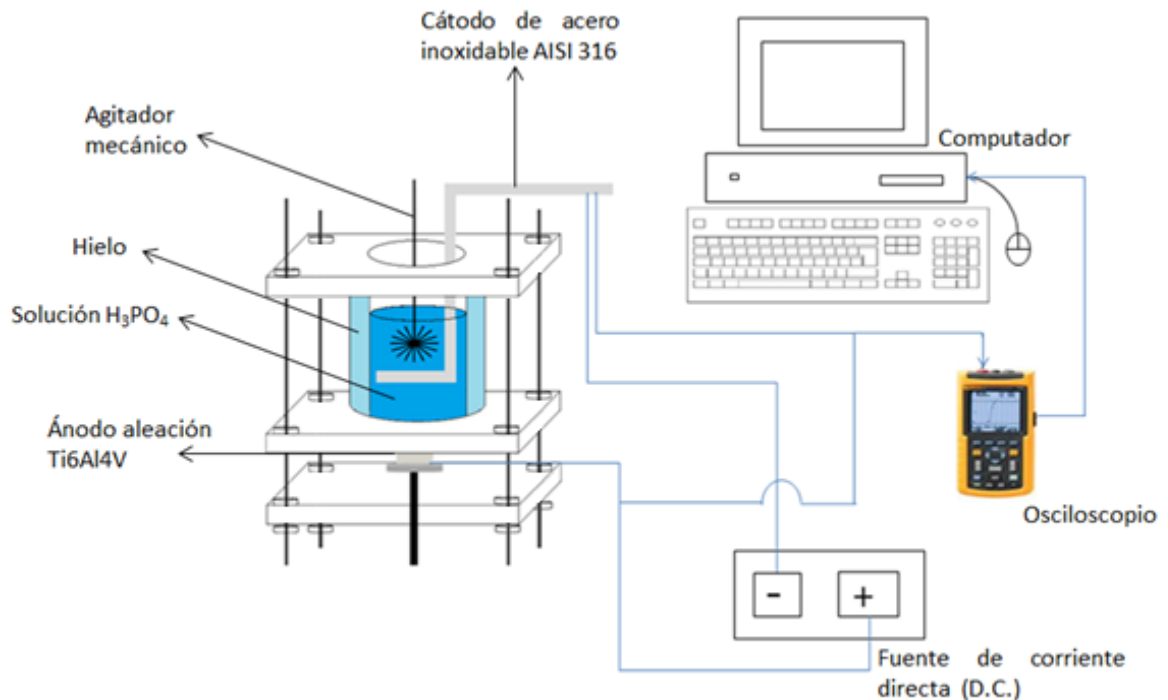
**a)**



**b)**



**Figura 9.** Esquema del anodizado de la aleación Ti6Al4V a 5°C.



#### 4.4 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

Las probetas anodizadas fueron evaluadas mediante espectroscopia de impedancia electroquímica con el propósito de determinar su espesor, la cual se llevó a cabo en una celda de tres electrodos, como electrodo de referencia se usó plata - cloruro de plata, como electrodo auxiliar grafito y la probeta actuando como electrodo de trabajo (Figura 10). Se usó una solución acuosa 0.5 M de cloruro de sodio a 25°C. Se utilizó este electrolito para evitar la disolución de la película anódica. Los gráficos de Nyquist y Bode se obtuvieron por medio de un potenciostato/galvanostato GAMRY 600. La amplitud del voltaje fue de 25 mV y el rango de frecuencias se escogió desde 50000 hasta 0.05 Hz. El área de exposición de la muestra fue de aproximadamente 0,12 cm<sup>2</sup>. Se utilizó el

Software Zview, para la simulación de los espectros de impedancia electroquímica.

**Figura 10.** Fotografía de la celda electroquímica para las medidas de impedancia de las muestras de Ti6Al4V anodizadas a  $5 \text{ mA/cm}^2$  por 30, 60, 90, 120 y 150 s.



#### 4.5 PIN ON DISK

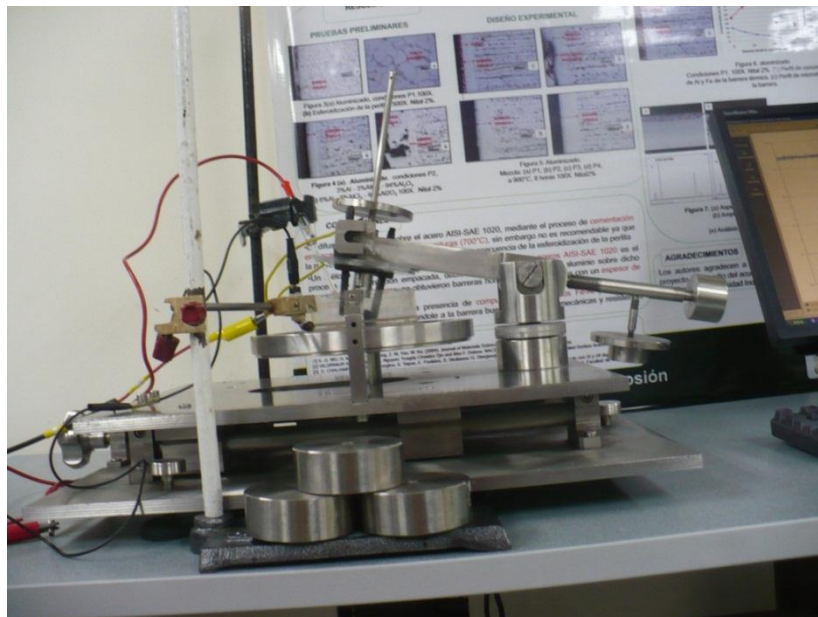
Las muestras anodizadas también fueron sometidas a una prueba de desgaste las cuales fueron realizadas en la máquina de pin on disk, la cual se muestra en la Figura 11. La máquina ha sido modificada incorporando una celda electroquímica, para de esta forma hacer medidas simultáneas de desgaste y

corrosión. Las muestras fueron rayadas con una punta de hueso cortical liofilizado sumergida en una solución RINGER (Tabla 4). Se aplicó una fuerza de 0,2 N y una velocidad de giro de 17% (102 RPM) durante 10 minutos. Estas condiciones fueron tomadas en base a la respuesta que se obtuvo en las pruebas realizadas a la muestra en blanco, para una posterior comparación. Se registró la intensidad de corriente anódica durante el tiempo de aplicación de la carga.

**Tabla 4.** Composición química de la solución RINGER.<sup>20</sup>

Composición	g/l	Ion	mmol/100ml
Cloruro de sodio	8,6	Na <sup>+</sup>	14,72
Cloruro de potasio	0,3	K <sup>+</sup>	0,4
Cloruro de calcio	0,243	Ca <sup>++</sup>	0,22
Agua	-	Cl	15,56

**Figura 11.** Fotografía de la celda electroquímica para las medidas de rayado de las muestras de Ti6Al4V anodizadas a 5 mA/cm<sup>2</sup> por 30, 60, 90, 120 y 150 s.

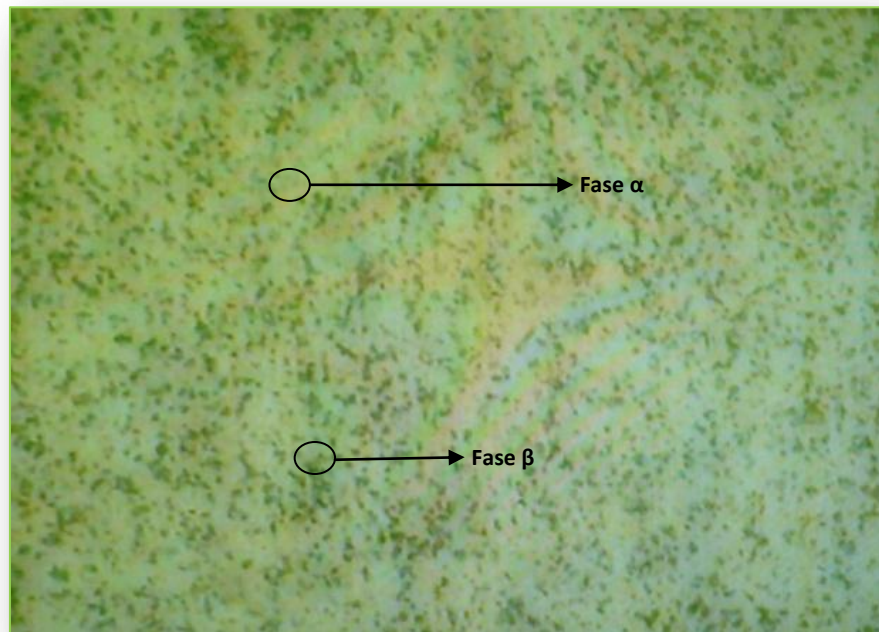


## 5. RESULTADOS Y ANÁLISIS

### 5.1 PREPARACIÓN INICIAL

Se verificó la microestructura de la aleación Ti6Al4V antes de proceder con el anodizado. La Figura 12 presenta la microestructura de la aleación, la cual consiste de dos fases  $\alpha$  y  $\beta$ , en buen acuerdo con la literatura<sup>17</sup>. La fase  $\alpha$  (la parte clara) es la zona blanda y la fase  $\beta$  (zona oscura) que es la zona dura del material.

**Figura 12.** Micrografía óptica de la aleación Ti6Al4V a 400X, atacada con solución Kroll.

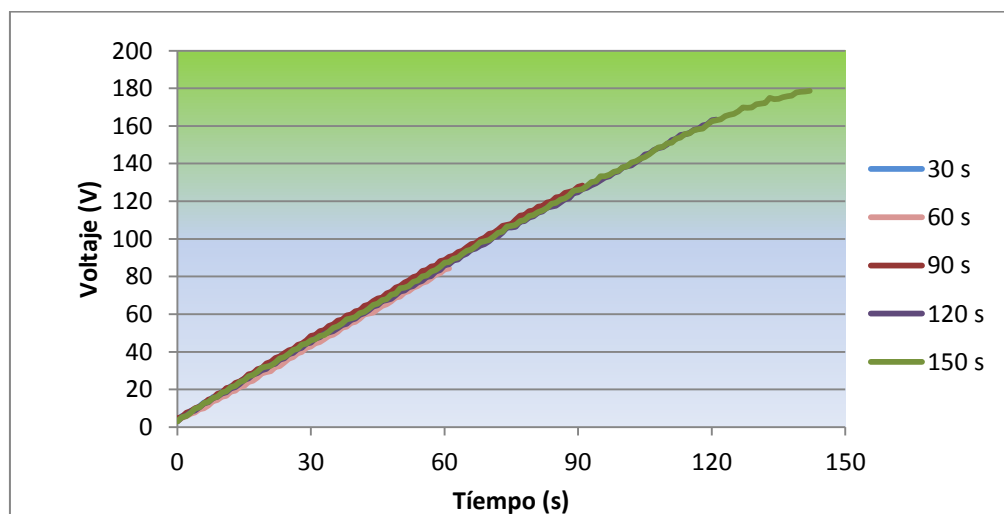


## 5.2 ANODIZADO

### 5.2.1 CURVAS VOLTAJE-TIEMPO

En la Figura 13 se presentan las curvas voltaje-tiempo para la aleación Ti6Al4V anodizada en 1 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$  a  $5 \text{ mA/cm}^2$  a  $5^\circ\text{C}$  por diferentes tiempos. Para todos los tiempos de anodizado se observa un acenso inicial en el voltaje de aproximadamente  $\pm 3\text{V}$ , esto debido a la presencia de una capa de  $\text{TiO}_2$  la cual se formó naturalmente sobre la superficie de la aleación. Posteriormente se presenta un aumento lineal del voltaje con el tiempo de anodizado. Durante esta etapa se produce la formación de una capa compacta de  $\text{TiO}_2$ , denominada capa barrera.<sup>24</sup> Transcurridos 120 s el comportamiento deja de ser lineal donde el voltaje tiende a estabilizarse en un valor constante y esta última etapa, representa el comienzo de la formación de poros, sobre la ya formada capa barrera.

**Figura 13.** Curvas voltaje tiempo para la aleación de Ti6Al4V anodizada a  $5 \text{ mA/cm}^2$  en una solución 1 M de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  a  $5^\circ\text{C}$  por 30, 60, 90, 120 y 150 s.



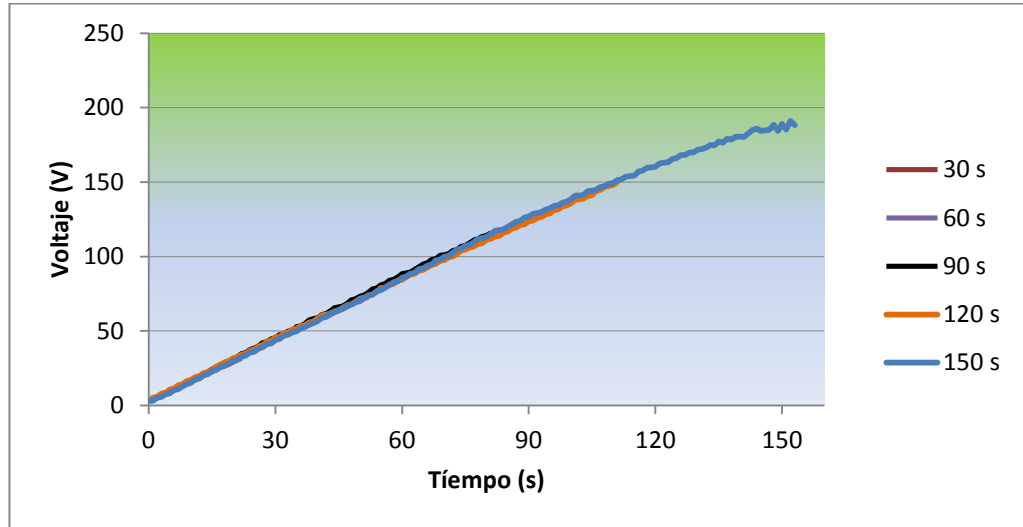
En la Tabla 5 se registran los valores obtenidos del análisis de las muestras anodizadas a 5°C. Como se puede observar la pendiente de la región lineal, es aproximadamente la misma para todos los tiempos de anodizado. Así mismo usando la carga eléctrica aplicada, es posible determinar el espesor teórico de las capas anódicas de TiO<sub>2</sub>, aplicando la ley de Faraday (Anexo 2). Se observa que a medida que aumenta el tiempo de anodizado, aumenta el espesor de las capas de óxido.

**Tabla 5.** Resumen de los parámetros característicos de las curvas voltaje/tiempo obtenidas durante el anodizado de la aleación Ti6Al4V en una solución 1M de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> a 5°C, a 5 mA/cm<sup>2</sup> y diferentes tiempos de anodizado.

Tiempo (s)	Pendiente (V/s)	Carga Aplicada (C/cm <sup>2</sup> )	Espesor Teórico (μm)
30	1,41	0,15	0,37
60	1,37	0,30	0,74
90	1,36	0,45	1,19
120	1,34	0,60	1,48
150	1,37	0,75	1,85
Promedio	1,37		

El comportamiento de la aleación Ti6Al4V anodizada a 24°C (Figura 14), es similar al observado cuando el anodizado se llevo a cabo a 5°C. La Tabla 6 presenta un resumen del análisis de las curvas voltaje-tiempo. Nuevamente las pendientes de la región lineal son constantes para todos los tiempos de anodizado. Al aumentar la carga aplicada aumenta el espesor de las capas anódicas.

**Figura 14.** Curvas voltaje tiempo para la aleación de Ti6Al4V anodizada a 5 mA/cm<sup>2</sup> en una solución 1 M de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> a 24°C por 30, 60, 90, 120 y 150 s.



**Tabla 6.** Resumen de los parámetros característicos de las curvas voltaje/tiempo obtenidas durante el anodizado de la aleación Ti6Al4V en una solución 1 M de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> a 24°C, a 5 mA/cm<sup>2</sup> y tiempos de anodizado.

Tiempo (S)	Pendiente (V/s)	Carga Aplicada (C/cm <sup>2</sup> )	Espesor Teórico (µm)
30	1,31	0,15	0,37
60	1,35	0,30	0,74
90	1,39	0,45	1,19
120	1,32	0,60	1,48
150	1,43	0,75	1,85
Promedio	1,36		

El espesor de las películas anódicas depende directamente de la carga aplicada. El comportamiento lineal de la curva voltaje-tiempo (Figuras 13, 14, Tablas 5 y 6), sugiere que el espesor de las películas aumenta a medida que el voltaje máximo aumenta. La cual se confirma con las predicciones del espesor teórico, calculado a partir de la ley de Faraday. Sin embargo cuando el voltaje llega a 160 V, para ambas temperaturas la linealidad se pierde, y la curva empieza a estabilizarse. Si el tiempo de anodizado continuará aumentando, se esperaría un valor constante de voltaje. El cual refleja el hecho de que la película de óxido se torna porosa. En relación al efecto de la temperatura de la solución de anodizado, no se observó ningún efecto sobre el comportamiento observado en las curvas voltaje-tiempo. El voltaje aumenta a la misma razón, alrededor de 1,37 V/s, para ambas temperaturas. Este comportamiento sugiere que el espesor de los óxidos formados es el mismo, independientemente de las temperaturas usadas. De acuerdo con esto las películas de  $\text{TiO}_2$ , tendrán un espesor de alrededor de 1,48  $\mu\text{m}$ , luego de ser anodizada por 120 s. Sin embargo la temperatura de la solución de anodizado no parece ser un factor influyente en el espesor final de las películas anódicas. Lo anterior fue también confirmado por espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) como se mostrará mas adelante.

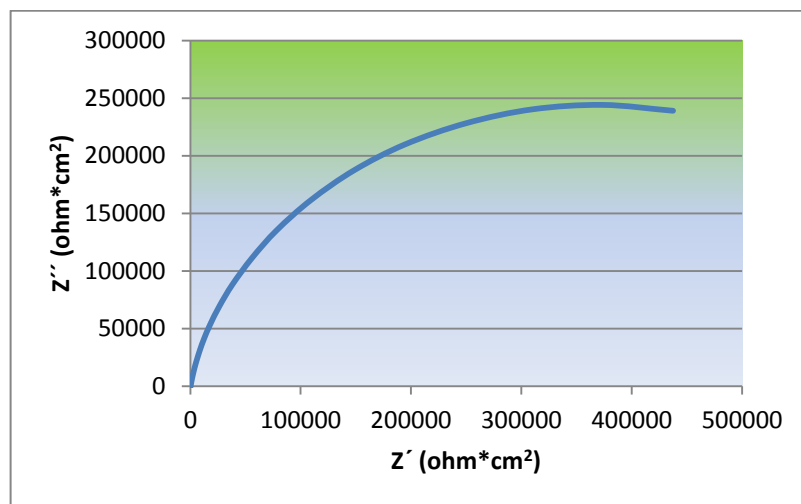
### **5.3 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA**

#### **5.3.1 ALEACIÓN Ti6Al4V SIN ANODIZAR**

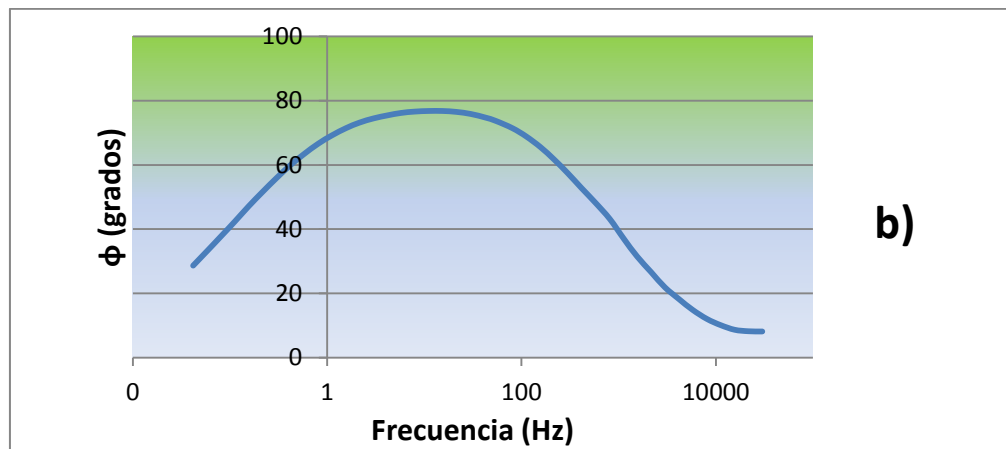
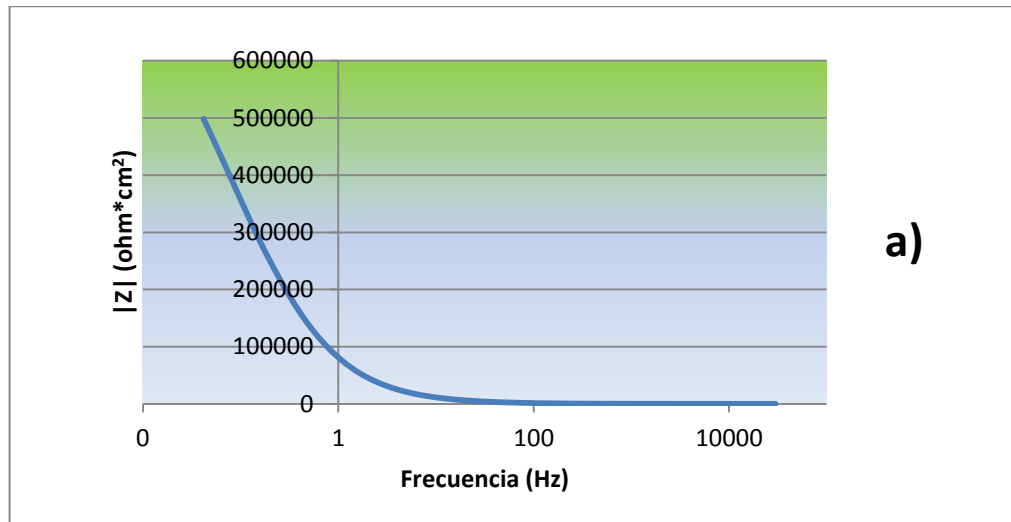
En las Figuras 15 y 16 se muestran los diagramas de Nyquist, Bode y el ángulo de fase respectivamente para una muestra de la aleación Ti6Al4V sin anodizar. Se observa en el diagrama Nyquist un comportamiento resistivo que se refleja en un semicírculo. De acuerdo con la literatura el comportamiento ideal del espectro de impedancia electroquímica de un metal en solución acuosa corresponde a un

semicírculo en el gráfico de Nyquist, y es representado por un circuito equivalente que consta de una combinación de resistencia y capacitancia en paralelo<sup>24</sup>. En el diagrama de Bode se observa que a bajas frecuencias aumenta el módulo de impedancia, sin embargo disminuye a medida que la frecuencia aumenta como se muestra en la Figura 16-a). El ángulo de fase indica un comportamiento capacitivo para frecuencias medias, donde se presenta el cambio de pendiente, aunque para frecuencias altas se presentan ángulos de fase menos capacitivos como se observa en la Figura 16-b). Esto significa que la película de óxido  $\text{TiO}_2$  formada naturalmente va a presentar una mayor resistencia a la corrosión pero una fácil transferencia de los iones, debido al espesor de esta película de óxido.

**Figura 15.** Gráfico de Nyquist para la muestra de la aleación  $\text{Ti6Al4V}$  pulida químicamente en una solución de ácido nítrico, ácido fluorhídrico y agua a una concentración con relación a volumen de 1, 4 y 5 respectivamente a una temperatura de  $24^\circ\text{C}$ .



**Figura 16.** Gráfico de Bode para la muestra de la aleación Ti6Al4V pulida químicamente en una solución de ácido nítrico, ácido fluorhídrico y agua a una concentración con relación a volumen de 1, 4 y 5 respectivamente a una temperatura de 24°C . a) Módulo de impedancia y b) Ángulo de fase.



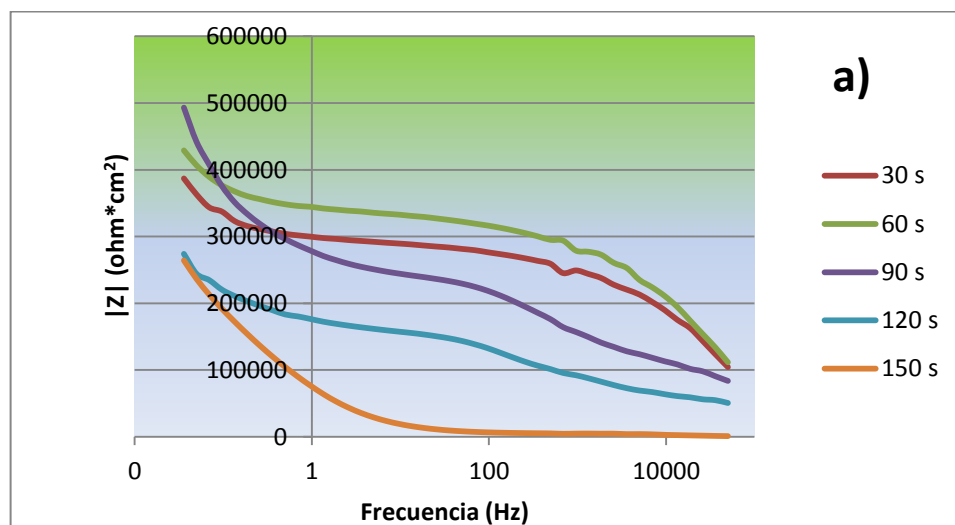
### 5.3.2 ALEACIÓN TI6AL4V ANODIZADA

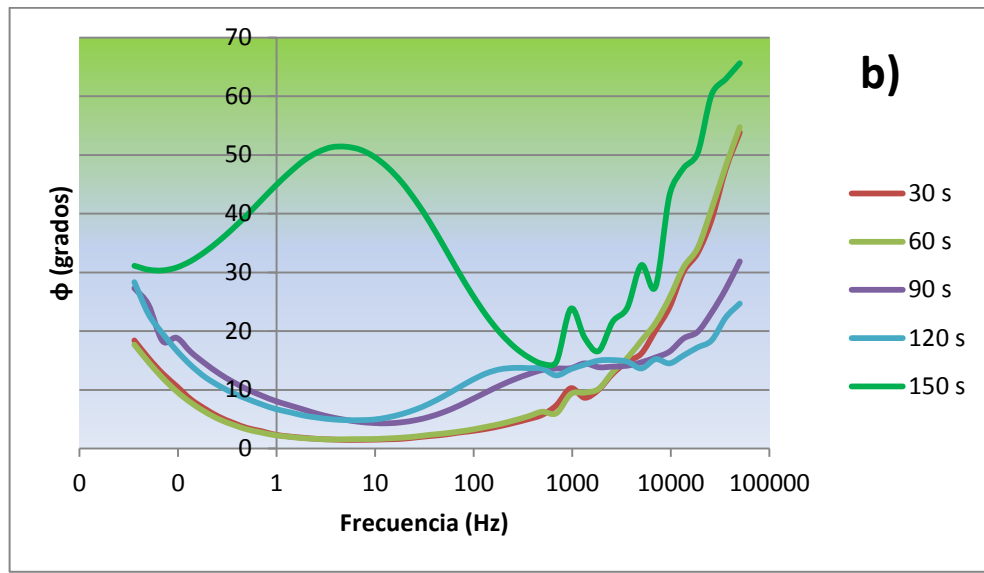
**5.3.2.1 Diagramas de Bode.** La Figura 17 muestra el comportamiento de la película de TiO<sub>2</sub> formada a 5°C, la variación de la impedancia en función de la frecuencia y el cambio de ángulo de fase con respecto a la frecuencia. Como se

puede observar para altas frecuencias se presentan cambios de pendiente en los ángulos de fase, lo cual indica que están actuando de forma capacitiva en la interfase película-sustrato. Para frecuencias medias los cambios de pendiente en los ángulos de fase no es significativo, como si se observa a altas frecuencias, lo cual indica que las películas de óxido están actuando de forma menos capacitiva, este comportamiento sugiere una interacción entre película-electrolito. Para bajas frecuencias se mantienen las pendientes casi iguales, para los tiempos de anodizado de 30, 60, 90 y 120 s, pero para el tiempo de anodizado de 150 s, el comportamiento es similar a la muestra sin anodizar.

A frecuencias medias se encontró cambios de pendiente, en las muestras anodizadas por 90 y 120 s, debido al comportamiento capacitivo del seno del recubrimiento. Además se observa un cambio entre el módulo de impedancia y el tiempo de anodizado, indicando que a medida que el tiempo de anodizado aumenta, el módulo de impedancia tiende a disminuir. Lo cual sugiere que las películas anódicas están actuando de forma capacitiva proporcionando un mejor comportamiento ante el flujo de corriente.

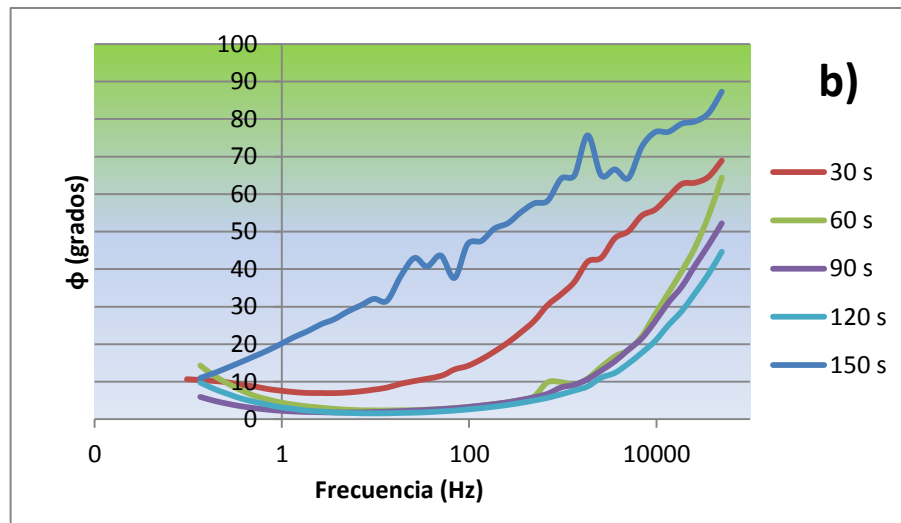
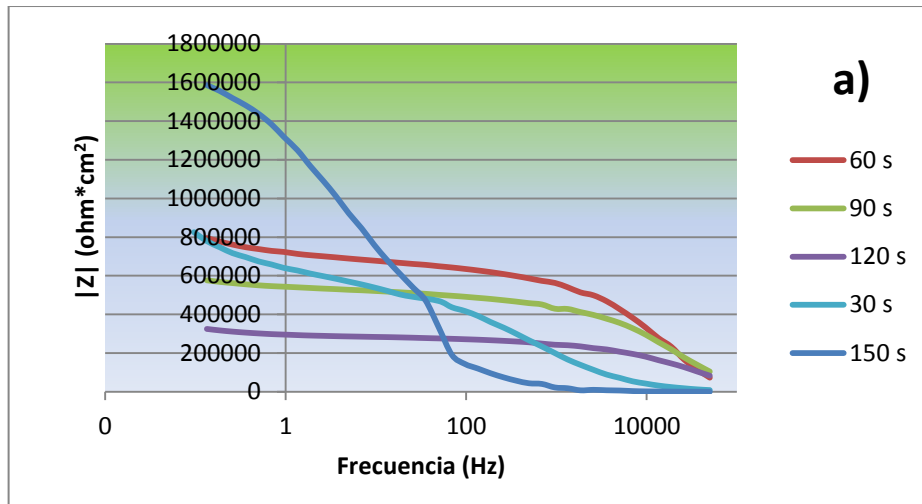
**Figura 17.** Gráficos de Bode obtenidos para las muestras de la aleación de Ti6Al4V anodizada a los tiempos de 30, 60, 90, 120 y 150 s en una solución 1 M de  $H_3PO_4$  a  $5^\circ C$  a  $5 mA/cm^2$ . a) Módulo de impedancia y b) Ángulo de fase.





En la Figura 18 se muestra el diagrama de Bode para la aleación Ti6Al4V anodizada a 24°C, se observa un comportamiento similar a los diagramas de Bode de las muestras anodizadas a 5°C descritas anteriormente. El módulo de impedancia, es similar lo cual esta indicando que a medida que el tiempo de anodizado aumenta el módulo de impedancia disminuye tanto para altas, como para medias y bajas frecuencias. El ángulo de fase muestra un cambio en la muestra anodizada por 150 s, la cual mantiene un aumento casi lineal desde bajas hasta altas frecuencias mostrando un comportamiento resistivo, sugiriendo que la temperatura esta afectando el comportamiento de la película de TiO<sub>2</sub> en cuanto a su comportamiento eléctrico.

**Figura 18.** Gráficos de Bode obtenidos para las muestras de la aleación de Ti6Al4V anodizada por 30, 60, 90, 120 y 150 s en una solución 1 M de  $H_3PO_4$  a  $24^\circ C$  a  $5 mA/cm^2$ . a) Módulo de impedancia y b) Ángulo de fase.



**5.3.2.2 Diagramas de Nyquist.** En las Figuras 19 y 20 se muestran los gráficos de Nyquist para las muestras anodizadas a  $5^\circ$  y  $24^\circ C$  respectivamente. Los gráficos están presentando un semicírculo que se observa a bajas frecuencias, indicando

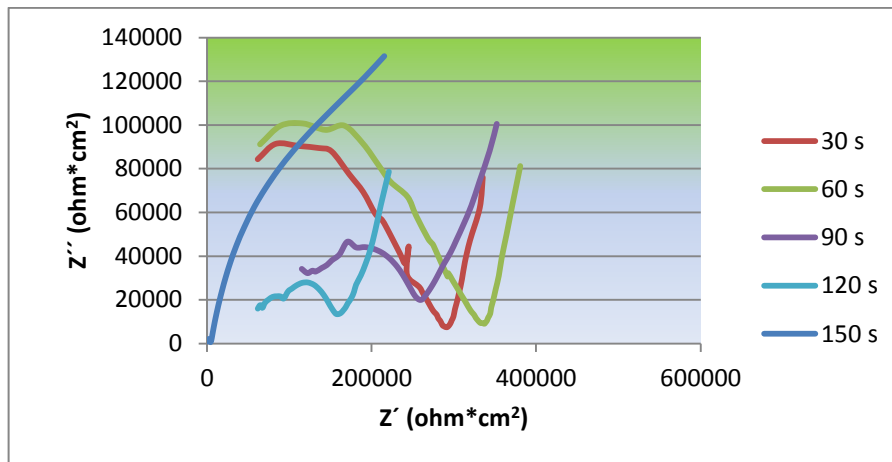
un comportamiento resistivo de las capas anódicas. El diámetro de los domos sugiere que las películas anódicas formadas a 5 y 24°C son resistivas.

Para los tiempos de anodizado de 30 y 60 s, se observa un incremento en el diámetro de los domos tanto para 5°C como para 24°C, lo cual indica que están actuando de forma mas resistiva que las muestras anodizadas a 90 y 120 s. Esto debido al cambio en la morfología superficial de la capa externa de la película anódica.

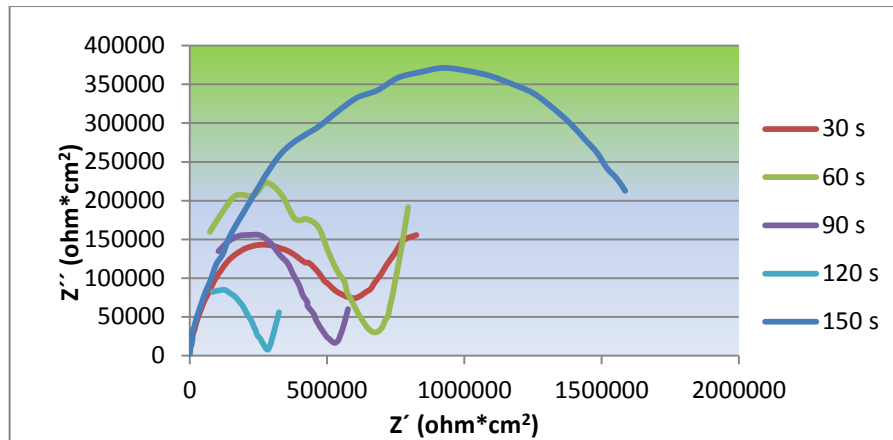
### 5.3.3 CIRCUITO EQUIVALENTE

Los valores para cada uno de los elementos constituyentes del circuito modelo se calcularon a partir de los datos experimentales y luego fueron simulados por medio del software ZView 3.1c. Se propuso un modelo de circuito equivalente para ajustar los resultados obtenidos del análisis de los espectros de impedancia, cuyos elementos resistivos y capacitivos representan el comportamiento electroquímico de los recubrimientos obtenidos por el anodizado a una densidad de corriente constante (5 mA/cm<sup>2</sup>). En las Figura 21 se muestran los circuitos que simulan el comportamiento de la capa de TiO<sub>2</sub>.

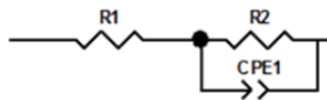
**Figura 19.** Gráficos de Nyquist obtenidos en NaCl a 0,5 M para las muestras de la aleación de Ti6Al4V anodizada por 30, 60, 90, 120 y 150 s, en una solución 1 M de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> a 5°C a 5 mA/cm<sup>2</sup>.



**Figura 20.** Gráficos de Nyquist obtenidos para las muestras de la aleación de Ti6Al4V anodizada por 30, 60, 90, 120 y 150 s, en una solución 1 M de  $H_3PO_4$  a  $24^\circ C$  a  $5 mA/cm^2$ .



**Figura 21.** Circuitos equivalentes empleados para la simulación de los espectros experimentales de impedancia electroquímica para películas anódicas formadas en una solución 1 M  $H_3PO_4$  a  $5$  y  $24^\circ C$  a  $5 mA/cm^2$ , por 30, 60, 90, 120 y 150 s.



La convención para los elementos del circuito se da así:

$$R_1 = \text{Resistencia del electrolito } [\Omega \cdot cm^2]$$

$$R_2 = \text{Resistencia de la capa barrera } [\Omega \cdot cm^2]$$

$$CPE1 - T = \text{Capacitancia de la capa barrera } [F/cm^2]$$

$$CPE1 - P = \text{Exponente de impedancia de la capa barrera}$$

En la Tabla 7 se resumen los valores de los elementos de los circuitos obtenidos en la simulación y el valor de chi cuadrado, el cual nos proporciona una correlación de exactitud de los datos y la confiabilidad de la simulación, ya que entre menor sea el valor de chi cuadrado es mas acertada la simulación. Como se observa los valores del chi cuadrado van del orden de  $10^{-2}$  hasta  $10^{-4}$  dando una buena confiabilidad, para tomar estos valores como acertados.

**Tabla 7.** Valores de los elementos del circuito obtenidos en la simulación de la espectroscopia de impedancia electroquímica para las películas anódicas formadas en una solución 1 M de  $H_3PO_4$ , a  $5 \text{ mA/cm}^2$ , por 30, 60, 90, 120 y 150 s, y con condiciones de temperatura de: a)  $5^\circ\text{C}$  y b)  $24^\circ\text{C}$ .

Experimento	ELEMENTOS DEL CIRCUITO		CHI CUADRADO
Tiempo (s)			
30 segundos (%Error CPE1 – T = 0,7564)	R <sub>1</sub>	-98103	0,0028
	R <sub>2</sub>	$4,2759 \cdot 10^5$	
	CPE1 – T	$1,2612 \cdot 10^{-5}$	
	CPE1 – P	0,5567	
60 segundos (%Error CPE1 – T = 0,7419)	R <sub>1</sub>	-84817	0,0017
	R <sub>2</sub>	$4,0888 \cdot 10^5$	
	CPE1 – T	$5,7328 \cdot 10^{-6}$	
	CPE1 – P	0,5802	
90 segundos (%Error CPE1 – T = 1,0716)	R <sub>1</sub>	84637	0,0008
	R <sub>2</sub>	$1,9934 \cdot 10^5$	
	CPE1 – T	$3,4827 \cdot 10^{-6}$	
	CPE1 – P	0,5130	
120 segundos (%Error CPE1 – T = 0,7512)	R <sub>1</sub>	68891	0,0002
	R <sub>2</sub>	98798	
	CPE1 – T	$2,6347 \cdot 10^{-6}$	
	CPE1 – P	0,6370	

150 segundos (%Error CPE1 – T = 2,0841)	R <sub>1</sub>	-113,8	0,0045
	R <sub>2</sub>	4225	
	CPE1 – T	2,1223*10 <sup>-6</sup>	
	CPE1 – P	0,8541	

a)

Experimento	ELEMENTOS DEL CIRCUITO		CHI CUADRADO
Tiempo (s)			
30 segundos (%Error CPE1 – T = 0,7341)	R <sub>1</sub>	-1,1210*10 <sup>5</sup>	0,0026
	R <sub>2</sub>	5,9268*10 <sup>6</sup>	
	CPE1 – T	1,3242*10 <sup>-5</sup>	
	CPE1 – P	0,6014	
60 segundos (%Error CPE1 – T = 0,9210)	R <sub>1</sub>	-92851	0,0019
	R <sub>2</sub>	7,2259*10 <sup>5</sup>	
	CPE1 – T	5,9234*10 <sup>-6</sup>	
	CPE1 – P	0,6791	
90 segundos (%Error CPE1 – T = 4,2303*10 <sup>-11</sup> )	R <sub>1</sub>	-73039	0,0004
	R <sub>2</sub>	4,7758*10 <sup>5</sup>	
	CPE1 – T	3,6314*10 <sup>-6</sup>	
	CPE1 – P	0,6524	
120 segundos (%Error CPE1 – T = 0,5345)	R <sub>1</sub>	-84773	0,0006
	R <sub>2</sub>	3,6164*10 <sup>5</sup>	
	CPE1 – T	2,8728*10 <sup>-6</sup>	
	CPE1 – P	0,5581	
150 segundos (%Error CPE1 – T = 0,0616)	R <sub>1</sub>	-1,7620*10 <sup>5</sup>	0,0243
	R <sub>2</sub>	8,3349*10 <sup>7</sup>	
	CPE1 – T	2,1923*10 <sup>-6</sup>	
	CPE1 – P	0,8184	

b)

**5.3.3.1 Cálculo de espesores de la capa barrera a partir de los circuitos equivalentes.** Para el cálculo de espesores de las películas formadas a 30, 60, 90, 120 y 150 s, pueden tomarse los valores de CPE1-T obtenidos en la simulación de los espectros de impedancia electroquímica como los valores de capacitancia por unidad de área que, de acuerdo con el significado físico del circuito equivalente, representan las capacitancias de las películas anódicas. Las películas anódicas pueden considerarse como un condensador de placas paralelas con un dieléctrico en su interior. La capacitancia por unidad de área del sistema es:

$$\frac{C}{A} = \frac{\epsilon}{A} = \frac{\kappa\epsilon_0}{d} \quad (1)$$

En donde  $\epsilon$  es la permisividad de la película anódica  $\epsilon_0$  es la permisividad en el vacío ( $8.8542 \cdot 10^{-14}$  F/m)<sup>23</sup> y  $\kappa$  es la constante dieléctrica del material anódico (54)<sup>24</sup>,  $A$  es el área anodizada, y  $d$  es el espesor de la película. Reagrupando se obtiene una expresión para el espesor de la capa:

$$d = \frac{A\kappa\epsilon_0}{C} \quad (2)$$

El cálculo de espesores de acuerdo con la ecuación (2) es válido únicamente para la capa barrera de las películas anódicas ya que la sección porosa presenta problemas que se atribuyen a el corto circuito que se genera debido a la hidratación de los poros. Los valores de espesores calculados con la ecuación (2), se resumen en las Tablas 8 y 9 para 5 y 24°C respectivamente, para las muestras anodizadas a 30, 60, 90, 120 y 150 s. El Anexo 2, presenta con detalle el cálculo de espesores por medio de la ecuación (2).

Se plantearon circuitos equivalentes que permiten de forma simulada en el software ZView 3.1c, calcular el espesor de la capa barrera para los tiempos de anodizados de 30, 60, 90, 120 y 150 s a 5 y 24°C. Debido a que siempre se trabajo sobre la zona lineal de las curvas voltaje-tiempo (Figuras 13 y 14) para los

tiempos mencionados anteriormente el total del espesor de las películas de óxido pertenecen a la capa barrera. En cuanto al tiempo de anodizado, tanto para la temperatura de 5°C como para la de 24°C, se observó un ligero encorvamiento de la curva, lo cual indica que se empieza a formar una segunda capa la cual es porosa. Pero esta no afectó el cálculo de estos espesores debido al corto tiempo de exposición después de salir de la parte lineal de la curva, indicando que el espesor de la capa porosa sea muy pequeño y de esta forma no representarán un aumento importante del espesor total.

En la Tabla 8 se observa que a medida que el tiempo de anodizado aumenta el espesor de la capa anódica aumenta tanto para la temperatura de 5 como para la de 24°C, mostrando que el espesor de las películas de óxido para ambas temperaturas es muy similar. El espesor esta entre 0,29 a 1,78  $\mu\text{m}$  para la temperatura de 5°C y 0,28 a 1,72  $\mu\text{m}$  para las muestras anodizadas a 24°C. En buen acuerdo con los cálculos teóricos y las observaciones de las curvas voltaje-tiempo. Por otra parte se puede observar que el porcentaje de error es mayor, para las muestras que tienen menores espesores.

**Tabla 8.** Resumen de los espesores de las capas anódicas formadas sobre la aleación Ti6Al4V, calculados a partir de los resultados de la impedancia electroquímica.

Tiempo de anodizado (s)	Espesor teórico de la película anódica ( $\mu\text{m}$ )	Espesor experimental ( $\mu\text{m}$ )		% Error	
		5°C	24°C	5°C	24°C
30	0,37	0,29	0,28	21,62	24,32
60	0,74	0,65	0,63	12,16	14,86
90	1,19	1,08	1,04	9,24	12,6

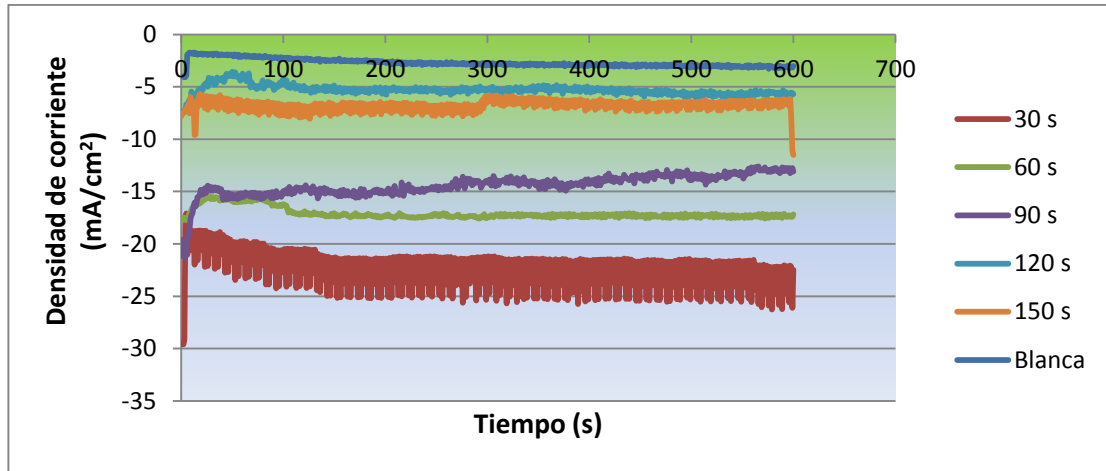
120	1,48	1,43	1,31	3,37	11,48
150	1,85	1,78	1,72	3,78	7,02

#### 5.4 PIN ON DISK

El ensayo de rayado se realizó durante 30, 20 y 10 minutos, pero se observó que el tiempo de estabilización era de 10 minutos. Cabe anotar que el equipo tiene limitante en el tiempo de giro. Teniendo en cuenta este tiempo y manteniendo una carga constante (0,2 N) se realizaron todos los ensayos en una solución Ringer. Los resultados se presentan en las Figuras 22 y 23, las cuales muestran la variación de la densidad de corriente anódica contra el tiempo de rayado.

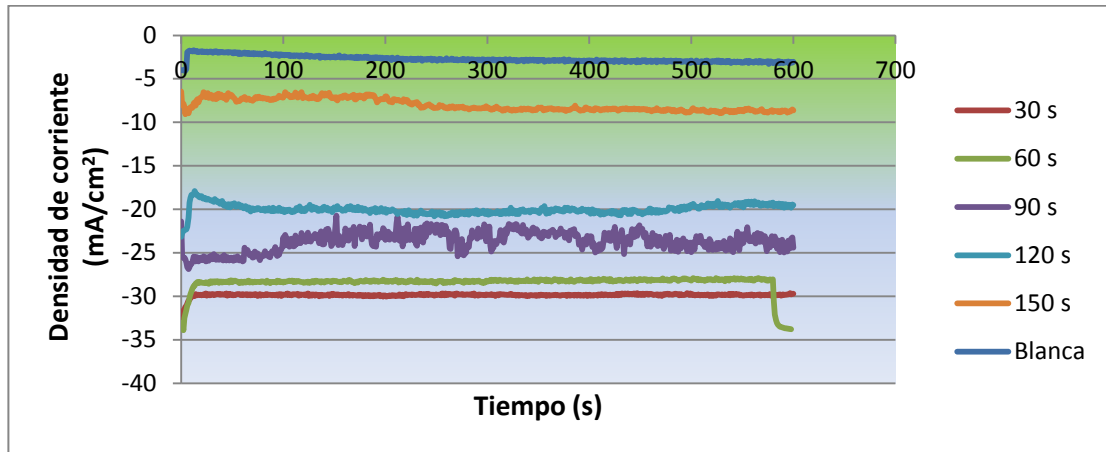
En la Figura 22, se presentan los resultados para las muestras anodizadas a 5°C con una muestra sin anodizar (blanco). Las curvas inician con un aumento de la densidad corriente, la cual esta relacionado con la presencia de la película anódica. A medida que el tiempo de anodizado aumenta, es decir que la película de óxido aumenta su espesor la densidad de corriente anódica disminuye, lo cual sugiere que entre mas gruesa sea la película anódica ofrecerá mayor resistencia al paso de la corriente, por ende protegerá mejor contra la corrosión. La densidad de corriente aumenta a medida que el rayado se va dando sobre las muestras. Después de este aumento la curva tiende a disminuir un poco la densidad de corriente para luego estabilizarse en un valor de corriente casi constante, esta densidad de corriente constante se atribuye a la re-pasivación de la capa anódica.

**Figura 22.** Curvas de rayado en una solución Ringer para las muestras anodizadas de la aleación Ti6Al4V a 5°C con carga de 0,2 N.



En la Figura 23 se observan las muestras anodizadas a 24°C las cuales poseen un comportamiento similar, al observado cuando el anodizado se llevo a cabo a 5°C. A 24°C se mantuvo la relación inversamente proporcional del tiempo de anodizado con respecto a la densidad de corriente. El comportamiento de estos recubrimientos según lo observado en las Figuras 22 y 23 indica que a medida que el espesor es menor este va a tener mayor cantidad de corriente anódica. Esto debido a que las películas de  $\text{TiO}_2$  van a tener una menor resistencia al flujo de carga, dando como resultado un aumento en la corriente anódica, esto también indica que entre menor sea el espesor de la película anódica la resistencia a la polarización va ser menor.

**Figura 23.** Curvas de rayado en una solución RINGER para las muestras anodizadas de la aleación Ti6Al4V a 24°C con carga de 0,2 N.



Para la probeta en blanco la corriente anódica fue mucho menor que para todas las muestras anodizadas lo cual indica que esta en una zona inmune a la corrosión y el flujo de carga entre el electrolito (Ringer) y el metal es muy pequeña en comparación a la transferencia de flujo de carga que existe entre la película de  $TiO_2$  y la solución Ringer. También se puede relacionar este comportamiento con la recuperación del sustrato a medida que se elimina la capa protectora que genera la aleación Ti6Al4V al entrar en contacto con el oxígeno. Este comportamiento sugiere que el anodizado de la aleación está actuando de forma protectora en cuanto al desprendimiento de iones de la aleación, por lo que al aumentar el espesor de la película anódica se acerca más al estado de la muestra sin anodizar, la cual como se explicó anteriormente tiende a estar en una zona inmune a la corrosión, de esta forma el anodizado garantiza que la película barrera formada mediante el anodizado está mejorando la resistencia a la corrosión y al desprendimiento de los iones de aluminio y de vanadio a la solución.

Las pruebas de rayado proporcionan un punto de comparación en cuanto a la densidad de corriente que tiene las películas anódicas, como se puede observar

en la Tabla 9, donde las probetas anodizadas a 5°C poseen menor densidad de corriente que las de 24°C. Este comportamiento esta sugiriendo que para la temperatura de 5°C la película formada es más resistente al flujo de carga que para la temperatura de 24°C. Además se observa que la relación del tiempo de anodizado con la densidad de corriente, mostrando que a medida que aumenta el tiempo de anodizado la densidad de corriente disminuye. Este comportamiento sugiere que la temperatura de anodizado de 5°C actúa de manera más eficiente en este proceso, proporcionando una mayor protección a la liberación de iones de aluminio y vanadio.

**Tabla 9.** Resumen de las densidades de corriente para las pruebas de rayado las cuales se realizaron en solución RINGER para las muestras anodizadas a las temperaturas de anodizado de 5° y 24°C.

Tiempo de anodizado (s)	Temperatura de anodizado (°C)	Densidad de corriente (mA/cm <sup>2</sup> )
30	5	-22,06
	24	-29,74
60	5	-17,43
	24	-28,20
90	5	-13,23
	24	-24,49
120	5	-6,24
	24	-19,44
150	5	-5,52
	24	-8,77

## 6. CONCLUSIONES

- Se desarrollaron películas anódicas sobre la aleación Ti6Al4V mediante el anodizado en una solución 1 M de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , a  $5 \text{ mA/cm}^2$  y a dos temperaturas de 5 y  $24^\circ\text{C}$ , por diferentes tiempos. Las curvas voltaje-tiempo muestran un aumento lineal del voltaje con el tiempo, a una razón de  $1.37 \text{ V/s}$  para ambas temperaturas. Lo cual sugiere que las películas formadas presentan una morfología tipo barrera, es decir películas continuas y compactas de  $\text{TiO}_2$ .
- El espesor final de las películas anódicas formadas sobre la aleación Ti6Al4V depende de la carga eléctrica, tal como se observa de la simulación de los circuitos equivalentes a partir de espectroscopia de impedancia electroquímica. Las películas formadas por anodizado a  $5^\circ\text{C}$  aumentan en espesor de  $0.29$  a  $1.78 \mu\text{m}$ , y las formadas a  $24^\circ\text{C}$  aumentan de  $0.28$  a  $1.72 \mu\text{m}$ . Mostrando una variación similar.
- La temperatura de la solución de anodizado parece no tener una influencia directa en el espesor final de las películas anódicas formadas, de acuerdo con los resultados de la espectroscopia de impedancia electroquímica y en buen acuerdo con los cálculos teóricos a partir de la Ley de Faraday.
- Los resultados de las pruebas de rayado usando la técnica de Pin on Disk en solución Ringer, muestran una variación en la densidad de corriente anódica entre las películas formadas a  $5^\circ\text{C}$  y a  $24^\circ\text{C}$ . La densidad de corriente anódica aumenta de  $-22.06$  hasta  $-5.52 \text{ mA/cm}^2$ , en las muestras anodizadas a  $5^\circ\text{C}$ ; y de  $-29.74$  hasta  $-8.77 \text{ mA/cm}^2$ , en

las muestras anodizadas a 24°C. Sugiriendo que las películas formadas a baja temperatura poseen mejor respuesta tribológica.

- Comparando los resultados de las técnicas de espectroscopia de impedancia electroquímica y del Pin on Disk en solución Ringer, se podría afirmar que la temperatura es una variable que afecta el comportamiento tribológico de los recubrimientos producidos por anodizado de la aleación Ti6Al4V. Aunque la temperatura no afecta significativamente el espesor final de las películas anódicas, si parece influenciar su morfología, lo cual se evidenció con las variaciones en la densidad de corriente anódica a medida que aumentaba el tiempo de anodizado.

## 7. RECOMENDACIONES

De acuerdo con las conclusiones derivadas del presente trabajo, se plantean las siguientes recomendaciones:

- Realizar cortes transversales a las muestras anodizadas de la aleación Ti6Al4V para analizarlas por microscopía electrónica, con el propósito de determinar con exactitud el espesor de las películas formadas y su morfología.
- Realizar una mejora al equipo utilizado para el ensayo de Pin on Disk, tanto en el brazo de soporte de la carga, como de la celda electrolítica y del soporte base donde va la muestra a ensayar, para asegurar más eficiencia en la aplicación de esta técnica.
- Con el fin de tener un ensayo de Pin on Disk sea más completo se recomienda probar diferentes cargas para el ensayo de rayado y variar la velocidad de giro, teniendo en cuenta que el equipo posee un limitante de tiempo de la duración de las pruebas.

## 6. BIBLIOGRAFÍA

1. ANDRADE R, M.J., ESTUPIÑAN, H.A., PEÑA B, D.Y., VÁSQUEZ Q, C. Comportamiento electroquímico de la aleación de Ti6Al4V anodizada en solución de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Scientia et Technica. Universidad Tecnológica de Pereira. P 215-220. 2007.
2. ARRAZOLA, P.J., GARAY, A., IRIARTE, L.M., ARMENDI, M., MARYA, S., LE MAITRE, F. Machinability of titanium alloys (Ti6Al4V and Ti555.3). Journal of materials processing technology 209 (2009).
3. ASKELAND, Donald R. Ciencia e ingeniería de los materiales. En: Capitulo 13 (Aleaciones no ferrosas). 3 ed. International Thomson Editores. 1998. P. 388-394.
4. BANERJEE S. and MUKHOPADHYAY P., "Phase Transformations - Examples from Titanium and Zirconium Alloys" First Edition, Elsevier, Oxford UK, (2007).
5. CAMACHO G, V.M. Efecto de la concentración del electrolito y la densidad de corriente en la formación de películas anódicas en la aleación Ti6Al4V. Universidad Industrial de Santander, 2011.
6. CHRZANOWSKI, W., SZEWCZENKO, J., TYRLIK-HELD, J., ZAK, J. Influence of the anodic oxidation on the physicochemical properties of the Ti6Al4V ELI alloy, Proceedings of Achievements in Mechanical and Materials Engineering AMME (2005) 72-76.
7. CONCHA GUZMÁN, M.O., REYNAUD MORALES, A.G, CUEVAS ARTEAGA, C. Crecimiento de nanoestructuras de  $\text{TiO}_2$  obtenidas a bajo potencial por reacción anódica en soluciones ácidas  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HF}$ . Sociedad

Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales. 183-187, agosto de 2010.

8. CÓRDOBA ROMÁN, L. C. Relación entre microestructura y resistencia a corrosión de la aleación biocompatible Ti6Al4V deformada en caliente. Tesis de maestría en ingeniería. Medellín. Universidad Nacional de Colombia. 200
9. COTTIS, R. and TURGOOSE, S., Electrochemical Impedance and Noise, Corrosion Testing Made Easy, NACE International, 1999.
10. CVIJOVIC-ALAGIC, I., CVIJOVIC, Z., MITROVIC, S., PANIC, V., RAKIN, M. Wear and corrosion behavior of Ti-13Nb-13Zr and Ti-6Al-4V alloys in simulated physiological solution. Corrosion Science. 2010.
11. ESPINOZA R. D., JAIMES G. M. L. Anodizado de aleaciones de titanio (Ti6Al4V), ELI, utilizados en la fabricación de implante. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga. 2006.
12. FABREGAT ARNAL, G. Mejora de la resistencia a la corrosión del titanio mediante el proceso de sellado. Universidad Politécnica de Cataluña. España. 2005.
13. FELIU, S. Y ANDRADE, M.C. Nuevas tendencias: Corrosión y protección metálicas. Volumen 1. Consejo superior de Investigaciones Científicas. Madrid. 1991.
14. FUJISHIMA, A. y HONDA, K. Nature. 238, 37 (1972). Citado por: MAESTRE V. David. Crecimiento y caracterización mediante técnicas de microscopía, de nano- y microestructuras de  $\text{SnO}_2$  y  $\text{TiO}_2$ . 2007. 278 p, 11 p.

15. GIL MUR, F. J., APARICIO BÁDENAS, C., MANERO PLANELLA, J. M., RODRÍGUEZ RIUS, D., DOMÉNECH, A. A., ARANDÉS SALVADÓ, P. M., PLANELL ESTANY, J. A., Aleaciones ligeras. En: capítulo 2 (Titanio). Primera edición. Edicions UPC. 2001. P. 59-86.
16. GIL, F.J., Y PLANELL, J.A. Aplicaciones biomédicas del titanio y sus aleaciones. Universidad Politécnica de Cataluña. Barcelona. España.
17. GIL, F.J., GINEBRA, M.P., PLANELL, J.A. Metales y aleaciones para sustitución de tejidos duros. Escuela superior de ingenieros de Barcelona. Universidad Politécnica de Cataluña, Barcelona. España. 1999.
18. GORDIENKO, P.S., GNEDENKOV, S.V., SINEBRYUKHOV, S.L., KHRISANFOVA, O.A., SKOROBOGATOVA, T.M., Elektron. Obrab. Mater. (1993) 21 (in Russian).
19. KING, E., FERNÁNDEZ GONZÁLES, B. J., DE DAMBORENEA GONZÁLES, J. J., RUIZ FERNÁNDEZ, J. Nitruración gaseosa a elevada temperatura de la aleación Ti6Al4V para mejorar su resistencia al desgaste. Revista de Metalurgia. España. 2000.
20. KRASICKA-CYDZIK, E., KIERZKOWASKA, A., GLAZWSKA, I. Behavior of anodic layer in Ringer's solution on Ti6Al4V ELI alloy after bending. Archives of materials science and engineering. Volume 28, Issue 4. April 2007. 231-237 p.
21. PÉREZ DEL PINO, A. Coloración del titanio mediante el tratamiento superficial de oxidación con láser. Universidad de Barcelona. 2003.

22. RODRIGUEZ RIUS, Daniel. Obtención de capas de nitruro de titanio mediante tratamiento termoquímico en titanio y Ti6Al4V y caracterización de sus propiedades para aplicaciones biomédicas. Tesis de doctorado en Ingeniería. Cataluña. Universidad de Cataluña. 1999.
23. SANTOS DOS SANTOS, A.C. Estudio de modificações superficiais para implantes de titânio e avaliação superficial por cultura de células-tronco mesenquimais. Universidade Federal Do Rio Grande Do Sul. Escola de Engenharia. Porto Alegre. 2008.
24. TAMILSELVI, S., RAMAN, V., RAJENDRAN, N. Corrosion behaviour of Ti-6Al-7Nb and Ti-6Al-4V ELI alloys in the simulated body fluid solution by electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimical Acta* (2006) volume 52, issue: 3 pages 839-846
25. UEDA, M., SILVA, M.M., OTANI, C., REUTHER, H., YATSUZUKA, M., LEPIENSKI, C.M., BERNI, L.A. Improvement of tribological properties of Ti6Al4V by nitrogen plasma immersion ion implanation. *Surface and Coatings Technology* 169-170 (2003) 408 -410.
26. VALENTI, J., GUASCH, J., SEVILLA, P., GIL, F.J. Anodización del titanio para la mejora ante la degradación química de material quirúrgico. Universidad Politécnica de Cataluña, Barcelona. *Biomecánica*, 12(1), 2004. 24-30.
27. VERA, M.L., ROSENBERGER, M.R., LAMAS, D.G., SCHVEZOV, C.E., ARES, A.E. Obtención de recubrimientos cristalinos de TiO<sub>2</sub> mediante combinación de oxidación anódica de Ti-6Al-4V y tratamientos térmicos. Argentina, 2010.

28. VERA, M.L., NUÑEZ, J. Oxidación térmica de la aleación Ti6Al4V en atmósfera de aire y oxígeno electrolítico. Primeros avances. Encuentro de jóvenes investigadores en ciencia y tecnología de materiales-Posadas-Misiones. Octubre 2008.
29. VERA, M.L., ARES, A.E., LAMAS, D.G. Y SCHVEZOV, C.E. Preparación y Caracterización de recubrimientos de dióxido de titanio obtenidos por oxidación anódica de la aleación Ti6Al4V. Primeros resultados. Buenos Aires 2008-178.

## ANEXO 1

### CIRCUITOS EQUIVALENTES PARA LAS TEMPERATURAS DE 5 Y 24°C

Para 5°C:

30 s



Element	Freedom	Value	Error	Error %
R1	Fixed(X)	-98103	N/A	N/A
R2	Fixed(X)	4.2759E05	N/A	N/A
CPE1-T	Free(±)	1.2612E-05	2.2124E-07	0.75648
CPE1-P	Fixed(X)	0.55676	N/A	N/A

Chi-Squared: 0.0028882  
Weighted Sum of Squares: 0.15885

Data File: ~Clipboard  
Circuit Model File:  
Mode: Run Fitting / Selected Points (0 - 27)  
Maximum Iterations: 100  
Optimization Iterations: 0  
Type of Fitting: Complex  
Type of Weighting: Calc-Modulus

60 s



Element	Freedom	Value	Error	Error %
R1	Fixed(X)	-84817	N/A	N/A
R2	Fixed(X)	4.0888E05	N/A	N/A
CPE1-T	Free(±)	5.7328E-06	1.7704E-08	0.7419
CPE1-P	Fixed(X)	0.58023	N/A	N/A

Chi-Squared: 0.001795  
Weighted Sum of Squares: 0.080773

Data File: ~Clipboard  
Circuit Model File:  
Mode: Run Fitting / Selected Points (0 - 22)  
Maximum Iterations: 100  
Optimization Iterations: 0  
Type of Fitting: Complex  
Type of Weighting: Calc-Modulus

90 s

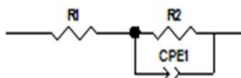


Element	Freedom	Value	Error	Error %
R1	Fixed(X)	84837	N/A	N/A
R2	Fixed(X)	1.9934E05	N/A	N/A
CPE1-T	Free(±)	3.4827E-06	8.8061E-08	1.0716
CPE1-P	Fixed(X)	0.51303	N/A	N/A

Chi-Squared: 0.00087019  
Weighted Sum of Squares: 0.030457

Data File: ~Clipboard  
Circuit Model File:  
Mode: Run Fitting / Selected Points (7 - 24)  
Maximum Iterations: 100  
Optimization Iterations: 0  
Type of Fitting: Complex  
Type of Weighting: Calc-Modulus

120 s

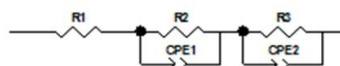


Element	Freedom	Value	Error	Error %
R1	Fixed(X)	88891	N/A	N/A
R2	Fixed(X)	98798	N/A	N/A
CPE1-T	Free(±)	2.8337E-08	8.9905E-10	0.75127
CPE1-P	Fixed(X)	0.83709	N/A	N/A

Chi-Squared: 0.00023297  
Weighted Sum of Squares: 0.0082901

Data File: ~Clipboard  
Circuit Model File:  
Mode: Run Fitting / Selected Points (13 - 26)  
Maximum Iterations: 100  
Optimization Iterations: 0  
Type of Fitting: Complex  
Type of Weighting: Calc-Modulus

150 s



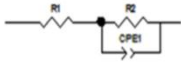
Element	Freedom	Value	Error	Error %
R1	Fixed(X)	-113.8	N/A	N/A
R2	Fixed(X)	4245	N/A	N/A
CPE1-T	Free(±)	2.1223E-06	3.8248E-08	2.0841
CPE1-P	Fixed(X)	0.8541	N/A	N/A
R3	Fixed(X)	1.0004E20	N/A	N/A
CPE2-T	Free(±)	3.7703E-06	5.8029E-08	1.5391
CPE2-P	Fixed(X)	0.86192	N/A	N/A

Chi-Squared: 0.0045071  
Weighted Sum of Squares: 0.23437

Data File: ~Clipboard  
Circuit Model File:  
Mode: Run Fitting / Selected Points (0 - 26)  
Maximum Iterations: 100  
Optimization Iterations: 0  
Type of Fitting: Complex  
Type of Weighting: Calc-Modulus

# Para 24 °C

30 s



Element	Freedom	Value	Error	Error %
R1	Fixed(X)	-1,121E05	N/A	N/A
R2	Fixed(X)	5,9288E08	N/A	N/A
CPE1-T	Free(z)	1,3242E-05	1,1042E-07	0,73413
CPE1-P	Fixed(X)	0,60143	N/A	N/A

Chi-Squared: 0,0026265  
Weighted Sum of Squares: 0,14446

Data File: ~Clipboard  
Circuit Model File:  
Mode: Run Fitting / Selected Points (0 - 27)  
Maximum Iterations: 100  
Optimization Iterations: 0  
Type of Fitting: Complex  
Type of Weighting: Calc-Modulus

60 s



Element	Freedom	Value	Error	Error %
R1	Fixed(X)	-92851	N/A	N/A
R2	Fixed(X)	7,2259E05	N/A	N/A
CPE1-T	Free(z)	5,9234E-06	5,6443E-08	0,92104
CPE1-P	Fixed(X)	0,67911	N/A	N/A

Chi-Squared: 0,0019306  
Weighted Sum of Squares: 0,067572

Data File: ~Clipboard  
Circuit Model File:  
Mode: Run Fitting / Selected Points (0 - 17)  
Maximum Iterations: 100  
Optimization Iterations: 0  
Type of Fitting: Complex  
Type of Weighting: Calc-Modulus

90 s

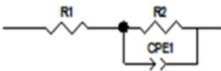


Element	Freedom	Value	Error	Error %
R1	Fixed(X)	-73039	N/A	N/A
R2	Fixed(X)	4,7758E05	N/A	N/A
CPE1-T	Free(z)	3,6314E-06	4,2303E-08	0,54396
CPE1-P	Fixed(X)	0,6524	N/A	N/A

Chi-Squared: 0,00049769  
Weighted Sum of Squares: 0,016424

Data File: ~Clipboard  
Circuit Model File:  
Mode: Run Fitting / Selected Points (0 - 18)  
Maximum Iterations: 100  
Optimization Iterations: 0  
Type of Fitting: Complex  
Type of Weighting: Calc-Modulus

120 s

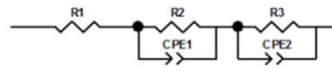


Element	Freedom	Value	Error	Error %
R1	Fixed(X)	-84773	N/A	N/A
R2	Fixed(X)	3,6164E05	N/A	N/A
CPE1-T	Free(z)	2,8728E-06	1,3867E-08	0,53452
CPE1-P	Fixed(X)	0,55617	N/A	N/A

Chi-Squared: 0,00068792  
Weighted Sum of Squares: 0,028205

Data File: ~Clipboard  
Circuit Model File:  
Mode: Run Fitting / Selected Points (0 - 20)  
Maximum Iterations: 100  
Optimization Iterations: 0  
Type of Fitting: Complex  
Type of Weighting: Calc-Modulus

150 s



Element	Freedom	Value	Error	Error %
R1	Fixed(X)	-1,762E05	N/A	N/A
R2	Fixed(X)	8,3349E07	N/A	N/A
CPE1-T	Free(z)	2,1923E-06	4,0566E-08	0,061643
CPE1-P	Fixed(X)	0,81842	N/A	N/A
R3	Fixed(X)	-8,1087E07	N/A	N/A
CPE2-T	Fixed(X)	-6,5104E-06	N/A	N/A
CPE2-P	Fixed(X)	0,82656	N/A	N/A

Chi-Squared: 0,024398  
Weighted Sum of Squares: 2,1226

Data File: ~Clipboard  
Circuit Model File:  
Mode: Run Fitting / Selected Points (0 - 43)  
Maximum Iterations: 100  
Optimization Iterations: 0  
Type of Fitting: Complex  
Type of Weighting: Calc-Modulus

## ANEXO 2

### 1. CÁLCULOS DE LOS ESPESORES

#### 1.1 ESPESOR TEÓRICO

El espesor teórico de las películas puede calcularse usando la ley de Faraday, la densidad del material anódico y la relación entre peso de titanio oxidado por  $\text{TiO}_2$  producido. La densidad del óxido de titanio utilizado fue de  $4,25 \text{ g/cm}^3$ .<sup>21</sup> El titanio oxidado es directamente proporcional a la carga total de acuerdo a la ley de Faraday:

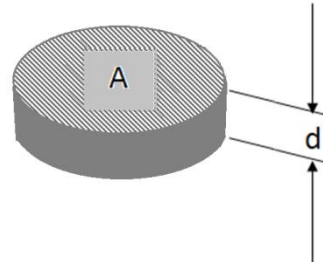
$$w_{Ti} = kIt \quad (1)$$

En donde  $w_{Ti}$  es el peso de titanio oxidado,  $I$  es la corriente suministrada,  $t$  es el tiempo de anodizado y  $k$  es una constante que relaciona el peso equivalente oxidado por unidad de carga y depende de cada material. Puede estimarse una relación entre el peso equivalente oxidado y la carga para el titanio, de acuerdo con la reacción (1). La relación entre la constante  $k$  y el peso atómico del titanio está dada por:

$$k = \frac{a_{Ti}}{nF} \quad (2)$$

En donde  $a_{Ti}$  es el peso atómico del titanio,  $n$  es el número de electrones involucrados en la reacción (1 para el titanio) y  $F$  es la constante de Faraday ( $F \approx 96500 \text{ C/eq}$ ). Si se considera el área total de anodizado puede encontrarse una equivalencia entre el peso de  $\text{TiO}_2$  formado y su espesor de acuerdo con la figura 1.

Figura 1. Relaciones geométricas del material anódico formado.

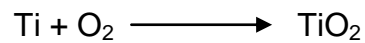
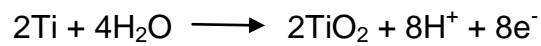


Fuente: Autor.

$$w_{TiO_2} = \rho_{TiO_2}(Ad)$$

$$d = \frac{w_{TiO_2}}{A(\rho_{TiO_2})} \quad (3)$$

Donde  $w_{(TiO_2)}$  es el peso de  $TiO_2$  formado y  $\rho_{TiO_2}$  es su densidad. La relación entre Titanio consumido y la  $TiO_2$  formado puede estimarse de acuerdo a la reacción:



$$w_{TiO_2} = w_{Ti} \left( \frac{a_{TiO_2}}{a_{Ti}} \right) \quad (4)$$

Combinando las ecuaciones (1), (2), (3) y (4), obtenemos una expresión para el espesor de la capa anódica:

$$d = \frac{\left(\frac{a_{Ti}}{nF}\right)It\left(\frac{a_{TiO_2}}{a_{Ti}}\right)}{A(\rho_{TiO_2})} = \frac{(a_{TiO_2})it}{nF(\rho_{TiO_2})} \quad (5)$$

*Espesor teórico para una el anodizado a 5°C de 30 s*

$$d = \frac{(30 \text{ s}) * \left(79,87 \frac{\text{g}}{\text{mol}}\right) * \left(5\text{mA} * \frac{1\text{A}}{1000\text{mA}}\right)}{0,79\text{cm}^2 * \left(96500 \frac{\text{C}}{\text{eq}}\right) * \left(4,25 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}\right)}$$

$$d = 0,37 \mu\text{m}$$

*Espesor teórico para una el anodizado a 24°C de 30 s*

$$d = \frac{(30 \text{ s}) * \left(79,87 \frac{\text{g}}{\text{mol}}\right) * \left(5\text{mA} * \frac{1\text{A}}{1000\text{mA}}\right)}{0,79\text{cm}^2 * \left(96500 \frac{\text{C}}{\text{eq}}\right) * \left(4,25 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}\right)}$$

$$d = 0,37 \mu\text{m}$$

## 1.2 ESPESOR EXPERIMENTAL

$$\frac{C}{A} = \frac{\varepsilon}{A} = \frac{\kappa\varepsilon_0}{d} \quad (1)$$

En donde  $\epsilon$  es la permisividad de la película anódica  $\epsilon_0$  es la permisividad en el vacío  $(8.8542 \cdot 10^{-14} \text{ F/m})$ <sup>23</sup> y  $\kappa$  es la constante dieléctrica del material anódico  $(42,66)$ <sup>24</sup>,  $A$  es el área anodizada, y  $d$  es el espesor de la película.

Despejando la densidad de la ecuación (1), tenemos que:

$$d = \frac{A\kappa\epsilon_0}{c} \quad (2)$$

Luego reemplazando los valores de capacitancias obtenidos por la simulación de los circuitos equivalentes se puede encontrar el valor del espesor experimental para cada tiempo a su debida temperatura, como se muestra a continuación:

*Espesor experimental para una el anodizado a 5°C de 30 s*

$$d = \frac{42,66 * \left(8,8542 * 10^{-12} \frac{F}{m}\right) * \left(\frac{1m}{100cm}\right)}{1,2612 * 10^{-5} \frac{F}{cm^2}}$$

$$d = 0,29 \mu\text{m}$$

*Espesor experimental para una el anodizado a 24°C de 30 s*

$$d = \frac{42,66 * \left(8,8542 * 10^{-12} \frac{F}{m}\right) * \left(\frac{1m}{100cm}\right)}{1,3242 * 10^{-5} \frac{F}{cm^2}}$$

$$d = 0,28 \mu\text{m}$$