

**DESARROLLO DE UN PROCESO DE ANODIZADO ELECTROLÍTICO  
SOBRE LOS ACEROS INOXIDABLES AISI 304 Y AISI 316LVM**

**JORGE ENRIQUE SARMIENTO ARIAS  
JORGE EDUARDO SANABRIA VERA**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS  
INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES  
BUCARAMANGA  
2008**

**DESARROLLO DE UN PROCESO DE ANODIZADO ELECTROLÍTICO  
SOBRE LOS ACEROS INOXIDABLES AISI 304 Y AISI 316LVM**

**JORGE ENRIQUE SARMIENTO ARIAS  
JORGE EDUARDO SANABRIA VERA**

**TESIS DE GRADO PARA OPTAR AL TÍTULO DE  
INGENIERO METALÚRGICO**

**DIRECTOR: M. Sc. CUSTODIO VÁSQUEZ QUINTERO  
CODIRECTOR: M. Sc. HUGO ARMANDO ESTUPIÑÁN DURÁN**

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

**2008**

## **DEDICATORIA**

A Dios y a la Santísima Virgen María por ser mi fortaleza y por darme toda la paciencia para culminar con éxito este proyecto.

A mi mamita Cleotilde Arias por ser mi inspiración en la vida y por todo su apoyo económico y espiritual incondicional y sin el cual nunca hubiese podido llevar a cabo este trabajo de investigación.

A mi Papá Jorge Enrique Sarmiento Gómez por toda su ayuda.

A mis hermanas por la ayuda y compañía desinteresada que me brindaron.

A mis amigos por toda la ayuda tanto académica como moral prestada durante toda mi carrera.

“Me dormí y soñaba que la vida no era más que alegría. Me desperté y vi que la vida no era más que servir. Serví y vi que el servir era alegría”.

**JORGE ENRIQUE SARMIENTO ARIAS**

A Dios quien es mi protector, mi guía, mi padre, de quien dependo y recibo todo y  
a quien amo.

A mi madre Edelmira Vera por ser el principal apoyo moral, espiritual y humano a  
lo largo de toda mi vida, por su dedicación y sacrificio incondicional y su amor  
inalterable comprensivo y único.

A mi padre por estar ahí cada vez que lo requerí y por su preocupación amor y  
apoyo.

A toda mi familia, quienes en determinados momentos me tendieron la mano,  
todos y cada uno de ellos.

A mis amigos, académicos y demás, quienes siempre algo me enseñaron y me  
dieron la mano.

“Las respuestas de Dios a tus peticiones son: sí, todavía no, tengo algo mejor  
para ti”

JORGE EDUARDO SANABRIA VERA

## AGRADECIMIENTO

Le agradecemos a las siguientes instituciones y personas por su aporte científico y profesional sin los cuales no hubiera sido posible culminar con éxito este trabajo de investigación.

- La universidad Industrial de Santander por permitirnos formarnos como profesionales.
- La Escuela de ingeniería metalúrgica y ciencia de los materiales y a todos los profesores que contribuyeron con nuestra formación profesional y personal.
- Al profesor Custodio Vásquez por su gran aporte en este proyecto de investigación.
- Al ingeniero Hugo Estupiñán por toda su colaboración.
- Al profesor Darío Yesid Peña por su apoyo y colaboración incondicional para la realización de este proyecto.
- Al ingeniero, profesor y gran amigo Yezid García por toda su valiosísima colaboración.
- A los ingenieros y amigos Ricardo Martínez y Carlos Oviedo por su colaboración oportuna durante este proyecto.
- Y a todas aquellas personas que contribuyeron en el desarrollo de este proyecto.

## CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN.....	1
OBJETIVOS.....	4
OBJETIVO GENERAL.....	4
OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	4
1. MARCO TEÓRICO.....	5
1.1 BIOMATERIALES.....	5
1.1.1 Clasificación de los Biomateriales.....	7
1.2 Biocompatibilidad.....	8
1.3 Biometales.....	10
1.3.1 EL Acero Inoxidable.....	11
1.3.1.1 Tipos de Aceros Inoxidables.....	11
1.3.1.2 Aplicaciones del Acero Inoxidable.....	14
1.3.1.3 El Acero Inoxidable AISI 316 LVM Y AISI 304 en la Industria Médica.....	15
1.4 ANODIZADO DEL ACERO INOXIDABLE AISI 316 LVM Y AISI 304.....	16
1.4.1 Fundamentos del Proceso de Anodizado.....	18
1.4.2 Influencia de los Parámetros de Operación Sobre la Oxidación y la Disolución.....	20
1.4.2.1 Concentración del Electrolito.....	20
1.4.2.2 Temperatura.....	20
1.4.2.3 Voltaje.....	20
1.4.2.4 Tiempo del Anodizado.....	20
1.4.3 Mecanismos de la Formación y Estructura de la Capa de óxido.....	21
1.4.3.1 Películas Anódicas Tipo Barrera.....	21
1.4.3.2 Películas Anódicas Tipo Porosas.....	23
1.4.3.3 Mecanismo de Oxidación.....	26

1.4.4	La Cromita ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ).....	26
1.5	Técnicas Electroquímicas Para la Evaluación de las Velocidades de Corrosión .....	26
1.5.1	Polarización Cíclica.....	27
1.5.2	Espectroscopía de Impedancia Electroquímica.....	29
1.6	Análisis de la Capa de Óxido.....	34
1.6.1	Rugosidad.....	34
2.	METODOLOGÍA.....	37
2.1	Revisión Bibliográfica.....	38
2.1.1	Recopilación de Información Bibliográfica.....	38
2.2	Determinación de las Condiciones de Trabajo.....	38
2.2.1	Selección de los Baños Electrolíticos.....	38
2.2.2	Selección y Calibración de Equipos.....	39
2.2.3	Preparación de las Probetas.....	39
2.2.4	Montaje para el Anodizado.....	41
2.3	Procedimiento Experimental.....	41
2.3.1	Pruebas Preliminares.....	41
2.3.2	Diseño de Experimentos.....	42
2.3.3	Anodizado Galvanostático y Monitoreo del Proceso.....	44
2.4	Evaluación del Anodizado.....	44
2.4.1	Caracterización Electroquímica de la Capa Anódica.....	44
2.4.1.1	Espectroscopía de Impedancia Electroquímica.....	45
2.4.1.2	Polarización Cíclica.....	45
2.4.2.	Determinación del Espesor de la Capa por EIS.....	46
2.4.2.1	Montaje de la Celda Electroquímica Para los Ensayos Electroquímicos.....	48
2.4.3	Toma de Rugosidad.....	48
2.5	Resultados y su Análisis.....	49

2.5.1	Análisis de Resultados.....	49
2.5.2	Determinación de las Mejores Condiciones de Anodizado.....	50
2.5.3	Conclusiones y Recomendaciones.....	50
3.	RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	51
3.1	Caracterización del Material Base.....	51
3.2.	Caracterización de la Capa Anódica del Acero Inoxidable AISI 304.....	52
3.2.1	Caracterización Electroquímica del Acero Inoxidable AISI 304.....	52
3.2.1.1	Influencia del Tiempo y la Corriente de anodizado en el Proceso de Anodizado del Acero Inoxidable AISI 304.....	56
3.2.1.2	Polarización Cíclica del Acero Inoxidable AISI 304.....	62
3.2.2	Caracterización del Grado de Rugosidad del Acero Inoxidable AISI 304.....	63
3.2.3	Análisis Estadístico del Acero Inoxidable AISI 304.....	65
3.3	Caracterización de la Capa Anódica del Acero Inoxidable AISI 316LVM.....	69
3.3.1	Caracterización Electroquímica del Acero Inoxidable AISI 316LVM.....	69
3.3.1.1	Influencia del Tiempo y la Corriente de anodizado en el Proceso de Anodizado del Acero Inoxidable AISI 316LVM.....	73
3.3.1.2	Polarización Cíclica del Acero Inoxidable AISI 316LVM.....	79
3.3.2	Caracterización del Grado de Rugosidad del Acero Inoxidable AISI 316LVM.....	80
3.3.3	Análisis Estadístico del Acero Inoxidable AISI 316LVM.....	82
4.	CONCLUSIONES.....	85
5.	RECOMENDACIONES.....	87
	BIBLIOGRAFÍA.....	88
	ANEXOS.....	92

## LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Aplicación de implantes de hueso.....	9
Figura 2. Árbol genealógico de los aceros inoxidables.....	14
Figura 3. Partes de implantes.....	16
Figura 4. Proceso de Anodizado.....	17
Figura 5. Comportamiento de voltaje en función del tiempo, durante el anodizado a corriente constante, en la formación de películas tipo barrera.....	22
Figura 6. Estructura de la película barrera.....	22
Figura 7. Estructura de la película porosa.....	23
Figura 8. Comportamiento de voltaje en función del tiempo, durante el anodizado a corriente constante, en la formación de películas tipo porosas.....	25
Figura 9. Película Tipo Porosa.....	25
Figura 10. Curva de polarización cíclica.....	28
Figura 11. Circuito Equivalente.....	30
Figura 12. Diagrama de Nyquist.....	31
Figura 13. Diagrama de Bode.....	32
Figura 14. Esquema del promedio de rugosidad Ra y su ecuación.....	35
Figura 15. Esquema del promedio de rugosidad Rq y su ecuación.....	36
Figura 16. Diagrama de flujo de la metodología utilizada.....	37
Figura 17. Formas y dimensiones de las probetas.....	39
Figura 18. Limpieza de probeta en ultrasonido.....	40
Figura 19. Montaje para el anodizado.....	41
Figura 20. Montaje de la celda para EIS.....	48
Figura 21. Comparación de Rp en NaCl al 3% del acero inoxidable AISI 304 anodizado en molibdato de sodio y ácido oxálico.....	53
Figura 22. Mejores resultados de resistencia a la polarización en NaCl	

al 3% del acero inoxidable AISI 304 anodizado en molibdato de sodio y ácido oxálico.....	54
Figura 23. Diagrama Pourbaix para el sistema Cr-H <sub>2</sub> O a 95°C.....	55
Figura 24. Espectro de impedancia electroquímica en NaCl al 3% para un acero inoxidable AISI 304 anodizado en molibdato de sodio a una corriente de anodizado de 600 mA y a diferentes tiempos, a) Diagrama de Bode vs. Log F (Hz), b) Diagrama de Nyquist.....	57
Figura 25. Graficas a) Rp en NaCl al 3% y b) espesor para el acero inoxidable AISI 304 no anodizado y anodizado a diferentes tiempos en molibdato de sodio.....	58
Figura 26. Espectro de impedancia electroquímica para un acero AISI 304 no anodizado y anodizado en molibdato de sodio a un tiempo de 7.5 minutos a diferentes corrientes de anodizado, a) Diagrama de Bode vs. Log F (Hz), b) Diagrama de Nyquist.....	60
Figura 27. Graficas a) Rp en NaCl al 3% y b) Espesor para el acero AISI 304 sin anodizar y anodizado en molibdato de sodio a un tiempo de 7.5 minutos y diferente corriente de anodizado.....	61
Figura 28. Diagrama de polarización cíclica en NaCl al 3% para un acero inoxidable AISI 304 no anodizado (Blanco), y anodizado en molibdato de sodio.....	63
Figura 29. Topografía de la superficie del blanco a) y anodizado b) a 3500x.....	64
Figura 30. Perfil de topografía del acero inoxidable AISI 304 a) blanco y b) anodizado en molibdato de sodio.....	65
Figura 31. Diagramas de Pareto del espesor de anodizado para el Acero AISI 304 anodizado en Molibdato de Sodio.....	67
Figura 32. Diagramas de Efectos Principales para el Acero AISI 304 anodizado en Molibdato de Sodio.....	67
Figura 33. Comparación de Rp en suero Ringer del acero inoxidable 316LVM anodizado en molibdato de sodio y ácido oxálico.....	70

Figura 34. Mejores resultados de resistencia a la polarización en suero Ringer del acero inoxidable AISI 316 LVM anodizado en molibdato de sodio y ácido oxálico.....	71
Figura 35. Diagrama de Pourbaix para el sistema Cr-H <sub>2</sub> O a 95°C.....	72
Figura 36. Espectro de impedancia electroquímica en suero Ringer para el acero inoxidable AISI 316LVM anodizado en molibdato de sodio a una corriente de anodizado de 800 mA y a diferentes tiempos, a) Diagrama de Bode vs. Log F (Hz), b) Diagrama de Nyquist.....	74
Figura 37. Graficas a) Rp en suero Ringer y b) Espesor para el acero AISI 316LVM no anodizado y anodizado a diferentes tiempos en molibdato de sodio.....	75
Figura 38. Espectro de impedancia electroquímica para un acero inoxidable AISI 316LVM sin anodizar y anodizado en molibdato de sodio a un tiempo de 7.5 minutos a diferentes corrientes de anodizado, a) Diagrama de Bode vs. Log F (Hz), b) Diagrama de Nyquist.....	77
Figura 39. Graficas a) Rp en suero Ringer y b) Espesor para el acero inoxidable AISI 316LVM sin anodizar y anodizado en molibdato de sodio a un tiempo de 7.5 minutos y diferente corriente de anodizado.....	78
Figura 40. Diagrama de polarización cíclica en suero Ringer para el acero inoxidable AISI 316LVM no anodizado (Blanco) y anodizado en molibdato de sodio.....	79
Figura 41. Topografía de la superficie del blanco a) y anodizada b) a 3500x.....	80
Figura 42. Perfil de topografía del acero inoxidable AISI 316LVM a) blanco y b) anodizado en molibdato de sodio.....	81
Figura 43. Diagrama de Pareto del espesor de anodizado para el acero inoxidable AISI 316LVM anodizado en molibdato de sodio.....	83
Figura 44. Diagrama de Efectos Principales del acero inoxidable AISI 316 LVM anodizado en molibdato de sodio.....	83

## LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Clasificación de las Variables de Operación del Anodizado.....	42
Tabla 2. Matriz experimental acero inoxidable AISI 304.....	43
Tabla 3. Matriz experimental acero inoxidable AISI 316LVM.....	43
Tabla 4. Condiciones de trabajo para EIS.....	45
Tabla 5. Condiciones de trabajo para Polarización Cíclica.....	46
Tabla 6. Composición del suero Ringer.....	47
Tabla 7. Composición química de los aceros inoxidables AISI 304 y AISI 316LVM utilizados.....	51
Tabla 8. Resultados de $R_p$ e $i_{corr}$ para el acero inoxidable AISI 304 obtenidos por EIS y polarización cíclica en NaCl al 3%.....	52
Tabla 9. Influencia del tiempo de anodizado en molibdato de sodio del acero inoxidable AISI 304 en la resistencia a la polarización en NaCl al 3% y el espesor.....	56
Tabla 10. Influencia de la corriente del proceso de anodizado en molibdato de sodio del acero inoxidable AISI 304 sobre la resistencia a la polarización en NaCl al 3% y el espesor.....	59
Tabla 11. Resultados de espesor obtenidos para el acero inoxidable AISI 304 anodizado en molibdato de sodio.....	66
Tabla 12. Condiciones óptimas de anodizado para el acero inoxidable AISI 304 anodizado en molibdato de sodio.....	68
Tabla 13. Resultados de $R_p$ e $i_{corr}$ para el acero inoxidable AISI 316LVM obtenidos por EIS y polarización cíclica en suero Ringer.....	69
Tabla 14. Influencia del tiempo de anodizado en molibdato de sodio del acero inoxidable AISI 316LVM en la resistencia a la polarización en suero Ringer y el espesor .....	73
Tabla 15. Influencia de la corriente del proceso de anodizado en Molibdato de sodio del acero inoxidable AISI 316LVM sobre la resistencia a la	

polarización en suero Ringer y el espesor .....	76
Tabla 16. Resultados de espesor obtenidos para el acero inoxidable AISI 316LVM anodizado en molibdato de sodio .....	82
Tabla 17. Condiciones óptimas de anodizado para el acero inoxidable AISI 316LVM anodizado en molibdato de sodio .....	84

## LISTADO DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A: Réplicas de las probetas anodizadas con Molibdato de sodio.....	92
Anexo B: Datos obtenidos de EIS.....	93
Anexo C: Datos obtenidos de Polarización Cíclica.....	96
Anexo D: Protocolo para el equipo Gamry.....	99
Anexo E: Pruebas preliminares.....	100
Anexo F: Valores de $i_{corr}$ calculados por Stern and Geary.....	102
Anexo G: Análisis estadístico tomando como variable respuesta $R_p$ .....	103

## RESUMEN

**TÍTULO: DESARROLLO DE UN PROCESO DE ANODIZADO ELECTROLÍTICO SOBRE LOS ACEROS INOXIDABLES AISI 304 Y AISI 316LVM\***

**AUTORES: JORGE ENRIQUE SARMIENTO ARIAS, JORGE EDUARDO SANABRIA VERA\*\***

**PALABRAS CLAVES: Acero Inoxidable, Anodizado, Tratamientos Superficiales**

En las últimas décadas el acero inoxidable ha venido siendo utilizado en la industria biomédica, para la fabricación de implantes y de material quirúrgico, esto debido a sus propiedades, en especial su gran resistencia a la corrosión. Los aceros inoxidable AISI 316LVM y AISI 304 son dos tipos de aceros utilizados en este tipo de aplicaciones, pero muestran cierta propensión a la corrosión por picadura en aquellos fluidos corporales que contienen cloruros, por lo que se les hace un proceso de pasivación denominado anodizado, con el objetivo de obtener capas de óxido de mayor espesor, lo cual permitirá aumentar la resistencia a la corrosión.

En la presente investigación, probetas de estos dos tipos de aceros fueron anodizadas en el electrolito Molibdato de sodio ( $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ), con una concentración de 0.25M, acidificado con ácido sulfúrico hasta un pH de 1.8 y a una temperatura de 95 °C; y posteriormente caracterizadas mediante espectroscopía de impedancia electroquímica, y tomas de rugosidad superficial con un microscopio interferométrico, evaluando el espesor y la morfología.

Mediante este tratamiento fue posible aumentar la resistencia a la transferencia de carga de los dos aceros, de 16196,34  $\Omega$  hasta 338899,21  $\Omega$  para el acero inoxidable AISI 316LVM, y de 4691,11  $\Omega$  hasta 217795,51  $\Omega$  para el acero inoxidable AISI 304; disminuyendo notablemente la velocidad de corrosión.

---

\* Modalidad: Investigación

\*\* Facultad de Ingenierías Físico-Químicas, Escuela de Ingeniería Metalúrgica, Director: M. Sc. Custodio Vásquez

## ABSTRACT

**TITLE: DEVELOPMENT OF A ELECTROLYTIC ANODIZING PROCESS ON STAINLESS STEELS AISI 304 AND AISI 316LVM\***

**AUTHORS: JORGE ENRIQUE SARMIENTO ARIAS, JORGE EDUARDO SANABRI A VERA\*\***

**KEY WORDS: Stainless Steel, Anodizing, Surface treatments**

In recent decades the stainless steel has been used in the biomedical industry for the manufacture of implants and surgical material being due to its properties, especially its high corrosion resistance. The stainless steels AISI 304 and AISI 316LVM are two types of steels used in this type of application, but they show some propensity to corrosion by pitting in those body fluids containing chlorides, so it's necessary to make them a passivation process denominated anodizing, with the objective of obtaining oxide layers with more thickness, it will allow to increase the corrosion resistance.

In the present investigation, samples of the two types of stainless steels were anodizing in the electrolyte Molibdatum of sodium ( $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ), with a concentration of 0.25M, acidified with sulfuric acid until a pH of 1.8 and to a temperature of 95 °C and subsequently characterized by electrochemical impedance spectroscopy and surface roughness sampling with an interferometric microscope assessing thickness and morphology.

Through this treatment was possible to increase the resistance to charge transfer of the two stainless steels, from 16196,34  $\Omega$  to values until 338899.21  $\Omega$  for stainless steel AISI 316LVM, and from 4691,11  $\Omega$  to values until 217795.51  $\Omega$  for stainless steel AISI 304; decreasing the rate of corrosion significantly.

---

\* Modality: Investigation

\*\* Faculty of Physical-Chemical Engineering, School of Metallurgical Engineering, Director: M. Sc. Custodio Vásquez

## INTRODUCCIÓN

El área de los biomateriales se ha desarrollado como un campo propio adquiriendo mayor auge a partir de la Segunda Guerra Mundial, lo antes mencionado es debido a que aparece el concepto de interdisciplinaridad donde varias ramas del saber tales como medicina, biología, química, ciencia de materiales e ingeniería trabajan conjuntamente por lograr el mismo objetivo el cual es obtener productos que posean buena biocompatibilidad, bioestabilidad y osteointegración, parámetros indispensables hoy por hoy al momento de pensar darle aplicación a un biomaterial para la industria biomédica que cada día es más exigente y competitiva. En base a lo anterior cuando el biomaterial no cumple con las características mínimas para ser aplicado exitosamente en cada uno de sus requerimientos<sup>1</sup>, las empresas que trabajan en este campo se ven enfrentadas a grandes demandas multimillonarias.

En otras palabras las propiedades que se exigen a este tipo de productos son el comportamiento mecánico, resistencia a la fatiga, a la corrosión y durabilidad entre otras; cabe destacar que para la presente investigación el objetivo era evaluar la bioestabilidad del acero inoxidable AISI 304 y AISI 316LVM cuando estos fueran sometidos a los fluidos simulados NaCl al 3 % y suero Ringer respectivamente y de esta manera evaluar su comportamiento electroquímico empleando técnicas electroquímicas tales como Polarización Cíclica y Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS). La investigación se centró en aceros inoxidables AISI 304 y AISI 316LVM, los cuales son aleaciones ferrosas muy utilizadas en el campo de los biomateriales como implantes de tipo estructural; por otra parte tienen una gran importancia dentro del campo de los biomateriales, desde el punto de vista

---

<sup>1</sup> Grupo Biomateriales Avenida General Paz 5445 Martín, Buenos Aires, Argentina.pdf

económico y clínico, debido a que éstos están presentes en el 40% de las intervenciones quirúrgicas que requieran este tipo de materiales<sup>2</sup>.

Cabe mencionar que estas aleaciones se caracterizan por formar una capa muy estable desde el punto de vista termodinámico al entrar en contacto con el ambiente la cual actúa como una barrera que disminuye en gran medida la corrosión de estos tipos de materiales cuando este expuesto en un fluido simulado tipo Ringer y NaCl al 3%<sup>3, 4</sup>. Pero cabe destacar que esta capa protectora no posee las características adecuadas desde el punto de vista mecánico y según investigaciones recientes al ser expuesta a condiciones corporales es posible que se degrade con una cinética mayor, con base en lo anterior se llevo a cabo un anodizado para los aceros inoxidable empleados a diferentes condiciones operacionales tales como temperatura, concentración del electrolito, voltaje, densidad de corriente y tiempo; esto con el fin de obtener una superficie más apta para ser empleada como biomaterial y que de una u otra manera disminuyera en gran medida las desventajas antes mencionadas<sup>5</sup>.

El anodizado es una técnica utilizada para modificar la superficie de un material.

---

<sup>2</sup> FABREGAT, Gerard. Mejora de la resistencia a al corrosión del titanio mediante el proceso de sellado, ETSEIB (UPC), 2005.

<sup>3</sup> Chun-Che Shin. Effect of surface oxide properties on corrosion resistance of 316L stainless steel for biomedical applications. Institute of Clinical Medicine, National Yang-Ming University School of Medicine, Taipei 112, Taiwan.2003.

<sup>4</sup> V. A. C. Haanapel and M. F. Stroosnijder, influence of Mechanical Deformation on Corrosion Behavior of AISI 304 Stainless Steel obtained from cooking utensils, Institute for Health and Consumer Protection, Italy 2001.

<sup>5</sup> Tsangaraki-Kaplanoglou. Effect of alloy types on the anodizing process of aluminum. Department of Chemistry, University of Athens, Panepistimiopolis Zografou Athens 157 71, Greece. 2005.

Con este procedimiento se consigue la oxidación de la superficie, creando una capa protectora en toda la superficie de la pieza. La protección dependerá en gran medida del espesor de esta capa. De igual manera es un proceso electroquímico, de oxidación forzada y la vida útil de este acabado es proporcional al espesor de la capa anódica obtenida.

Esta capa protectora es muy estable y resistente a los agentes corrosivos del medio ambiente, de ahí su condición de protector del metal base. La capa crece debido al proceso electroquímico o sea que está integrada al metal.

En este trabajo de investigación se aplicó la técnica de anodizado en modo galvanostático sobre los aceros inoxidable AISI 304 y AISI 316LVM utilizados en la fabricación de instrumentos quirúrgicos y en implantes biomédicos logrando de esta manera mejorar en gran medida su resistencia a la corrosión cuando se exponen en NaCl al 3% y solución Ringer (Fluido simulado corporal), respectivamente.

Mediante este tratamiento fue posible aumentar la resistencia a la transferencia de carga de los dos aceros, de 16196,34  $\Omega$  hasta 338899,21  $\Omega$  para el acero inoxidable AISI 316LVM, y de 4691,11  $\Omega$  hasta 217795,51  $\Omega$  para el acero inoxidable AISI 304

## **OBJETIVOS**

### **OBJETIVO GENERAL**

- Desarrollar un proceso de anodizado en los aceros inoxidable AISI 304 de uso instrumental y AISI 316LVM para implantes biomédicos con el fin de incrementar su resistencia a la corrosión.

### **OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Desarrollar capas anódicas sobre los aceros inoxidable AISI 304 y AISI 316LVM mediante un método galvanostático.
- Determinar el efecto de las variables: temperatura, concentración, electrolito, voltaje, densidad de corriente y tiempo en el incremento del espesor y la morfología del anodizado en los aceros inoxidable AISI 304 y AISI 316LVM.
- Evaluar la resistencia a la corrosión del acero inoxidable AISI 304 en NaCl al 3%.
- Evaluar la resistencia a la corrosión del acero inoxidable AISI 316LVM en Suero Ringer.

# 1. MARCO TEÓRICO

## 1.1 BIOMATERIALES

Los Biomateriales utilizados en dispositivos médicos son diseñados y fabricados con el propósito de asistir a la reparación de tejidos (óseos, musculares, epiteliales, etc.) e incluso reemplazarlos<sup>1</sup>. El área de biomateriales se ha desarrollado como un campo propio adquiriendo mayor auge a partir de la Segunda Guerra Mundial utilizando el concepto de interdisciplinaridad en ramas del saber como medicina, biología, química, ciencia de materiales e ingeniería, en base a lo anterior existe una gran diversidad de productos biomédicos y se han hecho realidad soluciones antes impensadas. Ejemplo de ello son sistemas implantables, válvulas de complejo funcionamiento, dispositivos de liberación controlada de drogas, herramientas quirúrgicas con altas exigencias tecnológicas, polímeros reabsorbibles por el organismo<sup>1</sup>. El carácter multidisciplinar aplicado en el campo de los biomateriales y los productos biomédicos hace que coexistan numerosas clasificaciones de los mismos dependiendo del tiempo de contacto con los tejidos, de la respuesta de los mismos, de la función que van a asistir o reemplazar ya sea de tejidos o de órganos, de los materiales de los que están compuestos y del riesgo potencial que revista su uso que dependerá de todos los otros factores<sup>1</sup>.

La forma correcta de pensar en un producto biomédico comienza con detectar la necesidad del mismo y diseñar un producto para cumplir una función específica, de esta forma quedan definidas las propiedades mecánicas, físicas, químicas y fisicoquímicas que van hacer posible que ese producto biomédico cumpla con el propósito para el que fue diseñado<sup>1</sup>.

---

<sup>1</sup> Grupo Biomateriales Avenida General Paz 5445 Martín, Buenos Aires, Argentina.pdf

En base a lo antes mencionado, nace la siguiente pregunta; **¿De qué dependen las propiedades de un producto biomédico?** Fundamentalmente de los materiales con los que se decida fabricarlo, del proceso de fabricación, de la elección del envase apropiado para el producto biomédico, de los procesos especiales que tienen que ver con la esterilización, el transporte; cabe destacar que aplicando adecuada y sistemáticamente todo lo anterior se lograra un producto que cumplirá a cabalidad con los requisitos esenciales de seguridad y eficacia que exige la normativa<sup>1</sup>.

Por lo expuesto en el párrafo anterior es fundamental conocer las propiedades tales como el comportamiento mecánico, resistencia a la fatiga, a la corrosión y durabilidad entre otras, las cuales son indispensables hoy por hoy para que cualquier material tenga aplicación en el campo de los biomateriales sin importar si son materiales metálicos, cerámicos, poliméricos y materiales compuestos, por otra parte es esencial conocer en profundidad el proceso de fabricación para poder determinar los puntos críticos, que son aquellos donde el producto corre el riesgo de sufrir algún cambio en su composición química que conduce a cambios muy significativos en las propiedades finales que permitiría que pudiera no llegar a cumplir con las especificaciones que tiene que poseer para una aplicación<sup>1</sup>.

Los materiales más utilizados para la fabricación de implantes de tipo estructural son metales, como el titanio y sus aleaciones, acero inoxidable y aleaciones cromo-cobalto, cromo-cobalto-molibdeno<sup>2</sup>. Los conceptos de Calidad se aplican al ámbito de Tecnología Médica a través de la implementación de las Buenas Práctica de Fabricación (BPF). Es importante destacar que la aplicación de las BPF abarca todo el ciclo de vida de un producto biomédico, desde su concepción

---

<sup>1</sup> Grupo Biomateriales Avenida General Paz 5445 Martín, Buenos Aires, Argentina.pdf

<sup>2</sup> FABREGAT, Gerard. Mejora de la resistencia a al corrosión del titanio mediante el proceso de sellado, ETSEIB (UPC), 2005.

hasta el posible retiro del mercado, quizás porque otro producto con mayores prestaciones lo desplazó<sup>1</sup>.

Es por ello que existen ensayos para todas las etapas del proceso productivo y las exigencias de controles dependerán de la clase de producto biomédico que se esté fabricando y del análisis de defectos y fallas que se considere que puedan afectar a los requisitos del producto. Todos los controles que se mencionan son fundamentales para poder cumplir con los requisitos esenciales de seguridad y eficacia que exige la normativa, con base en lo anterior se puede realizar un análisis de riesgo apropiado<sup>1</sup>.

En función de estas características se va a poder realizar una especificación que permitirá obtener producto con características y propiedades adecuadas para aplicaciones particulares<sup>1, 2</sup>.

**1.1.1 Clasificación de los Biomateriales**<sup>1</sup> Los biomateriales tienen una gran variedad de aplicaciones dentro de la medicina y por este motivo no se ha determinado una única clasificación; sin embargo hay tres puntos de vista bajo los cuales se pueden clasificar:

**Naturaleza:** metales, cerámicos, poliméricos y compuestos. La naturaleza y la fuerza de los enlaces atómicos determinan qué tan estable es el material cuando se le aplica una carga, es decir, cuando se le somete a un esfuerzo de tipo mecánico. Cuando se determina la estabilidad del material en función de cambios en la temperatura, se habla de propiedades térmicas.

---

<sup>1</sup> Grupo Biomateriales Avenida General Paz 5445 Martín, Buenos Aires, Argentina.pdf

<sup>2</sup> FABREGAT, Gerard. Mejora de la resistencia a al corrosión del titanio mediante el proceso de sellado, ETSEIB (UPC), 2005.

**Destinación del implante:** reemplazo de partes dañadas (implantes de cadera), mejorar una función (marcapasos) o roturas óseas (placas y/o tornillos).

**Uso en los órganos del cuerpo humano:** en el sistema esquelético muscular, para uniones en las extremidades superiores e inferiores (hombros, dedos, rodillas, caderas, etc.) o como miembros artificiales permanentes; en el sistema cardiovascular, corazón (válvula, pared, marcapasos, corazón entero), arterias y venas; en el sistema respiratorio, en laringe, tráquea y bronquios, diafragma, pulmones y caja torácica; en sistema digestivo: esófago, conductos biliares e hígado; en sistema genitourinario, en riñones, uréter, uretra, vejiga; en sistema nervioso, en marcapasos; en los sentidos: lentes y prótesis de córneas, oídos y marcapasos caróticos; otras aplicaciones se encuentran por ejemplo en hernias, tendones y adhesión visceral; implantes cosméticos maxilofaciales (nariz, oreja, maxilar, mandíbula, dientes), pechos, testículos, penes, etcétera. corazón (válvulas), pulmón (máquina oxigenadora), ojos (lentes de contacto), entre otras.

## 1.2 Biocompatibilidad<sup>1, 6</sup>

La biocompatibilidad se puede definir como la aceptabilidad biológica, y es el estudio de la interacción de los biomateriales con los tejidos del organismo, ver figura 1. Esta aceptabilidad biológica se puede examinar desde varios niveles, como son la interacción entre el material y los tejidos; la reacción resultante de la degradación y los factores mecánicos.

---

<sup>1</sup> Grupo Biomateriales Avenida General Paz 5445 Martín, Buenos Aires, Argentina.pdf

<sup>6</sup> Roberto Sastre. Salvador de Aza. Julio San Román. Biomateriales. Faenza Editrice Ibérica. 2000.

Figura 1. Aplicación de implantes de hueso



Fuente: Asociación Profesional de Protésistas y Ortesistas Ortopédicos Bonaerenses. Facultad de Ingeniería. Universidad de Buenos Aires.

La utilización de nuevos materiales en la clínica humana necesita de una evaluación preclínica que incluye diversos niveles de actuación:

- Caracterización fisico-química de los materiales: Debemos considerar que las pruebas fisicoquímicas de los materiales para implante in vivo son difíciles, si no imposibles. Las pruebas in vitro deben ser realizadas antes de ser empleado el implante, con el fin de determinar sus propiedades tales como resistencia a la corrosión y propiedades mecánicas.
- Evaluación biológica de dichos materiales: los sistemas de ensayos biológicos evalúan el potencial tóxico de los materiales. Estos estudios de biocompatibilidad pueden ser realizados directamente sobre el material o sobre una extracción de éste, utilizándose métodos “in vivo” y por sistemas de cultivo celular.

Como aspectos de la biocompatibilidad de un material, en cuanto a los fenómenos que suceden en el cuerpo humano, se pueden nombrar: procesos iniciales en la

superficie del biomaterial, corrosión y degradación sufrida, respuesta local, y respuesta sistémica. Estos cuatro fenómenos son el objetivo de todo estudio de biocompatibilidad.

### **1.3 BIOMETALES**

Los materiales metálicos implantables tienen una gran importancia dentro del campo de los biomateriales, desde el punto de vista económico y clínico, debido a que éstos están presentes en gran proporción en la mayoría de las intervenciones quirúrgicas que requieran este tipo de materiales <sup>2,7</sup>.

Dependiendo del paciente, algunos metales pueden ser relativamente tolerados por el cuerpo humano en pequeñas cantidades (Fe, Cr, Ni, Ti y Co), sin embargo no todos los materiales metálicos son aceptados biológicamente por parte de los tejidos que están en contacto con ellos, ya sea por una inadecuada composición o por fallas en los acabados superficiales<sup>8</sup>.

Debido a esta inestabilidad superficial, dichos materiales se deben mejorar con el fin de obtener una excelente resistencia al ataque químico, porque de lo contrario se puede producir la liberación no controlada de iones metálicos en los tejidos circundantes del cuerpo humano, produciendo efectos no deseables<sup>8</sup>.

---

<sup>2</sup> FABREGAT, Gerard. Mejora de la resistencia a al corrosión del titanio mediante el proceso de sellado, ETSEIB (UPC), 2005.

<sup>7</sup> OKAZAKI, Yoshimitsu y GOTOH, Emiko. Comparison of metal release from various metallic biomaterials in vitro, Biomaterials, 2004.

<sup>8</sup> PICAS, Joseph A. Caracterización y optimización de la aleación Ti-0.2Pd para aplicaciones clínicas, Universidad de Catalunya, 2000.

### 1.3.1 EL ACERO INOXIDABLE.

El acero inoxidable es un tipo de acero resistente a la corrosión, dado que el cromo que contiene posee gran afinidad por el oxígeno y reacciona con él formando una capa pasivadora, evitando así la corrosión del acero. Sin embargo, esta película puede ser afectada por algunos ácidos dando lugar a que el hierro sea atacado y oxidado por mecanismos intergranulares o picaduras generalizadas<sup>2, 9</sup>. Estas aleaciones ferrosas contienen por definición, un mínimo de 10,5%<sup>10</sup> de cromo. Algunos tipos de acero inoxidable contienen además otros elementos aleantes; los principales son el níquel y el molibdeno.

#### 1.3.1.1 Tipos de Aceros Inoxidables<sup>10</sup>

- **Aceros Inoxidables al Cromo. Serie 400: Ferríticos y Martensíticos.**

Esta familia de Aceros Inoxidables debe su existencia a la adición solo de Cr y son llamados Aceros Inoxidables al Cromo o serie 400. Por tener menos elementos de aleación que los Austeníticos, su costo es de aproximadamente el 70% del costo de un acero Austenítico.

Metalúrgicamente el Cromo es un formador de Ferrita (La ferrita posee estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo a temperatura ambiente) y composiciones con 11 a 14 % Cr pueden ser tratadas térmicamente<sup>10</sup>. Dentro de la familia de los

---

<sup>2</sup> FABREGAT, Gerard. Mejora de la resistencia a la corrosión del titanio mediante el proceso de sellado, ETSEIB (UPC), 2005.

<sup>9</sup> C. M Abreu, M. J Cristóbal, R. Losada, X. R. Nóvoa, G. Pena, M.C. Pérez. El Efecto del Níquel en las Propiedades Electroquímicas de las Capas de Óxido que Aumentan de Tamaño en el Acero Inoxidable. Disponible en línea desde 7 Noviembre 2005.

<sup>10</sup> ING. SERGIO G. LAUFGANG TERMO SOLDEX S.A. El Acero Inoxidable.pdf.

aceros Inoxidables con solo Cromo (serie 400) se pueden encontrar dos grupos, los aceros Ferríticos y los Martensíticos.

- **Aceros Inoxidables Martensíticos.**

Los aceros inoxidables martensíticos son aquellas aleaciones Fe-Cr que atraviesan el campo gamma del Diagrama de equilibrio Fe-Cr y por lo tanto pueden austenizarse y templarse martensíticamente. Pueden estar aleados con pequeñas cantidades de otros elementos pero usualmente no con mas de 2-3%. Son ferríticos en estado de recocido pero son martensíticos con un enfriamiento más rápido ya sea en aire o en un medio líquido desde una temperatura superior a la crítica<sup>10</sup>.

Aceros de este grupo en general no contienen más de 14% de Cr – excepto los tipos 440 A, B, y C que contienen 16-18%Cr y una cantidad de Carbono suficiente para producir el endurecimiento. Estos tres aceros son solo resistentes a la corrosión en estado de temple pues al tener mucho Carbono si este se encontrase formando carburos (de Cromo) disminuiría la cantidad de Cr disuelta en el Hierro hasta valores inferiores al 10%, límite inferior del %Cr para que un acero sea Inoxidable. Estos aceros pueden ser templados y revenidos de la misma manera que los aceros aleados. Tienen una excelente resistencia mecánica y son magnéticos<sup>10</sup>.

- **Aceros Inoxidables Austeníticos.**

La adición como mínimo de 8% de níquel a un acero con 18% de cromo lo transforma en Austenítico manteniendo sus características de inoxidabilidad. Esta y otras modificaciones, constituyen la serie 300 de la familia de Aceros inoxidables Austeníticos o también llamados al cromo -níquel.

Los aceros inoxidables Austeníticos no pueden ser templados para obtener

---

<sup>10</sup> ING. SERGIO G. LAUFGANG TERMO SOLDEX S.A. El Acero Inoxidable.pdf.

Martensita, ya que el Níquel estabiliza a la Austenita a temperatura ambiente y aun por debajo de ella. A pesar de la ductilidad inherente de estos aceros es necesario controlar algunos factores para obtener resultados óptimos, sobre todo si se habla de soldadura u otros procesos que utilicen altas temperaturas<sup>10</sup>.

Como familia, la serie 300 de aceros Inoxidables puede identificarse porque no son magnéticos<sup>10</sup>.

Los Aceros Inoxidables Austeníticos son los más usados por su ductilidad lo que los hace ideales para ser soldados, un proceso muy utilizado en la construcción de recipientes y cañerías de la industria Química y Petroquímica en donde la corrosión es una condición de servicio determinante, ya que cualquier señal de corrosión puede causar que se generen concentradores de esfuerzos en estos recipientes, lo que podría generar un accidente.

En las últimas décadas este tipo de acero ha venido siendo utilizado en el campo médico como biomaterial y como material para fabricar instrumental quirúrgico, gracias a su gran resistencia a la corrosión. Entre los aceros empleados en la industria médica se encuentran el acero inoxidable AISI 316LVM para implantes y el AISI 304 para instrumental quirúrgico<sup>11</sup>.

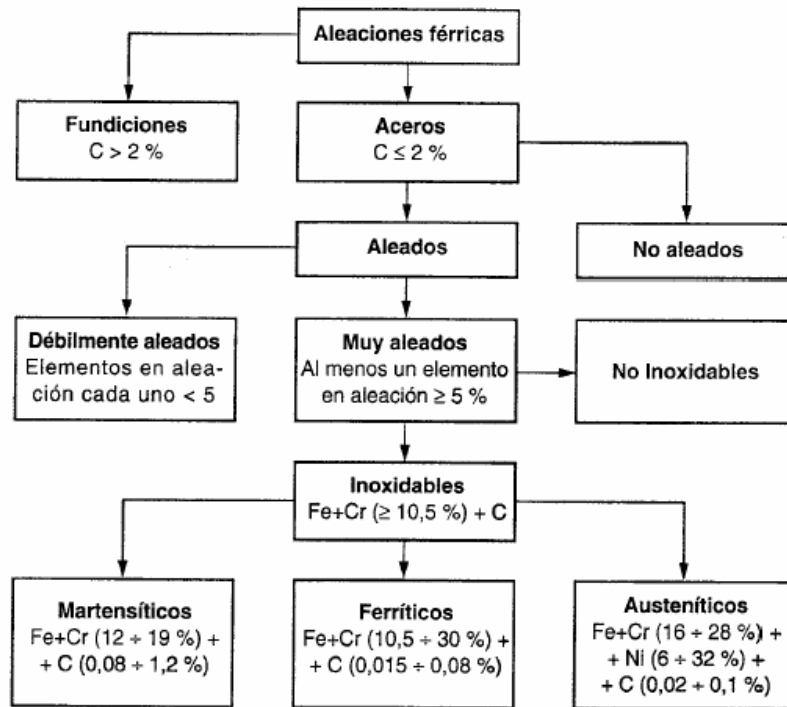
En la figura 2, se aprecia el árbol genealógico de los aceros inoxidables, que resume lo antes expuesto.

---

<sup>10</sup> Ing. Sergio G. Laufgang. TERMO SOLDEX S.A. El Acero Inoxidable.pdf.

<sup>11</sup> Belman Ramírez, Hernán Darío Alzate, Alejandro Toro, César Chaves. Influencia de la Deformación Plástica Sobre la Resistencia a la Corrosión del Acero AISI 316LVM Usado Para Implantes Quirúrgicos. Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín.

Figura 2. Árbol genealógico de los aceros inoxidables



Otros tipos: **Austeníticos** al Cr, Mn, Ni  
**Austeno-Ferríticos** (Dúplex, Bifásicos o *Dual Phase*)  
**Endurecidos por precipitación** (PH, *Precipitation Hardening*)

Fuente: Di Caprio 1999

### 1.3.1.2 Aplicaciones del Acero Inoxidable

Los aceros inoxidables se utilizan principalmente en cinco tipos de mercados<sup>10</sup>:

- Electrodomésticos: grandes electrodomésticos y pequeños aparatos para el hogar.
- Automoción: especialmente tubos de escape.

<sup>10</sup> Ing. Sergio G. Laufgang. TERMO SOLDEX S.A. El Acero Inoxidable.pdf.

- Construcción: edificios y mobiliario urbano (fachadas y material).
- Industria: alimentación, productos químicos y petróleo.
- Industria médica: fabricación de implantes (AISI 316LVM), instrumental quirúrgico (AISI 304).

Su resistencia a la corrosión, sus propiedades higiénicas y sus propiedades estéticas hacen del acero inoxidable un material muy atractivo para satisfacer diversos tipos de demandas, como lo es la industria médica<sup>10</sup>.

### **1.3.1.3 El Acero Inoxidable AISI 316LVM y AISI 304 en la Industria Médica**

Los elementos aleantes le otorgan a los aceros inoxidables AISI 316LVM y AISI 304 cualidades particulares y deseadas; desde el grado de implante médico, hasta la facilitación de manufactura de instrumentos quirúrgicos<sup>12</sup>.

Muchos de estos aceros pueden ser sometidos a un tratamiento térmico con el fin de modificar sus cualidades físicas. Adicionalmente, una capa pasiva puede ser aplicada para la inhibición de reacciones con algún elemento, mas no siempre es el caso pues no siempre ni es necesario ni requerido.

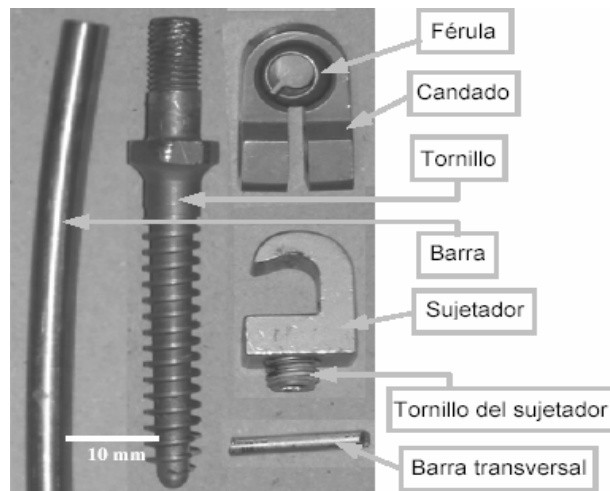
En la figura 3 se pueden observar algunas partes para implantes que pueden ser fabricadas en acero inoxidable AISI 316LVM (LVM por sus siglas en inglés, Low Vacuum Melting)

---

<sup>10</sup> Ing. Sergio G. Laufgang. TERMO SOLDEX S.A. El Acero Inoxidable.pdf.

<sup>12</sup>L.V Taveira. The influence of surface treatments in hot acid solutions on the corrosion resistance and oxide structure of stainless steels. Department of Metallurgy, Federal University of Rio Grande do Soul, Brazil. 2004.

Figura 3. Partes de implantes



Fuente: Bernardo Daga, Graciela Rivera, Jorge Sikora y Roberto Boeri. Comportamiento de un Implante de Columna Construido con Partes de Acero inoxidable y Titanio. Universidad Nacional de Mar del Plata.

#### 1.4 ANODIZADO DEL ACERO INOXIDABLE AISI 316LVM y AISI 304.

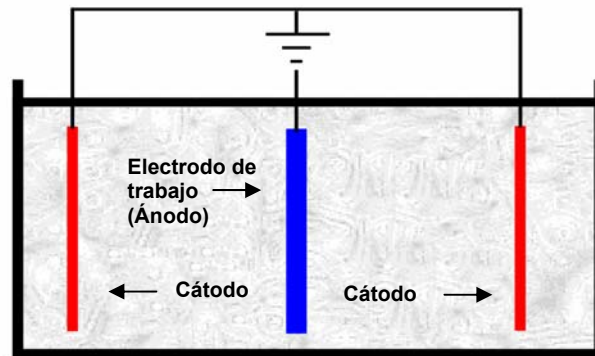
Existen muchas técnicas para crear artificialmente una película pasivante en los metales (anodizado, pavonado, electropulido). Particularmente, varios autores han reportado la pasivación del acero inoxidable 316LVM en ambientes oxidantes y no oxidantes <sup>[6, 7]</sup>. La pasivación es el enriquecimiento selectivo del material con iones provenientes del sustrato metálico, para formar un óxido, que en el caso del acero 316LVM y 304 es un óxido de cromo  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . De esta forma, la película pasivante será de mayor espesor y más uniforme, mejorando eventualmente las

<sup>6</sup> Roberto Sastre. Salvador de Aza. Julio San Román. Biomateriales. Faenza Editrice Ibérica. 2000.

<sup>7</sup> OKAZAKI, Yoshimitsu y GOTOH, Emiko. Comparison of metal release from various metallic biomaterials in vitro, Biomaterials, 2004.

características de protección contra la corrosión del acero. Otro tratamiento superficial que mejora la resistencia a la corrosión de los metales es la oxidación anódica o anodizado (Figura 4) que es una técnica utilizada para modificar la superficie de un material. Con estos procedimientos se consigue la oxidación de la superficie, creando una capa protectora sobre toda la pieza. La protección dependerá en gran medida del espesor de esta capa (en micras).

Figura 4. Proceso de anodizado



Fuente: [http:// www.coatingandfabrication.com](http://www.coatingandfabrication.com)

El anodizado es un proceso electroquímico, de oxidación forzada. La vida útil de este acabado es proporcional al espesor de la capa anódica obtenida. Esta capa protectora es muy estable y resistente a los agentes corrosivos del medio ambiente, de ahí su condición de protector del metal base. La capa crece debido al proceso electroquímico o sea que está integrada al metal, por lo que no puede ser escamada tan fácilmente ya que es parte del mismo material<sup>13</sup>.

<sup>13</sup> <http://www.coatingandfabrication.com>

La electrólisis se lleva a cabo entre un ánodo (probeta de acero inoxidable) y un cátodo (electrodo auxiliar) en una solución electrolítica (preferiblemente ácida), haciendo pasar la corriente eléctrica directa controlando densidad de corriente, voltaje, temperatura, concentraciones y tiempo de permanencia para obtener un espesor de capa deseado<sup>13</sup>.

El oxígeno procedente de la disolución electrolítica del agua ha sido utilizado para oxidar el ánodo; de aquí la expresión “oxidación anódica” o como es llamada en la actualidad “anodizado”<sup>13</sup>.

#### **1.4.1 Fundamentos del proceso de Anodizado**

El acero inoxidable tiene un potencial normal de -0.447 volts vs. Electrodo de hidrógeno estándar, por lo cual en contacto con el aire, la superficie del acero inoxidable se recubre espontáneamente de una fina capa de óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), que le confiere cierto grado de protección. Esta protección se debe a que el óxido formado sobre el acero inoxidable es adherente y compacto, actuando como barrera que impide que iones agresivos del ambiente interactúen con el metal base y provoquen una disminución en la corrosión. Sin embargo, la estabilidad de esta capa en ambientes corrosivos se ve afectada tanto por sus propiedades químicas, como por la morfología del metal base y su delgado espesor<sup>14</sup>.

La mejor forma de proteger al acero inoxidable de tales ambientes corrosivos, se consigue recubriendo su superficie con gruesas capas de óxido de hasta 400nm.

---

<sup>13</sup> <http://www.coatingandfabrication.com>

<sup>14</sup> BARRAND Pierre, GADEAU Robert. Enciclopedia del aluminio volumen 5: procesos de conformado del aluminio y sus aleaciones II. Ediciones Urmo. Bilbao 1972.

El proceso industrial, utilizado para lograr esta protección se conoce como anodizado electrolítico, el que consiste en hacer crecer en forma controlada a corriente o potencial constante una película anódica de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (cromita), sobre el acero inoxidable, que actúa como ánodo en una celda electroquímica que contiene un electrolito<sup>14</sup>.

La morfología de las películas anódicas de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , depende principalmente del electrolito en que fueron formadas durante la anodización, y se clasifican en dos tipos: películas tipo barrera y películas tipo porosas. Las películas tipo barrera, son aquellas películas formadas en electrolitos neutros, donde existe muy poca solubilización del óxido; se caracterizan por ser finas, compactas y poseer propiedades dieléctricas. Por otra parte, las películas porosas son formadas en un electrolito que tiene una acción apreciable sobre la película de óxido, provocando cierto grado de solubilización y por lo tanto porosidad en la interfase óxido-electrolito; algunos de los electrolitos utilizados en la formación de estas películas son soluciones acuosas de ciertos ácidos. Los electrolitos ácidos más usados industrialmente, para proteger los aceros inoxidables, son el ácido sulfúrico, el ácido crómico, el molibdato de sodio acidificado, el ácido oxálico y el oxalato de niobio<sup>3, 12</sup>.

---

<sup>3</sup> Chun-Che Shin. Effect of surface oxide properties on corrosion resistance of 316L stainless steel for biomedical applications. Institute of Clinical Medicine, National Yang-Ming University School of Medicine, Taipei 112, Taiwan.2003.

<sup>12</sup> L.V Taveira. The influence of surface treatments in hot acid solutions on the corrosion resistance and oxide structure of stainless steels. Department of Metallurgy, Federal University of Rio Grande do Sul, Brazil. 2004.

<sup>14</sup> BARRAND Pierre, GADEAU Robert. Enciclopedia del aluminio volumen 5: procesos de conformado del aluminio y sus aleaciones II. Ediciones Urmo. Bilbao 1972.

## **1.4.2 Influencia de los Parámetros de Operación Sobre la Oxidación y la Disolución<sup>15</sup>**

**1.4.2.1 Concentración del Electrolito.** El electrolito es el medio conductor de los iones. Por lo tanto a mayor concentración del electrolito, mayor conductividad. Pero una alta concentración, lleva a que se presente un pico inicial de densidad de corriente muy alto, no siendo favorable porque se dificultará el control de un crecimiento homogéneo del espesor de la capa protectora y el control del proceso.

**1.4.2.2 Temperatura.** Su acción es prácticamente nula sobre la velocidad de oxidación, porque afecta muy poco la conductividad del baño. Por el contrario actúa de forma exponencial sobre la velocidad de disolución. La temperatura de la solución influye en el logro de los colores de interferencia.

**1.4.2.3 Voltaje.** Durante el proceso de anodizado, se da la formación de una capa de óxido a través del tiempo, la cual ofrece una resistencia al flujo de corriente, variando la densidad de corriente. Al inicio del anodizado, la densidad de corriente aumenta a valores muy altos, que disminuyen rápidamente hasta llegar a valores constantes, indicando una velocidad de crecimiento de la capa muy alta al inicio y lenta en el intermedio, hasta llegar a ser constante y finalmente nula.

**1.4.2.4 Tiempo del Anodizado.** El proceso de anodizado requiere de un tiempo de exposición, dependiendo de las condiciones de operación como el voltaje, la temperatura, tipo de electrolito y la forma de llevar a cabo la oxidación.

En el anodizado electroquímico el tiempo está directamente relacionado con la variación de la densidad de corriente, cuando los valores de corriente sean

---

<sup>15</sup> XU Y; THOMPSON G; WOOD G. Trans. Yns. Met. Finish. 63, 98. 1985.

constantes indica que el tiempo de anodizado ha terminado porque el crecimiento de la capa es casi nulo <sup>10</sup>.

### **1.4.3 Mecanismos de la Formación y Estructura de la Capa de Óxido<sup>16</sup>**

#### **1.4.3.1 Películas Anódicas Tipo Barrera**

Las películas tipo barrera se desarrollan durante el anodizado del acero inoxidable en electrolitos en los cuales la película de óxido es prácticamente insoluble. Estas películas se caracterizan por ser finas, compactas y con propiedades dieléctricas.

- **Comportamiento Voltaje - Tiempo de las Películas Tipo Barrera**

La figura 5, representa el comportamiento general del voltaje en función del tiempo, para la anodización a corriente constante. En esta figura, se aprecia que el crecimiento de este tipo de películas se caracteriza por un aumento del voltaje, aproximadamente lineal con el tiempo, desde el inicio del anodizado hasta llegar a un voltaje de ruptura del óxido.

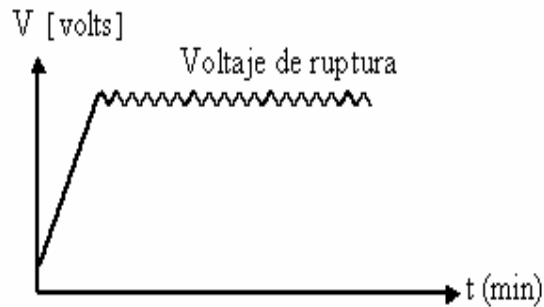
Durante la región lineal, el espesor del óxido es proporcional al voltaje de formación y existe un campo eléctrico constante a través del óxido; esta grafica permite definir el tiempo óptimo para obtener un espesor determinado<sup>16</sup>.

---

<sup>10</sup> Ing. Sergio G. Laufgang. TERMO SOLDEX S.A. El Acero Inoxidable.pdf.

<sup>16</sup> [http://www.acapomil.cl/investigación/boletines/boletin\\_2004/articulos/aluminio.html](http://www.acapomil.cl/investigación/boletines/boletin_2004/articulos/aluminio.html).

Figura 5. Comportamiento de voltaje en función del tiempo, durante el anodizado a corriente constante, en la formación de películas tipo barrera.

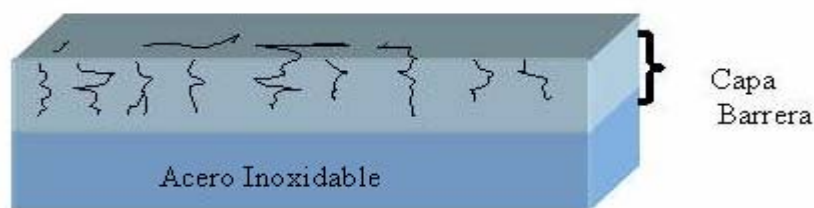


Fuente: [http:// www.acapomil.cl/investigación/boletines/boletin\\_2004/artículos/aluminio.html](http://www.acapomil.cl/investigación/boletines/boletin_2004/artículos/aluminio.html).

- **Morfología y Estructura de las Películas Tipo Barrera**

Estudios realizados a través de microscopía de transmisión electrónica de secciones de óxido, han mostrado que las películas barreras formadas a temperatura ambiente son generalmente compactas y con espesores uniformes.

Figura 6. Estructura de la película barrera

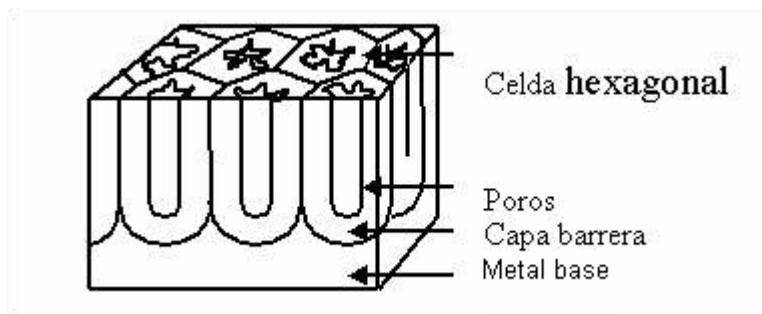


Fuente: [http:// www.acapomil.cl/investigación/boletines/boletin\\_2004/artículos/aluminio.html](http://www.acapomil.cl/investigación/boletines/boletin_2004/artículos/aluminio.html).

### 1.4.3.2 Películas Anódicas Tipo Porosas

El mismo comportamiento de crecimiento de las películas porosas por anodizado en el aluminio es observado para el acero inoxidable <sup>7</sup>. Las películas anódicas porosas en los aluminios y aceros inoxidables han recibido mucha atención por su uso práctico y también por su morfología. La película de óxido que se forma por anodizado en soluciones ácidas (figura 7), consiste de una capa porosa con celdas en forma hexagonal con un poro central perpendicular a la superficie del metal y con una capa de óxido de barrera compacta delgada, la cual está presente entre el metal y la capa porosa <sup>5</sup>.

Figura 7. Estructura de la película porosa



Fuente: [http://www.acapomil.cl/investigación/boletines/boletin\\_2004/artículos/aluminio.html](http://www.acapomil.cl/investigación/boletines/boletin_2004/artículos/aluminio.html).

La capa anódica porosa, posee una morfología tal que permite una excelente protección a la corrosión, ya que posee en la interfase metal/óxido una capa de

<sup>5</sup> Tsangaraki-Kaplanoglou. Effect of alloy types on the anodizing process of aluminum. Department of Chemistry, University of Athens, Panepistimiopolis Zografou Athens 157 71, Greece. 2005.

<sup>7</sup> OKAZAKI, Yoshimitsu y GOTOH, Emiko. Comparison of metal release from various metallic biomaterials in vitro, Biomaterials, 2004.

óxido compacta sobre la cual se encuentran poros de unos pocos ángstrom de diámetro y perpendiculares al metal base. Estas películas se caracterizan por tener una morfología porosa, espesores de varios micrones y muy buenas propiedades de resistencia a la abrasión y corrosión.

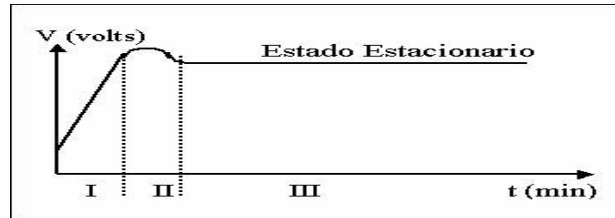
- **Comportamiento voltaje–Tiempo de Películas Tipo Porosa.**

El registro del comportamiento voltaje-tiempo durante el anodizado a corriente constante, que lleva al desarrollo de películas porosas, se caracteriza por poseer tres zonas particulares como se observa en la figura 8. En la primera zona, que corresponde al comienzo del proceso de anodizado electrofítico, el voltaje aumenta en forma aproximadamente lineal con el tiempo, hasta llegar a un máximo. De acuerdo a la evidencia experimental informada en literatura, la zona 1, correspondería a la formación de la capa tipo barrera. En la segunda zona, hay una reducción del voltaje, que se asocia a una baja en la resistencia iónica de la capa de óxido debido a la formación de los poros. En la tercera zona, que corresponde al estado estacionario, existe un equilibrio dinámico entre el crecimiento de la película de óxido y la disolución asistida por el campo eléctrico en la base del poro, manteniéndose el equilibrio de tal manera que sólo los poros mayores continúen propagándose durante el crecimiento de la película anódica porosa y la capa barrera de ésta, manteniendo un espesor constante. Tanto el voltaje máximo como el voltaje del estado estacionario, dependen de la densidad de corriente aplicada, la temperatura y el tipo de electrolito ácido<sup>17</sup>.

---

<sup>17</sup> DIGGLE, J; DOWWNIE, T; C Goulding, Chem Rev., 69, 365, 1969.

Figura 8. Comportamiento de voltaje en función del tiempo, durante el anodizado a corriente constante, en la formación de películas tipo porosas.



Fuente: [http://www.acapomil.cl/investigación/boletines/boletin\\_2004/artículos/aluminio.html](http://www.acapomil.cl/investigación/boletines/boletin_2004/artículos/aluminio.html).

- **Morfología y Estructura de las Películas Tipo Porosas.**

Micrografías electrónicas de las películas han mostrado que estos óxidos están caracterizados por una capa barrera unida al metal base y una capa exterior porosa ubicada sobre la capa barrera. El espesor de ambas capas y el diámetro de los poros, se relacionan con las condiciones experimentales usadas durante el anodizado<sup>18</sup>.

Figura 9. Película Tipo Porosa

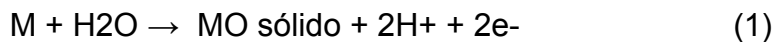


Fuente: <http://www.coatingandfabrication.com>

<sup>18</sup> PAOLINI G; MASAERO M; SACCHI F; PAGANELLI M. J. Electrochem. Soc., 112, 32. 1965.

### 1.4.3.3 Mecanismo de oxidación <sup>\*19</sup>

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



En el proceso de anodizado del acero inoxidable, se presentan las siguientes reacciones:



### 1.4.4 La Cromita (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

El acero inoxidable posee una capa protectora de óxido llamada cromita que constituye una protección natural contra los agentes externos, esta capa es muy delgada por lo que puede llegar a deteriorarse muy fácilmente, llegando a formarse puntos de corrosión. Se pueden obtener películas de óxido artificiales mucho más gruesas y de características diferentes a las de la capa original por medio del proceso de anodizado<sup>12, \*\*19</sup>.

## 1.5 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA LA EVALUACIÓN DE LAS VELOCIDADES DE CORROSIÓN

Las técnicas electroquímicas se usan para monitorear los procesos de corrosión

---

<sup>12</sup> L.V. Taveira. The influence of surface treatments in hot acid solutions on the corrosion resistance and oxide structure of stainless steels. Department of Metallurgy, Federal University of Rio Grande do Soul, Brazil. 2004.

<sup>19</sup> JONES, Denny. Principles and Prevention of Corrosion. Segunda Edición, p \*86, \*\*517.

en los biomateriales metálicos. Estas técnicas electroquímicas se dividen en técnicas de corriente directa y de corriente alterna, las cuales suministran información necesaria para entender con mayor precisión el fenómeno de corrosión o deterioro electroquímico de los biomateriales<sup>20, 21, 22</sup>.

### 1.5.1 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  $E_{\text{corr}}$ <sup>23</sup> y continúa 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<sup>2</sup>. El potencial final del barrido debe ser negativo con respecto a  $E_{\text{pp}}$  como se determinó por un barrido preliminar. En la gráfica resultante se traza el potencial aplicado vs logaritmo de la corriente medida<sup>17</sup>.

El potencial al cual la corriente se incrementa repentinamente se define como el potencial de picadura ( $E_{\text{p}}$ )<sup>23</sup>, como se muestra en la figura 9. Cuando ocurre la picadura en dirección del barrido, el barrido inverso trazará un lazo de histéresis.

---

<sup>17</sup> DIGGLE, J; DOWWNIE, T; C Goulding, Chem Rev., 69, 365, 1969.

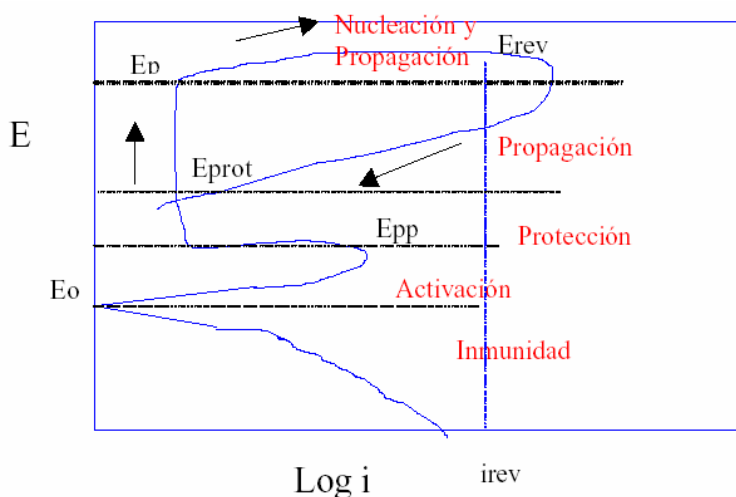
<sup>20</sup> Técnicas electroquímicas de corriente directa para la determinación de la velocidad de corrosión. Yunny Meas. Centro de Investigación y Desarrollo en Electroquímica (CIDETEC), Parque Tecnológico, San Fandila, Pedro Escobedo, C.P 76700, Estado de Querétaro.

<sup>21</sup> J.M. Bastidas. Técnicas electroquímicas de corriente alterna. Centro nacional de investigaciones metalúrgicas. Ciudad Universitaria. 28040 Madrid (España).

<sup>22</sup> MENDOZA Juan, DURAN Rubén. Espectroscopia de impedancia electroquímica en corrosión, Instituto mexicano del petróleo. 2002.

<sup>23</sup> ALMERAYA, Dr Facundo. Notas del Curso de Técnicas Electroquímicas. Chihuahua, Chih. México. pdf.

Figura 10. Curva de polarización cíclica



Fuente: KELLY R. Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering Dekker, 2002.

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

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 picadura, se pueden presentar picaduras. Los experimentos de picaduras se pueden usar para predecir corrosión por hendiduras así como corrosión por picaduras. 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 cual se pueden presentar ambos tipos de corrosión.

### **1.5.2 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica**

La espectroscopía de impedancia, es una técnica relativamente moderna, ya que se comenzó a aplicar en los años setenta. Debe su existencia a la aparición de circuitos electrónicos suficientemente rápidos y sensibles para generar y analizar una señal de frecuencia y fase variable<sup>21</sup>.

La espectroscopía de impedancia es una técnica electroquímica muy versátil, y que es muy adecuada para el estudio de los materiales de uso habitual como biomateriales, ya que permite el estudio tanto de la corriente como de la impedancia de transferencia del sistema estudiado<sup>21</sup>.

La técnica consiste en la aplicación de un potencial eléctrico de frecuencia variable al material estudiado, y en la medición en el campo complejo de la intensidad resultante. El montaje experimental es prácticamente idéntico al utilizado para la medición de las curvas de polarización, pero, a diferencia de éste se mide el desfase respecto a la frecuencia del potencial aplicado, lo que requiere el uso de un analizador de frecuencias.

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

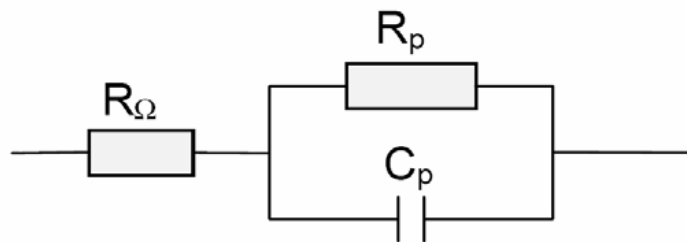
---

<sup>21</sup> J.M. Bastidas. Técnicas electroquímicas de corriente alterna. Centro nacional de investigaciones metalúrgicas. Ciudad Universitaria. 28040 Madrid (España).

La interpretación de los resultados experimentales en términos de parámetros de corrosión requiere el uso de una analogía entre el sistema material-medio estudiado y un circuito eléctrico. Existe una amplia variedad de circuitos que modelan diferentes comportamientos electroquímicos, si bien en los materiales comúnmente usados como biomaterial, el número de circuitos aplicables se reduce en gran medida<sup>21</sup>.

A partir de un esquema eléctrico dado es posible representar de diversas formas los parámetros obtenidos en los experimentos de espectroscopía de impedancia. Por ejemplo en la (figura 11) se representa un sencillo circuito, utilizado para modelar una interfaz metal-solución conductora, del cual se han representado sus características eléctricas en un grafico de Nyquist (figura 12).

Figura 11. Circuito Equivalente de Randles

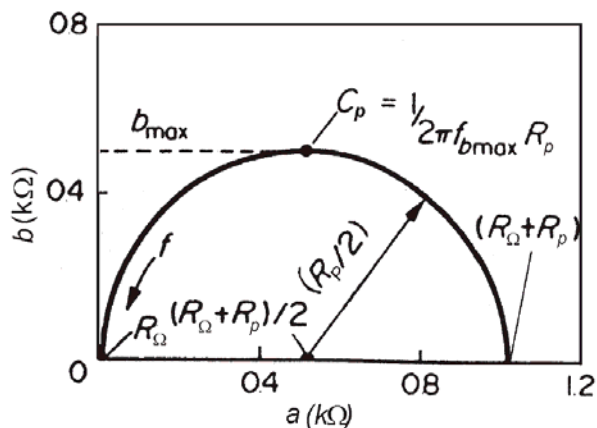


Fuente: Técnicas electroquímicas de corriente directa para la determinación de la velocidad de corrosión. Yunny Meas. Centro de Investigación y Desarrollo en Electroquímica (CIDETEC), Parque Tecnológico, San Fandila, Pedro Escobedo, C.P 76700, Estado de Querétaro.

---

<sup>21</sup> J.M. Bastidas. Técnicas electroquímicas de corriente alterna. Centro nacional de investigaciones metalúrgicas. Ciudad Universitaria. 28040 Madrid (España).

Figura 12. Diagrama de Nyquist



Fuente: Técnicas electroquímicas de corriente directa para la determinación de la velocidad de corrosión. Yunny Meas. Centro de Investigación y Desarrollo en Electroquímica (CIDETEC), Parque Tecnológico, San Fandila, Pedro Escobedo, C.P 76700, Estado de Querétaro.

El grafico de Nyquist permite identificar diferentes parámetros obtenidos en el ensayo de espectroscopia de impedancias, por ejemplo, se puede obtener  $R_p$  (la resistencia de transferencia de carga del material estudiado),  $C$  (capacidad de la interfase estudiada) y  $R_\Omega$  (resistencia eléctrica del medio de trabajo). A partir de dichos parámetros se pueden realizar comparaciones y estimaciones del comportamiento frente a la corrosión del material estudiado<sup>20, 21, 22</sup>.

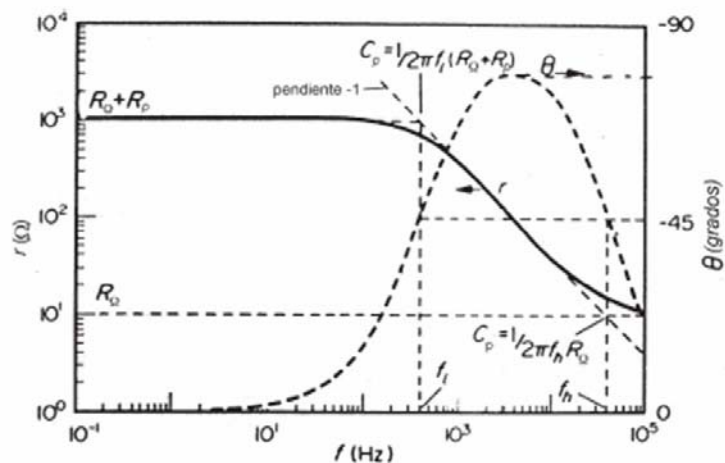
<sup>20</sup> Técnicas electroquímicas de corriente directa para la determinación de la velocidad de corrosión. Yunny Meas. Centro de Investigación y Desarrollo en Electroquímica (CIDETEC), Parque Tecnológico, San Fandila, Pedro Escobedo, C.P 76700, Estado de Querétaro.

<sup>21</sup> J.M. Bastidas. Técnicas electroquímicas de corriente alterna. Centro nacional de investigaciones metalúrgicas. Ciudad Universitaria. 28040 Madrid (España).

<sup>22</sup> MENDOZA Juan, DURAN Rubén. Espectroscopia de impedancia electroquímica en corrosión, Instituto mexicano del petróleo. 2002.

Otra representación grafica, el diagrama de Bode (figura 13) permite conocer la impedancia de transferencia tanto del material como del medio de trabajo. Ahora bien para lograr unos buenos resultados es necesario trabajar con un rango de frecuencias muy dinámico, de un mínimo de 7 décadas, con un límite inferior sumamente bajo, de al menos 1 mHz. Esto obliga a ensayos de larga duración, incluso mediante manipulación matemática por transformadas rápidas de Fourier de una superposición de frecuencias para reducir el tiempo de ensayo necesario.

Figura 13. Diagrama de Bode



Fuente: Técnicas electroquímicas de corriente directa para la determinación de la velocidad de corrosión. Yunny Meas. Centro de Investigación y Desarrollo en Electroquímica (CIDETEC), Parque Tecnológico, San Fandila, Pedro Escobedo, C.P 76700, Estado de Querétaro.

Además de obtener los parámetros ya mencionados, la espectroscopía de impedancia permite obtener otros parámetros tras un proceso de calibración con patrones conocidos. Entre los parámetros que se pueden calcular se

destacan el área real de la probeta estudiada (esto es, la formación de picaduras u otros procesos de degradación del material), la existencia de capas en la superficie de la probeta, su espesor y características, la respuesta del material cuando se encuentra sometido a potenciales diferentes del natural, etc. Diversas aplicaciones industriales usan esta técnica para el control de calidad de metales recubiertos con capas de pintura y dieléctricos y su comportamiento en medios corrosivos<sup>20, 21, 22</sup>.

Debido a la elevada cantidad de información que permite obtener, y a la elevada sensibilidad que presenta a variaciones del medio, del equipo o del sistema estudiado, esta técnica requiere la realización de ensayos en condiciones muy controladas<sup>24</sup>.

Las ecuaciones utilizadas para la determinación del espesor de capas utilizando los resultados obtenidos por EIS son las siguientes:

$$C = 1 / (2\pi * f * R) \quad (6)$$

Donde:

C = Capacitancia a frecuencia media

f = Frecuencia

R = Resistencia de la Capa

---

<sup>20</sup> Técnicas electroquímicas de corriente directa para la determinación de la velocidad de corrosión. Yunny Meas. Centro de Investigación y Desarrollo en Electroquímica (CIDETEC), Parque Tecnológico, San Fandila, Pedro Escobedo, C.P 76700, Estado de Querétaro.

<sup>21</sup> J.M. Bastidas. Técnicas electroquímicas de corriente alterna. Centro nacional de investigaciones metalúrgicas. Ciudad Universitaria. 28040 Madrid (España).

<sup>22</sup> MENDOZA Juan, DURAN Rubén. Espectroscopia de impedancia electroquímica en corrosión, Instituto mexicano del petróleo. 2002.

<sup>24</sup> JONES, Denny. Principles and Prevention of Corrosion. Segunda Edición, p 219.

$$C = \epsilon * \epsilon_0 * A / d \quad (7)$$

Donde:

$\epsilon_0$  (permisividad en el vacío) = 8.85E-14 F/cm

$\epsilon_{Cr_2O_3}$  (cte de permisividad de la cromita) = 4.1 F/cm

C= Capacitancia

A= Área

d= Espesor de la Capa

## 1.6 ANÁLISIS DE LA CAPA DE ÓXIDO

### 1.6.1 RUGOSIDAD

La apariencia de un sólido viene a menudo determinada por la reflexión de la luz en su superficie. Si dicha superficie es muy lisa la reflexión es especular, mientras que si la superficie es rugosa la reflexión es difusa. En la reflexión especular el haz de luz reflejado presenta el mismo ángulo respecto a la superficie que el haz incidente, sin embargo, en la reflexión difusa el haz incidente es reflejado en todas direcciones. La componente de reflexión difusa aumenta con la rugosidad a expensas de la componente especular que, para un observador, se traduce en una disminución del brillo<sup>25</sup>.

Toda superficie posee imperfecciones, las cuales pueden ser de dos tipos: rugosidades producto de las huellas de una herramienta u ondulaciones causadas por desajustes entre la máquina y la herramienta utilizada en el mecanizado. Ambas defectos pueden aparecer conjuntamente.

---

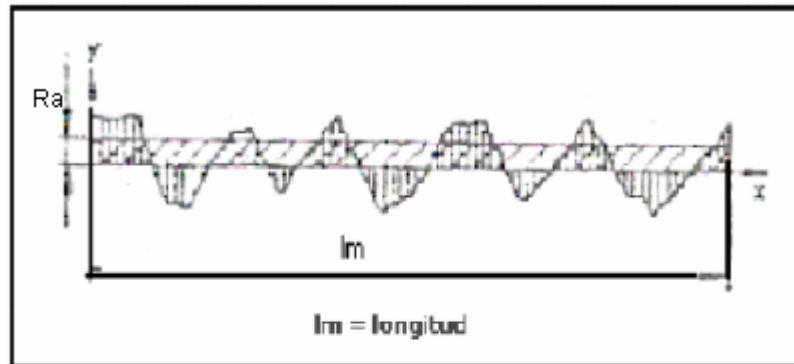
<sup>25</sup> <http://www.unizar.es/EUITIZ/areas/areing.pdf>

La rugosidad de la superficie se describe normalmente utilizando dos derivaciones aritméticas<sup>25</sup>.

1. Ra-media aritmética: El valor promedio aritmético de todas las distancias absolutas del perfil de rugosidad, R, desde la línea central dentro de la longitud de medición,  $l_m$ . (Figura 14).

2. Rq raíz cuadrada media: Esta es una alternativa al Ra se define como el valor RMS de un perfil calculado a lo largo de una sola longitud de muestreo, pero se puede expresar como el resultado medio de 5 longitudes de muestreo consecutivas. (Figura 15).

Figura 14. Esquema del promedio de rugosidad Ra y su ecuación.

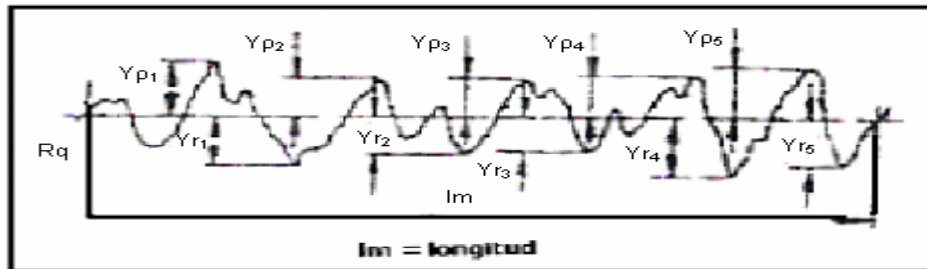


$$Ra = \frac{1}{l_m} \int_{x=0}^{x=l_m} |y| dx$$

Fuente: <http://www.icmm.csic.es>.

<sup>25</sup> <http://www.unizar.es/EUITIZ/areas/areing.pdf>

Figura 15. Esquema del promedio de rugosidad  $Rq$  y su ecuación.



$$Rq = \sqrt{\frac{1}{Im} \int_0^{Im} y^2(x) dx}$$

Fuente: <http://www.icmm.csic.es>.

## 2. METODOLOGÍA

Con el fin de cumplir los objetivos propuestos en el presente trabajo de investigación, se desarrolló la metodología mostrada en la figura 16.

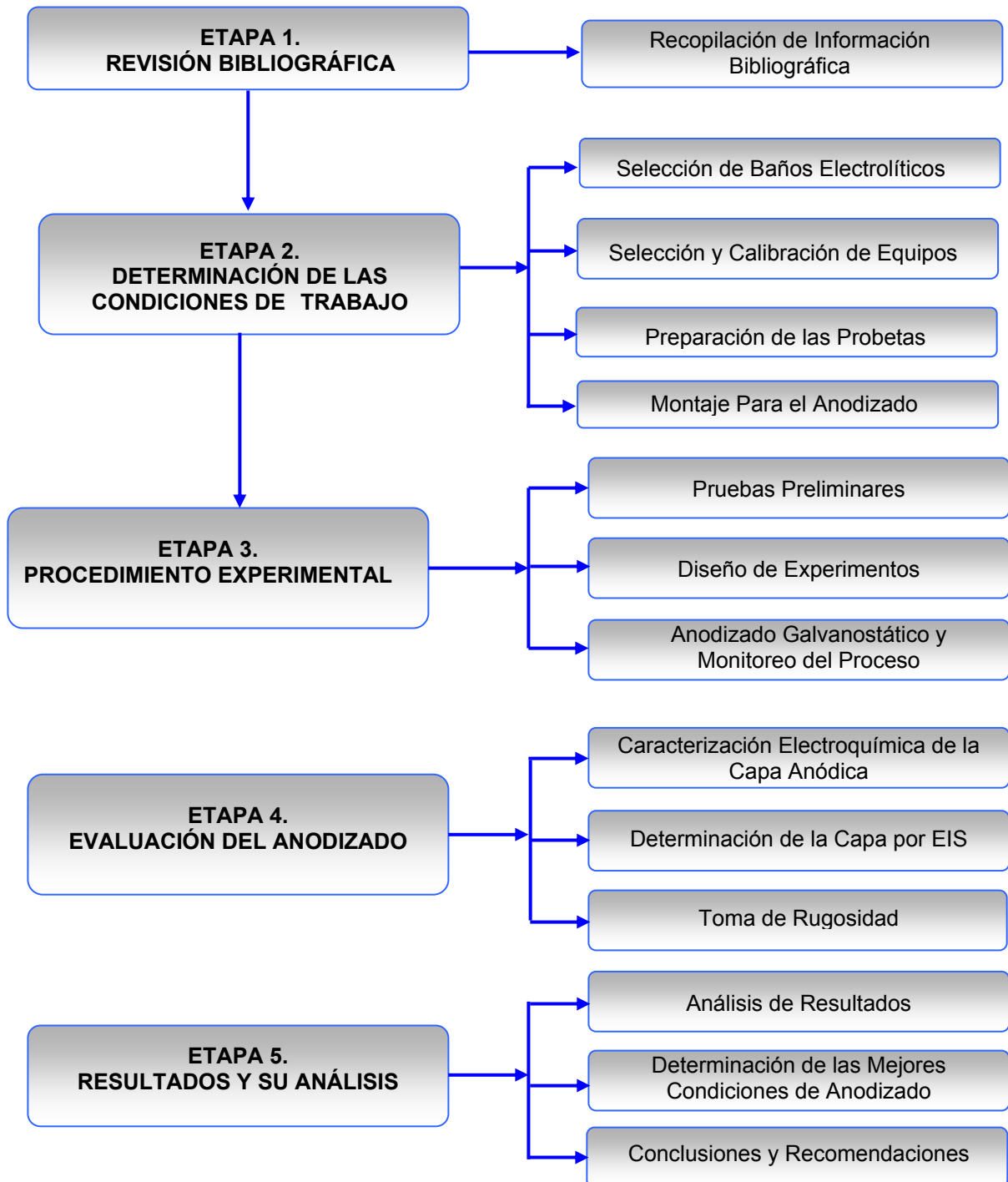


Figura 16. Diagrama de flujo de la metodología utilizada (Fuente: Los Autores)

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

## **2.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1.1 Recopilación de Información Bibliográfica**

Para llevar a cabo este trabajo se buscó la documentación necesaria por medio de una recopilación de información encontrada en libros, tesis de grado, revistas, artículos de Internet y otras fuentes sobre el proceso de anodizado del acero inoxidable para implantes así como también como para uso instrumental.

## **2.2 DETERMINACIÓN DE LAS CONDICIONES DE TRABAJO.**

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

### **2.2.1 Selección de los Baños Electrolíticos**

De acuerdo a la revisión bibliográfica seleccionada y los ensayos preliminares se concluyó que los electrolitos molibdato de sodio con una concentración 0.25 M y ácido oxálico con una concentración 0.25 M ambos electrolitos a temperatura de 95° C, fueron los que han proporcionado buenos espesores de capa, lo cual permite una mejora significativa de la resistencia a la corrosión para los biometales seleccionados en la presente investigación.

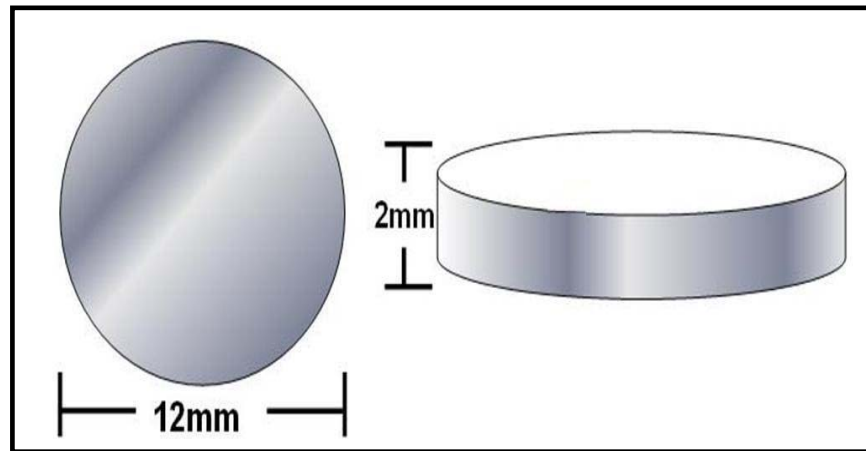
### 2.2.2 Selección y Calibración de Equipos.

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

### 2.2.3 Preparación de las Probetas

Las probetas de trabajo fueron los aceros inoxidable AISI 304 y AISI 316LVM de sección circular con un diámetro de 12 mm y un espesor de 2 mm como se muestra en la figura 17.

Figura 17. Formas y dimensiones de las probetas



(Fuente: Los Autores)

Las probetas fueron sometidas a una preparación mecánica como se indica a continuación:

- **Pulido Mecánico:**

Las probetas fueron pulidas con papel de carburo de silicio húmedo de tamaño de grano decreciente (400, 600, 1200, 1500).

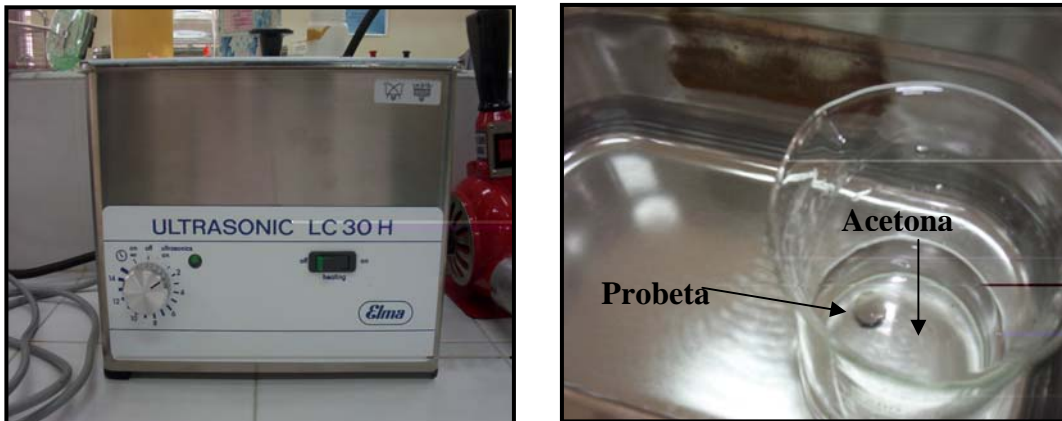
- **Lavado con Agua Destilada:**

Las probetas fueron lavadas con agua destilada para retirar cualquier partícula extraña producto de la limpieza mecánica

- **Lavado Ultrasónico con Acetona:**

Las probetas fueron sumergidas en acetona y luego sometidas a limpieza ultrasónica por 10 minutos para eliminar cualquier residuo de grasa, posteriormente se enjuagaron con agua desionizada. Figura 18.

Figura 18. Limpieza de probeta en ultrasonido



(Fuente: Los Autores)

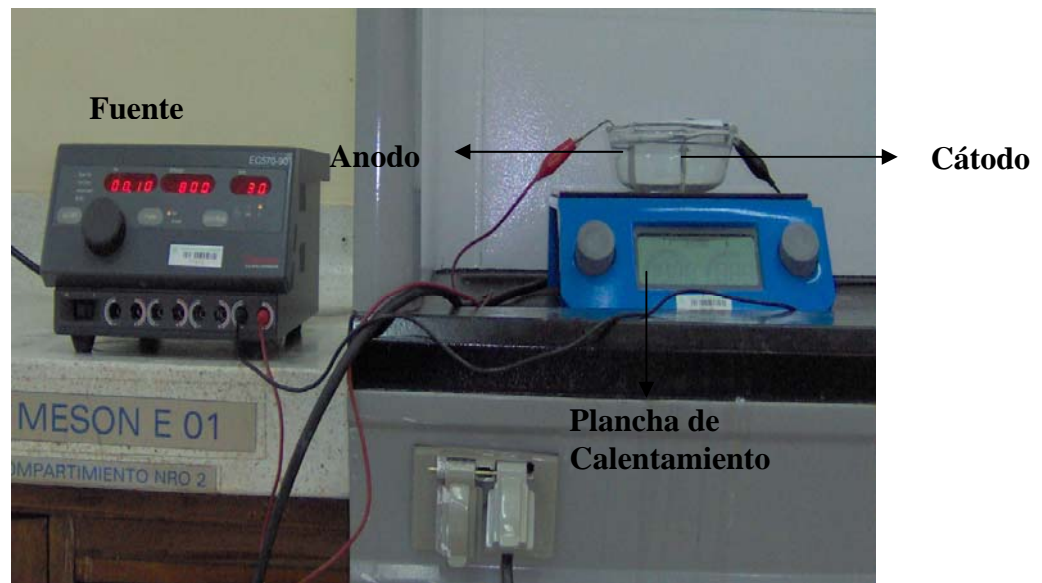
- **Secado con Aire Fresco:**

Las probetas fueron sometidas a un secado con aire fresco y almacenadas herméticamente para evitar ser contaminadas posteriormente

## 2.2.4 Montaje para el Anodizado

En la figura 19 se muestra el montaje para desarrollar un proceso de anodizado sobre los aceros inoxidable AISI 316LVM y AISI 304.

Figura 19. Montaje para el anodizado



(Fuente: Los Autores)

## 2.3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

### 2.3.1 Pruebas Preliminares.

Se realizaron pruebas preliminares teniendo como variables manipulables el tiempo y la corriente de anodizado, las cuales se analizaron estadísticamente con el fin de determinar el efecto de cada una sobre la variable respuesta espesor.

### 2.3.2 Diseño de Experimentos

En esta actividad se realizó la selección de las variables involucradas en el desarrollo del proceso, clasificándolas en fijas y manipulables, de acuerdo a la bibliografía consultada y tomando como variable respuesta el espesor de capa.

En la tabla 1 se presentan todas las variables involucradas en el presente trabajo de investigación.

Tabla 1. Clasificación de las Variables de Operación del Anodizado

<b>variables de Operación</b>	<b>Fijas</b>	<b>Manipulables</b>
<b>Dimensiones y Tipo de celda</b>	x	
<b>Distancia Entre Electrodo</b> s	x	
<b>Volumen del Electrolito</b>	x	
<b>Material del Cátodo</b>	x	
<b>Voltaje</b>	x	
<b>Corriente de Anodizado</b>		x
<b>Concentración del Electrolito</b>	x	
<b>Tiempo</b>		x
<b>Temperatura</b>	x	

(Fuente: Los Autores)

Posteriormente se realizó un diseño experimental multivariable de 2 x 4 basado en la clasificación que se muestra en la tabla anterior.

En la tabla 2 se muestra la matriz experimental para el acero inoxidable AISI 304 con su correspondiente réplica, datos suministrados por el paquete estadístico.

Tabla 2. Matriz Experimental Acero Inoxidable AISI 304

<b>Bloque</b>	<b>Tiempo (min)</b>	<b>Corriente Anodizado (mA)</b>
1	7,5	600
1	7,5	800
1	5	800
1	10	800
1	2,5	600
1	10	600
1	2,5	800
1	5	600
2	10	600
2	7,5	800
2	10	800
2	7,5	600
2	2,5	600
2	5	600
2	2,5	800
2	5	800

(Fuente: Los Autores)

En la tabla 3 se muestra la matriz experimental para el acero inoxidable AISI 316LVM con su correspondiente réplica, datos suministrados por el paquete estadístico.

Tabla 3. Matriz Experimental Acero Inoxidable AISI 316LVM

<b>Bloque</b>	<b>Tiempo (min)</b>	<b>Corriente Anodizado (mA)</b>
1	2,5	800
1	5	600
1	10	800
1	10	600

1	5	800
1	7,5	600
1	7,5	800
1	2,5	600
2	5	800
2	2,5	600
2	7,5	600
2	10	600
2	2,5	800
2	5	600
2	10	800
2	7,5	800

(Fuente: Los Autores)

### **2.3.3 Anodizado Galvanostático y Monitoreo del Proceso**

La potencia necesaria para el anodizado fue suministrado por una fuente reguladora Termo EC referencia EC570-90.

Se realizó un anodizado electrolítico a las probetas de acuerdo a los resultados obtenidos en la etapa de determinación de las condiciones de trabajo, y se monitoreó el proceso de formación y crecimiento de la capa de óxido.

## **2.4 EVALUACIÓN DEL ANODIZADO.**

### **2.4.1 Caracterización Electroquímica de la Capa Anódica**

Para hacer la caracterización electroquímica de los aceros inoxidable se realizaron las siguientes pruebas:

**2.4.1.1 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS):** permite distinguir diferentes procesos que se llevan a cabo en la interfase electrodo-medio corrosivo; tales como: Transferencia de carga, Adsorción de compuestos, Fenómenos de transporte de materia, entre otros. (Norma ASTM G102). El experimento se realizó montando una celda electroquímica que contiene el acero inoxidable (ánodo) como se muestra en la sección 2.4.2.1 (figura 20) y debidamente conectada al galvanostato-potenciostato tipo Gamry (ver anexo D) e introduciendo las condiciones requeridas en el software del equipo tal como aparecen en la tabla 4.

Tabla 4. Condiciones de trabajo para EIS

FRECUENCIA INICIAL	1,0E5 Hz
FRECUENCIA FINAL	1,0E-2 Hz
POTENCIAL AC	45 mV
DECADAS	7

(Fuente: Los Autores)

**2.4.1.2 Polarización Cíclica:** se utiliza para poder determinar la  $i_{corr}$ ,  $i_{pic}$  y si el acero inoxidable se protege. (Norma ASTM G102). El experimento se realizó montando una celda electroquímica que contiene el acero inoxidable (ánodo) como se muestra en la sección 2.4.2.1 (figura 20) y debidamente conectada al galvanostato-potenciostato tipo Gamry (ver anexo D) e introduciendo las condiciones requeridas en el software del equipo tal como aparecen en la tabla 5.

Tabla 5. Condiciones de trabajo para Polarización Cíclica

POTENCIAL HACIA DELANTE	-0,25 V a 1,75 V	Barrido 1 mV/seg
POTENCIAL DE REVERSO	1,75 V a -0,25 V	Barrido 5 mV/seg

(Fuente: Los Autores)

#### 2.4.2 Determinación del Espesor de la Capa por EIS

Mediante la utilización de la técnica de Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) se procedió a calcular los espesores de la capa de óxido formada sobre cada probeta usando las ecuaciones (6) y (7) mencionadas en el marco teórico, debido a que la variable respuesta del proceso de anodizado fue el espesor, con estos resultados se procedió a determinar las mejores condiciones del proceso de anodizado.

$$C = 1 / (2\pi * f * R) \quad (6)$$

Donde:

C = Capacitancia a frecuencia media (Faradios-Cm<sup>-2</sup>)

f = Frecuencia (Hz)

R = Resistencia de la Capa (Ohmios)

$$C = \epsilon * \epsilon_0 * A / d \quad (7)$$

Donde:

$\epsilon_0$  (permisividad en el vacío) =  $8.85E-14$  F/cm

$\epsilon$   $Cr_2O_3$  (cte de permisividad de la cromita) =  $4.1$  F/cm

C= Capacitancia (Faradios- $cm^{-2}$ )

A= Área ( $cm^2$ )

d= Espesor de la Capa (cm)

Las velocidades de corrosión fueron calculadas utilizando el método de Extrapolación de Tafel.

Cabe mencionar que todos los ensayos electroquímicos para el acero 316 LVM fueron llevados en una solución simulada tipo Ringer cuya composición se muestra en la tabla 6. Para el caso del acero AISI 304 se llevaron a cabo en NaCl al 3%.

Tabla 6. Composición del suero ringer

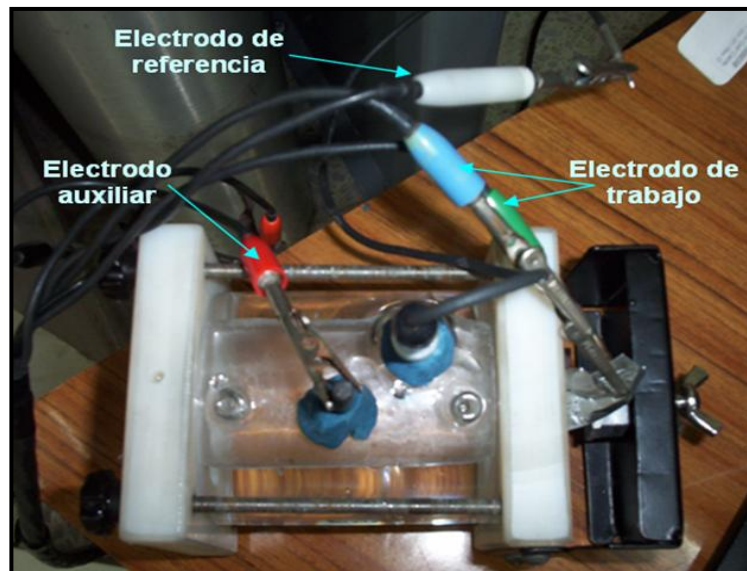
Compuesto	Concentración (g/l)
NaCl	8,6
KCl	0,374
CaCl <sub>2</sub>	0,374
NaHCO <sub>3</sub>	Cantidad necesaria para ajustar el pH (6,9-7,4)

Fuente: OKAZAKI, Yoshimitsu y GOTOH, Emiko. Comparison of metal release from various metallic biomaterials in vitro, Biomaterials, 2004.

### 2.4.2.1 Montaje de la Celda electroquímica para los ensayos electroquímicos

Para realizar las pruebas de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica y polarización cíclica se hizo un montaje como el que aparece en la figura 20, debidamente conectada al galvanostato-potenciostato tipo Gamry.

Figura 20. Montaje de la celda para EIS



(Fuente: Los Autores)

### 2.4.3 Toma de Rugosidad

Para la toma de los valores de rugosidad, se utilizó un microscopio interferométrico. Las muestras fueron observadas por un objetivo de 50X. El

microscopio tiene una cámara conectada, la cual lleva la imagen a un computador donde se encuentra el software encargado de procesar la información, arrojando como resultado imágenes de la topografía de la superficie observada y perfiles sobre los cuales se harán las lecturas de rugosidad con ayuda de un programa trabajado en Matlab.

El valor numérico que definirá la rugosidad superficial del material es el Ra (Rugosidad aritmética). Se calcula en micras y es el parámetro más general y comúnmente utilizado para describir la rugosidad.

En la literatura actual no hay normativa que regule el número de mediciones a realizar para obtener la rugosidad superficial. Sin embargo se pueden encontrar recomendaciones muy generales acerca del tema. Quizás de todas ellas, la más universalmente aplicable es la que propusieron Bennett y Mattsson (1989), sugiriendo que se debe realizar tantas lecturas como sea necesario para conseguir que la desviación estándar de Ra se encuentre entre 0,1 y 02, al promediar los parámetros<sup>26</sup>.

Se tomó la rugosidad a las piezas de trabajo sin anodizar y anodizadas.

## **2.5 RESULTADOS Y SU ANÁLISIS**

### **2.5.1 Análisis de Resultados**

Los resultados obtenidos durante el desarrollo de la presente investigación fueron analizados minuciosamente y se muestran en el capítulo de resultados y análisis de resultados.

---

<sup>26</sup> Fabregat Arnal, Gerard. Mejora de la resistencia a la corrosión de titanio mediante sellado. Universidad de Cataluña. 2005

### **2.5.2 Determinación de las Mejores Condiciones de Anodizado**

Por medio de los espesores de capa calculados mediante EIS se realizó un análisis estadístico para determinar cuales fueron las variables más influyentes en el proceso de anodizado y de igual manera la relación directa del espesor con la respuesta electroquímica al ser expuesto en los fluidos simulados empleados en la investigación.

### **2.5.3 Conclusiones y Recomendaciones**

Con base en los resultados obtenidos durante el desarrollo de la presente investigación se redactaron las conclusiones y recomendaciones pertinentes para cada caso.

### 3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

#### 3.1 Caracterización del Material Base

Se realizó la caracterización química de los aceros inoxidable con el fin de verificar que corresponden a los aceros inoxidable AISI 304 y AISI 316LVM. El análisis se obtuvo por Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X de Energía dispersa en un equipo marca Shimadzu EDX 800 HS. Como se muestra en la tabla 7

Tabla 7. Composición química de los aceros inoxidable AISI 304 y AISI 316LVM utilizados.

Material	%C	%Cr	%Ni	%Mn	%Cu	%Mo	%V	%S	%Si	%P
304(Autores)	0,02	18,9	8,04	2,089	0,147	0,062	0,014	----	----	----
304(Bibliografía)	0,02	18,04	8,76	1,35	----	----	----	0,005	0,45	0,028
316LVM(Autores)	0,02	18,044	14,012	1,849	----	2,859	0,01	0,963	0,518	0,078
316LVM(Bibliografía)	0,02	16,64	10,01	1,52	----	2,08	----	0,003	0,49	0,026

(% peso Fe balanceado)

(Fuente: Los Autores)

Estos resultados cumplen con la composición que deben tener estos tipos de aceros inoxidable de acuerdo a la bibliografía consultada<sup>3, 12, 27</sup>.

---

<sup>3</sup> Chun-Che Shin. Effect of surface oxide properties on corrosion resistance of 316L stainless steel for biomedical applications. Institute of Clinical Medicine, National Yang-Ming University School of Medicine, Taipei 112, Taiwan.2003.

<sup>12</sup> L.V Taveira. The influence of surface treatments in hot acid solutions on the corrosion resistance and oxide structure of stainless steels. Department of Metallurgy, Federal University of Rio Grande do Soul, Brazil. 2004.

<sup>27</sup> OGURA K. Potential Oscillations of a Stainless Steel Electrode During Galvanostatic Polarization in a Mixed Solution of Sulfuric and Chromic Acids. 1997.

### 3.2 Caracterización de la Capa Anódica del Acero Inoxidable AISI 304

La siguiente es la caracterización del acero inoxidable AISI 304 realizada mediante técnicas electroquímicas y de toma de rugosidad.

#### 3.2.1 Caracterización Electroquímica del Acero Inoxidable AISI 304

Con el objetivo de evaluar la estabilidad electroquímica de la capa de óxido (cromita) obtenida sobre el acero inoxidable AISI 304, se sometió a un fluido que simula las condiciones de trabajo a las cuales va a estar expuesto, en este caso NaCl al 3 %.

En la tabla 8 se presenta los datos electroquímicos obtenidos por las técnicas de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica y Polarización Cíclica, para las probetas anodizadas con diferentes electrolitos:

Tabla 8. Resultados de  $R_p$  e  $i_{corr}$  para el acero inoxidable AISI 304 obtenidos por EIS y Polarización Cíclica en NaCl al 3%

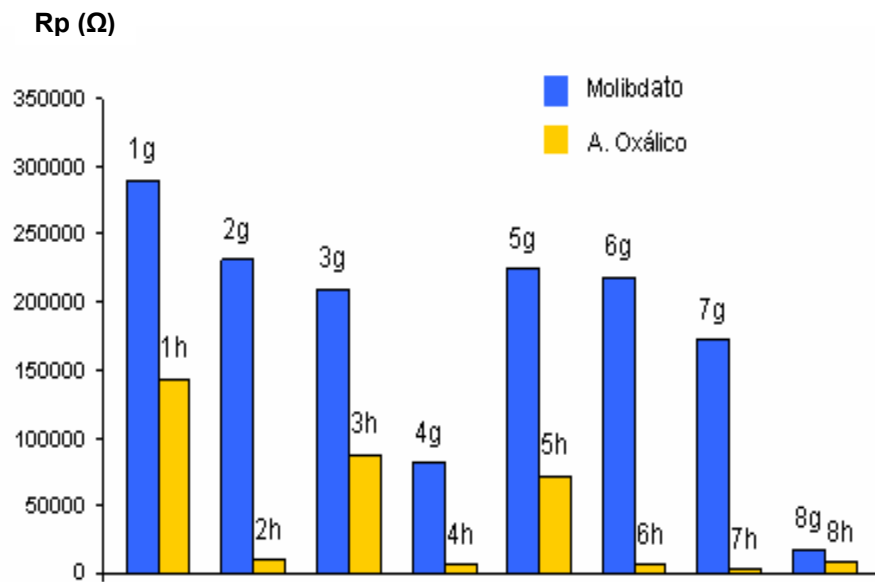
Probeta 304	Electrolito de Anodizado (0.25M)	Tiempo de Anodizado (minutos)	Corriente de anodizado(mA)	$R_p(\Omega)$ en NaCl al 3% (EIS)	$i_{corr}(mA/cm^2)$ en NaCl al 3% (Extrapolación)
Blanco				4691,115501	7.25E-06
1g	Molibdato de Sodio	2,5	600	290463,0946	6.67E-08
2g	Molibdato de Sodio	5	600	231951,4782	3.88E-08
3g	Molibdato de Sodio	7,5	600	210184,4601	5.69E-08
4g	Molibdato de Sodio	10	600	81612,75312	1.86E-07
5g	Molibdato de Sodio	2,5	800	225287,5778	6.78E-08
6g	Molibdato de Sodio	5	800	217795,5127	1.006E-07
7g	Molibdato de Sodio	7,5	800	173202,3335	8.44E-08
8g	Molibdato de Sodio	10	800	17802,76773	3.07E-6
1h	Ácido Oxálico	2,5	600	143889,6964	3.03E-07
2h	Ácido Oxálico	5	600	8965,001401	2.67E-06

3h	Ácido Oxálico	7,5	600	87224,25868	3.17E-07
4h	Ácido Oxálico	10	600	6980,897005	3.53E-06
5h	Ácido Oxálico	2,5	800	71433,39338	1.56E-07
6h	Ácido Oxálico	5	800	5743,471597	3.49E-06
7h	Ácido Oxálico	7,5	800	2685,838802	7.13E-06
8h	Ácido Oxálico	10	800	7886,384354	1.89E-06

(Fuente: Los Autores)

En la figura 21 se presenta una comparación entre los valores de resistencia a la polarización de cada una de las muestras anodizadas con los dos electrolitos utilizados.

Figura 21. Comparación de Rp en NaCl al 3% del acero inoxidable AISI 304 anodizado en molibdato de sodio y ácido oxálico.

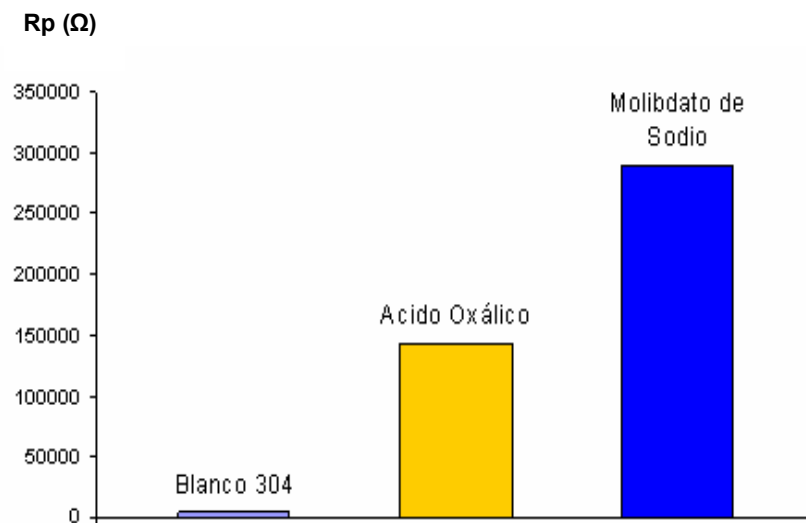


(Fuente: Los Autores)

Se observa en la figura 21 que la resistencia a la polarización, la cual es un indicativo de la tendencia del acero inoxidable AISI 304 a corroerse en el electrolito NaCl al 3%, es mayor para las condiciones obtenidas en las muestras anodizadas con molibdato de sodio, lo cual es un indicativo de que se degrada en menor proporción.

En la figura 22 se presenta los mejores resultados de la resistencia a la polarización para cada uno de los electrolitos utilizados para el anodizado en comparación con el acero inoxidable AISI 304 sin anodizar:

Figura 22. Mejores resultados de resistencia a la polarización en NaCl al 3% del acero inoxidable AISI 304 anodizado en molibdato de sodio y ácido oxálico



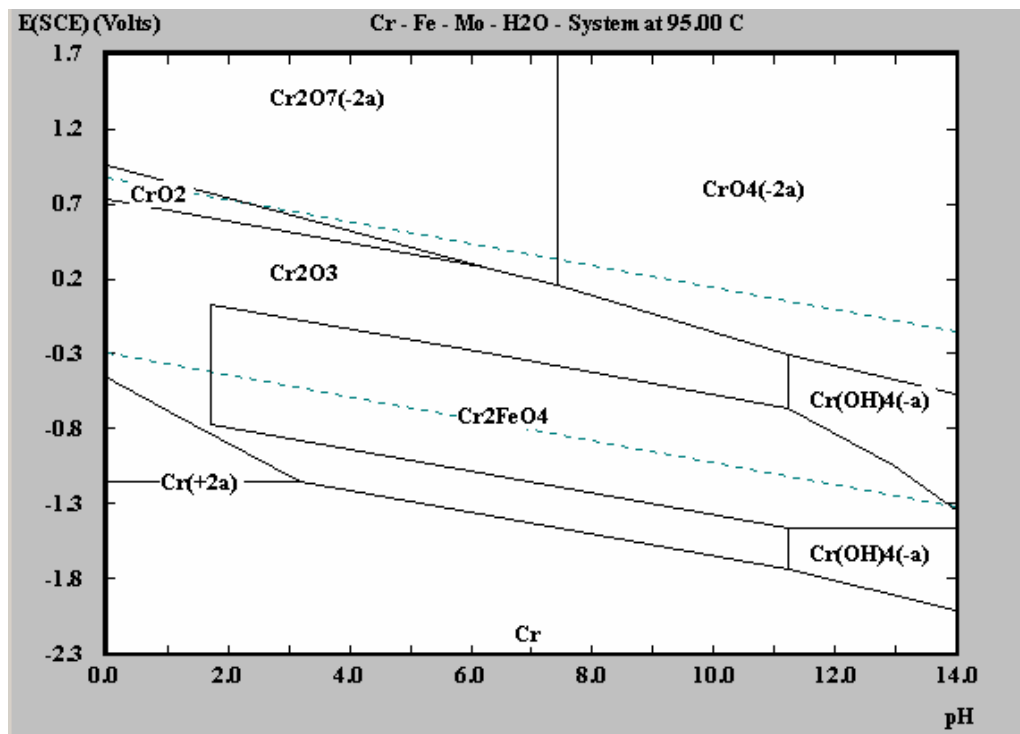
(Fuente: Los Autores)

Según la figura la figura 22 la resistencia a la polarización aumenta en 285771.98  $\Omega$  y 139198.58  $\Omega$  para el acero inoxidable AISI 304 anodizado en molibdato de

sodio y ácido oxálico respectivamente comparado con la resistencia a la polarización del acero sin anodizar.

Todos los datos muestran que el electrolito molibdato de sodio de concentración molar 0.25, acidificado con ácido sulfúrico hasta un pH de 1.8 y a una temperatura de 95 °C proporciona los mejores resultados para el anodizado de acero inoxidable AISI 304, ya que se obtienen los mayores valores de resistencia a la polarización, este aumento en la resistencia a la polarización puede ser atribuido a la obtención de mayores espesores de anodizado, lo cual implica una barrera que dificulta la difusión de los iones de la solución simulada a la interface metálica, por este resultado nos enfocaremos de aquí en adelante en el electrolito molibdato de sodio.

Figura 23. Diagrama Pourbaix para el sistema Cr-H<sub>2</sub>O a 95°C



(Fuente: Los Autores)

Como puede observarse en el diagrama de Pourbaix para el sistema Cr-H<sub>2</sub>O (Figura 23) la capa de óxido de cromo (cromita) se forma a las condiciones de pH del electrolito de anodizado Molibdato de sodio.

### 3.2.1.1 Influencia del Tiempo y la Corriente de Anodizado en el proceso de anodizado del Acero Inoxidable AISI 304

\* **Influencia del Tiempo de Anodizado:** con el fin de evaluar la influencia del tiempo del proceso de anodizado sobre la resistencia a la polarización, se analizaron las siguientes muestras, ver tabla 9

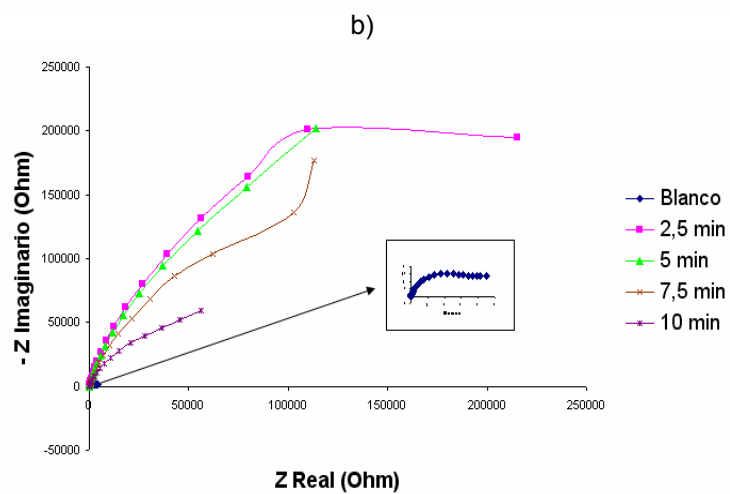
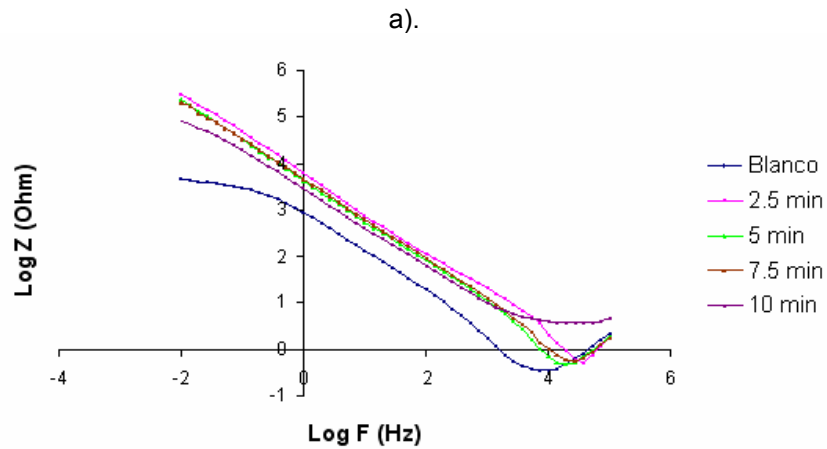
Tabla 9. Influencia del tiempo de anodizado en molibdato de sodio del acero inoxidable AISI 304 en la resistencia a la polarización en NaCl al 3% y el espesor

Probeta 304	Electrolito de Anodizado (0.25M)	Tiempo de Anodizado (minutos)	Corriente de anodizado(mA)	Rp( $\Omega$ )	Espesor(cm)
Blanco				4691,1155	3,67-09
1g	Molibdato de Sodio	2,5	600	290463,09	6,20E-08
2g	Molibdato de Sodio	5	600	231951,48	3,70E-08
3g	Molibdato de Sodio	7,5	600	210184,46	3,37E-08
4g	Molibdato de Sodio	10	600	81612,75	5,8E-09

(Fuente: Los Autores)

Se observa en la tabla 9 que la resistencia a la polarización es mayor a medida que el tiempo de anodizado disminuye. Lo anterior fue corroborado por el diagrama de Bode, ver figura 24 a) En este caso se observa que la resistencia a la polarización es mayor a un tiempo de 2.5 minutos, puesto que a bajas frecuencias se obtuvieron los valores más altos del módulo de impedancia.

FIGURA 24. Espectro de impedancia electroquímica en NaCl al 3% para un acero inoxidable AISI 304 anodizado en molibdato de sodio a una corriente de anodizado de 600 mA y a diferentes tiempos, a) Diagrama de Bode vs. Log F (Hz), b) Diagrama de Nyquist.

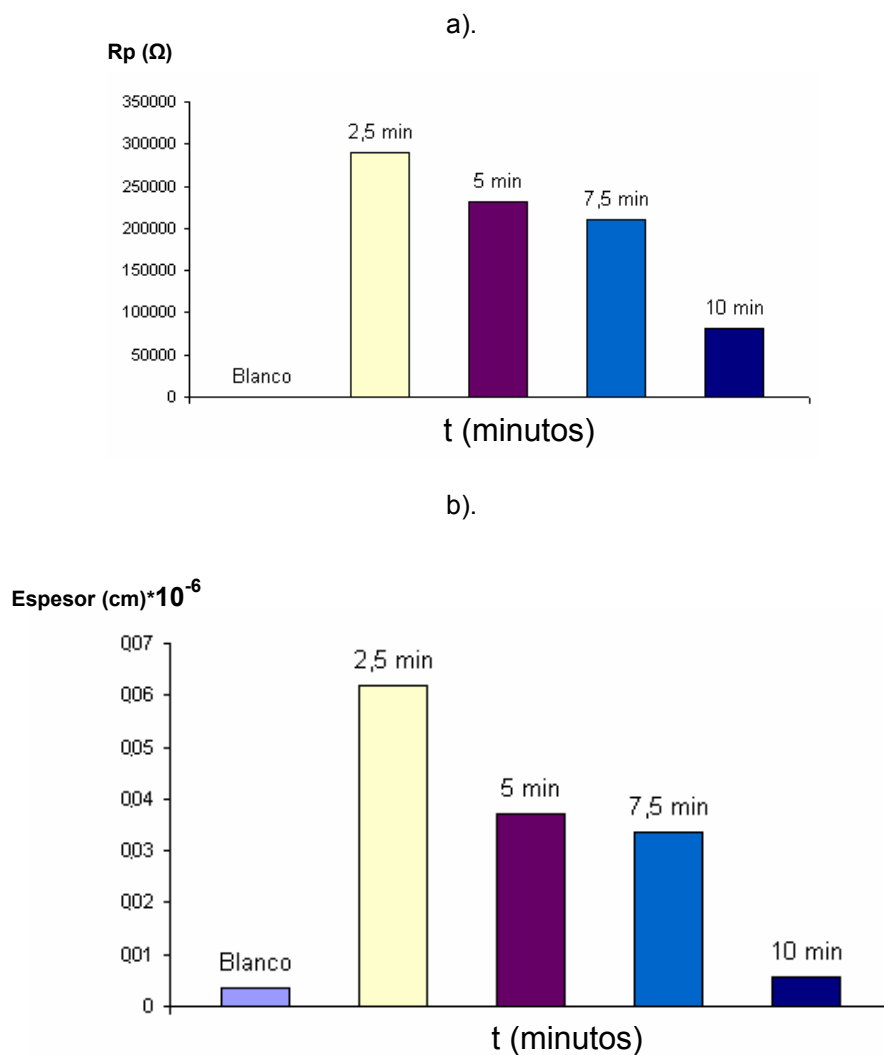


(Fuente: Los Autores)

Por otro lado se puede observar en el diagrama de Nyquist figura 24 b) que hay un notorio aumento en el diámetro del semicírculo para las muestras anodizadas, lo cual confirma que aumenta la resistencia a la polarización.

A continuación se grafica la resistencia a la polarización y el espesor con las condiciones expuestas en la tabla 9

Figura 25. Graficas a)  $R_p$  en NaCl al 3% y b) espesor para el acero inoxidable AISI 304 no anodizado y anodizado a diferentes tiempos en molibdato de sodio



(Fuente: Los Autores)

Se observa en la figura 25 que a medida que aumenta el tiempo de anodizado la resistencia a la polarización se hace menor, esto mismo ocurre para el espesor, puesto que a tiempos más bajos de anodizado se obtienen los mayores espesores, lo cual implica que la difusión de los iones presentes en el electrolito es mas difícil a través de la capa de cromita ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) a un tiempo menor de anodizado y por consiguiente una mayor resistencia a la corrosión. De igual manera se puede analizar una relación directa proporcional entre la resistencia a la polarización y el espesor de la cromita ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ).

\* **Influencia de la Corriente de Anodizado:** Con el fin de evaluar la influencia de la corriente del proceso de anodizado a un tiempo de 7.5 minutos sobre la resistencia a la polarización, se analizan las siguientes muestras, ver tabla 10:

Tabla 10. Influencia de la corriente del proceso de anodizado en molibdato de sodio del acero inoxidable AISI 304 sobre la resistencia a la polarización en NaCl al 3% y el espesor

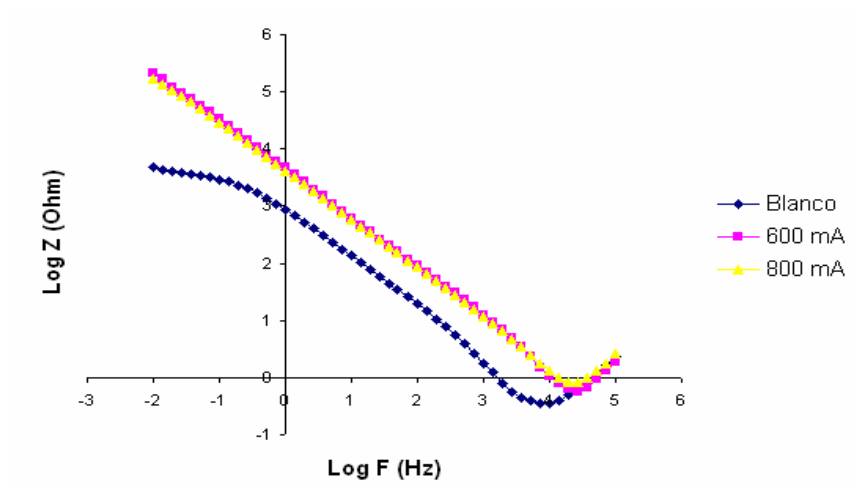
Probeta 304	Electrolito de Anodizado (0.25M)	Tiempo de Anodizado (minutos)	Corriente de anodizado(mA)	$R_p(\Omega)$	Espesor (cm)
Blanco				4691,115501	3.675E-09
3g	Molibdato de Sodio	7,5	600	210184,4601	3.374E-08
7g	Molibdato de Sodio	7,5	800	173202,3335	2.945E-08

(Fuente: Los Autores)

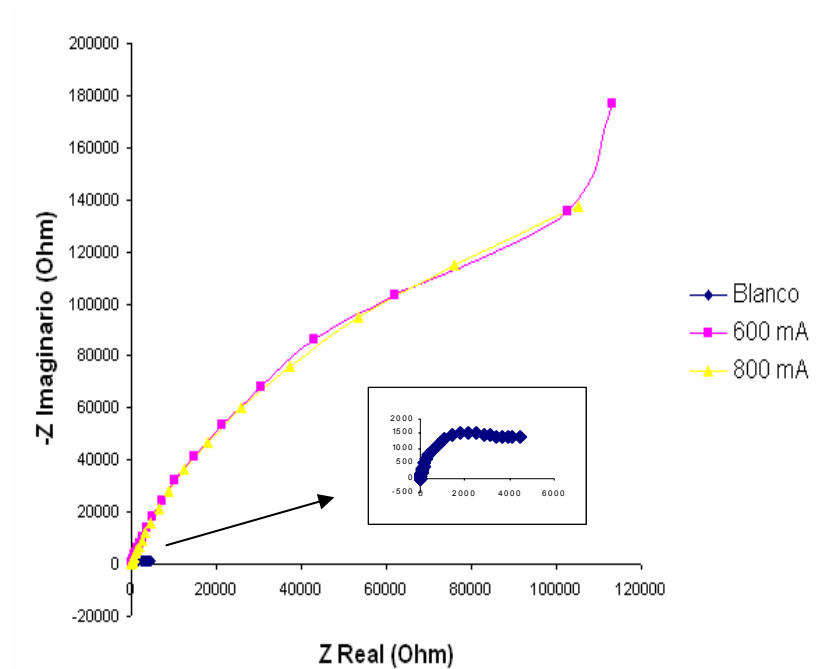
Según la tabla 10, se obtiene la mayor resistencia a la polarización en las muestras anodizadas a 600 mA, lo antes mencionado es verificado por el diagrama de Bode figura 26a) donde se observa que para la corriente de anodizado de 600 mA el valor de impedancia es mayor.

Figura 26. Espectro de impedancia electroquímica para un acero AISI 304 no anodizado y anodizado en molibdato de sodio a un tiempo de 7.5 minutos a diferentes corrientes de anodizado, a) Diagrama de Bode vs. Log F (Hz), b) Diagrama de Nyquist.

a)



b)

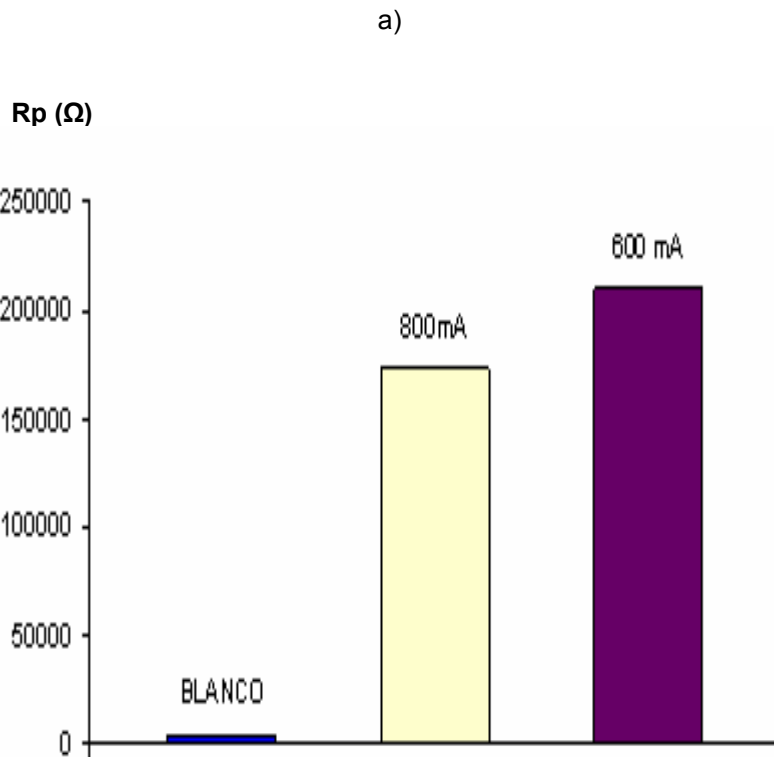


(Fuente: Los Autores)

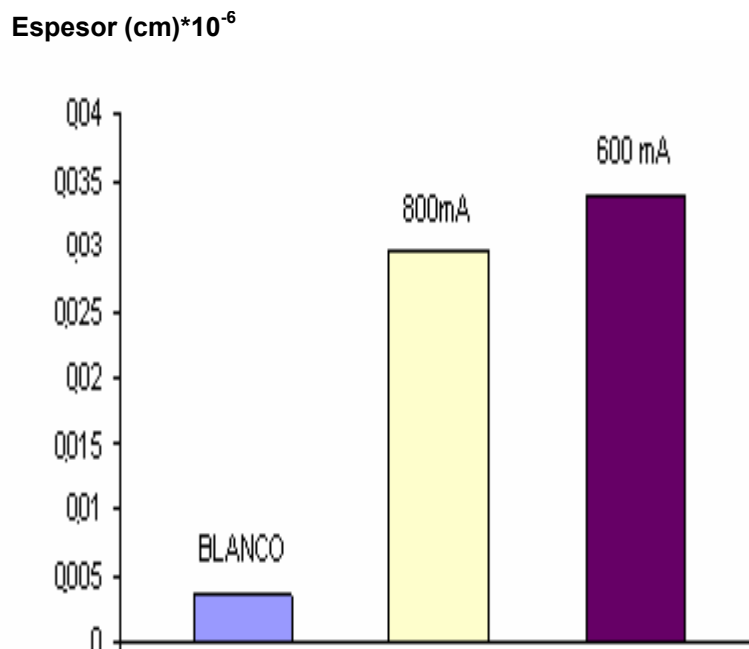
De igual manera en el diagrama de Nyquist, se observa que la corriente de anodizado de 600mA presenta un diámetro mayor.

En la figura 27 se puede apreciar que para las muestras tratadas con una corriente de anodizado de 600 mA se obtuvieron los mayores espesores de capa lo cual justifica lo antes expuesto que la resistencia a la polarización es directamente proporcional al espesor.

Figura 27. Graficas a)  $R_p$  en NaCl al 3% y b) Espesor para el acero AISI 304 sin anodizar y anodizado en molibdato de sodio a un tiempo de 7.5 minutos y diferente corriente de anodizado.



b)



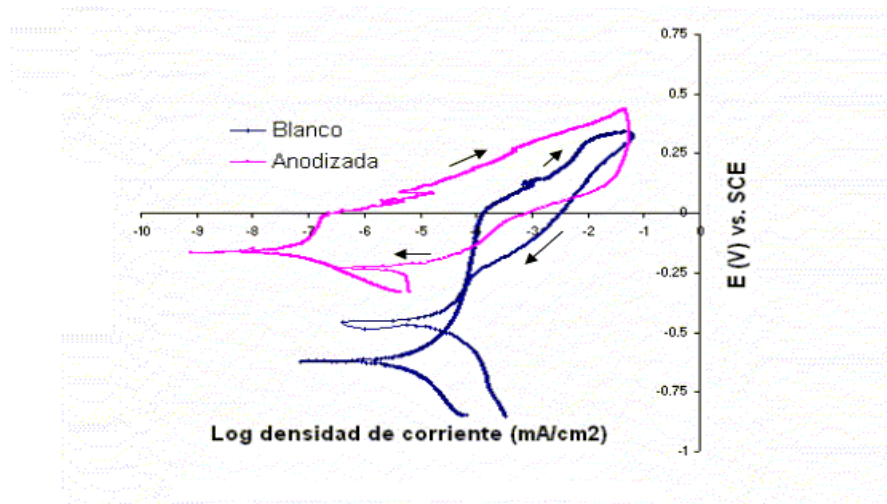
(Fuente: Los Autores)

### 3.2.1.2 Polarización Cíclica del Acero Inoxidable AISI 304:

La figura 28 muestra las curvas de polarización cíclica del acero inoxidable AISI 304 anodizado y no anodizado. La presencia de un amplio lazo de histéresis indica la nucleación y crecimiento de picaduras<sup>28</sup> en la muestra tratada, pero desde el punto de vista termodinámico los potenciales más nobles los presenta el acero inoxidable anodizado, lo que indica el efecto favorable del tratamiento ya que un potencial de corrosión más noble indica que el acero es más resistente a la corrosión. Es de destacar que para el acero inoxidable anodizado, el potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ) se desplazó hacia un valor más positivo de  $-0.622\text{ V}$  a

<sup>28</sup> KELLY R. Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering Dekker, 2002.

Figura 28. Diagrama de polarización cíclica en NaCl al 3% para un acero inoxidable AISI 304 no anodizado (Blanco), y anodizado en molibdato de sodio.



(Fuente: Los Autores)

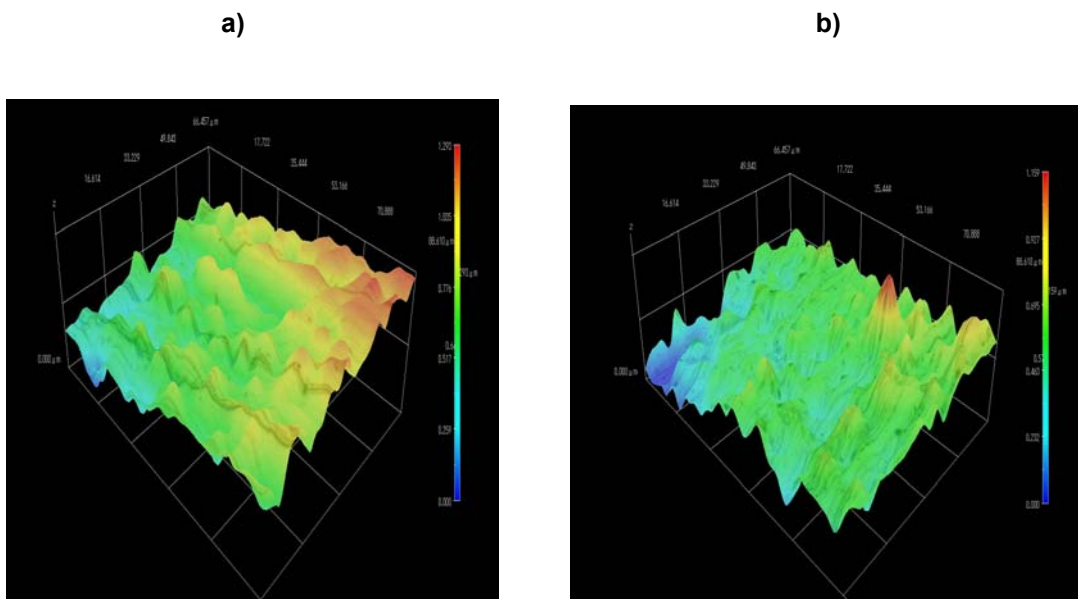
-0.164 V. Además el acero inoxidable AISI 304 anodizado es más difícil que sufra picadura en NaCl al 3% porque su  $i_{pic}$  (densidad de corriente de picadura) obtenida es menor que para el blanco ya que pasa de  $1.78E-04 \text{ mA/cm}^2$  a  $2.32E-07 \text{ mA/cm}^2$ , como se aprecia en la figura 28, pero cuando ocurre el picado en la probeta anodizada, ésta no se protege, contrario al blanco que si se protege, esto puede ser debido a que la capa de óxido se enriquece de cromo a expensas del sustrato, el cual sufre una disminución en el contenido de cromo, por lo que después de debilitada la capa de óxido, el acero se hace menos resistente a la corrosión por picadura.

### 3.2.2 Caracterización del Grado de Rugosidad del Acero Inoxidable AISI 304:

Los ensayos de rugosidad se realizaron al acero AISI 304 llevado hasta pulido con lija 1500 y al acero AISI 304 llevado hasta lija 1500 y luego anodizado.

La figura 29 a) y b) son las imágenes topográficas de la superficie del blanco y el acero anodizado. La rugosidad máxima promedio al interior de la superficie del blanco aumentó después del anodizado de  $0.615 \mu\text{m}$  a  $0.711 \mu\text{m}$ , corroborando que hubo un aumento de la rugosidad.

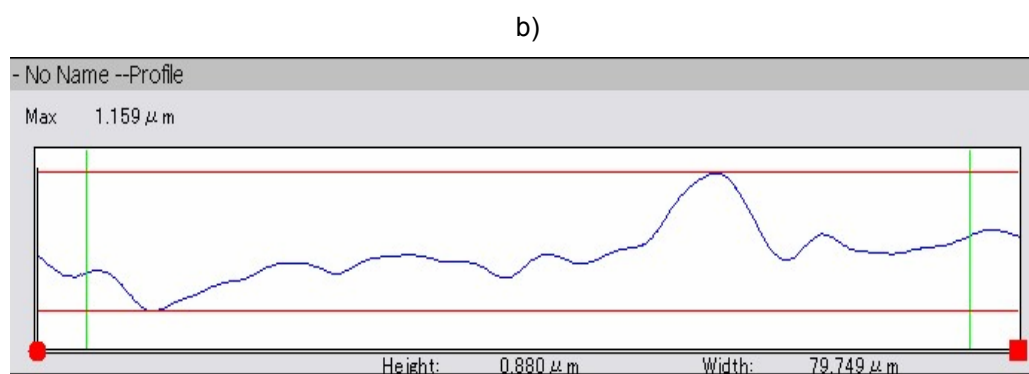
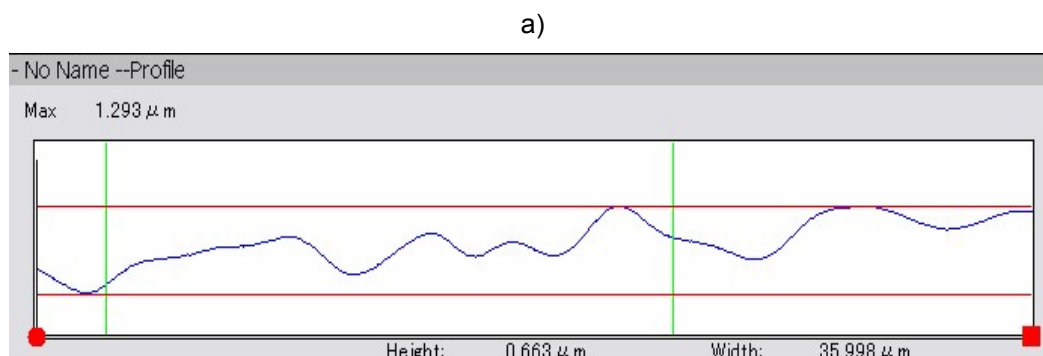
Figura 29. Topografía de la superficie del blanco a) y anodizado b) a 3500x



(Fuente: Los Autores)

La Figura 30 muestra el perfil de la topografía del blanco a) y del acero tratado b). En el acero tratado se observa un aumento de picos que se hacen más abiertos y suaves comparados con los del blanco, lo cual es un indicativo de que hubo un cambio de morfología en la superficie del acero tratado.

Figura 30. Perfil de topografía del acero inoxidable AISI 304 a) blanco y b) anodizado en molibdato de sodio



(Fuente: Los Autores)

### 3.2.3 Análisis Estadístico del Acero Inoxidable AISI 304

En la figura 31 se muestra el diagrama de Pareto correspondiente a los resultados del análisis estadístico obtenido para muestras anodizadas empleando como electrolito el Molibdato de Sodio que corresponde al electrolito que dio lugar a la mayor estabilidad electroquímica al momento de ser expuestas en NaCl al 3%,

para este caso se aprecia la influencia significativa de la variable tiempo en el proceso de anodizado, según lo reportado por el diagrama de Pareto.

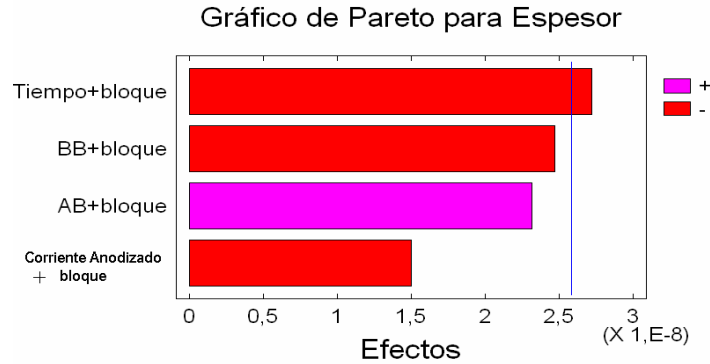
En la tabla 11 se presentan los resultados del cálculo de espesores de capa anódica de las muestras anodizadas, los cuales fueron analizados por un paquete estadístico.

Tabla 11. Resultados de espesor obtenidos para el acero inoxidable AISI 304 anodizado en molibdato de sodio

Probeta 304	Electrolito de Anodizado (0.25M)	Tiempo de Anodizado (minutos)	Corriente de anodizado	Espesor(cm.)
1g	Molibdato de Sodio	2,5	600	6.201E-08
2g	Molibdato de Sodio	5	600	3.70E-08
3g	Molibdato de Sodio	7,5	600	3.374E-08
4g	Molibdato de Sodio	10	600	5.798E-09
5g	Molibdato de Sodio	2,5	800	9.437E-09
6g	Molibdato de Sodio	5	800	3.286E-08
7g	Molibdato de Sodio	7,5	800	2.945E-08
8g	Molibdato de Sodio	10	800	4.998E-09

(Fuente: Los Autores)

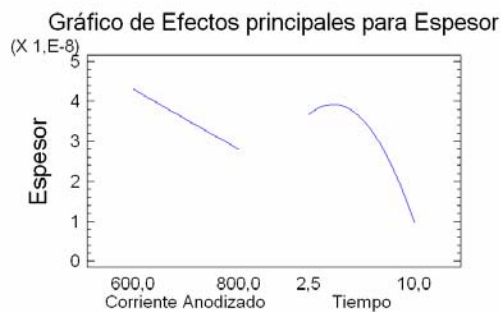
Figura 31. Diagramas de Pareto del espesor de anodizado para el Acero AISI 304 anodizado en Molibdato de Sodio



(Fuente: Los Autores)

En la figura 32 se muestra el diagrama de los efectos principales donde se observa que las mejores condiciones de anodizado se consiguen con una corriente de anodizado de 600 mA y un tiempo de 2.5 minutos.

Figura 32. Diagramas de Efectos Principales para el Acero AISI 304 anodizado en Molibdato de Sodio



(Fuente: Los Autores)

El paquete estadístico suministró el siguiente modelo de tipo estadístico para el cálculo del espesor de una capa anódica involucrando las variables corriente y tiempo:

$$\text{Espesor} = 2.11327\text{E-}7 - 2.67863\text{E-}10 * \text{Corriente Anodizado} - 1.42382\text{E-}8 * \text{Tiempo} - 8.78997\text{E-}10 * \text{Tiempo}^2$$

$$R^2 = 100\%$$

$$R^2 \text{ (Ajustado)} = 100\%$$

En la tabla 12 se muestran las mejores condiciones para el anodizado según el análisis hecho a los resultados obtenidos por el paquete estadístico, los cuales se observan en el diagrama de efectos principales mostrado en la figura 32.

Tabla 12. Condiciones óptimas de anodizado para el Acero Inoxidable AISI 304 anodizado en molibdato de sodio

Electrolito de Anodizado (0.25M)	Tiempo de Anodizado (minutos)	Corriente de anodizado(mA)
Molibdato de Sodio	2,5	600

(Fuente: Los Autores)

### 3.3 Caracterización de la Capa Anódica del Acero Inoxidable AISI 316LVM

La siguiente es la caracterización del acero inoxidable AISI 316LVM realizada mediante técnicas electroquímicas y de toma de rugosidad

#### 3.3.1 Caracterización Electroquímica del Acero Inoxidable AISI 316LVM

Con el objetivo de evaluar la estabilidad electroquímica de la capa de óxido (cromita) obtenida sobre el acero inoxidable AISI 316LVM, se sometió a un fluido que simula las condiciones de trabajo a las cuales va a estar expuesto, en este caso solución de suero Ringer.

En la tabla 13 se presenta los datos electroquímicos obtenidos por Espectroscopía de Impedancia Electroquímica y Polarización cíclica, para las probetas anodizadas con diferentes electrolitos:

Tabla 13. Resultados de  $R_p$  e  $i_{cor}$  para el acero inoxidable AISI 316LVM obtenidos por EIS y polarización cíclica en suero Ringer

Probeta 316LVM	Electrolito de Anodizado (0.25M)	Tiempo de Anodizado (minutos)	Corriente de anodizado	$R_p(\Omega)$ En suero Ringer (EIS)	$i_{corr}(mA/cm^2)$ En suero Ringer (Extrapolación)
Blanco				16196,34168	8.74E-08
1i	Molibdato de Sodio	2,5	600	338899,2141	5.09E-08
2i	Molibdato de Sodio	5	600	91384,54861	2.37E-07
3i	Molibdato de Sodio	7,5	600	192613,2629	5.02E-08
4i	Molibdato de Sodio	10	600	304826,7523	4.57E-08
5i	Molibdato de Sodio	2,5	800	115771,8703	7.24E-08
6i	Molibdato de Sodio	5	800	234267,3749	1.14E-08
7i	Molibdato de Sodio	7,5	800	278947,0242	1.41E-08
8i	Molibdato de Sodio	10	800	176312,8767	3.63E-08
1j	Acido Oxálico	2,5	600	10245,37552	1.20E-06
2j	Acido Oxálico	5	600	18071,1967	3.89E-08
3j	Ácido Oxálico	7,5	600	24003,8485	1.9E-07
4j	Acido Oxálico	10	600	199014,9232	2.18E-08
5j	Acido Oxálico	2,5	800	228702,2313	1.39E-08

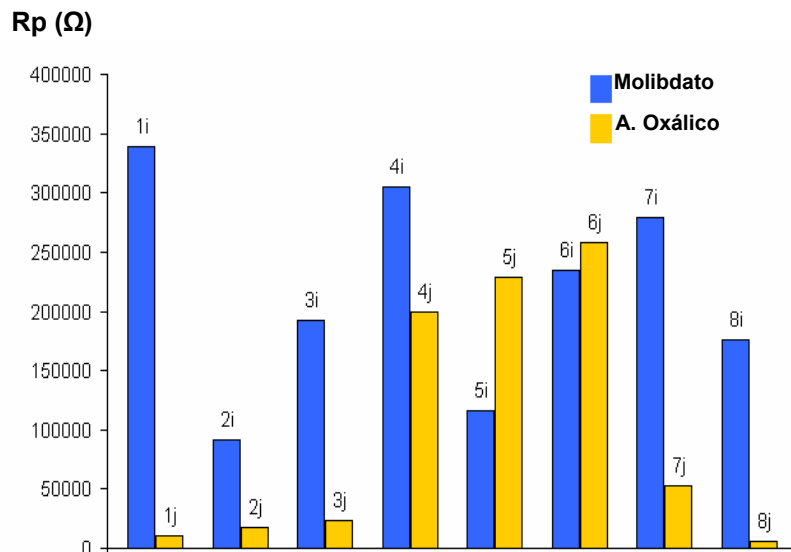
6j	Acido Oxálico	5	800	257976,3606	1.20E-08
7j	Acido Oxálico	7,5	800	52237,99918	9.48E-07
8j	Acido Oxálico	10	800	5499,508721	5.75E-06

(Fuente: Los Autores)

En la figura 33 se presenta una comparación entre los valores de resistencia a la polarización de cada una de las muestras anodizadas con los dos electrolitos utilizados.

Se observa en la figura 33 que la resistencia a la polarización, la cual es un indicativo de la tendencia del acero inoxidable AISI 316LVM a corroerse en el electrolito suero Ringer es mayor para las condiciones obtenidas en el anodizado con molibdato de sodio.

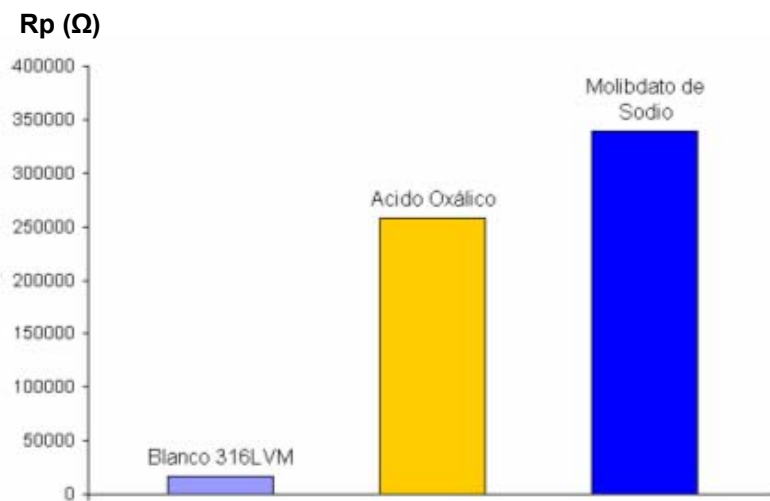
Figura 33. Comparación de Rp en suero Ringer del acero inoxidable 316LVM anodizado en molibdato de sodio y ácido oxálico.



(Fuente: Los Autores)

En la figura 34 se presenta los mejores resultados de la resistencia a la polarización para cada uno de los electrolitos utilizados para el anodizado en comparación con el acero inoxidable AISI 316LVM sin anodizar:

Figura 34. Mejores resultados de resistencia a la polarización en suero Ringer del acero inoxidable AISI 316 LVM anodizado en molibdato de sodio y ácido oxálico



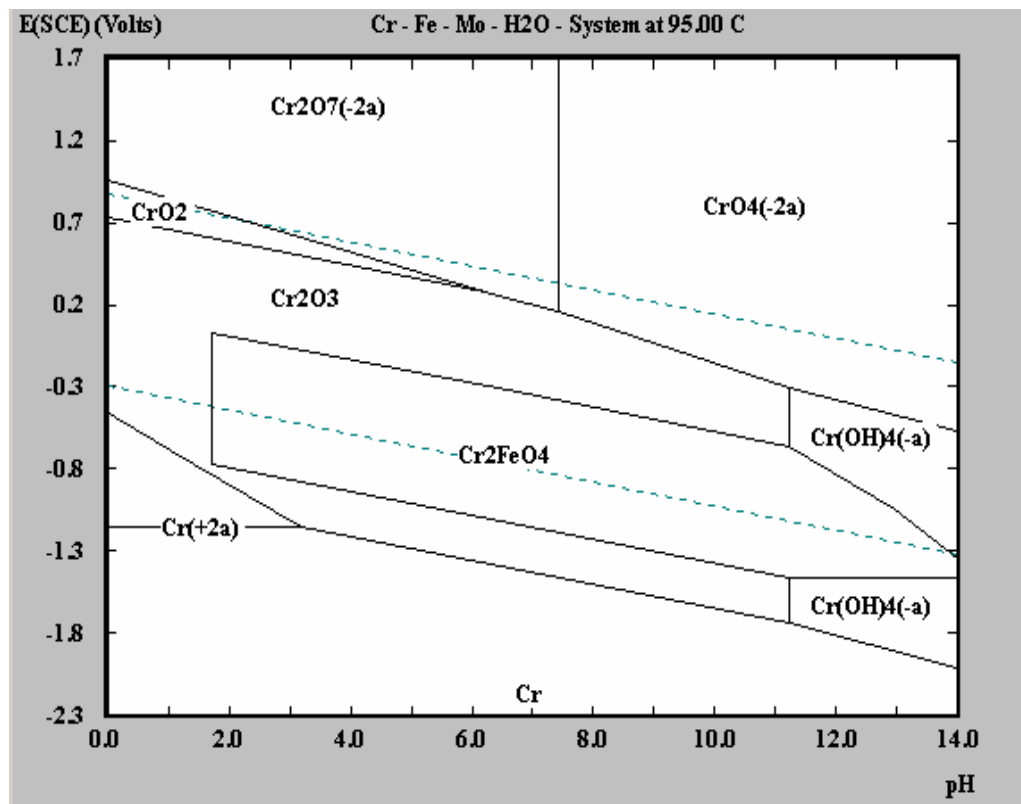
(Fuente: Los Autores)

Se observa en la figura 34 que la resistencia a la polarización aumenta en  $322702.87242 \Omega$  y  $241780.01892 \Omega$  para el acero inoxidable AISI 316LVM anodizado en molibdato de sodio y ácido oxálico respectivamente comparado con la resistencia a la polarización del acero sin anodizar.

Todos los datos muestran que el electrolito molibdato de sodio de concentración molar 0.25 y acidificado con ácido sulfúrico hasta un pH de 1.8 y a una temperatura de  $95^{\circ}\text{C}$  proporciona los mejores resultados para el anodizado de

acero inoxidable AISI 316LVM, ya que se obtienen mayores resistencias a la polarización y mayores espesores de capa, por este resultado nos enfocaremos de aquí en adelante en el electrolito molibdato de sodio.

Figura 35. Diagrama Pourbaix para el sistema Cr-H<sub>2</sub>O a 95°C



(Fuente: Los Autores)

Como puede observarse en el diagrama de Pourbaix para el sistema Cr-H<sub>2</sub>O (Figura 35) la capa de óxido de cromo (cromita) se forma a las condiciones de pH del electrolito de anodizado Molibdato de sodio.

### 3.3.1.1 Influencia del Tiempo y la Corriente de Anodizado en el proceso de anodizado del acero inoxidable AISI 316LVM

\* **Influencia del Tiempo de Anodizado:** con el fin de evaluar la influencia del tiempo del proceso de anodizado sobre la resistencia a la polarización, se analizaron las siguientes muestras, ver tabla 14

Tabla 14. Influencia del tiempo de anodizado en molibdato de sodio del acero inoxidable AISI 316LVM en la resistencia a la polarización en suero Ringer y el espesor

Probeta 316LVM	Electrolito de Anodizado (0.25M)	Tiempo de Anodizado (minutos)	Corriente de anodizado(mA)	Rp( $\Omega$ )	Espesor(cm)
Blanco				16196,341	9,44E-09
5i	Molibdato de Sodio	2,5	800	115771,87	2,3E-08
6i	Molibdato de Sodio	5	800	234267,375	2,75E-08
7i	Molibdato de Sodio	7,5	800	278947,042	3,57E-08
8i	Molibdato de Sodio	10	800	176312,87	4,07E-08

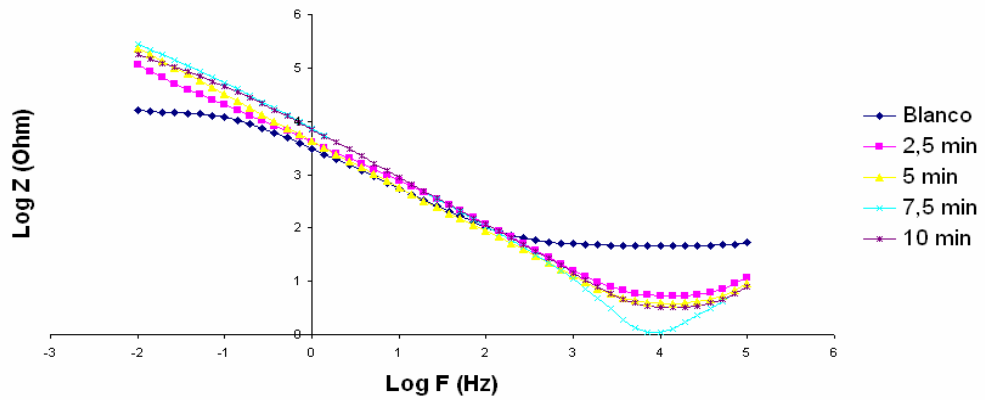
(Fuente: Los Autores)

Se observa en la tabla 14 que la resistencia a la polarización aumenta a medida que el tiempo de anodizado aumenta, al igual que el espesor de la capa, excepto a 10 minutos, donde hay aumento de la capa pero una menor resistencia a la transferencia de carga debido a que la capa puede estar volviéndose más porosa y disolviéndose. Lo anterior fue corroborado por el diagrama de Bode, ver figura 36 a) en este caso se observa que la resistencia a la polarización es mayor a un tiempo de 7.5 minutos, puesto que a bajas frecuencias se obtuvieron los valores más altos del módulo de impedancia.

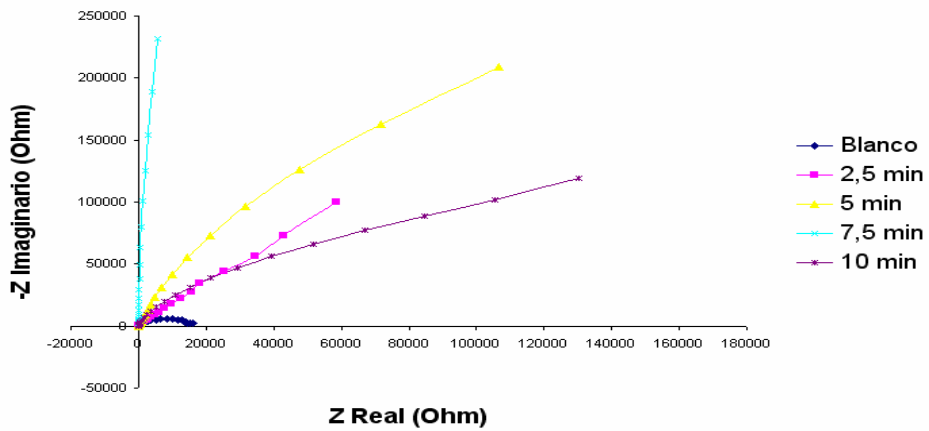
FIGURA 36. Espectro de impedancia electroquímica en suero Ringer para el acero inoxidable AISI 316LVM anodizado en molibdato de sodio a una corriente de anodizado de 800 mA y a diferentes tiempos, a) Diagrama de Bode vs. Log F (Hz),

b) Diagrama de Nyquist.

a)



b)

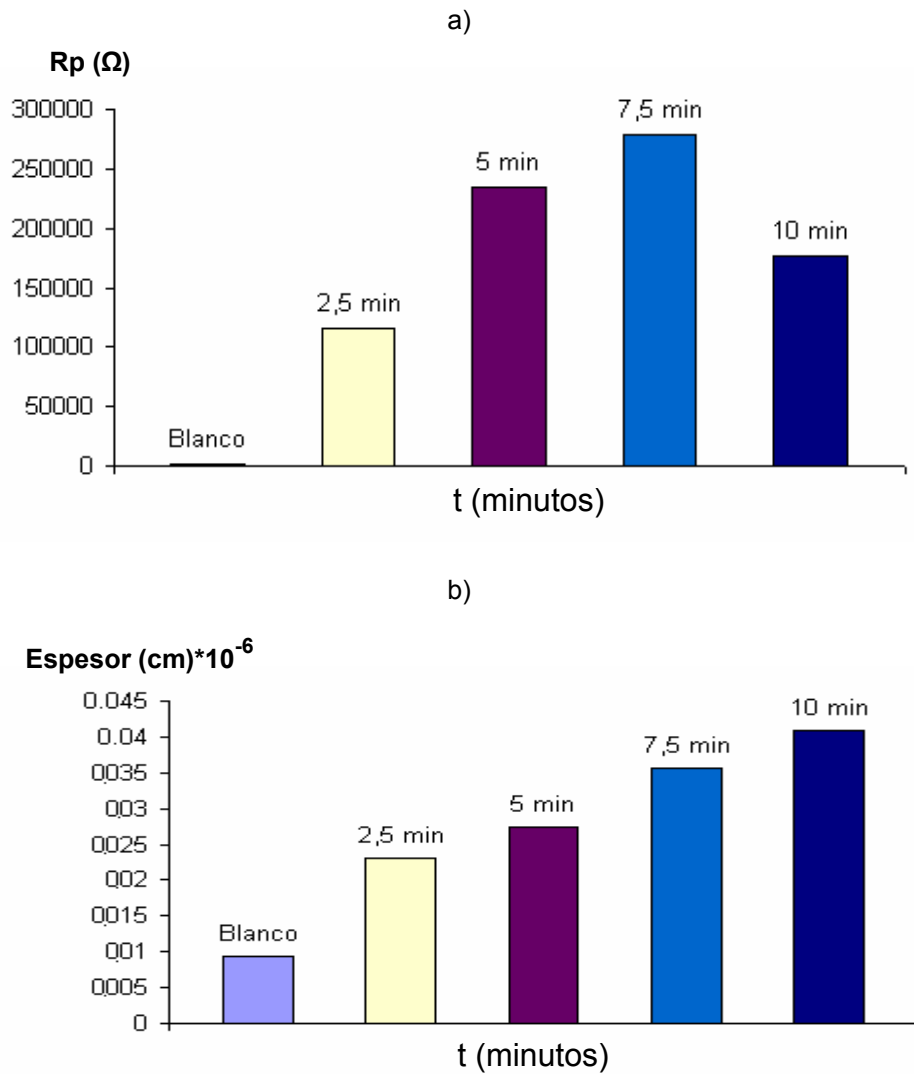


(Fuente: Los Autores)

Por otro lado se puede observar en el diagrama de Nyquist figura 36 b) que hay un notorio aumento en el diámetro del semicírculo para las muestras anodizadas, lo cual confirma lo antes explicado en el diagrama de Bode.

A continuación se grafica la resistencia a la polarización y el espesor con las condiciones expuestas en la tabla 14

Figura 37. Graficas a) Rp en suero Ringer y b) Espesor para el acero AISI 316LVM no anodizado y anodizado a diferentes tiempos en molibdato de sodio.



(Fuente: Los Autores)

Al observar la figura 37 se analiza que el espesor está relacionado con la resistencia a la polarización, puesto que a tiempos más altos de anodizado se obtienen los mayores espesores, excepto por la muestra anodizada a 10 minutos donde la  $R_p$  es menor debido a una posible disolución de la capa de óxido un y aumento del diámetro de los poros lo que facilita una mayor difusión de los iones presentes.

\* **Influencia de la Corriente de Anodizado:** Con el fin de evaluar la influencia de la corriente del proceso de anodizado a un tiempo de 7.5 minutos sobre la resistencia a la polarización, se analizan las siguientes muestras, ver tabla 15:

Tabla 15. Influencia de la corriente de anodizado del proceso de anodizado en molibdato de sodio del acero inoxidable AISI 316 LVM sobre la resistencia a la polarización en suero Ringer y el espesor

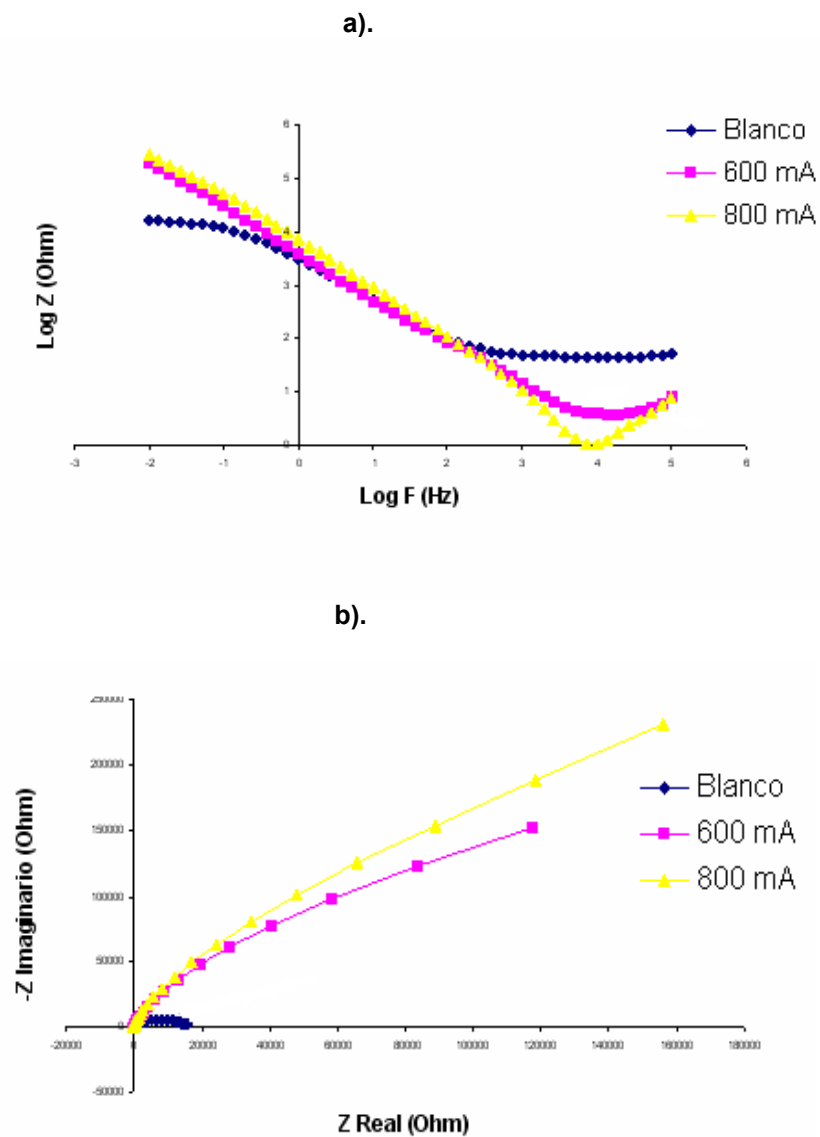
Probeta 316LVM	Electrolito de Anodizado (0.25M)	Tiempo de Anodizado (minutos)	Corriente de anodizado(mA)	$R_p(\Omega)$	Espesor (cm)
Blanco				16196,34168	9.435E-09
3i	Molibdato de Sodio	7,5	600	192613,2629	3.380E-08
7i	Molibdato de Sodio	7,5	800	278947,0242	3.565E-08

(Fuente: Los Autores)

Según la tabla 15, se obtienen las mayores resistencias a la polarización en las muestras anodizadas a 800 mA, lo anterior mencionado es verificado por el diagrama de Bode (figura 38a) donde se observa que los valores de impedancia a baja frecuencia son mayores.

De igual manera los diagramas de Nyquist (figura 38b), presentan diámetros mayores en las muestras anodizadas a 800mA.

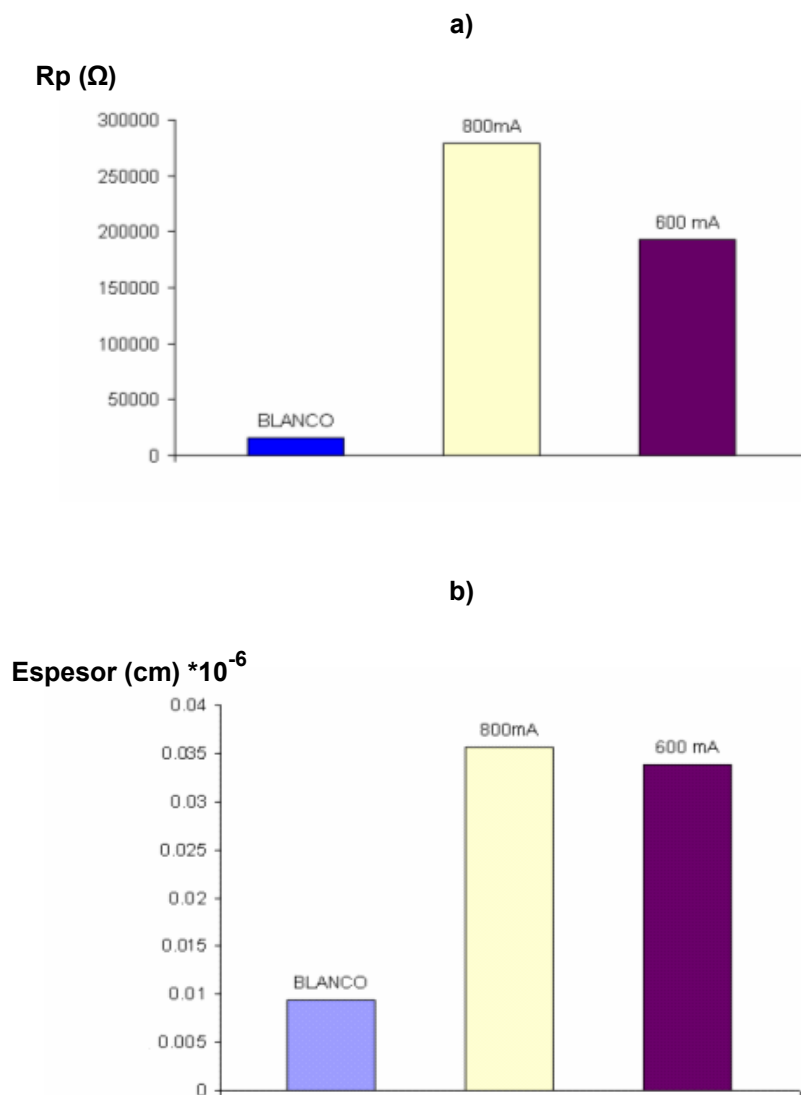
Figura 38. Espectro de impedancia electroquímica para un acero inoxidable AISI 316LVM sin anodizar y anodizado en molibdato de sodio a un tiempo de 7.5 minutos a diferentes corrientes de anodizado, a) Diagrama de Bode vs. Log F (Hz), b) Diagrama de Nyquist.



(Fuente: Los Autores)

En la figura 39 se puede apreciar que para las muestras tratadas con una corriente de anodizado de 800 mA se obtuvieron los mayores espesores de capa y por ende las mayores resistencias a la polarización.

Figura 39. Graficas a)  $R_p$  en suero Ringer y b) Espesor para el acero inoxidable AISI 316LVM sin anodizar y anodizado en molibdato de sodio a un tiempo de 7.5 minutos y diferente corriente de anodizado.

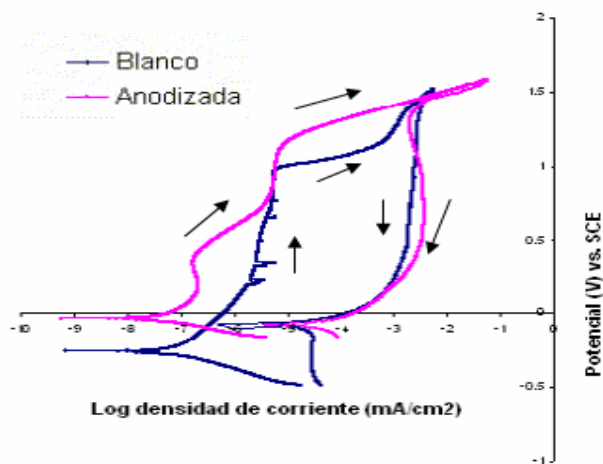


(Fuente: Los Autores)

### 3.3.1.2 Polarización Cíclica del Acero Inoxidable AISI 316LVM:

La figura 40 muestra las curvas de polarización cíclica del acero inoxidable AISI 316LVM no anodizado (Blanco) y anodizado. La presencia de un amplio lazo de histéresis indica la nucleación y el crecimiento de picaduras<sup>28</sup> en la muestra tratada y sin tratar, pero desde el punto de vista termodinámico los potenciales más nobles los presenta el acero inoxidable anodizado, lo que indica el efecto favorable del tratamiento ya que un potencial de corrosión más noble indica que el acero es más resistente a la corrosión. Es de destacar que para el acero inoxidable tratado el potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ) se desplazó hacia un valor más positivo

Figura 40. Diagrama de polarización cíclica en suero Ringer para el acero inoxidable AISI 316LVM no anodizado (Blanco) y anodizado en molibdato de sodio



(Fuente: Los Autores)

<sup>28</sup> KELLY R. Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering Dekker, 2002.

de -0.253 V a -0.04 V. Además con el anodizado es más difícil que el acero se pique porque la  $i_{pic}$  es menor que para el blanco ya que pasa de  $6.087E-06$  mA/cm<sup>2</sup> a  $5.99E-08$  mA/cm<sup>2</sup>, como se aprecia en la figura 40, pero cuando ocurre el picado ninguna probeta se protege, esto puede ser debido a que la capa de óxido se enriquece de cromo pero a su vez el material base sufre un empobrecimiento de cromo ya que parte del cromo del acero pasa a formar parte de la capa de óxido por lo que después de debilitada la capa de óxido el acero se hace menos resistente a la corrosión por picadura .

### 3.3.2 Caracterización del Grado de Rugosidad del Acero Inoxidable AISI 316 LVM

Los ensayos de rugosidad se realizaron al acero AISI 316LVM llevado hasta pulido con lija 1500 y al acero AISI 316LVM llevado hasta lija 1500 y luego anodizado.

La figura 41 a) y b) son las imágenes topográficas de la superficie del blanco y el acero tratado. La rugosidad máxima promedio al interior de la superficie del blanco aumentó después del anodizado de  $0.487 \mu\text{m}$  a  $1.324 \mu\text{m}$ , corroborando que hubo un aumento de la rugosidad.

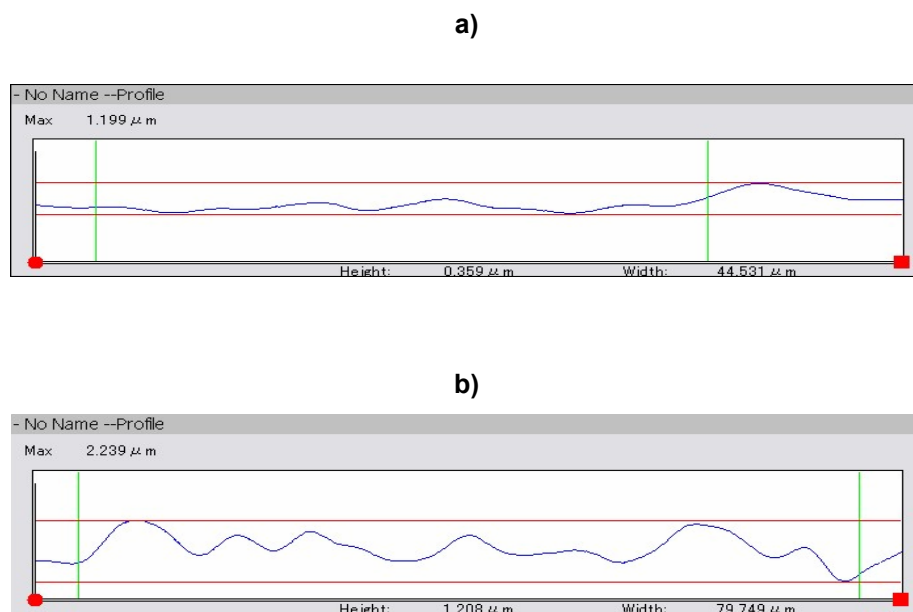
Figura 41. Topografía de la superficie del blanco a) y anodizada b) a 3500x



(Fuente: Los Autores)

La gráfica 42 muestra el perfil de la topografía del blanco a) y del acero tratado b). En el acero tratado se observar un aumento de picos que se hacen más cerrados comparados con los del blanco, lo cual es un indicativo de que hubo un cambio de morfología en la superficie del acero tratado,

Figura 42. Perfil de topografía del acero inoxidable AISI 316LVM a) blanco y b) anodizado en molibdato de sodio



(Fuente: Los Autores)

El anodizado produjo un aumento de la rugosidad de la muestra tratada, esto es beneficioso en estos tipos de materiales utilizados como implantes ya que permite mejorar su fijación en el hueso a largo y corto plazo<sup>29</sup>.

<sup>29</sup> C. Aparicio, D. Rodríguez. Centre de Recerca en Enginyeria Biomèdica (CREB). Comportamientos a la corrosión de implantes de titanio ranallados.pdf.

### 3.3.3 Análisis Estadístico del Acero Inoxidable AISI 316 LVM

En la figura 43 se muestra el diagrama de Pareto correspondiente al acero Inoxidable AISI 316 LVM anodizado empleando como electrolito Molibdato de Sodio, según lo expuesto por el diagrama de Pareto se aprecia la influencia significativa de la variable tiempo en el proceso de anodizado, cabe destacar que el comportamiento es similar al presentado en el acero AISI 304 al ser expuesto en NaCl al 3%.

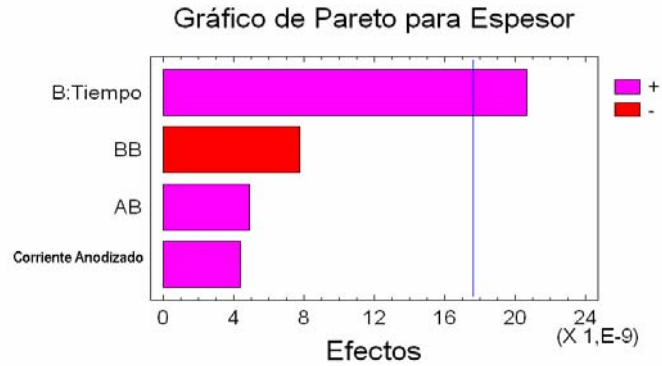
En la tabla 16 se presentan los resultados del cálculo de espesores de capa anódica de las muestras anodizadas, los cuales fueron analizados por un paquete estadístico.

Tabla 16. Resultados de espesor obtenidos para el acero inoxidable AISI 316 LVM anodizado en molibdato de sodio

Probeta 316LVM	Electrolito de Anodizado (0.25M)	Tiempo de Anodizado (minutos)	Corriente de anodizado	Espesor (cm.)
Blanco				9.435E-09
1i	Molibdato de Sodio	2,5	600	1.463E-08
2i	Molibdato de Sodio	5	600	2.228E-08
3i	Molibdato de Sodio	7,5	600	3.380E-08
4i	Molibdato de Sodio	10	600	4.077E-08
5i	Molibdato de Sodio	2,5	800	2.296E-08
6i	Molibdato de Sodio	5	800	2.747E-08
7i	Molibdato de Sodio	7,5	800	3.565E-08
8i	Molibdato de Sodio	10	800	4.079E-08

(Fuente: Los Autores)

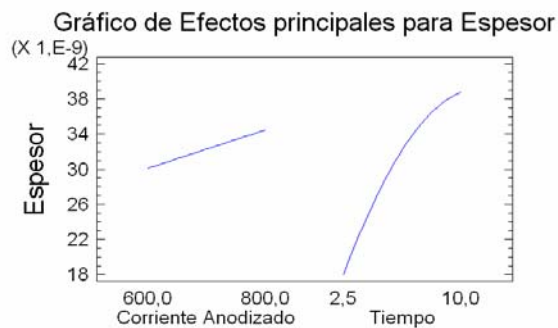
Figura 43. Diagrama de Pareto del espesor de anodizado para el acero inoxidable AISI 316LVM anodizado en molibdato de sodio



(Fuente: Los Autores)

En la figura 44 se muestra el diagrama de los efectos principales donde se observa que las mejores condiciones de anodizado se consiguen con una corriente de anodizado de 800 mA y un tiempo de 10 minutos.

Figura 44. Diagrama de Efectos Principales del acero inoxidable AISI 316 LVM anodizado en molibdato de sodio



(Fuente: Los Autores)

El paquete estadístico suministró el siguiente modelo estadístico para el cálculo del espesor de una capa anódica involucrando las variables corriente y tiempo:

$$\text{Espesor} = 1.7675\text{E-}8 + 1.628\text{E-}9 * \text{Tiempo} - 2.76\text{E-}10 * \text{Tiempo}^2$$

$$R^2 = 100\%$$

$$R^2 (\text{Ajustado}) = 100\%$$

En la tabla 17 se muestran las mejores condiciones para el anodizado según el análisis hecho a los resultados obtenidos por el paquete estadístico los cuales se observan en el diagrama de efectos principales mostrado en la figura 42

Tabla 17. Condiciones optimas de anodizado para el acero inoxidable AISI 316LVM anodizado en molibdato de sodio

Electrolito de Anodizado (0.25M)	Tiempo de Anodizado (minutos)	Corriente de anodizado (mA)
Molibdato de Sodio	10	800

(Fuente: Los Autores)

#### 4. CONCLUSIONES

- Se comprobó que el anodizado desarrollado en modo galvanostático es un proceso que permite obtener un aumento en el espesor de la capa de anodizado en los aceros inoxidable AISI 304 y AISI 316LVM y de esta manera permite aumentar la resistencia a la polarización, ya que la  $R_p$  aumentaron notoriamente.
- Los mayores valores de resistencia a la polarización ( $R_p$ ) y espesor de capa de anodizado para el AISI 316LVM, se presentaron a corriente de anodizado de 800 mA, empleando como electrolito el molibdato de sodio acidificado con ácido sulfúrico con un pH de 1.8 y una temperatura de 95°C, y a un tiempo de 10 minutos.
- Los mayores valores de resistencia a la polarización ( $R_p$ ) y espesor de capa de anodizado para el AISI 304; se presentaron a corriente de anodizado de 600 mA, empleando como electrolito el molibdato de sodio acidificado con ácido sulfúrico con un pH de 1.8 y una temperatura de 95°C, y a un tiempo de 2.5 minutos.
- El aumento en la resistencia a la polarización puede ser atribuido a la obtención de mayores espesores de capa de anodizado, lo cual implica una barrera que dificulta la difusión de los iones de la solución simulada a la interfase metálica. Se podría de igual manera establecer, que existe una relación directamente proporcional entre la resistencia a la polarización ( $R_p$ ) y el espesor de la capa de anodizado.

- El anodizado en ambos aceros inoxidable aumentó la resistencia a la corrosión ya que en los dos casos sus potenciales de corrosión se volvieron más nobles con respecto a sus respectivas muestras sin tratamiento alguno.
- El proceso de anodizado electrolítico en Molibdato de sodio aumenta la resistencia a la polarización y el espesor de capa de los aceros inoxidable AISI 304 y AISI 316LVM siendo el tiempo la variable de mayor influencia según el análisis estadístico.

## 5. RECOMENDACIONES

Para futuros trabajos se recomienda:

- Llevar a cabo pruebas de citocompatibilidad con el fin de evaluar el comportamiento de las capas crecidas anódicamente sobre el acero AISI 316 LVM, ante la presencia de osteoblastos.
- Con el fin de identificar los compuestos que se forman durante el anodizado se recomienda realizar análisis morfológico y de composición química con técnicas instrumentales adicionales, tales como SEM-EDS, DRX.

## BIBLIOGRAFÍA

1. ABREU, C. CRISTÓBAL, M.J. LOSADA, R. NOVOA, X. R. PENA, G. PÉREZ, M.C. El Efecto del Níquel en las Propiedades Electroquímicas de las Capas de Óxido que Aumentan de Tamaño en el Acero Inoxidable. Disponible en línea desde 7 Noviembre 2005.
2. ALMERAYA, Facundo. Notas del Curso de Técnicas Electroquímicas. Chihuahua, Chih. México. pdf.
3. APARICIO, C. RODRÍGUEZ, D. Centre de Recerca en Enginyeria Biomèdica (CREB). Comportamientos a la corrosión de implantes de titanio ranallados.pdf.
4. BARRAND, Pierre. GADEAU, Robert. Enciclopedia del aluminio volumen 5: procesos de conformado del aluminio y sus aleaciones II. Ediciones Urmo Bilbao 1972.
5. BASTIDAS, J M. Técnicas electroquímicas de corriente alterna. Centro nacional de investigaciones metalúrgicas. Ciudad Universitaria. 28040 Madrid (España).
6. Chun-Che Shin. Effect of surface oxide properties on corrosion resistance of 316L stainless steel for biomedical applications. Institute of Clinical Medicine, National Yang-Ming University School of Medicine, Taipei 112, Taiwan.2003.

7. DAGA, Bernardo. RIVERA, Graciela. SIKORA, Jorge y BOERI, Roberto. Comportamiento de un Implante de Columna Construido con Partes de Acero inoxidable y Titanio. Universidad Nacional de Mar del Plata.
8. DIGGLE, J. DOWWNIE, T. GOULDING, C. Chem Rev., 69, 365, 1969.
9. FABREGAT, Gerard. Mejora de la resistencia a al corrosión del titanio mediante el proceso de sellado, ETSEIB (UPC), 2005.
10. Grupo Biomateriales Avenida General Paz 5445 Martín, Buenos Aires, Argentina.pdf
11. ING. SERGIO G. LAUFGANG TERMO SOLDEX S.A. El Acero Inoxidable.pdf.
12. JONES, Denny. Principles and Prevention of Corrosion. Segunda Edición, p 219.
13. JONES, Denny. Principles and Prevention of Corrosion. Segunda Edición, p 517.
14. KELLY R. Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering Dekker, 2002.
15. MENDOZA, Juan. DURAN, Rubén. Espectroscopia de impedancia electroquímica en corrosión, Instituto mexicano del petróleo. 2002.
16. OGURA K. Potential Oscillations of a Stainless Steel Electrode During Galvanostatic Polarization in a Mixed Solution of Sulfuric and Chromic Acids. 1997.

17. OKAZAKI, Yoshimitsu y GOTOH, Emiko. Comparison of metal release from various metallic biomaterials in vitro, *Biomaterials*, 2004.
18. PAOLINI G; MASAERO M; SACCHI F; PAGANELLI M. J. *Electrochem. Soc.*, 112, 32. 1965.
19. PICAS, Joseph A. Caracterización y optimización de la aleación Ti-0.2Pd para aplicaciones clínicas, Universidad de Catalunya, 2000.
20. RAMÍREZ, Belman. ALZATE, Hernán Darío. TORO, Alejandro. CHAVES, César. Influencia de la Deformación Plástica Sobre la Resistencia a la Corrosión del Acero AISI 316LVM Usado Para Implantes Quirúrgicos. Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín.
21. SASTRE, Roberto. DE AZA, Salvador. ROMÁN, Julio. *Biomateriales*. Faenza Editrice Ibérica. 2000.
22. SHELDON, R. Simon. *Orthopedic, Basic Science*. Ed American Academy of Orthopedic Surgeons. Columbus Ohio. 1994.
23. TAVEIRA, L V. The influence of surface treatments in hot acid solutions on the corrosion resistance and oxide structure of stainless steels. Department of Metallurgy, Federal University of Rio Grande do Soul, Brazil. 2004.
24. Técnicas electroquímicas de corriente directa para la determinación de la velocidad de corrosión. Yunny Meas. Centro de Investigación y Desarrollo en Electroquímica (CIDETEC), Parque Tecnológico, San Fandila, Pedro Escobedo, C.P 76700, Estado de Querétaro. V. A. C. Haanapel and M. F. Stroosnijder, influence of Mechanical Deformation on Corrosion Behavior of

AISI 304 Stainless Steel obtained from cooking utensils, Institute for Health and Consumer Protection, Italy 2001.

25. Tsangaraki-Kaplanoglou. Effect of alloy types on the anodizing process of aluminum. Department of Chemistry, University of Athens, Panepistimiopolis Zografou Athens 157 71, Greece. 2005.

26. V. A. C. Haanapel and M. F. Stroosnijder, influence of mechanical deformation on corrosion behavior of AISI 304 stainless steel obtained from cooking utensils, Institute for Health and Consumer Protection, Italy 2001.

27. [www.acapomil.cl/investigación/boletines/boletin\\_2004/artículos/aluminio.html](http://www.acapomil.cl/investigación/boletines/boletin_2004/artículos/aluminio.html).

28. [www.coatingandfabrication.com](http://www.coatingandfabrication.com)

29. [www.icmm.csic.es](http://www.icmm.csic.es).

30. [www.unizar.es/EUITIZ/areas/areing.pdf](http://www.unizar.es/EUITIZ/areas/areing.pdf)

31. XU Y; THOMPSON G; WOOD G. Trans. Yns. Met. Finish., 63, 98. 1985.

## ANEXOS

### ANEXO A. Réplicas de las probetas anodizadas con Molibdato de sodio.

#### Réplica para el acero inoxidable AISI 304

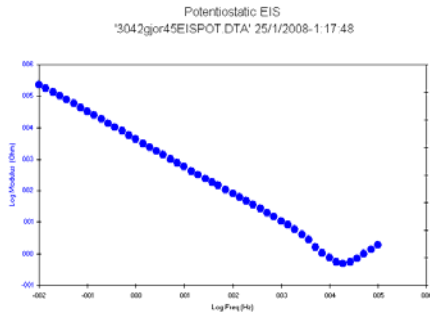
Probeta 304	Electrolito de Anodizado (0.25M)	Tiempo de Anodizado (minutos)	Corriente de anodizado(mA)	Espesor (cm)
1g´	Molibdato de Sodio	2,5	600	6.11e-9
2g´	Molibdato de Sodio	5	600	2.907e-8
3g´	Molibdato de Sodio	7,5	600	3.273e-8
4g´	Molibdato de Sodio	10	600	5.29e-9
5g´	Molibdato de Sodio	2,5	800	9.14e-9
6g´	Molibdato de Sodio	5	800	3.505e-8
7g´	Molibdato de Sodio	7,5	800	2.914e-8
8g´	Molibdato de Sodio	10	800	4.872e-9

#### Réplica para el acero inoxidable AISI 316 LVM

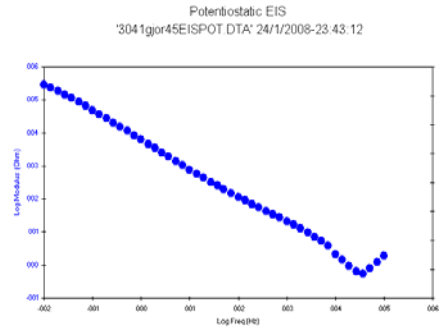
Probeta 316LVM	Electrolito de Anodizado (0.25M)	Tiempo de Anodizado (minutos)	Corriente de anodizado	Espesor (cm)
1i´	Molibdato de Sodio	2,5	600	1.93e-8
2i´	Molibdato de Sodio	5	600	3.23e-8
3i´	Molibdato de Sodio	7,5	600	3.85e-8
4i´	Molibdato de Sodio	10	600	2.23e-8
5i´	Molibdato de Sodio	2,5	800	1.75e-8
6i´	Molibdato de Sodio	5	800	2.85e-8
7i´	Molibdato de Sodio	7,5	800	3.93e-8
8i´	Molibdato de Sodio	10	800	4.93e-8

## ANEXO B. Datos obtenidos de EIS.

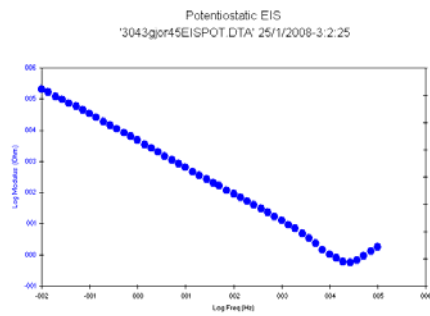
### Diagramas de Bode para el acero inoxidable AISI 304



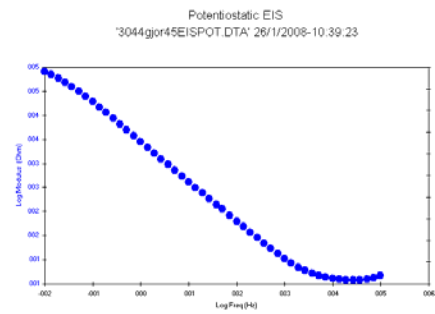
**Probeta 1g**



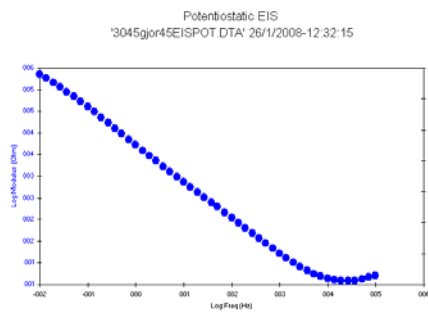
**Probeta 2g**



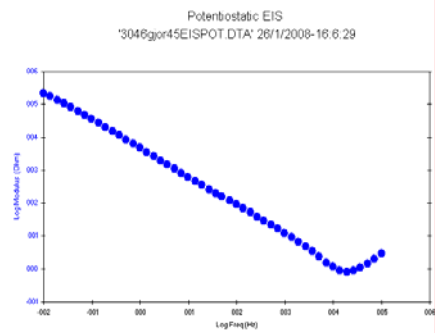
**Probeta 3g**



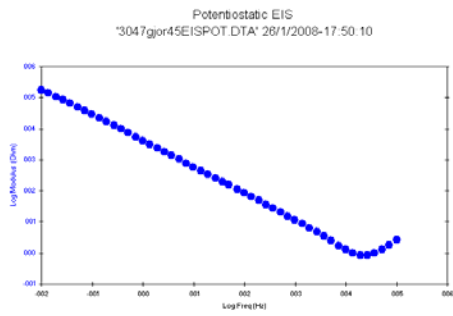
**Probeta 4g**



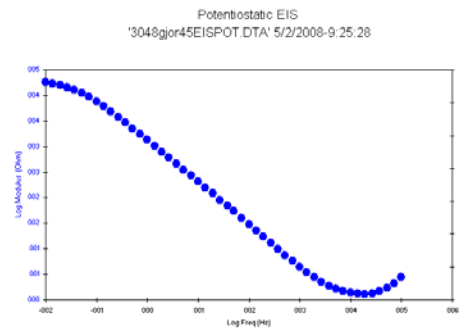
**Probeta 5g**



**Probeta 6g**

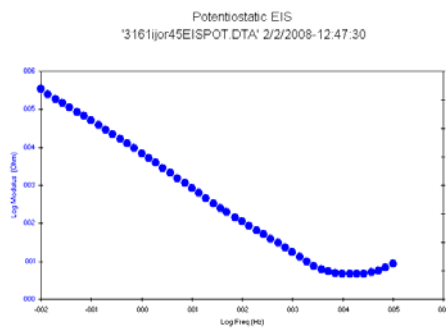


**Probeta 7g**

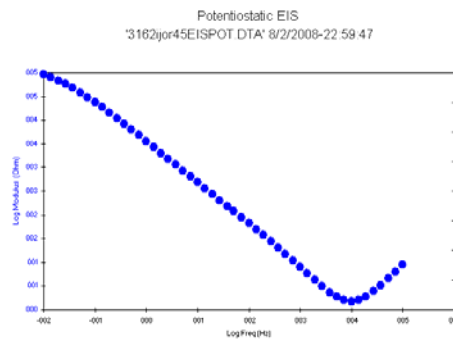


**Probeta 8g**

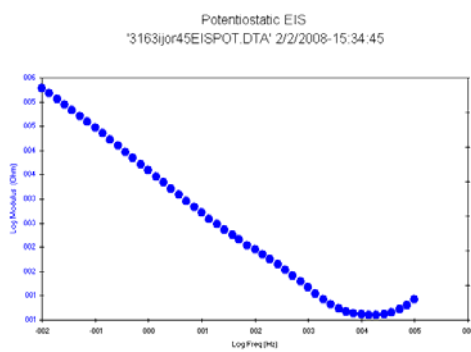
Diagramas de Bode para el acero inoxidable AISI 316 LVM



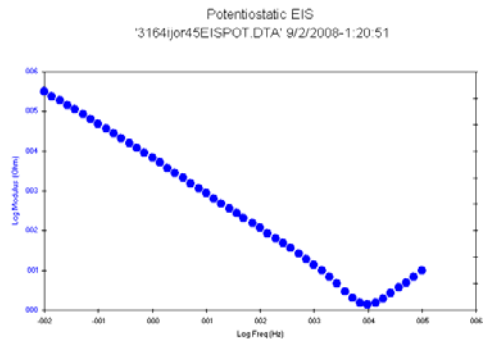
**Probeta 1i**



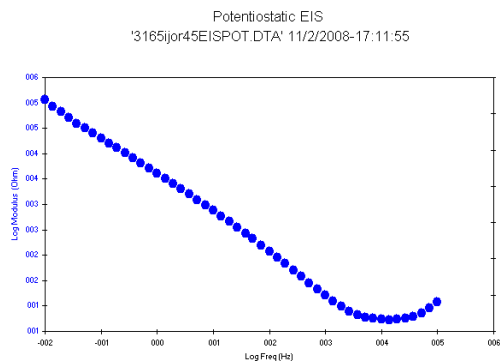
**Probeta 2i**



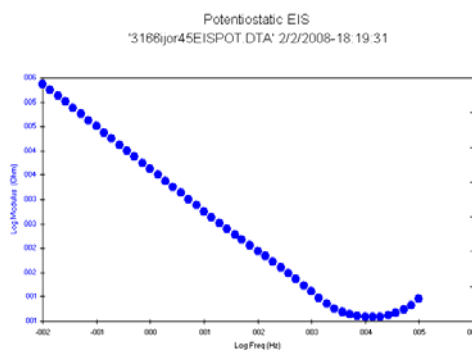
**Probeta 3i**



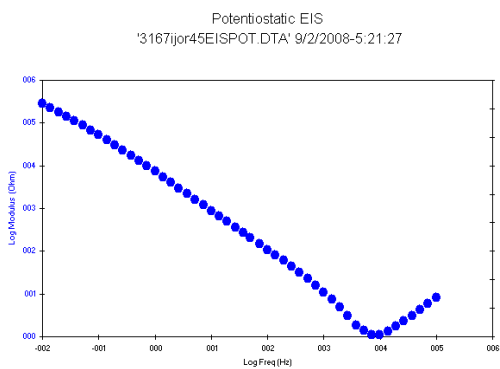
**Probeta 4i**



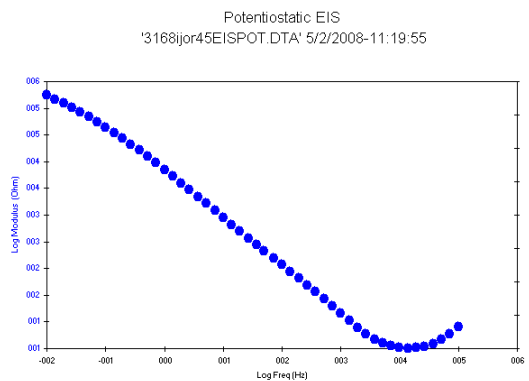
**Probeta 5i**



**Probeta 6i**



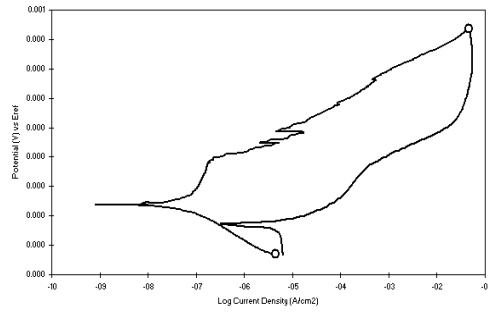
**Probeta 7i**



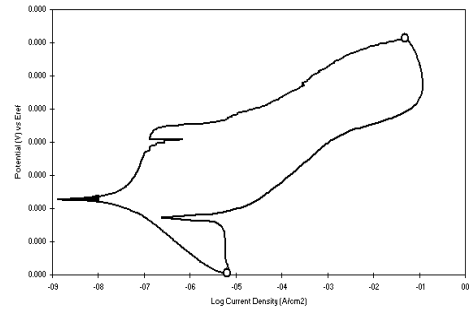
**Probeta 8i**

## ANEXO C. Datos obtenidos de Polarización Cíclica.

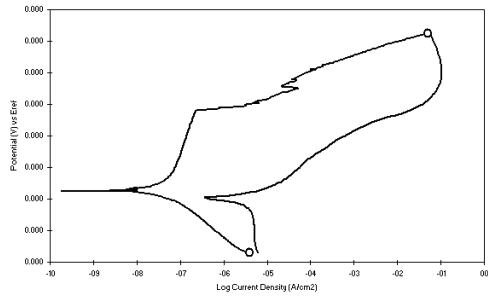
Diagramas de Polarización Cíclica del acero inoxidable AISI 304



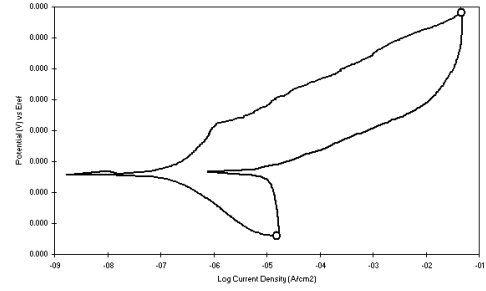
**Probeta 1g**



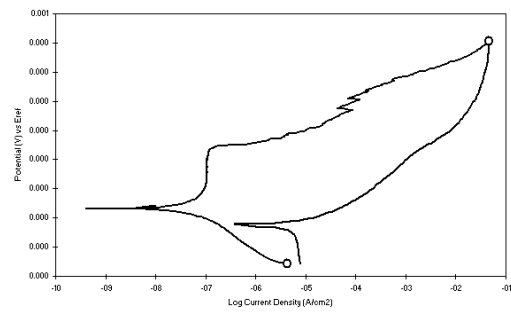
**Probeta 2g**



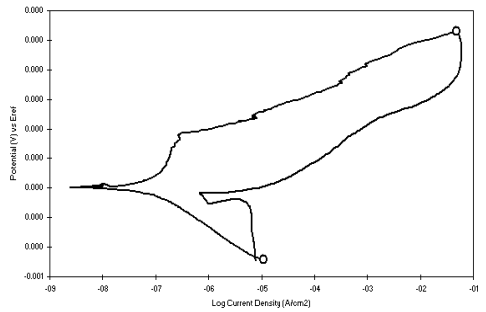
**Probeta 3g**



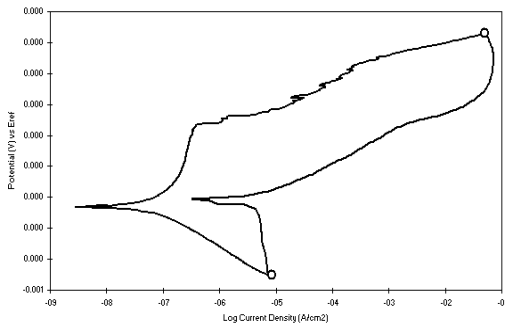
**Probeta 4g**



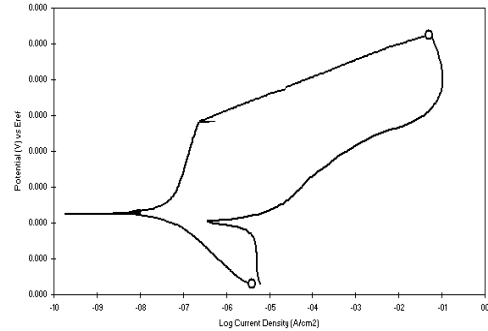
**Probeta 5g**



**Probeta 6g**

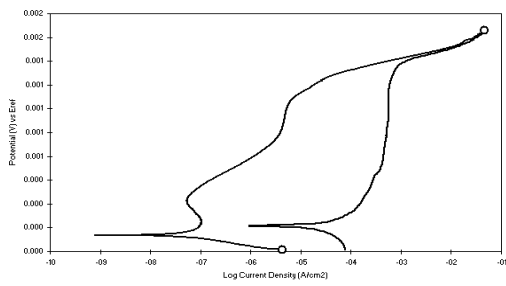


**Probeta 7g**

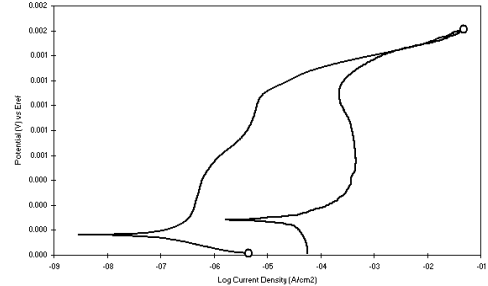


**Probeta 8g**

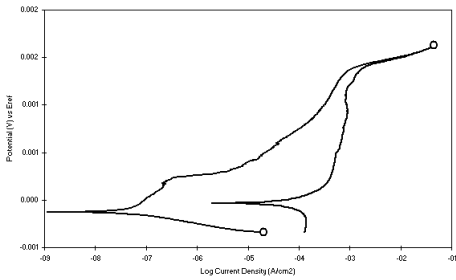
Diagramas de Polarización Cíclica del acero inoxidable AISI 316 LVM



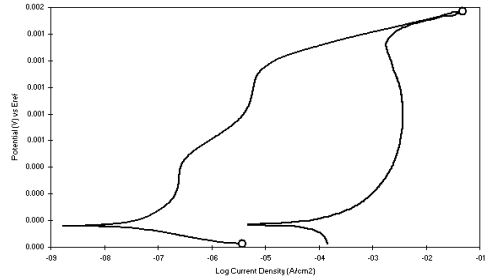
**Probeta 1i**



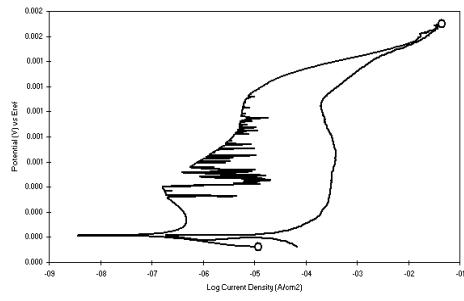
**Probeta 2i**



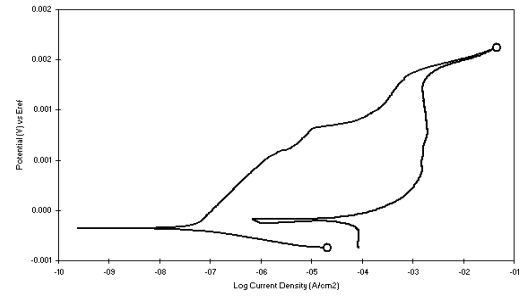
**Probeta 3i**



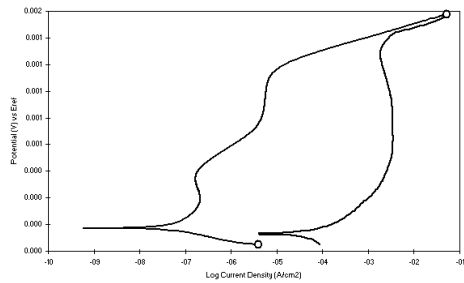
**Probeta 4i**



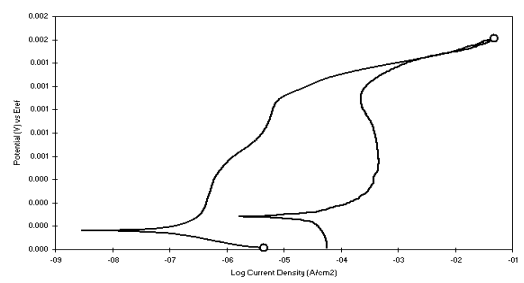
**Probeta 5i**



**Probeta 6i**



**Probeta 7i**



**Probeta 8i**

## **ANEXO D. Protocolo para el equipo Gamry.**

Para el desarrollo de los ensayos electroquímicos el equipo hay que encenderlo treinta minutos antes de empezar estos ensayos, para ponerlo a punto y evitar cualquier daño de éste.

Las conexiones entre el equipo y la celda electroquímica se realizan de la siguiente manera:

- Conexión verde: Electrodo de trabajo
- Conexión Azul: Electrodo de Trabajo
- Conexión Blanca: Electrodo de referencia
- Conexión Roja: Contraelectrodo
- Conexión Negra: Polo a tierra

El electrodo de referencia utilizado es el de calomel, todos los potenciales son medidos con respecto al electrodo de referencia, el contraelectrodo utilizado es una varilla de grafito y el electrodo de trabajo son las probetas de acero inoxidable AISI 304 y AISI 316LVM.

Antes de iniciar las pruebas la celda ya armada se deja estabilizar por un periodo de quince minutos.

## ANEXO E. Pruebas Preliminares

Resultados de Rp de las Pruebas preliminares de los aceros inoxidables AISI 304  
y AISI 316LVM

<b>Probeta</b>	<b>Electrolito de Anodizado (0,25M)</b>	<b>Tiempo (min)</b>	<b>Corriente de anodizado(mA)</b>	<b>Rp (<math>\Omega</math>) (NaCl 3% 304 y Ringer 316LVM)</b>
1(304)	Molibdato de Sodio	2,5	600	280354,3245
2(304)	Molibdato de Sodio	5	600	245908,9823
3(304)	Molibdato de Sodio	7,5	600	211765,8961
4(304)	Molibdato de Sodio	10	600	90563,0919
5(304)	Molibdato de Sodio	12,5	600	79516,2125
6(304)	Molibdato de Sodio	15	600	60319,2323
7(304)	Molibdato de Sodio	2,5	800	223560,0981
8(304)	Molibdato de Sodio	5	800	230567,1232
9(304)	Molibdato de Sodio	7,5	800	165734,4112
10(304)	Molibdato de Sodio	10	800	20675,7639
11(304)	Molibdato de Sodio	12,5	800	14325,9870
12(304)	Molibdato de Sodio	15	800	15677,4686
13(304)	Ácido Oxálico	2,5	600	151778,2654
14(304)	Ácido Oxálico	5	600	9001,5467
15(304)	Ácido Oxálico	7,5	600	80446,5438
16(304)	Ácido Oxálico	10	600	9980,7702
17(304)	Ácido Oxálico	12,5	600	6621,3684
18(304)	Ácido Oxálico	15	600	5978,2376
19(304)	Ácido Oxálico	2,5	800	69654,2431
20(304)	Ácido Oxálico	5	800	5692,9872
21(304)	Ácido Oxálico	7,5	800	3456,7894
22(304)	Ácido Oxálico	10	800	6223,981
23(304)	Ácido Oxálico	12,5	800	7856,3766
24(304)	Ácido Oxálico	15	800	6925,3451
1(316LVM)	Molibdato de Sodio	2,5	600	253098,5456
2(316LVM)	Molibdato de Sodio	5	600	86576,3412
3(316LVM)	Molibdato de Sodio	7,5	600	154876,7654
4(316LVM)	Molibdato de Sodio	10	600	280254,7865
5(316LVM)	Molibdato de Sodio	12,5	600	265813,2154
6(316LVM)	Molibdato de Sodio	15	600	199876,3463

7(316LVM)	Molibdato de Sodio	2,5	800	115771,8703
8(316LVM)	Molibdato de Sodio	5	800	234267,3749
9(316LVM)	Molibdato de Sodio	7,5	800	278947,0242
10(316LVM)	Molibdato de Sodio	10	800	176312,8767
11(316LVM)	Molibdato de Sodio	12,5	800	170765,0952
12(316LVM)	Molibdato de Sodio	15	800	123046,8463
13(316LVM)	Acido Oxálico	2,5	600	10245,37552
14(316LVM)	Acido Oxálico	5	600	18071,1967
15(316LVM)	Ácido Oxálico	7,5	600	24003,8485
16(316LVM)	Acido Oxálico	10	600	199014,9232
17(316LVM)	Acido Oxálico	12,5	600	185201,3746
18(316LVM)	Acido Oxálico	15	600	174363,3876
19(316LVM)	Acido Oxálico	2,5	800	228702,2313
20(316LVM)	Acido Oxálico	5	800	257976,3606
21(316LVM)	Acido Oxálico	7,5	800	52237,99918
22(316LVM)	Acido Oxálico	10	800	5499,508721
23(316LVM)	Acido Oxálico	12,5	800	4997,3701
24(316LVM)	Acido Oxálico	15	800	5378,8311

## ANEXO F. Valores de $i_{corr}$ calculados por Stern and Geary

Valores de  $i_{corr}$  calculados por Stern ang Geary

Probeta	Electrolito de Anodizado (0.25M)	Tiempo de Anodizado(min)	Corriente de anodizado(mA)	$i_{corr}(mA/cm^2)$
1g (304)	Molibdato de Sodio	2,5	600	2,16E-07
2g (304)	Molibdato de Sodio	5	600	3,17E-07
3g (304)	Molibdato de Sodio	7,5	600	3,19E-07
4g (304)	Molibdato de Sodio	10	600	1,65E-07
5g (304)	Molibdato de Sodio	2,5	800	3,04E-07
6g (304)	Molibdato de Sodio	5	800	3,75E-07
7g (304)	Molibdato de Sodio	7,5	800	4,71E-07
8g (304)	Molibdato de Sodio	10	800	6,95E-06
1h (304)	Ácido Oxálico	2,5	600	6,88E-07
2h (304)	Ácido Oxálico	5	600	1,43E-05
3h (304)	Ácido Oxálico	7,5	600	8,87E-07
4h (304)	Ácido Oxálico	10	600	2,85E-05
5h (304)	Ácido Oxálico	2,5	800	7,94E-07
6h (304)	Ácido Oxálico	5	800	2,43E-04
7h (304)	Ácido Oxálico	7,5	800	7,70E-05
8h (304)	Ácido Oxálico	10	800	1,75E-05
1i (316LVM)	Molibdato de Sodio	2,5	600	1,16E-07
2i (316LVM)	Molibdato de Sodio	5	600	9,35E-07
3i (316LVM)	Molibdato de Sodio	7,5	600	2,70E-07
4i (316LVM)	Molibdato de Sodio	10	600	1,51E-07
5i (316LVM)	Molibdato de Sodio	2,5	800	3,08E-07
6i (316LVM)	Molibdato de Sodio	5	800	1,73E-07
7i (316LVM)	Molibdato de Sodio	7,5	800	1,65E-07
8i (316LVM)	Molibdato de Sodio	10	800	4,62E-07
1j (316LVM)	Ácido Oxálico	2,5	600	1,86E-05
2j (316LVM)	Ácido Oxálico	5	600	3,68E-07
3j (316LVM)	Ácido Oxálico	7,5	600	3,87E-06
4j (316LVM)	Ácido Oxálico	10	600	3,22E-07
5j (316LVM)	Ácido Oxálico	2,5	800	2,37E-07
6j (316LVM)	Ácido Oxálico	5	800	2,70E-07
7j (316LVM)	Ácido Oxálico	7,5	800	7,71E-06
8j (316LVM)	Ácido Oxálico	10	800	3,94E-05

## ANEXO G. Análisis estadístico tomando como variable respuesta Rp

### Análisis estadístico acero inoxidable AISI 304

Diagrama de Pareto de Rp para el acero inoxidable AISI 304

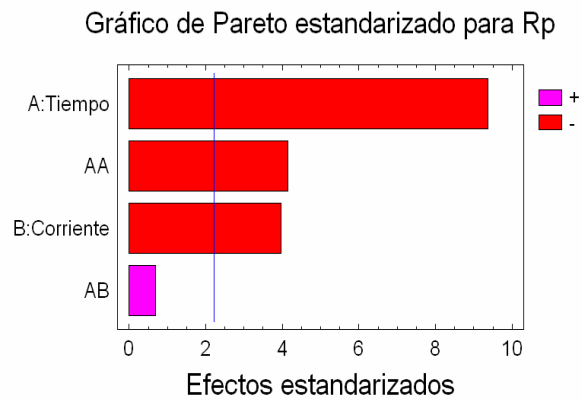
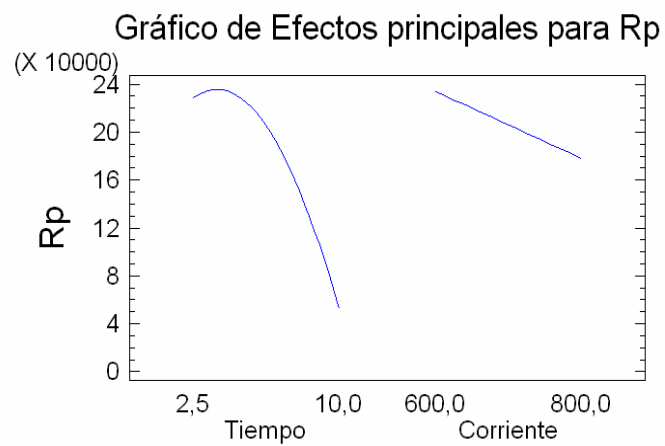


Diagrama de Efectos Principales para el acero inoxidable AISI 304



El paquete estadístico suministró el siguiente modelo de tipo estadístico para el cálculo de Rp involucrando las variables corriente y tiempo:

$$R_p = 441457,0 + 22432,3 \cdot \text{Tiempo} - 385,554 \cdot \text{Corriente} - 4639,29 \cdot \text{Tiempo}^2 + 17,206 \cdot \text{Tiempo} \cdot \text{Corriente}$$

$$R^2 = 92,53\%$$

$$R^2 \text{ (Ajustado)} = 89,82\%$$

$$\text{Error estándar} = 28027,7 \text{ Ohmios}$$

#### Condiciones óptimas de anodizado AISI 304

Electrolito de Anodizado (0.25M)	Tiempo de Anodizado (minutos)	Corriente de anodizado(mA)
Molibdato de Sodio	3,529	600

## Análisis estadístico acero inoxidable AISI 316LVM

Diagrama de Pareto de Rp para el acero inoxidable AISI 316LVM

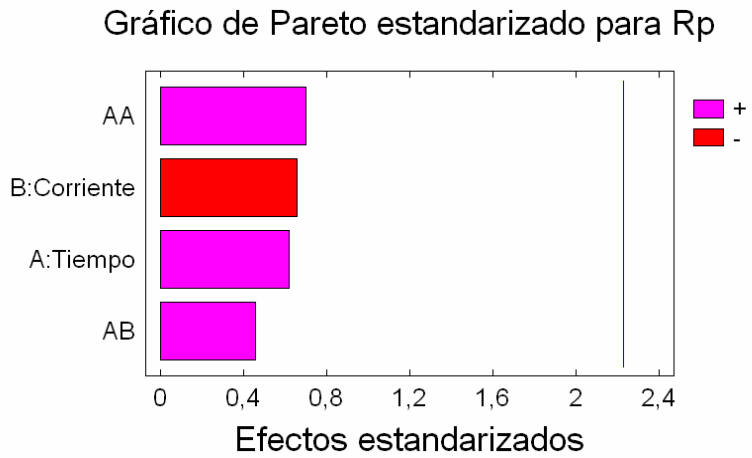
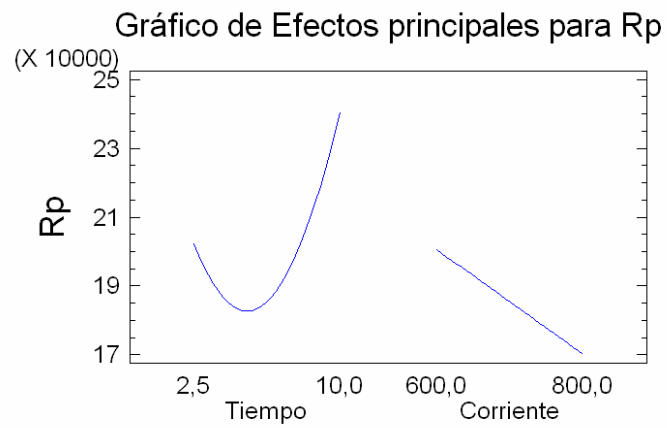


Diagrama de Efectos Principales para el acero inoxidable AISI 316LVM



El paquete estadístico suministró el siguiente modelo de tipo estadístico para el cálculo de Rp involucrando las variables corriente y tiempo:

$$Rp = 523916 - 53320.8 * \text{Tiempo} - 385,779 * \text{Corriente} + 2573,78 * \text{Tiempo}^2 + 37,5221 * \text{Tiempo} * \text{Corriente}$$

$$R^2 = 14,86\%$$

$$R^2 \text{ (Ajustado)} = 0,0\%$$

Error Estándar = 92213,9 Ohmios

#### Condiciones óptimas de anodizado AISI 316LVM

Electrolito de Anodizado (0.25M)	Tiempo de Anodizado (minutos)	Corriente de anodizado(mA)
Molibdato de Sodio	109	600