



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA**

**Obtención de películas pasivantes de Ti-Al-V a través de
anodizado y tratamientos térmicos, y su evaluación
electroquímica.**

Trabajo de Tesis

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO**

PRESENTA:

Mario Alberto Téllez Cruz

MÉXICO, D.F. 2014





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: FRANCISCO JAVIER RODRÍGUEZ GÓMEZ

VOCAL: CARLOS RODRÍGUEZ RIVERA

SECRETARIO: VIANEY TORRES MENDOZA

1ER. SUPLENTE: PAOLA RONCAGLIOLO BARRERA

2° SUPLENTE: JOSÉ FERNANDO FLORES ÁLVAREZ

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO, FACULTAD DE QUÍMICA,
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA METALÚRGICA, LABORATORIO DE
CORROSIÓN Y PROTECCIÓN, DELEGACIÓN COYOACÁN, 04512, MÉXICO, D.F.**

ASESOR DEL TEMA: FRANCISCO JAVIER RODRÍGUEZ GÓMEZ

(NOMBRE Y FIRMA)

SUSTENTANTE: MARIO ALBERTO TÉLLEZ CRUZ

(NOMBRE Y FIRMA)

ÍNDICE GENERAL.

Resumen.	1
Abstract.	2
Capítulo I	
1.1 Antecedentes teóricos.	3
1.2 Biomateriales.	3
1.2.1. Clasificación de los biomateriales.	4
1.2.2. Medios en los que se encuentran los implantes.	5
1.3. METALES UTILIZADOS COMO BIOMATERIALES.	6
1.3.1. Aceros Inoxidables.	6
1.3.2. Aleaciones Cr-Co.	8
1.3.3. Aleaciones de Ti.	10
1.4. Tratamientos térmicos.	11
1.4.1. Tratamiento térmico de una aleación Ti-6Al-4V.	12
1.4.2. Tipos de óxido de Titanio.	14
1.5. Anodizado.	15

1.6. Tipos de fallas presentes en los biomateriales metálicos.	17
1.7. Evaluación por medio de pruebas electroquímicas.	18
1.7.1. Potencial contra tiempo.	18
1.7.2. Resistencia a la polarización (Rp).	18
1.7.3. Impedancia electroquímica.	19
1.7.4. Curvas de Tafel.	21
1.8. Medio simulado, Solución SBF o Kokubo.	21
Capítulo II.	
2.1 Hipótesis.	23
2.2 Objetivos.	23
Capítulo III.	
3.1 Metodología experimental.	24
Capítulo IV.	
4. Resultados.	26

4.1 Imágenes superficiales de las capas pasivas y de llegada.	26
4.2 Caracterización de la película pasiva tomadas con el MEB.	30
4.3 Evaluación electroquímica para la muestra de llegada y las capas pasivas obtenidas por Tratamiento Térmico y Anodizado.	35
4.4 Análisis de EDS superficial de la capa pasiva y la muestra de llegada.	59
Capítulo V.	68
5. Análisis de resultados.	67
Capítulo VI.	
6. Conclusiones.	74
7. Bibliografía.	75

Resumen

El presente trabajo experimental mostrará la disminución de la velocidad de corrosión de una aleación Ti-Al-V al formar una capa pasiva superficial. La obtención de esta capa pasiva se realizó por medio de: Tratamiento Térmico y Anodizado Electroquímico. Para evaluar la efectividad en cada uno de los métodos anteriores se preparó superficialmente cada muestra de Ti-Al-V hasta un desbaste a lija #1000 de SiC. La preparación superficial posterior al lijado se realizó por medio de un lavado ultrasónico inmerso en alcohol etílico absoluto, este proceso previo a la formación de la capa pasiva tiene como finalidad quitar posibles inclusiones del SiC debido al proceso de lijado y mejorar la adherencia del TiO_2 sobre la superficie del Ti-6Al-4V.

La obtención de la capa pasiva por medio del tratamiento térmico (recocido) se realizó en una mufla a dos temperaturas 700°C y 800°C por una hora de tratamiento y dejando enfriar en el horno durante todo un día. La intención de formar una capa pasiva a dos diferentes temperaturas de tratamiento es observar la variación en la velocidad de corrosión para cada tratamiento térmico. La efectividad de cada una de las capas obtenidas se evaluó en una solución de Kokubo con los ensayos de potencial contra tiempo, curvas de R_p , una curva de Impedancia y finalmente una curva de sobrepotencial anódico utilizando un potenciostato ACM instrument Gill, cada una de estas pruebas se hizo por triplicado.

Para la obtención de las capas pasivas inicialmente se experimentó con un medio para anodizar básico (NaOH) y un medio ácido (H_3PO_4), el voltaje para anodizar estos dos medios fueron de 10V, este ensayo previo se hizo con la intención de observar en qué medio de anodización la capa pasiva es más estable, una vez seleccionado el medio más adecuado para anodizar, la formación de la capa pasiva se hará por medio de tres voltajes: bajo (5V), medio (15V) y alto (30V). Al igual que en las probetas evaluadas por tratamiento térmico, el análisis electroquímico se hizo en la solución Kokubo y las pruebas realizadas fueron de potencial contra tiempo, curva de R_p , una curva de Impedancia y finalmente una curva de sobrepotencial anódico utilizando un potenciostato ACM instrument Gill. Cada una de estas pruebas también se hizo por triplicado.

Finalmente cada una de las muestras se le realizó un análisis en MEB, para observar detalladamente la superficie de cada una de las capas pasivas formadas por el tratamiento térmico y el anodizado.

Palabras Clave: Capa pasiva, anodizado, Tratamiento Térmico, polarización, pruebas electroquímicas.

Abstract.

This experimental work shows the decreased rate of corrosion of a Ti-Al-V alloy to form a surface passive film. Obtaining this passive layer is performed through: Heat Treatment and Electrochemical Anodizing. To evaluate effectiveness in each of the above methods were each prepared sample surface Ti-Al-V to a roughing SiC grit # 1000. Sanding the back surface preparation was conducted by means of an immersed ultrasonic washing in absolute ethyl alcohol, prior to the actual formation process of the passive layer is intended to remove possible inclusions of SiC due to the sanding process and improve adhesion of the TiO₂ on the surface of the Ti-6Al-4V.

Obtaining the passive layer through heat treatment (annealing) at two temperatures 700 ° C and 800 ° C was conducted in a muffle furnace for one hour, and cooling treatment in the oven for a day. Intended to form a passive layer at two different temperatures of treatment is to observe the variation in corrosion rate for each heat treatment. The effectiveness of each of the layers obtained was evaluated in Kokubo solution assays with potential against time curves R_p, an impedance curve and finally anodic overpotential curve using a potentiostat instrument ACM Gill, each of these tests were done in triplicate.

To obtain the passive layers initially experimented with a means for basic anodizing (NaOH) and acidic (H₃PO₄), the voltage for anodizing these two media were 10V, this preliminary test was made with the intention of observing how anodization through the passive layer is more stable, once selected the most suitable for anodizing medium, the formation of the passive layer is done through three voltages: low (5V), medium (15V) and high (30V). As in the specimens evaluated by heat treatment, electrochemical analysis was done in solution Kokubo and testing were of potential against time curve R_p, an impedance curve and finally anodic overpotential curve using a potentiostat instrument ACM Gill. Each of these tests are also done in triplicate.

Finally each of the samples was performed an analysis by SEM to observe in detail the surface gives each of the passive layers formed by the heat treatment and anodizing.

Keywords: passive Coat Anodized, Heat Treatment, polarization, electrochemical tests.

CAPÍTULO I

1.1 Antecedentes teóricos

El uso de metales y aleaciones metálicas para la fabricación de prótesis ha sido muy extendido a lo largo de los últimos años. Dado que la expectativa media de vida aumenta cada vez más en nuestro país (74 años para los hombres y 76 para las mujeres), es necesario aumentar la durabilidad de esas prótesis. En el caso de las prótesis de cadera, su uso empieza alrededor de los 50 años y tienen una duración garantizada de 20 años, con lo cual el paciente se enfrenta a la penosa situación de atravesar por cirugía mayor de sustitución de prótesis de cadera cuando ya ha superado los 70 años, por eso es indispensable aumentar la durabilidad de dichos implantes.

El titanio y sus aleaciones (específicamente la aleación Ti-Al-V) han sido empleados con buenos resultados en la práctica. Las características que le otorgan al Ti alta resistencia frente a la corrosión son la alta estabilidad de la película de TiO_2 , su alta adherencia y sus características aislantes. Las características aislantes se pueden evaluar a través de técnicas de corriente directa pero también de corriente alterna.

1.2. Biomateriales.

Los biomateriales son materiales que se pueden implantar en un organismo vivo. Se fabrican con materiales naturales o artificiales, que necesariamente tienen que ser compatibles biológicamente con el cuerpo humano. Se utilizan para reemplazar, reparar o regenerar un tejido dañado (huesos, dientes o piel principalmente).

Los factores decisivos a la hora de evaluarlos son su biocompatibilidad y su duración, ya que estos materiales tienen que permanecer en contacto con los tejidos vivos, por lo que es imprescindible que posean una buena compatibilidad, es decir, que no se produzcan reacciones no deseadas en la interfaz tejido-material, y que mantengan sus prestaciones durante el tiempo que tengan que estar en servicio.

Naturalmente, ese tiempo será muy diferente según la función a que esté destinado y podrán seleccionarse distintos materiales para fabricar un implante, en función de que éste sea provisional o definitivo. Se utilizan tanto para la reconstrucción del organismo, como para darle soporte. Las propiedades de un material implantable dependen de factores tanto biológicos, como mecánicos y cinéticos, factores que están obligados a considerarlo simultáneamente.

El que los biomateriales sean tales, implica una composición adecuada no sólo del material implantado, sino también de las partículas liberadas de cualquier implante, como consecuencia de su desgaste y de los productos de degradación a que pueda dar lugar. Pero tanto tolerancia como toxicidad de cualquier sustancia en el organismo humano son función de la concentración en la que se encuentra presente. Esto es un hecho bien conocido en Química Bioorgánica, que estudia los elementos que intervienen en la bioquímica de los humanos, lo que puede relacionarse con la composición que debe tener un determinado biomaterial para que cumpla las normas de no toxicidad.

Requisitos para los implantes

1. Biocompatibilidad.
2. Resistencia a la corrosión en el medio biológico.
3. Propiedades mecánicas y físicas compatibles con su función específica en el cuerpo humano.
4. Resistentes a la fatiga para las aplicaciones de cargas cíclicas.

1.2.1. Clasificación de los biomateriales.

-Según tiempo de permanencia:

1. Material de osteosíntesis: tornillo, clavo, roscados, clavos intra medulares, placas, clavos-placas, etc. La función de estos implantes es el sostén o soporte interno, intra medular, transóseo, adosado o fijado al hueso. En general pueden ser extraídos cuando el proceso biológico reparativo ha terminado, puesto que el hueso es capaz de soportar las exigencias habituales sin su auxilio.
2. Prótesis: se las emplea para reemplazar total o parcialmente un hueso o una articulación irreparablemente dañados en su morfología, estructura o función.

-Según la naturaleza química de los biomateriales:

1. Polímeros
2. Cerámicas
3. Materiales derivados de procesos biológicos
4. Metales
5. Compuestos (combinación de polímeros, cerámicos y metales)

El tipo de implantes referentes son los metales los cuales abarcan aproximadamente el 30 % de las aplicaciones de los biomateriales, y son principalmente utilizados en ortopedia y componentes de implantes dentales o válvulas cardíacas.

1.2.2. MEDIOS EN LOS QUE SE ENCUENTRAN LOS IMPLANTES

1. Medio Bioquímico:

Las condiciones en las que tienen que actuar los implantes quirúrgicos dentro del cuerpo humano, son muy severas, ya que se trata de un medio con predisposición a producir corrosión en los metales de estos dispositivos.

La norma ASTM (G 15) define la corrosión como el deterioro de un material y de sus propiedades, provocado por reacción química o electroquímica entre dicho material y su entorno. En condiciones normales, los fluidos extracelulares del cuerpo humano, que constituyen el medio agresivo, se pueden considerar como una disolución acuosa de oxígeno y diversas sales tales como NaCl, MgCl₂, KCl, glucosa, etc. Se trata, por tanto, de un medio electrolítico que contiene iones cloruro y conduce electrones, lo que facilita que puedan producirse fenómenos electroquímicos tal como la corrosión. Se destacan los muy altos valores que corresponden al titanio y sus aleaciones, debido a su capacidad de pasivarse mediante la formación de capas protectoras de óxido en su superficie. Por el contrario, la resistencia a la corrosión en este medio, es mucho menor para el acero inoxidable 316L.

El pH normal de los líquidos corporales es casi neutro y está comprendido entre pH 7.2 a 7.4. Este valor baja a pH 5.2 (ácido) en los lugares donde se produce una herida; y en hematoma puede llegar a pH 4. En cambio en casos de infección el pH sube a valores alcalinos. En los lugares donde se produce corrosión, el medio se vuelve ácido debido a los productos corrosivos, favoreciendo aún más dicho proceso. Los aceros de cromo, los aceros inoxidables de baja calidad no son suficientemente resistentes a la corrosión.

2. Medio Dinámico:

La perfecta reducción del hueso permite que todo el implante sea soportado por él, restituyendo de nuevo el equilibrio de fuerzas. En este caso solo existen sobre los implantes cargas relativamente pequeñas y no críticas, y las complicaciones relacionadas con los implantes son mínimas. Sin embargo, si el hueso tiene fragmentos faltantes las fuerzas de carga no están completamente balanceadas ni distribuidas parejamente. El resultado es la concentración de tensiones de flexión y torsión sobre las zonas del implante donde falta el soporte óseo. El implante soporta cargas cíclicas en estas partes y puede surgir el riesgo de una falla por fatiga. La formación y el desarrollo de grietas de fatiga en el implante no requiere que esté cargado en el rango de deformación plástica.

Las tensiones locales ocurren bajo carga en el rango de deformación elástica y son suficientes para iniciar las grietas de fatiga en la superficie del implante. El desarrollo

del daño por fatiga depende del número de ciclos de carga y la intensidad de la carga. Esto significa que la fatiga depende del ancho de los espacios en el hueso, de la longitud de los brazos de palanca, y la intensidad y duración de la carga, si la condición de fatiga crítica se desarrolla.

Un implante no sufrirá una fractura por fatiga mientras el proceso de curado del hueso progresa normalmente, pues la carga disminuye a medida que el hueso soporta más carga.

1.3. METALES UTILIZADOS COMO BIOMATERIALES.

Los metales puros no tienen las características como; elasticidad, ductilidad y purezas que requieren los distintos tipos de implantes actualmente utilizados en traumatología y ortopedia. Por esa razón se recurre a la adición de uno o más metales al elemento base para modificar su estructura cristalina y por lo tanto sus propiedades físicas. Cada estructura cristalina se denomina fase; las aleaciones que tienen más de una fase se llama: alotrópicas o polimorfos. El número de fases de una aleación depende del número y cantidad de elementos de que consta, así como el tratamiento en que ha sido sometido.

Las tres mayores familias de aleaciones empleadas son:

- Aceros inoxidables tipo AISI 316 (L) (en base a Fe-Ni-Mo)
- Aleaciones de Cobalto-Cromo-Molibdeno (Co-Cr-Mo)
- Titanio-Aluminio-Vanadio (Ti-Al-V) y Ti casi puro

1.3.1. Aceros Inoxidables

La forma más común de aceros empleados en las aplicaciones ortopédicas es la 316L, grado 2, así designada por la *American Society for Testing and Materials* (ASTM) bajo la especificación ASTM F138. La identificación numérica "316" ubica a la aleación entre los aceros inoxidables austeníticos; la "L" se refiere a la baja concentración de carbono (típicamente menor al 0.03 % en peso). Como todo acero, el acero inoxidable 316L es una aleación de hierro en carbono. Los otros constituyentes son mayoritarios se incluyen el cromo, níquel y molibdeno, con pequeñas cantidades de manganeso, fósforo, azufre y silicio. Los elementos de la aleación afectan a la micro estructura y, por lo tanto, a las propiedades mecánicas y a la resistencia a la corrosión.

El cromo en la micro estructura forma óxidos (Cr_2O_3) muy adherentes a la superficie metálica, cuando es expuesta al medio ambiente. Esto permite mejorar la resistencia a la corrosión, limita el ritmo de corrosión electroquímica de mil a un millón de veces respecto al metal sin la protección del óxido. La mayor parte de las aleaciones metálicas reaccionan fuertemente con el oxígeno, de modo que la capa de óxido se forma naturalmente cuando el metal base es expuesto a la atmósfera. Los métodos estandarizados (como el baño de ácido nítrico) son usados para mejorar la capa y asegurar la resistencia a la corrosión apropiada.

A pesar que el cromo provee la calidad de "inoxidable", también estabiliza como fase ferrítica, fase cúbica de cuerpo centrado, que es más débil que la fase austenítica cúbica de caras centradas. El molibdeno provee protección adicional a la corrosión, y el silicio añadido con manganeso estabiliza la fase ferrítica. Para limitar esta tendencia se agrega níquel que estabiliza la fase austenítica y asegura la tenacidad de la micro estructura.

Tabla 1. Propiedades del Acero inoxidable.

Tipo	Condición	Tensión de rotura (MPa)	Límite elástico (MPa)	Elongación (%)
316	Recocido	515	205	40
	Terminado en frío	620	310	35
	Trabajado en frío	860	690	12
316L	Recocido	505	195	40
	Terminado en frío	605	295	34
	Trabajado en frío	860	690	12

La concentración de carbono debe mantenerse baja en el acero inoxidable 316L para mantener la resistencia a la corrosión. Las concentraciones altas de carbono inducen a su combinación con el cromo para formar carburos frágiles segregados en los bordes de grano, debilitando significativamente al material y promoviendo la fractura por corrosión. Esta condición, denominada sensitización, es responsable directa de las fallas mecánicas de las prótesis ortopédicas fabricadas con altos contenidos de carbono.

Las especificaciones ASTM exigen que el proceso de manufactura del acero inoxidable 316L conduzca a micro estructuras austeníticas, libres de carburos o inclusiones que comprometan la resistencia a la corrosión. El tamaño de grano recomendado es pequeño (100 micrones aproximadamente) para asegurar la tenacidad adecuada para las aplicaciones ortopédicas. El tamaño de grano puede controlarse durante el proceso de solidificación, los tratamientos térmicos ulteriores y el trabajado en frío del material.

El acero inoxidable es trabajado en frío en un 30 % de las aplicaciones ortopédicas. Una desventaja potencial del acero inoxidable de las aplicaciones en prótesis es su susceptibilidad a la corrosión por tensión o en rendija. En cada proceso de corrosión hay dos reacciones, una reacción anódica en la cual el metal es oxidado a su forma iónica y una reacción catódica en la cual los electrones son consumidos, (en una solución acuosa con oxígeno disuelto). Este proceso reduce el pH, causando la oxidación metálica.

El agrietamiento por corrosión bajo tensión resulta por la combinación de las tensiones aplicadas y la corrosión ambiental, que conducen a la falla mecánica del material, aun cuando el medio o la carga, por si mismas, puedan ser insuficientes para conducir a la falla. El agrietamiento por corrosión bajo tensión ocurre a bajas tensiones, situación frecuente en implantes con tensiones residuales: el inicio del agrietamiento es acelerado por el proceso de corrosión, y las grietas siguen creciendo bajo las tensiones aplicadas.

La preocupación sobre la corrosión y los subsecuentes efectos sobre la biocompatibilidad a largos plazos ha motivado el empleo del acero inoxidable en sistemas de fijación de fracturas. Estas aplicaciones frecuentemente requieren la remoción del dispositivo al momento que ocurra la cura del hueso. Las prótesis permanentes han sido fabricados de acero inoxidable, demostrando que puede ser usado en aplicaciones de alta exigencia.

1.3.2. Aleaciones Cr-Co-Mo

Las aleaciones de cobalto-cromo incluyen composiciones inicialmente destinadas a la manufactura por colada (ASTM F75) y por forjado (ASTM F799) y por trabajado en frío (ASTM F790 y F562). Todas estas aleaciones son primariamente de cobalto con cantidades significativas de cromo para mejorar la resistencia a la corrosión (como ocurre con el acero inoxidable). El cromo forma una capa fuertemente adherente de óxido que provee de la pantalla anti-corrosiva contra el medio. Las aleaciones F75 y F90 contienen aproximadamente 60 % de cobalto y 28 % de cromo. Las aleaciones F799 y F562 tienen menos cobalto y cromo, y en su lugar tienen grandes cantidades de otros elementos de la aleación (aprox. 15 % de tungsteno en la F799 y 35 % de níquel en la F562).

Tabla 2. Propiedades de las aleaciones de Co-Cr-Mo:

Condición	Tensión de ruptura (MPa)	Límite elástico (MPa)	Elongación (%)
Colado (F76)	655	450	8
Solubilizado por forjado. Recocido (F562)	795 – 1000	240 - 655	50
Trabajado en frío	1790	1585	8
Recocido completamente	600	276	50

La aleación F75 es usada para la fabricación de revestimientos porosos para la fijación biológica de prótesis ortopédicas. Las propiedades resultantes de los dispositivos con revestimiento poroso dependerá de la micro estructura del sustrato metálico y de las partículas empleadas como también del proceso de sinterizado térmico usado para

conectarlas. El sinterizado involucra temperaturas muy altas (próximas al punto de fusión de la aleación).

La aleación F799 para forja posee propiedades mecánicas que son superiores a la aleación colada. El forjado en caliente reduce efectivamente el tamaño de grano, cierra los poros a través de una combinación de presión y calor, y rompe los carburos en una distribución uniforme.

La operación de forjado termomecánico también induce a la mejora de la microestructura y las propiedades mecánicas. Las aleaciones F90 y F562 mejoran sus propiedades mecánicas en más de un 40% por medio del trabajado en frío. La adición de tungsteno en la F90 mejora su maquinabilidad y su fabricación por trabajado en frío.

La facilidad de fabricación y el amplio rango de las propiedades disponibles para las aleaciones de cobalto las hacen ideales para un amplio rango de aplicaciones ortopédicas, incluyendo todos los componentes metálicos de todos los reemplazos articulares como los dispositivos de fijación de fracturas. El contenido de cromo de estas aleaciones provee de una excelente resistencia a la corrosión (superior a la del acero inoxidable). El uso clínico prolongado ha probado que estas aleaciones son excepcionales por su biocompatibilidad.

Son utilizadas dos tipos de composiciones:

Aleaciones Co-Cr-Mo: utilizadas frecuentemente en piezas coladas. Material usado desde hace muchos años en restauraciones dentales. Aleaciones empleadas en articulaciones artificiales. Tienen buena resistencia a la corrosión.

Aleaciones Co-Ni-Cr-Mo: utilizadas normalmente como piezas forjadas. Empleados especialmente en vástagos de implantes altamente cargados tales como caderas y rodillas. Resistencia elevada a la corrosión en medio salino y carga. El trabajado en frío puede incrementar la tenacidad en más de un 100 %, pero no resulta práctico para el uso en estructuras grandes como implantes de cadera. Pobre resistencia al desgaste con el mismo metal y otros materiales. Resistencia a la fatiga y tenacidad mayores al Co Cr Mo. Aleación buena para componente de vida útil prolongada. El cobalto y cromo son los elementos mayoritarios, formando una solución sólida con hasta un 65 % (en peso) de Co. El molibdeno promueve la formación de granos pequeños.

Procesado de aleaciones de Cobalto-Cromo (Co-Cr-Mo)

Coladas en moldes, principalmente hechos a partir de modelos de cera. La temperatura del molde durante la colada (800 - 1000°C) determina el tamaño de grano del material solidificado. Los granos grandes debilitan a la aleación a altas temperaturas. En cambio, los carburos precipitados permiten que sea menos frágiles.

Co-Ni-Cr-Mo Estas aleaciones son forjadas en caliente para modelarlas por deformación plástica sin producirles grietas. Los materiales calentados requieren menos energía para su deformación. La aleación en caliente es modelada por compresión empleando moldes.

1.3.3. Aleaciones de Ti

El titanio y sus aleaciones son de interés particular para las aplicaciones biomédicas debido a su excepcional biocompatibilidad y resistencia a la corrosión. Su resistencia a la corrosión, provista por una capa pasiva adherente de óxido de titanio (TiO₂), que excede significativamente las del acero inoxidable y de las aleaciones de cobalto. La corrosión uniforme en soluciones salinas es extremadamente limitada y la resistencia a la corrosión al picado, la intergranular y la de rendija son excelentes.

Además, las superficies de óxido de titanio y sus aleaciones, son bien toleradas en contacto con el hueso, volviéndose óseo integradas con poca evidencia de la formación de una capa fibrosa entre el hueso y el implante.

La forma más común de titanio utilizado en aplicaciones ortopédicas es la aleación de titanio-aluminio-vanadio (ASTM F136). Los elementos primarios de la aleación son el aluminio y el vanadio que están limitados a 5,5-6,5 % en peso y 3,5-4,5 % en peso, respectivamente, de modo que la aleación es frecuentemente llamada Ti-6Al-4V. Esta micro estructura posee excelente resistencia a la fatiga comparadas con las otras formas de las aleaciones de titanio. Las propiedades mecánicas de Ti-6Al-4V son más adecuadas para la mayor parte de las aplicaciones ortopédicas. El módulo elástico de la aleación es aproximadamente la mitad de la de los aceros inoxidables y de las aleaciones de cobalto, haciendo de esta aleación un candidato ideal para reducir la rigidez estructural de un dispositivo sin cambiar su forma.

Esta consideración mecánica ha conducido al uso de la aleación de titanio en dispositivos de fijación de fracturas y fijación espinal, incluyendo placas, uñas y tornillos. La misma consideración ha llevado el uso de la aleación de titanio en mallas para los reemplazos articulares totales.

Tabla 3. Propiedades mecánicas de esta aleación de Ti-6Al-4V:

Aleación	Tensión de ruptura (MPa)	Límite elástico (MPa)	Elongación (%)
Ti - Grado 1-4	240 – 550	170 - 485	24 - 15
Ti - 6Al - 4V	860	795	10

Una desventaja de la aleación de titanio es su sensibilidad a las muescas. Una concentración de tensión producida por ralladura o por el uso de pinzas reduce la vida útil del componente causado por fatiga. Otra desventaja del titanio es su baja dureza en comparación con las aleaciones de cobalto. La dureza involucra un término ambiguo, referido a un número de propiedades mecánicas pero frecuentemente asociado a la resistencia elástica y a las deformaciones plásticas.

La aleación de titanio es aproximadamente 15 % más blanda que la aleación de cobalto. La reducida dureza del titanio debe considerarse en las aplicaciones articulares debido a su resistencia al desgaste. Las observaciones clínicas han demostrado un significativo rayado y desgaste de las cabezas femorales de cadera total hechas con aleación de titanio. Las mediciones de los niveles de titanio y aluminio de los tejidos y fluidos tomados de articulaciones de cadera, han confirmado el desprendimiento de cantidades significativas de estos elementos desde las cabezas femorales. Estas observaciones sugieren que las aleaciones de titanio que no han sido sujetas a procesos superficiales adicionales, (implantación iónica) no deberían ser usadas en superficies articulares.

Procesado de Aleaciones de Titanio:

Estas aleaciones son muy reactivas con el oxígeno a altas temperaturas. Las altas temperaturas de procesado hacen indispensable el empleo de atmósferas inertes o de vacío. El trabajado en caliente o el forjado debe ser conducido a temperaturas menores a 925°C. Los problemas del mecanizado aparecen debido a la reactividad del titanio con los otros metales empleados como herramientas o moldes. Esas dificultades se pueden minimizar utilizando herramientas filosas a velocidades de corte bajas. El mecanizado electroquímico es otra forma para evitar problemas.

1.4. Tratamientos térmicos

Según el tratamiento térmico aplicado al Ti-6Al-4V presenta una gran variedad de microestructuras, estas microestructuras se pueden clasificar en varias categorías según el estado en que se encuentre el material, siendo las microestructuras más comunes: la equiaxial, martensítica, laminar y una mezcla entre equiaxial y laminar.

Esta aleación de Ti-6Al-4V, se encuentra frecuentemente con una estructura recocida de categoría equiaxial la cual proporciona una buena combinación de propiedades físicas y mecánicas. El recocido es un tratamiento térmico cuya finalidad es el ablandamiento, la recuperación de la estructura o la eliminación de tensiones internas generalmente en metales. Cualquier metal que haya sido tratado tiene como resultado una alteración de las propiedades físicas del mismo. El recocido consiste en calentar el metal hasta una determinada temperatura (700-922°C) para después dejar que se enfríe lentamente, habitualmente, apagando el horno y dejando el metal en su interior para que su temperatura disminuya de forma progresiva.

El proceso finaliza cuando el metal alcanza la temperatura ambiente. Los granos formados por este tratamiento de recocido tienen una estructura equiaxial formada por granos finos de fase α y fase β a esta estructura se le conoce como “estructura recocida”, esta estructura se representada en la figura 1.



Figura 1. “estructura recocida” de una aleación Ti-6Al-4V granos equiaxiales [7].

1.4.1. Tratamiento térmico de una aleación Ti-6Al-4V

El titanio presenta una transformación alotrópica alrededor de los 882°C donde pasa de una estructura hexagonal compacta (hcp), llamada α , a una estructura cúbica centrada en el cuerpo (bcc) llamada β . La adición de elementos aleantes divide la temperatura de equilibrio (transformación) en dos temperaturas, temperatura de transición alfa (alfa transus) por debajo de la cual la aleación es toda alfa y temperatura de transición beta (beta transus), por encima de la cual toda la aleación es beta. Entre las temperaturas antes mencionadas ambas fases ($\alpha+\beta$) estarán presentes. [2-4].

La figura 2 muestra la posición de ambas temperaturas dentro de un diagrama de transformación de fases.

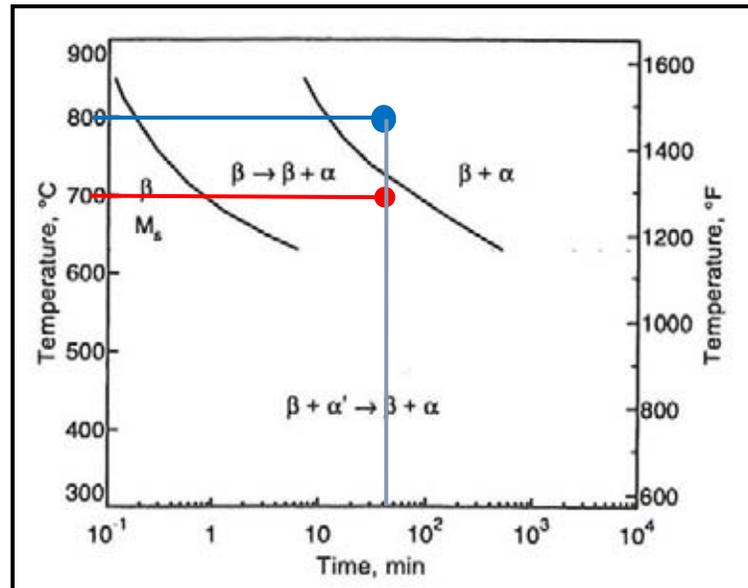


Figura 2. Diagrama de transformación de fases de la aleación Ti6Al4V [5].

La adición de elementos aleantes hace que esta temperatura varíe, permitiendo la clasificación de estas aleaciones en tres grupos:

- α : compuestas de elementos α -estabilizadores y elementos neutrales (Al, Sn, C, O, N). Posee una gran resistencia a la fluencia a elevada temperatura y un excelente comportamiento frente a la corrosión. Estas aleaciones no pueden ser tratadas térmicamente. Solamente pueden recibir un tratamiento de recocido para eliminar las tensiones residuales provocadas tras su deformación en frío.
- $\alpha+\beta$: Contiene elementos estabilizadores tanto de fase α como de β que forman una microestructura mixta. Pueden recibir tratamientos térmicos para conseguir resistencias elevadas. Son utilizadas en aplicaciones donde se necesite elevada resistencia a altas temperaturas
- β : Contienen principalmente elementos estabilizadores de la fase β (Cr, Mo, V, Mg y Fe). Estas aleaciones poseen gran dureza y gran resistencia, principalmente por la capacidad de ser tratadas térmicamente. Concretamente, presentan una excelente resistencia a la fatiga en ciclos bajos. Como contrapartida cabe decir que su densidad es mayor que los otros grupos y que su resistencia a altas temperaturas también se ve reducida.

La figura 3 muestra la posición de la aleación en estudio (Ti6Al4V) en función de los elementos estabilizadores dentro de un diagrama de transformación de fases β -isomorfo.

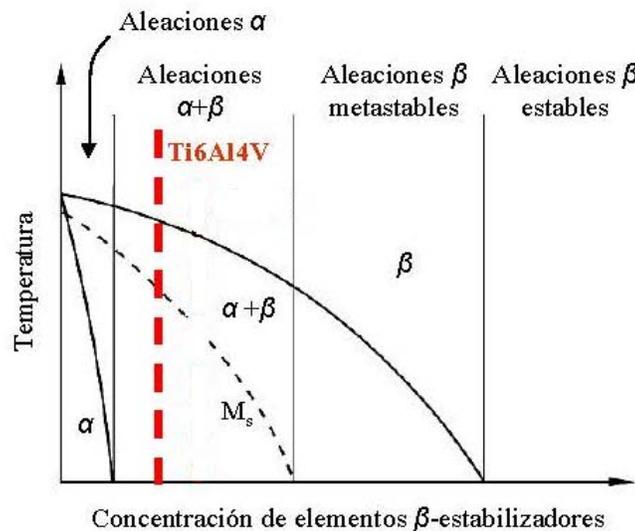


Figura 3. Diagrama de fases β -isomorfo de la aleación Ti6Al4V [4].

El grupo $\alpha+\beta$ es el más aplicado a nivel mundial, aunque en los últimos años estén apareciendo nuevas aleaciones del grupo β que están siendo utilizadas para aplicaciones críticas en los aviones. Las dos aleaciones estudiadas en este trabajo pertenecen al grupo $\alpha+\beta$.

Muchas aleaciones de titanio han sido diseñadas para obtener óptimas propiedades de tensión-compresión y resistencia a la termofluencia (*creep*), pero a su vez deben tener suficiente capacidad de ser conformadas para obtener productos terminados. Entre estas aleaciones la aleación Ti6Al4V es especial ya que combina unas excelentes propiedades mecánicas con una gran capacidad de conformado, así como una amplia experiencia en su producción y comercialización. Por ello la aleación Ti6Al4V es considerada la aleación estándar, contra la cual las demás aleaciones deben ser comparadas para una aplicación específica.

1.4.2. Tipos de óxido de Titanio.

El oxígeno presenta una alta solubilidad en el titanio, esta da lugar a la formación de óxidos con una relación de O/Ti muy extensa, aunque las condiciones de oxígeno sean extremadamente bajas dadas estas condiciones de solubilidad, forma óxidos estables termodinámicamente, en la figura 4 se presenta el diagrama de los diferentes óxidos de titanio que se pueden formar, según la temperatura y la composición de O_2 a la que esté sometido el titanio.

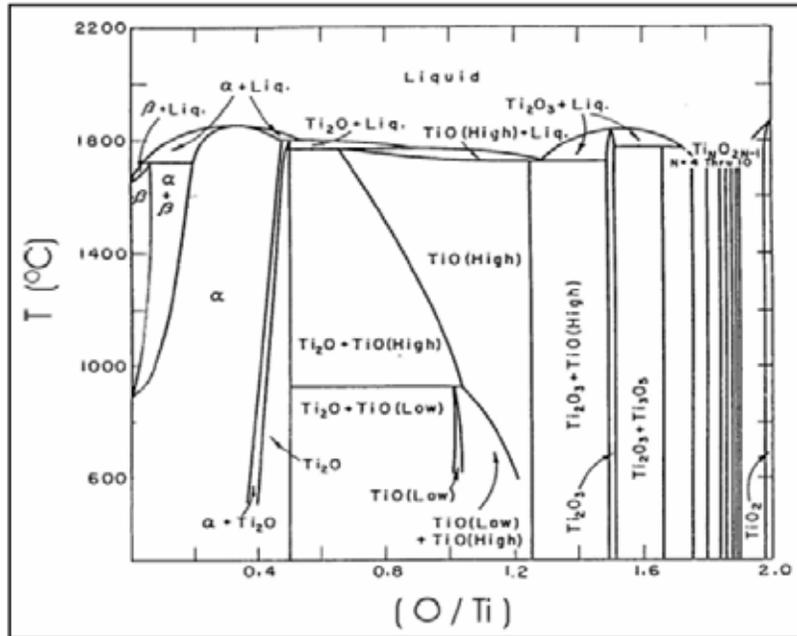


Figura 4. Diagrama del sistema binario Ti-O [6].

1.5. Anodizado.

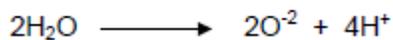
El proceso de anodizado consiste en obtener de forma artificial películas de óxido de titanio. Esta capa se obtiene mediante procesos químicos y electrolíticos, donde el oxígeno procedente de la disociación electrolytica del agua se utiliza para oxidar el ánodo.

Los electrolitos utilizados pueden ser ácidos o bases diluidas como ácido sulfúrico, ácido fosfórico o hidróxido de sodio, las reacciones que se presentan en este proceso son las siguientes:

1. Ánodo:



2. Electrolito:



Los iones de Ti y O₂ son formados por las reacciones redox, donde el oxígeno es conducido a través del electrolito y atraído por el ánodo, produciendo el crecimiento de la capa de óxido.

El oxígeno del electrolito reacciona con el titanio, cuando a este se le pasa una corriente esto da lugar a la formación de una capa de óxido transparente, donde a mayor voltaje el espesor de esta capa aumenta, después esta capa presenta los fenómenos de reflexión, refracción y absorbanza de la luz por la porosidad de la capa, todos estos fenómenos dan lugar al color final que tendrá la capa del óxido de titanio. La tabla 3 muestra la relación del espesor de la capa de óxido y el voltaje de anodizado, el cual tendrá un color específico para cada valor de voltaje:

Tabla 4. Valores de la capa de óxido según el voltaje de anodizado [6].

Voltaje Volts (V)	Color de capa	Espesor de capa Nanómetros (nm)
2	Plata	<20
6	Marrón claro	24.1
10	Marrón dorado	36.2
15	Azul morado	49.1
20	Azul oscuro	58.6
25	Azul cielo	70.2
30	Azul pálido	81.5
35	Azul acero	92.6
40	Verde claro	103.6
45	Amarillo verdoso	114.7
50	Amarillo limón	124.6
55	Dorado	131.9
60	Rosado	141
65	Morado claro	157.3
70	Azul	176.9
90	Plateado	>180



10V 15V 25V 30V 50V 60V 70V 99V

Gama de colores según el voltaje de anodizado [6].

1.6. Tipos de fallas presentes en los biomateriales metálicos.

Generalmente estos fallos son producidos por el desgaste del medio sobre la superficie del biomaterial, el desgaste debido por el tiempo de vida o por fallos debido a una mala manufactura. Estos fallos comúnmente se describen por las siguientes fallas:

1.6.1. Macro fallas:

En general, un implante se considera que ha fallado si debe ser extraído prematuramente y, se asumen dos tipos de fallas: la primera incluye deformaciones permanentes, fracturas por sobrecarga, fracturas por fatiga, corrosión, desgaste, etc., y la segunda por infección, inflamación y otras reacciones del cuerpo ante la presencia del implante. Las cargas estáticas y cíclicas, que en general se presentan en forma combinada, generan en el dispositivo un sistema de tensiones sumamente complejo a lo que debe sumar que él debe permanecer en un medio químico hostil.

La "fatiga" que deben soportar determinados dispositivos sometidos a un gran número de ciclos de carga, es muy grande, por lo que, los implantes deben estar diseñados apropiadamente y fabricados con metodologías y materiales que garanticen comportamiento y durabilidad ilimitada. La corrosión es otro de los factores altamente peligroso. Los aceros inoxidables y otras aleaciones son susceptibles a esta forma de corrosión.

1.6.2. Micro fallas:

Los implantes pueden estar sujetos a ataques superficiales por corrosión o desgaste. Estos ataques pueden ser relativamente suaves. Estos ocurren microscópicamente, no interfiriendo con el funcionamiento del implante o la cura del hueso, y no requieren de reoperación. Sin embargo, el intenso desgaste de los componentes del implante puede ocasionalmente hacer necesaria la intervención para su reemplazo. Por otra parte, la corrosión de implantes involucrando su disolución, requiere de reoperación. Estos casos ocurren frecuentemente con implante fabricados con materiales que no siguen las normas para implantes ortopédicos.

1.6.3. Desgaste de metales y aleaciones:

Esta propiedad resulta especialmente significativa cuando el material se va a emplear en prótesis de unión. El desgaste se produce al entrar en contacto dos cuerpos por medio de una carga que hace que uno se desplace respecto a otro. Se requiere una fuerza paralela a la superficie de contacto que mantenga la velocidad constante, superando así la fuerza de fricción. En las articulaciones artificiales de cadera o de rodilla intervienen conjuntamente componentes metálicos que se deslizan bajo carga, con componentes poliméricos. Así, además del posible desgaste del material metálico hay que considerar el desgaste del polietileno. La aleación Ti-6Al-4V ampliamente utilizada para la fabricación de prótesis óseo-articulares, presenta como principales ventajas, baja densidad, buenas propiedades mecánicas, gran biocompatibilidad y

elevada resistencia a la corrosión y a la fatiga. Sin embargo, al igual que las restantes aleaciones de titanio, tiene una limitada resistencia al desgaste, debido a su baja dureza. Para salvar este inconveniente se ha descubierto que mediante nitruración superficial en horno eléctrico (4 horas a 1.100° C), en atmósfera de nitrógeno, se obtienen capas de TiN, compactas, homogéneas y con una dureza 3 veces superior a la del material de partida. Además la adherencia de estas capas al sustrato es total, sin que aparezcan grietas en el recubrimiento.

1.7. Evaluación por medio de pruebas electroquímicas.

Las técnicas empleadas para medir la protección anticorrosiva de un material se explican en los siguientes puntos y la cuales son las que se utilizaron para determinar lo valores experimentales de las velocidades de corrosión de este trabajo experimental.

1.7.1. Potencial contra tiempo.

Si bien esta prueba electroquímica es muy sencilla, ya que solo muestra la variación del potencial en función del tiempo, con estas graficas se puede determinar de una manera confiable la estabilidad que tiene la interfase del electrolito (solución de kokubo) con la película pasiva, las curvas que alcancen la estabilidad en el menor tiempo posible, y tengan la menor variación, estas curvas serán las que mejor comportamiento haya entre el electrolito y la superficie de la capa pasiva.

1.7.2. Resistencia a la polarización (Rp) [7].

La resistencia a la Polarización (Rp) es una de las técnicas electroquímicas más utilizadas. En un artículo publicado en el *Journal of Electrochemical Society* en 1957, Stern y Geary escribieron que “ se deriva de una ecuación relacionando la pendiente de eta región con la velocidad de corrosión y las pendientes de Tafel, lo cual es una nueva aproximación experimental al estudio de la electroquímica de lo metales corroyéndose”.

La ecuación desarrollada por Stern y Geary toma u nombre de lo investigadores y se presenta a continuación:

$$i_{corr} = B / R_p$$

$$B = (b_a b_c) / [2.303(b_a + b_c)]$$

Donde b_a y b_c con las pendientes de Tafel anódicas y catódicas respectivamente.

La primera ecuación Stern y Geary establece la relación entre la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) con la resistencia a la polarización. Esta ecuación recuerda la conocida ley de Ohm, donde se establece la diferencia de potencial entre dos puntos resulta en un flujo de corriente limitado por la presencia de una resistencia.

La constante B en la segunda ecuación sirve para pasar de la proporcionalidad a la igualdad y presenta una relación existente entre las pendientes de Tafel. Queda claro que a partir de esta relación. Que es indispensable que exista el comportamiento Tafeliano en el sistema electroquímico, para que la ecuación de Stern y Geary pueda ser aplicable.

1.7.3. Impedancia electroquímica.

La Impedancia Electroquímica, es una técnica no destructiva que permite caracterizar el comportamiento electroquímico de una interfase electrodo-electrolito. Tiene por tanto aplicaciones importantes en la evaluación del desempeño de metales desnudos o recubiertos en diferentes ambientes.

En dicha técnica, se aplica a dos electrodos sumergidos en un electrolito, una señal armónica de voltaje con una amplitud del orden de mV y cuya frecuencia f se hace variar, generalmente entre varios mHz y algunos MHz. Se detecta la corriente que circula por el circuito formado para analizar e interpretar la impedancia compleja Z^* del sistema. Para estudiar solo una de las interfaces electrolito-electrodo (denominado éste electrodo de trabajo), el otro electrodo conviene que sea un dispositivo estándar, conocido como electrodo de referencia. Generalmente se introduce un tercer electrodo, de platino o grafito y denominado contra-electrodo, para que por él circule la mayor parte de la corriente aplicada a la interface de interés y no por el electrodo de referencia; Esto permite que las variaciones o lecturas de voltaje, correspondan solo a la interface del electrodo de trabajo. La corriente en el circuito, se debe a la circulación de electrones en los electrodos metálicos y de iones en electrolito. Para interpretar la corriente de iones conviene distinguir dos procesos en la superficie del electrodo de trabajo: uno que incluye reacciones químicas y transferencia de electrones a través de la interface electrodo-solución y que puede llamarse proceso faradaico, de que la cantidad de carga transferida es proporcional a la cantidad de la reacción química involucrada. El otro proceso no faradaico y sin reacciones de transferencia de carga a través de la interface, se debe a adsorciones y desorciones iónicas que generan en el circuito señales de corriente alterna. La migración de iones en el electrolito y lejos de la interface, igual que la circulación de electrones en los metales, exhiben un comportamiento óhmico razón por la cual se incluye siempre un elemento resistivo RE en el circuito que simula o representa la interface. El movimiento de

reactantes y productos de las reacciones químicas, hacia o fuera de la interface o en la superficie de la misma, se da por difusión o por migración.

Los procesos de difusión o migración pueden darse dentro del electrolito, o a través de recubrimientos aislantes, de capas pasivas o de productos de corrosión.

1.7.4. Curvas de Tafel [7].

Si la concentración de los reactivos y de los productos es uniforme en el electrolito la ecuación de Butler-Volmer toma la forma:

$$j = j_0 \exp\left(\frac{\eta_a}{\beta_a}\right) - j_0 \exp\left(\frac{\eta_c}{\beta_c}\right)$$

Donde β_a y β_c son los coeficientes de Tafel anódico y catódico respectivamente.

$$\beta_a = \frac{RT}{\alpha nF} \qquad \beta_c = \frac{RT}{(1-\alpha)nF}$$

Esta ecuación se aplica a las reacciones electródicas en las cuales la velocidad de corrosión está controlada por el proceso de transferencia de carga en la interfase electrodo/electrolito, también llamado control activacional. El valor de los coeficientes de Tafel depende del mecanismo de las reacciones que tienen lugar en los electrodos. Las siguientes formulas definen los coeficientes de Tafel anódico y catódico:

$$\beta_a = \frac{dE}{d \ln j_a} \qquad \beta_c = -\frac{dE}{d \ln |j_c|}$$

Para determinar experimentalmente los valores parámetro cinéticos de j_0 , β_a y β_c es recomendable una representación gráfica en la que la densidad de corriente este en una escala logarítmica, ya que así se pone en evidencia la relación lineal existente entre el $\log(j)$ y el sobrepotencial η .

La ecuación para determinar la velocidad de corrosión en función a los valores obtenidos de las curvas de Tafel es la siguiente:

$$V_{corr} = I \frac{A}{cm^2} * \frac{C}{As} * \frac{1}{96500C} * \frac{mol}{\# eq} * \frac{1}{\rho \left(\frac{g}{cm^3}\right)} * M_{atomica} \left(\frac{g}{mol}\right) * \frac{32536000s}{año} * \frac{10mm}{1cm} = mm/años$$

1.8. Medio simulado, Solución SBF o Kokubo

En 1991 Tadashi Kokubo desarrolló un fluido celular fisiológico simulado el cual contiene una concentración de iones inorgánicos similar a la que posee el fluido extracelular humano. Estos fluidos fisiológicos simulados, comúnmente se abrevian SBF por sus siglas en inglés (Simulated Body Fluids) y en ocasión también son llamados "Solución de Kokubo". La concentración de iones se presenta en la tabla 1.

El SBF se puede utilizar para la evaluación no sólo de la bioactividad de materiales artificiales in vitro, también en el recubrimiento sobre diferentes materiales bajo condiciones biomédicas.

Tabla 5. Concentración de iones de la solución SBF y del plasma sanguíneo humano [11].

Ion	Concentración (mmol/dm ³)	
	Fluido Fisiológico Simulado	Plasma sanguíneo humano
Na ⁺	142.0	142.0
K ⁺	5.0	5.0
Mg ²⁺	1.5	1.5
Ca ²⁺	2.5	2.5
Cl ⁻	147.8	103.0
HCO ₃ ⁻	4.2	27.0
HPO ₄ ²⁻	1.0	1.0
SO ₄ ²⁻	0.5	0.5

pH ajustado a 7.42 por adición de Tris-(Hidroximetil)-aminometano (CH₂OH)₃CNH₂ y HCl 1M a 37°C.

1.8.1. Preparación de la solución SBF o Kokubo.

SBF es una solución metastable de iones supersaturados de calcio y fosfato, para la preparación de esta solución se deben seguir las siguientes indicaciones:

:

- a) Limpieza de los contenedores de vidrio:

·limpiar todas la botellas donde se vaya a almacenar la solución de Kokubo, incluido el material de vidrio donde se vaya a preparar la solución. Estos envases deben ser enjuagados con agua destilada y secados a una temperatura no mayor a los 50°C, es recomendable esterilizar cada uno de estos envases.

b) Disolución de los reactivos químicos

·En un vaso de precipitados de 1 L poner 750ml de agua destilada, el agua tendrá que ser calentada a una temperatura de 36.5°C en una parrilla con agitador. La zona de trabajo tendrá que estar aislada para evitar cualquier contacto con el polvo.

La adición de cada uno de los reactivos debe seguir estrictamente el orden establecido en la tabla 6 hasta llegar al reactivo #8. Una vez que cada reactivo esté totalmente disuelto la adición del reactivo #9 debe ser agregado poco a poco en cantidades de 1g, este proceso aumenta el pH de la solución.

c) Ajuste del pH

Con un peachímetro calibrado dentro de la solución a 36.5°C agregar poco a poco una solución de HCl 1M hasta un pH aproximado de 7.4. Después de haber ajustado el pH esta solución debe ser aforada con agua destilada hasta un volumen de 1L. La solución se debe dejar reposar hasta una temperatura de 20°C antes de su almacenamiento.

d) Almacenamiento.

El almacenamiento de la solución SBF debe ser en un envase de polietileno opaco, en un lugar seco y oscuro, para evitar que la solución de Kokubo se degrade por quedar expuesta al sol.

Tabla 6. Reactivos para la preparación del SBF (pH 7.4, 1 L).

Orden	Reactivo	Cantidad (grs.)
1	NaCl 99.5%	7.996
2	NaHCO ₃ 99.5-100.3%	0.350
3	KCl 99.5%	0.224
4	K ₂ HPO ₄ · 3H ₂ O 99 %	0.228- 0.1764
5	MgCl ₂ · 6H ₂ O 98%	0.305
6	1 kmol/m ³ HCl 87.28 mL of 35,4% HCl	Diluido en 1L
7	CaCl ₂ 95%	0.278
8	Na ₂ SO ₄	0.071
9	(CH ₂ OH) ₃ CNH ₂	6.057
10	1 kmol/m ³ HCl	Para ajustar pH a 7.4

CAPÍTULO II

2.1 Hipótesis

Se espera que las capas pasivas formadas artificialmente mejoren la protección a la corrosión del Ti-6Al-4V, así mismo se espera que estas propiedades mejoren gradualmente por el tipo de tratamiento dado a la superficie del Ti-Al-V, es decir, mejor protección a temperaturas mayores de tratamiento (800°C) y mejor protección a voltajes más altos (30 V).

2.2 Objetivos

- Determinar la eficiencia anticorrosiva de una película delgada de TiO₂ formada en anodizado de Ti-Al-V, a través de técnicas electroquímicas de corriente directa y alterna.
- Determinar la eficiencia anticorrosiva de una película delgada de TiO₂ formada en tratamientos térmicos de Ti-Al-V, a través de técnicas electroquímicas de corriente directa y alterna.
- Realizar una comparación íntegra (mediante las velocidades de corrosión) entre cada una de las películas pasivas de TiO₂ formada por tratamiento térmico y anodizado del Ti-Al-V mejora la resistencia a la corrosión.

CAPÍTULO III

3. Metodología experimental.

a) Preparación superficial de muestras Ti-Al-V

Se realizaron cortes de 3mm de espesor a una barra de Ti-Al-V de 1.5 cm de diámetro en una cortadora de precisión (marca modelo). Cada una de estas piezas de 3mm de espesor se les hizo una preparación superficial de desbaste con lija #240, #320, #400, #600 y #1000 de SiC. Antes de la formación de la capa pasiva las probetas de Ti-Al-V fueron limpiadas por medio de un lavado ultrasónico (marca modelo) inmerso en alcohol etílico absoluto. Esto se hace con la intención de remover inclusiones posibles por la acción del desbaste y para mejorar la limpieza superficial de las probetas del Ti-Al-V y por último se realizó una caracterización metalográfica para la muestra en blanco del Ti-Al- la cual se llevó hasta un pulido fino. Para observar el efecto del aumento de la temperatura sobre la microestructura las muestras tratadas térmicamente (700°C y 800°C).

b) Pruebas electroquímicas

Se determinaran los parámetros para la evaluación de las pruebas electroquímicas en un equipo Gill:

- Potencial contra tiempo: 1hr.
- Prueba de R_p : de -10mV a 10mV.
- Prueba de impedancia: de 10 kHz a 10mHz
- Prueba de curva de polarización: únicamente la curva anódica de -50mV a 500mV como sobrepotencial.

Para fin de este reporte cada una de estas probetas se valuaran por medio de pruebas electroquímicas (curvas de potencial contra tiempo, R_p , impedancia y curvas de polarización) a razón de tres pruebas por cada una de estas técnicas de anodizado artificial, esto se hace con la intención de tener reproducibilidad para cada una de estas pruebas

- c) Preparación de la solución SBF (Kokubo) para la caracterización metalográfica del Ti-Al-V y de las soluciones de NaOH y H₃PO₄ (1M en cada caso) para hacer el anodizado electroquímico.

La solución SBF se preparó siguiendo exactamente el procedimiento indicado en el apartado 1.8.1. Para la solución Kroll se preparó utilizando los siguientes reactivos: 3 cm³ de HF y 6 cm³ de HNO₃ en 100 ml de H₂O destilado. Para las soluciones del anodizado (NaOH y H₃PO₄) se prepararon 500mL a una concentración de 1M.

- d) Tratamiento térmico.

Para la formación de las capas pasivas por oxidación térmica, las probetas limpiadas por ultrasonido se trataron en una mufla a 700 y 800°C para iniciar el tratamiento de recocido por 1hr y se dejaron enfriar en el horno por 24hr. Finalmente se valuó cada una de estas capas pasivas mediante pruebas electroquímicas.

- e) Anodizado

Para el anodizado se utilizaran dos soluciones: un ácido (H₃PO₄, 1M) y una base (NaOH, 1M) y un electrodo inerte de Ti puro, con estas dos soluciones se establecerá cual medio (ácido o básico) ofrece las mejores condiciones para el anodizado, la selección del medio anodizado se determinara en base a los resultados de las pruebas electroquímicas. Ya con el medio de anodizado establecido se emplearán tres voltajes: bajo (5V), medio (15V) y alto (30V) a un tiempo establecido (2min.). Finalmente se valuó cada una de estas capas pasivas mediante pruebas electroquímicas descritas en el inciso b).

- f) Análisis por MEB.

Se tomaron imágenes en el Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) para observar posibles defectos en la capa pasiva (grietas, zonas heterogéneas, huecos formados por ausencia de capa pasiva) del anodizado o las capas formadas por el tratamiento térmico de recocido. Se realizó un análisis EDS para observar la distribución del óxido formado por las capas pasivas artificiales.

CAPÍTULO IV

4. Resultados.

En esta sección los resultados corresponden a las imágenes tomadas a la superficie de las capas pasivas formadas por tratamiento térmico y anodizado, las metalografías tomadas a la muestra en blanco y las tratadas a 700°C y 800°C atacadas con la solución Kroll. Por ultimo las imágenes tomadas por el MEB a un aumento de 200x y 800 x sin ataque.

4.1 imágenes superficiales de las capas pasivas y de llegada.

Las figuras 4.1.1 y 4.1.2 fueron tomadas con el microscopio estereoscópico 8marca modelo) a un aumento de 2.5x para el análisis superficial de las probetas previo al tratamiento térmico y el anodizado. Las figuras 4.1.1 y 4.1.2 corresponden a la superficie desbastada hasta lija #1000 y con un pulido fino, respectivamente, no se observan defectos estructurales en la pieza con lo que se puede trabajar perfectamente puesto que el material es homogéneo.



Figura 4.1.1. Superficie del Ti-6Al-4V desbaste a lija #1000 sin ataque, 2.5x.



Figura 4.1.2. Superficie del Ti-6Al-4V pulido fino sin ataque, 2.5x.

Las figuras 4.1.3 y 4.1.4 corresponden a la superficie de las capas pasivas formadas por el tratamiento térmico a 700 y 800°C, no se observan defectos como: fracturas de la capa pasiva, la película es continua y homogénea por toda la superficie. Sin embargo hay pequeños puntos que pueden ser por la formación de óxidos distintos a los óxidos de TiO_2 , estos óxidos se localizan debajo de la capa pasiva, y no afectara en la evaluación electroquímica del material.

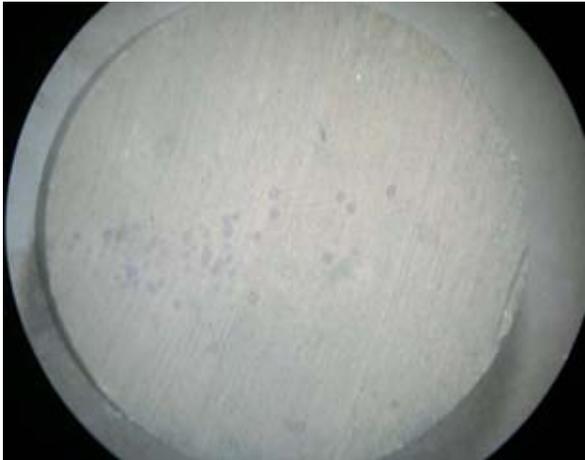


Figura 4.1.3. Superficie del Ti-6Al-4V con Tratamiento Térmico a 700°C, 2.5x

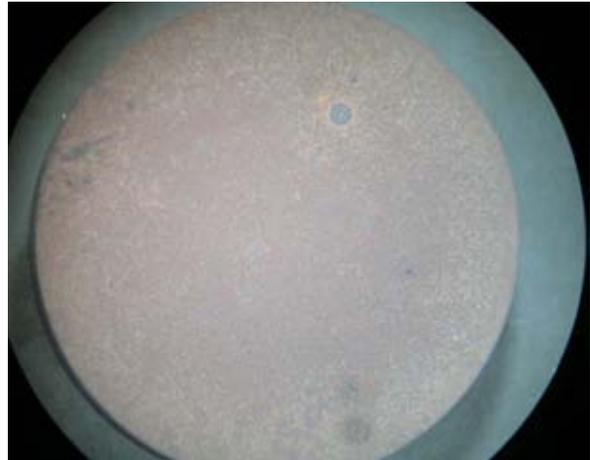


Figura 4.1.4. Superficie del Ti-6Al-4V con Tratamiento Térmico a 800°C, 2.5x

Las figuras 4.1.5 y 4.1.6 correspondientes a la obtención de las capas pasivas por anodizados con H_3PO_4 y $NaOH$ (a 10 V). Estas dos superficies son totalmente homogéneas y no presentan defectos superficiales, aunque el voltaje de anodizado fue el mismo se puede observar una diferencia en el color de la capa pasiva, esto debido al uso de diferente solución de anodizado. Con estas dos capas pasivas se evalúa para que medio de anodizado dan valores más adecuados en las pruebas electroquímicas

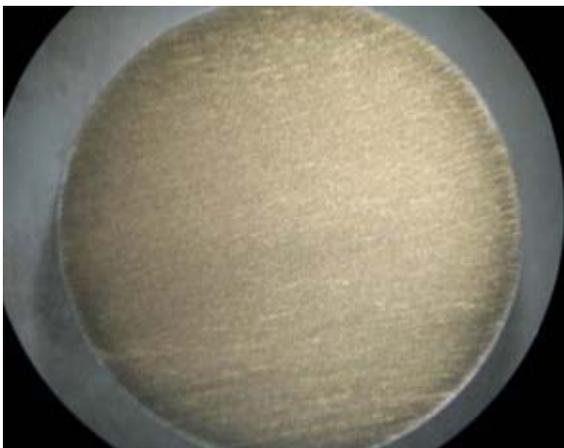


Figura 4.1.5. Superficie del Ti-6Al-4V anodizado con H_3PO_4 y 10V, 2.5x



Figura 4.1.6. Superficie del Ti-6Al-4V anodizado con $NaOH$ y 10V, 2.5x

Las figuras 4.1.7, 4.1.8 y 4.1.9 corresponden a los anodizados de 5 V, 15 V y 30 V (anodizado con NaOH), estas imágenes muestran zonas heterogéneas en la superficie de las capas pasivas debido a la acumulación de aire en forma de burbuja que impidió un anodizado homogéneo por toda la superficie de la capa. A pesar de ello, estas capas pasivas no presentan algún otro defecto como discontinuidades o zonas de diferentes coloración debido a una diferencia de voltaje.

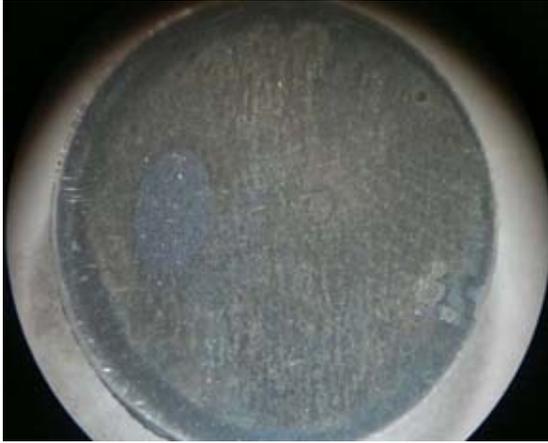


Figura 4.1.7. Superficie del Ti-6Al-4V anodizado con NaOH y 5V, 2.5x.



Figura 4.1.8. Superficie del Ti-6Al-4V anodizado con NaOH y 15V, 2.5x.

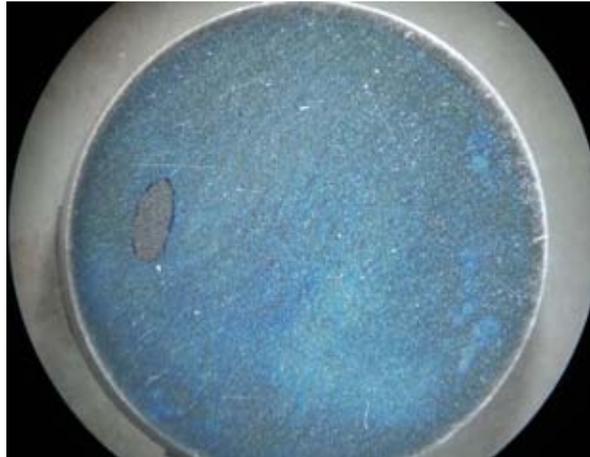


Figura 4.1.9. Superficie del Ti-6Al-4V Anodizado con NaOH y 30V, 2.5x.

Las siguientes figuras 4A, 4B y 4C corresponden a las metalografías que se hicieron a las probetas de Ti-Al-V para su evaluación microestructural, cada una corresponde para la muestra en blanco y para las piezas tratadas térmicamente a 700 y 800°C. El cambio en la microestructura de la muestra de llegada respecto a las muestras tratadas térmicamente a 700°C y 800°C muestra un ligero aumento en la fase β . Este cambio microestructural es diferente entre la muestra tratada a 700°C y la muestra tratada a 800°C, un tratamiento térmico a mayor temperatura produce un mayor número de estructura acicular (fase β) en la pieza de Titanio. Debido a que este trabajo experimental se centra en la obtención de películas pasivas no es necesario describir con detalle estas microestructuras, solamente las imágenes sirven como muestrario para indicar el cambio producido en la muestra de titanio debido al tratamiento térmico.

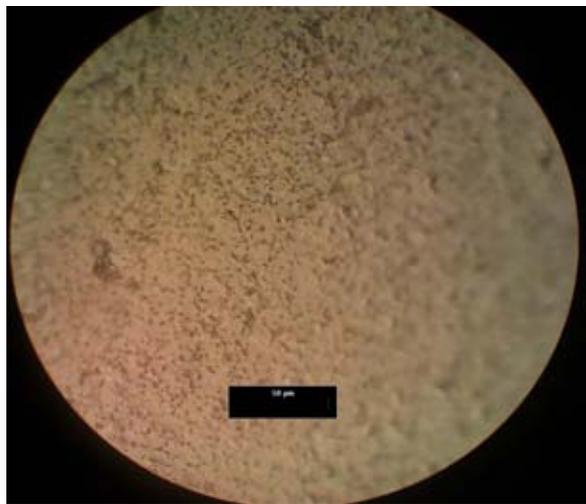


Figura 4A. Metalografía del Ti-6Al-4V (llegada) a 200x atacado con solución Kroll.

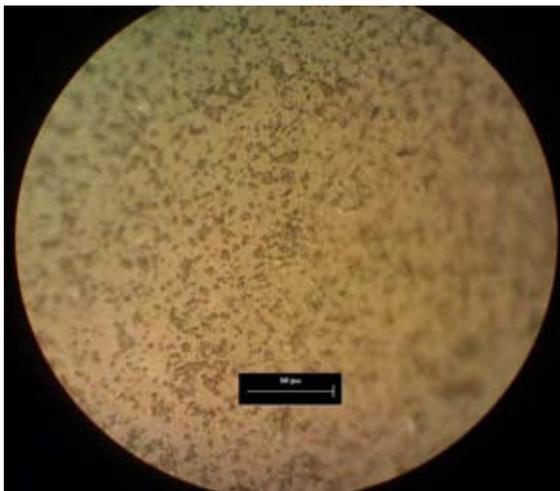


Figura 4B. Metalografía del Ti-6Al-4V (700°C) a 200x atacado con solución Kroll

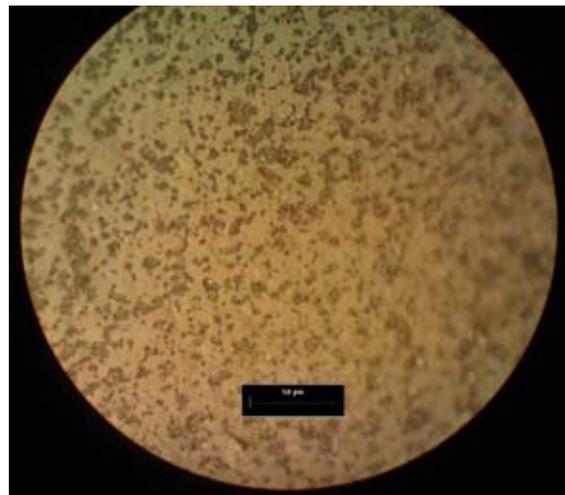


Figura 4C. Metalografía del Ti-6Al-4V (800°C) a 200x atacado con solución Kroll

4.2 Caracterización de la película pasiva tomadas con el MEB.

Las imágenes tomadas por el MEB de la superficie para cada capa de óxido de TiO_2 se ilustran en las figuras: 4.2.1 a la figura 4.2.14. Se observa que las capas obtenidas son de un espesor muy pequeño, a excepción de la capa obtenida a 800°C (figura 4.2.5 y 4.2.6) la cual no se aprecia la superficie del Ti-Al-V, debido al espesor del óxido formado en la superficie del material. Con los valores obtenidos al calcular la velocidad de corrosión determinaremos la efectividad para cada muestra y si el espesor de estas películas pasivas afecta el valor final de la velocidad de corrosión de las muestras.

Si bien al ser capas muy delgadas estas imágenes tomadas por el MEB deberían mostrar defectos como grietas, heterogeneidades en la superficie de cada capa pasiva o bien discontinuidades que podrían afectar la evaluación electroquímica. Sin embargo esos defectos no están presentes, así que cualquiera de estos dos métodos para obtener películas de TiO_2 es muy efectiva.

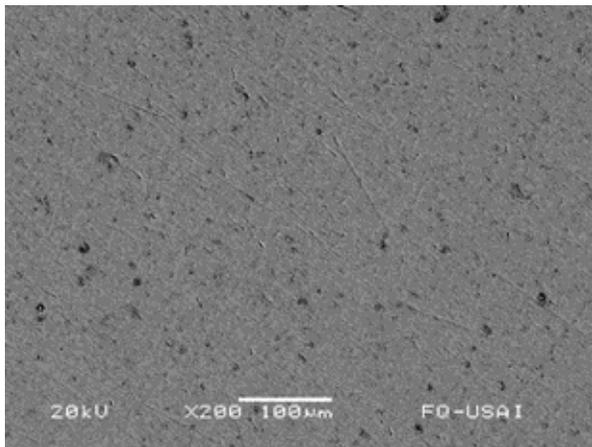


Figura 4.2.1 superficie muestra llegada, sin ataque, 200x MEB

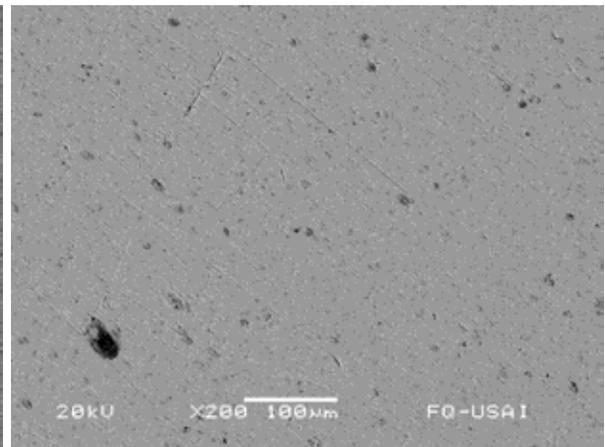


Figura 4.2.2 superficie muestra llegada, sin ataque, 800x MEB

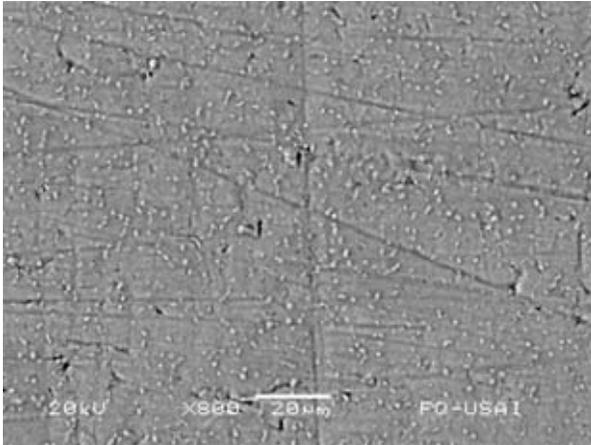


Figura 4.2.3 superficie muestra 700°C, sin ataque, 200x MEB

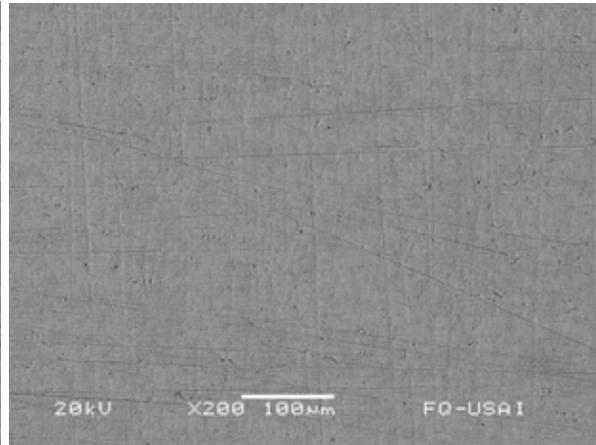


Figura 4.2.4 superficie muestra 700°C, sin ataque, 800x MEB

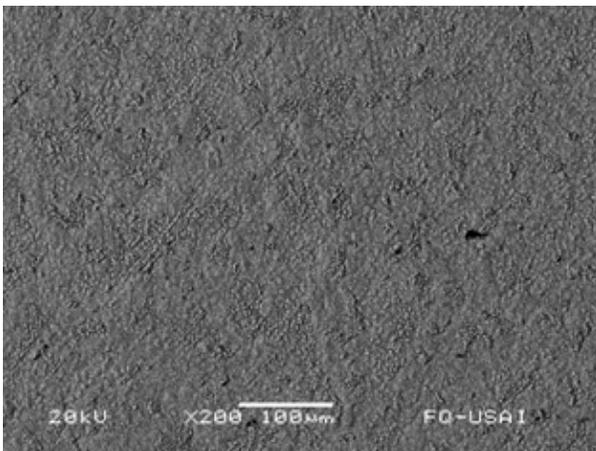


Figura 4.2.5 superficie muestra 800°C, sin ataque, 200x MEB

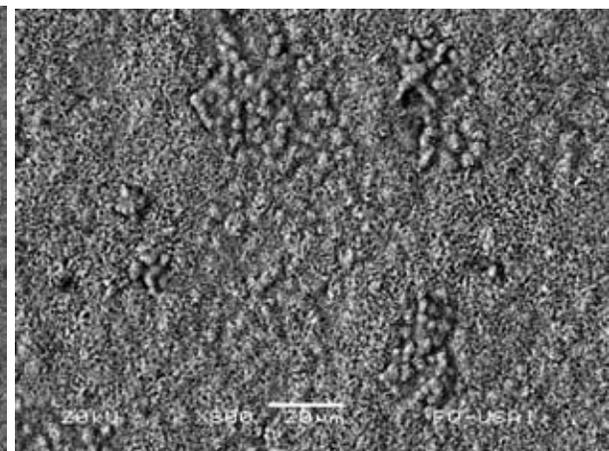


Figura 4.2.6 superficie muestra 800°C, sin ataque, 800x MEB

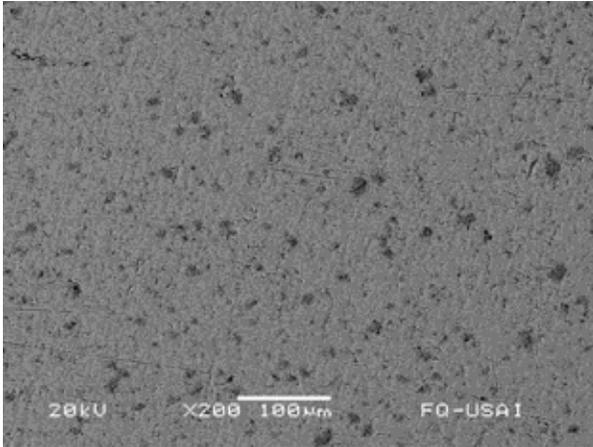


Figura 4.2.7 superficie muestra anodizado H₃PO₄ a 10V, sin ataque, 200x MEB

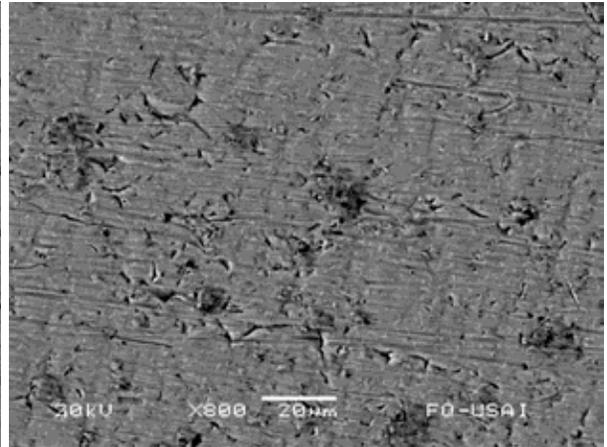


Figura 4.2.8 superficie muestra anodizado, H₃PO₄ a 10V, sin ataque, 800x MEB

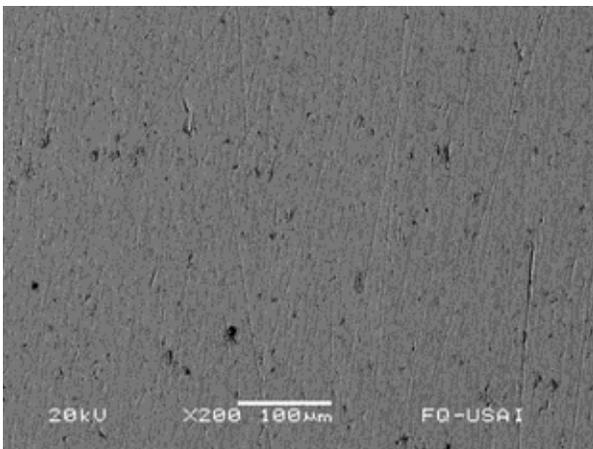


Figura 4.2.9 superficie muestra anodizado NaOH a 10V, sin ataque, 200x MEB

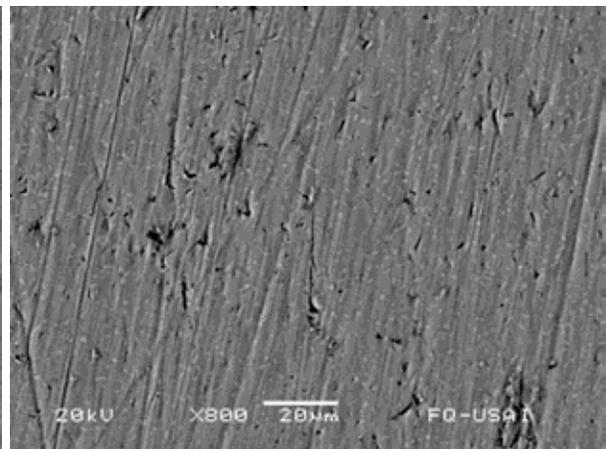


Figura 4.2.10 superficie muestra anodizado, NaOH a 10V, sin ataque, 800x MEB

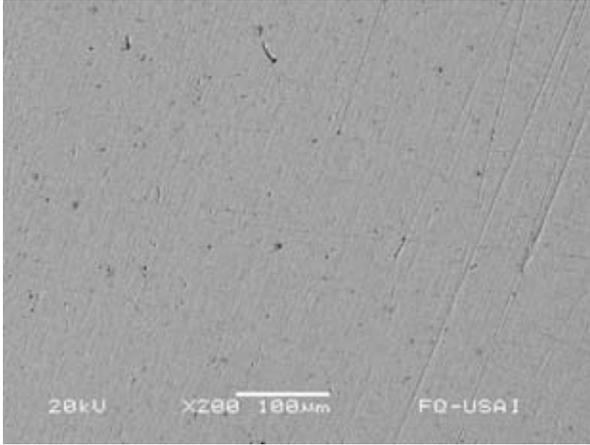


Figura 4.2.11 superficie muestra anodizado con NaOH a 5V, sin ataque, 200x MEB

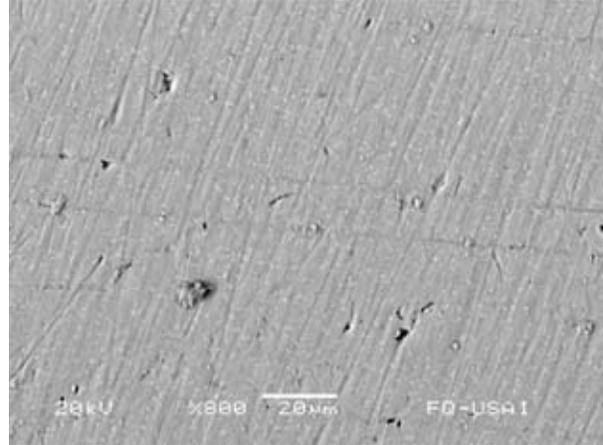


Figura 4.2.10 superficie muestra anodizado, con NaOH a 5V, sin ataque, 800x MEB

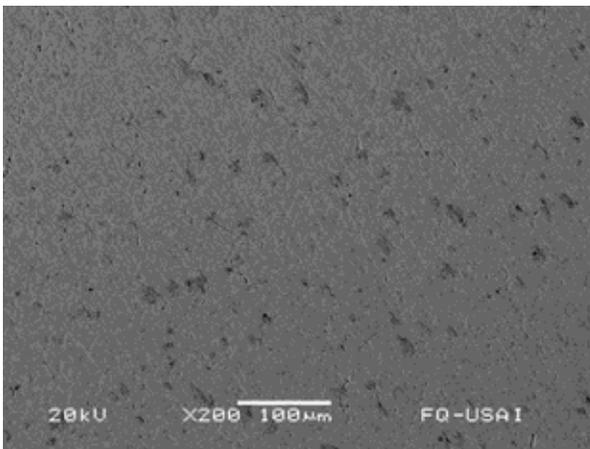


Figura 4.2.11 superficie muestra anodizado con NaOH a 15V, sin ataque, 200x MEB

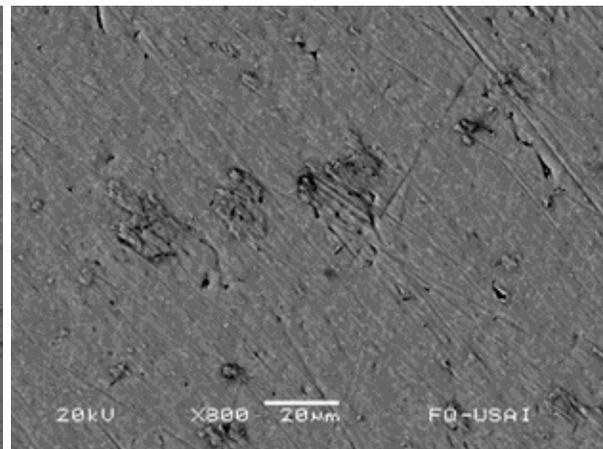


Figura 4.2.12 superficie muestra anodizado, con NaOH a 15V, sin ataque, 800x MEB

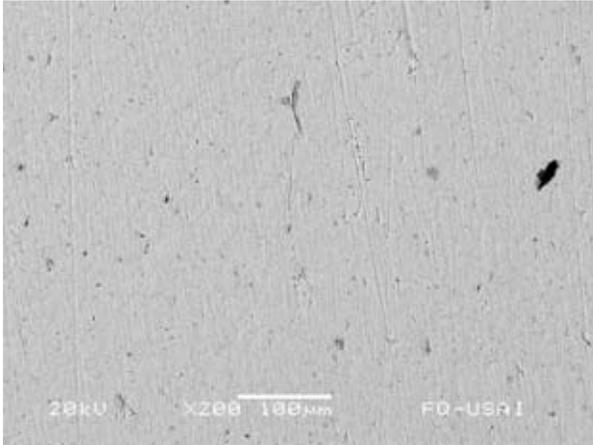


Figura 4.2.13 superficie muestra anodizado con NaOH a 30V, sin ataque, 200x MEB

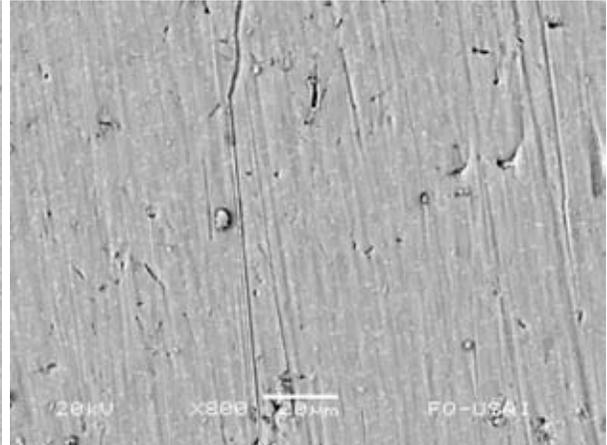


Figura 4.2.14 superficie muestra anodizado, con NaOH a 30V, sin ataque, 800x MEB

4.3 Evaluación electroquímica para la muestra de llegada y las capas pasivas obtenidas por Tratamiento Térmico y Anodizado.

En esta sección los resultados obtenidos estarán presentados en forma de graficas (diagramas de Nyquist y curvas de polarización) así como los valores de la velocidad de corrosión mostrada en las tablas correspondientes para cada prueba electroquímica realizada.

Evaluación electroquímica para la muestra de llegada.

Al observar las imagenes 4.3.1 a la 4.3.3 las tres curvas de llegada presentan una similitud muy buena, para fines de reproducibilidad de este experimento. Las velocidades de corrosión mostradas en tabla 4.1.1 y 4.1.2 indica que este material tiene buena resistencia a la corrosión, pero se espera mejorar estos valores debido a la formación de capas pasivas por medio del recocido y del anodizado. Con estos valores se determinó la eficiencia que tiene de protección cada tratamiento en la obtención de las capas pasivas del Ti-Al-V.

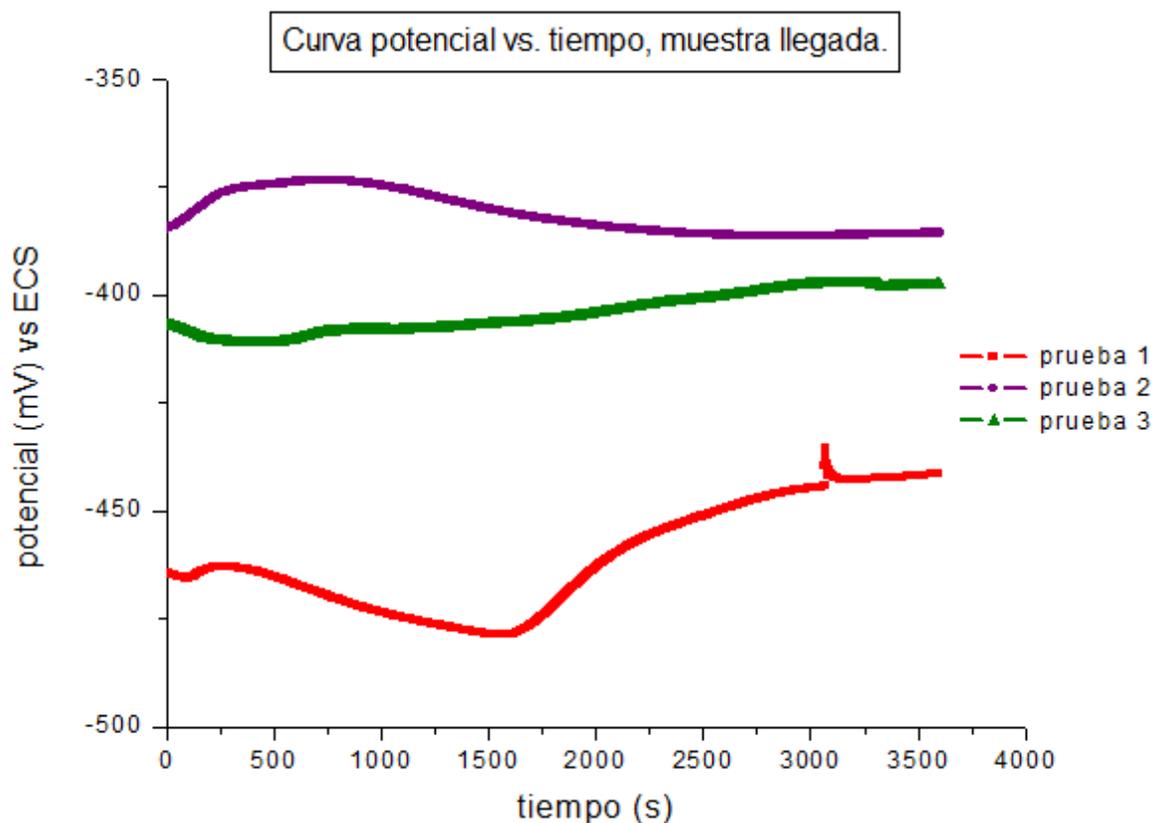


Figura 4.3.1 curvas de potencial vs. tiempo para la muestra de llegada.

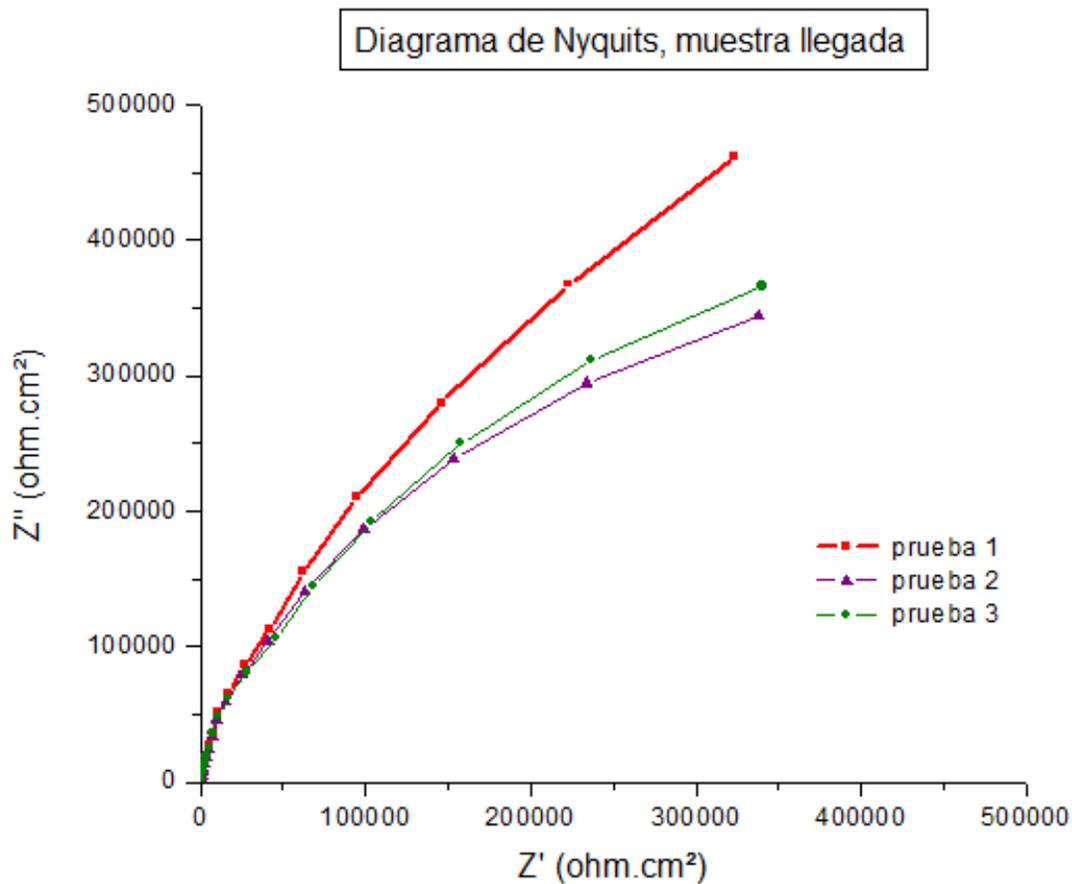


Figura 4.3.2 Diagrama de Nyquist para la muestra de llegada.

Tabla 4.1.1 velocidad de corrosión del Ti-Al-V (llegada) obtenida por el diagrama de Nyquits.

# prueba	Resistencia a la transferencia de carga ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Densidad de corriente A/cm^2	V_{corr} mm/año	V_{corr} mpy
1	1.937E+05	1.342E-07	2.33E-03	0.916
2	9.737E+05	2.67E-08	4.63E-04	0.182
3	1.155E+05	2.251E-07	3.90E-03	1.537

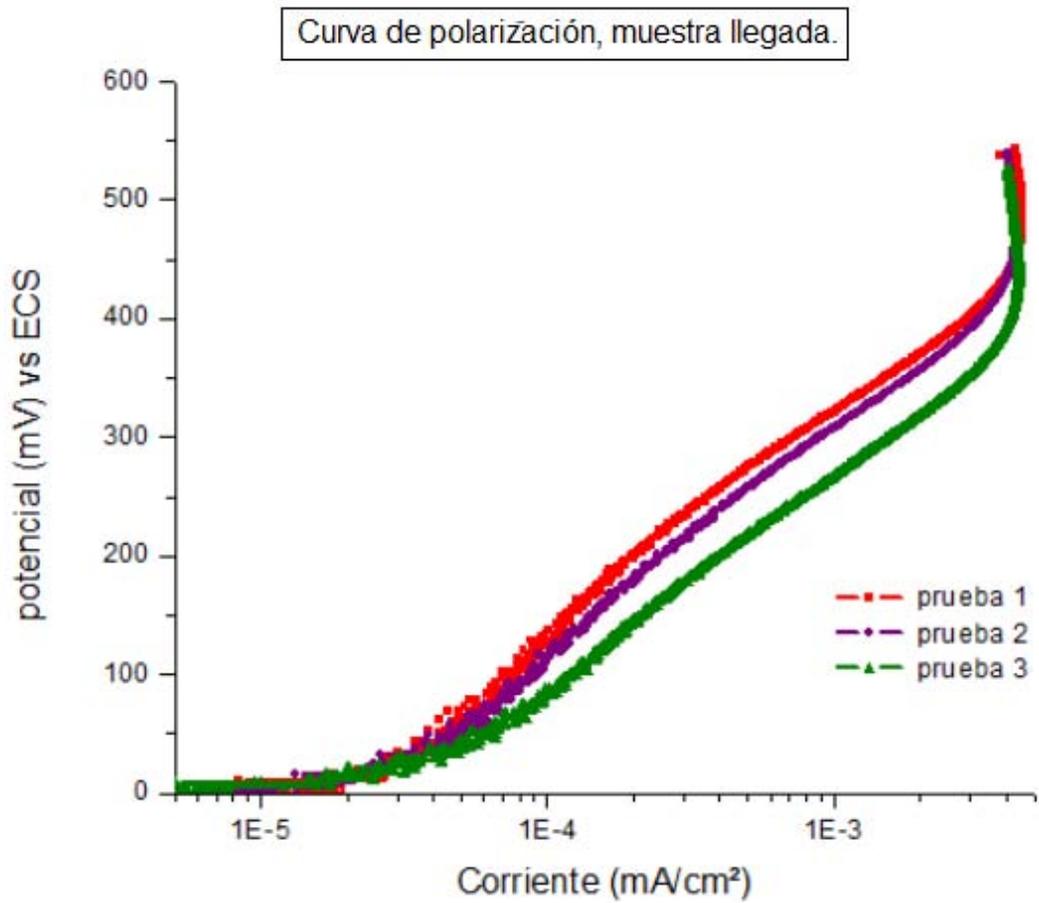


Figura 4.3.3 Curvas de polarización para la muestra de llegada.

Tabla 4.1.2 velocidad de corrosión del Ti-Al-V (llegada)

# prueba	E_{corr} mV vs. ECS	densidad de corriente mA/cm^2	V_{corr} mm/año	V_{corr} mpy
1	-469.9	7.50E-03	0.130	51.211
2	-431.7	7.40E-03	0.128	50.528
3	-461.19	7.50E-03	0.130	51.211

Evaluación electroquímica para la muestra tratada térmicamente a 700°C.

Los valores de resistencia a la corrosión que se obtienen a esta temperatura mejora un poco en relacion a los valores obtenidos de la muestra de llegada, sin embargo se espera que estos valores de velocidad de corrosion disminuyan conforme la temperatura de tratamiento aumente.

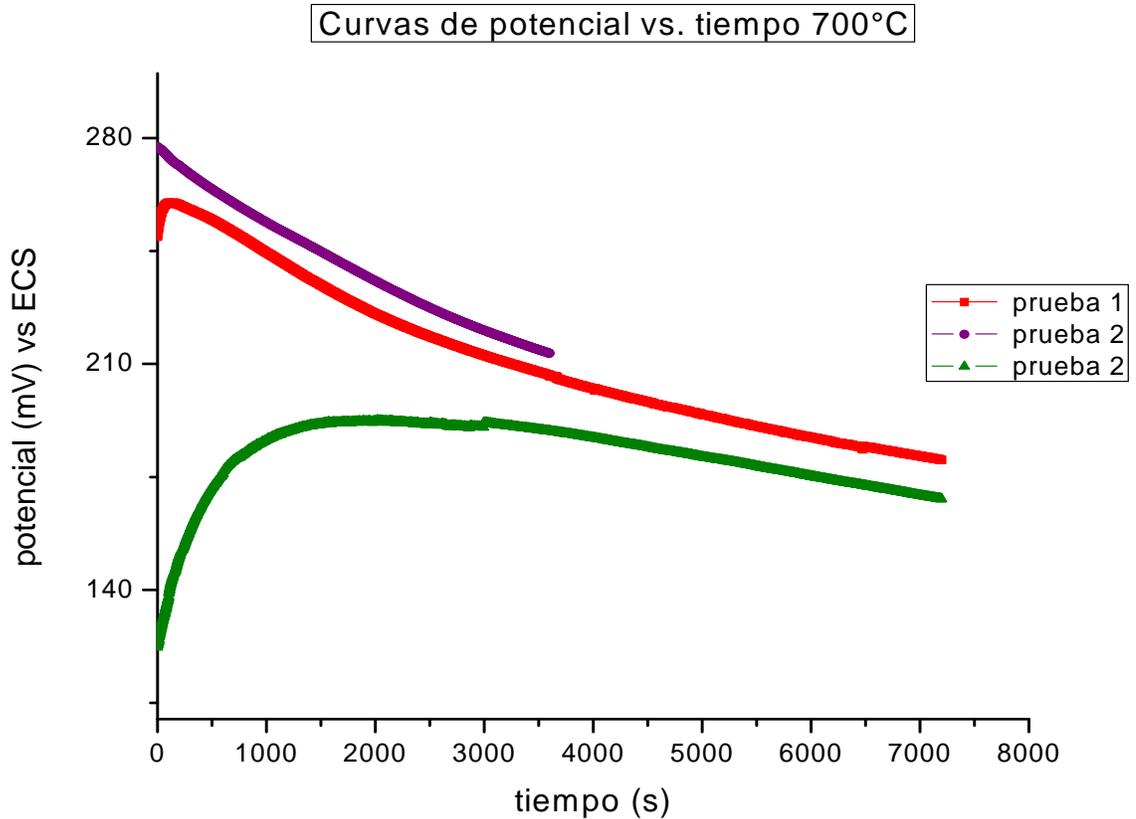


Figura 4.3.4 curvas de potencial vs. tiempo para la muestra tratada térmicamente a 700°C.

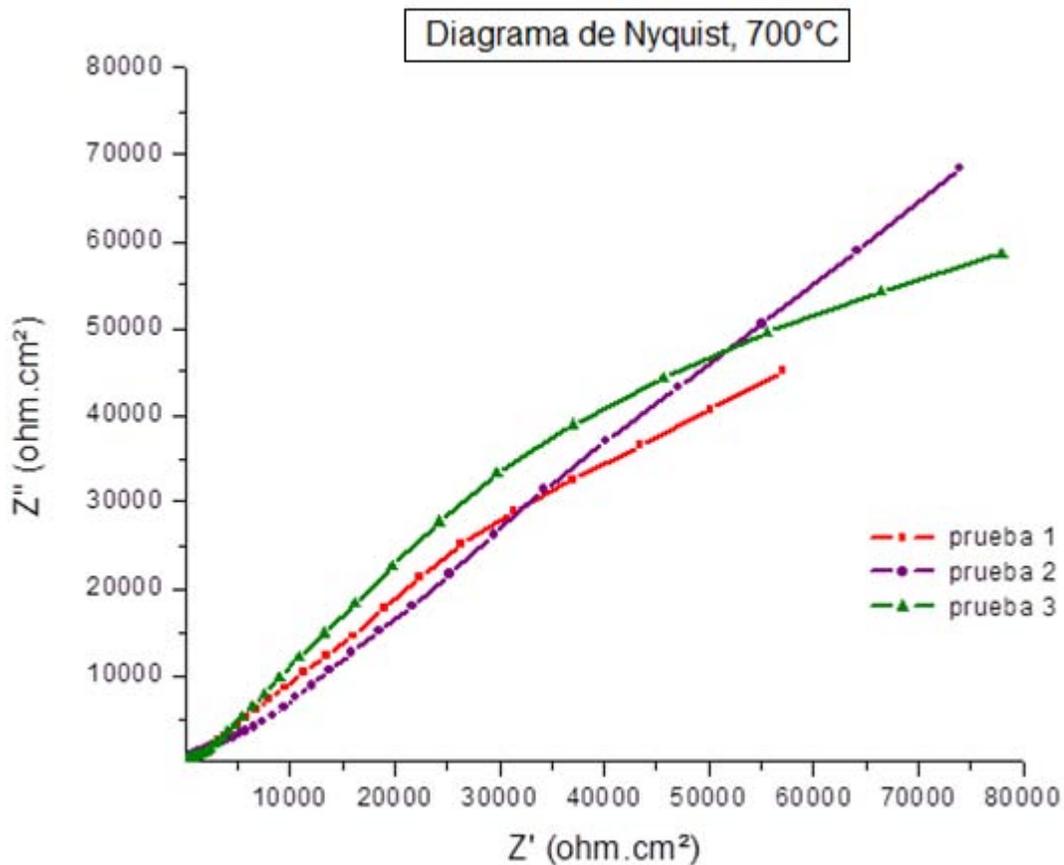


Figura 4.3.5 curvas de impedancia para la muestra tratada térmicamente a 700°C.

Tabla 4.2.1 velocidad de corrosión del Ti-Al-V (700°C) obtenida por el diagrama de Nyquits.

# prueba	Resistencia a la transferencia de carga ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Densidad de corriente A/cm^2	v_{corr} mm/año	v_{corr} mpy
1	2.434E+05	1.07E-07	1.86E-03	0.731
2	8.397E+06	3.10E-09	5.38E-05	0.021
3	2.908E+05	8.94E-08	1.55E-03	0.610

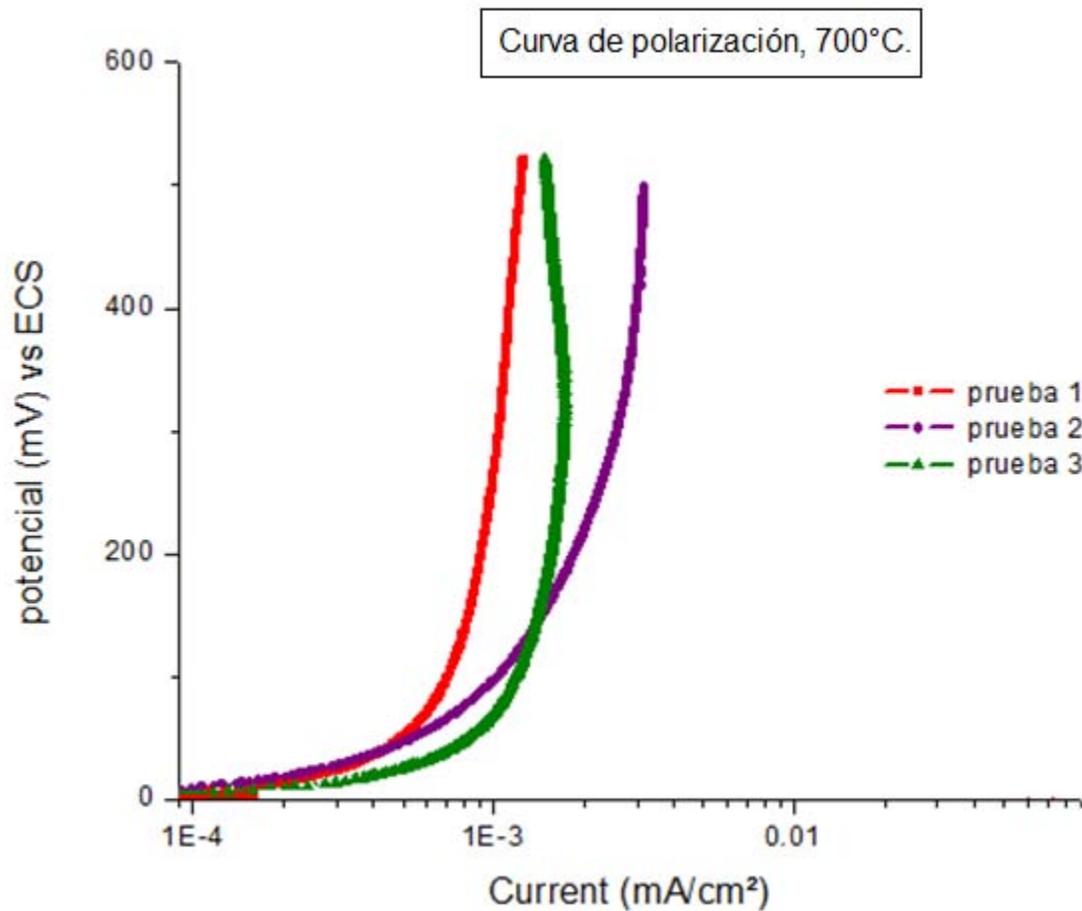


Figura 4.3.6 curvas de Tafel para la muestra tratada térmicamente a 700°C.

Tabla 4.2.2 velocidad de corrosión del Ti-Al-V (700°C)

# prueba	E _{corr} mV vs. ECS	densidad de corriente mA/cm ²	v _{corr} mm/año	v _{corr} mpy
1	-687.3	4.00E-03	0.069	27.313
2	-94.793	2.00E-03	0.035	13.656
3	182.58	1.00E-03	0.017	6.828

Evaluación electroquímica para la muestra tratada térmicamente a 800°C.

Como se había predicho en la hipótesis los valores de salida de corriente y de velocidad de corrosión mostrados en las tablas 4.1.1 y 4.1.2 para la muestra de llegada, los valores mostrados en las tablas 4.2.1 y 4.2.2 para las muestras tratadas a 700°C, son mayores en comparación con las tablas 4.3.1 y 4.3.2 que son para las muestras tratadas térmicamente a 800°C, esta disminución en los valores de salida de corriente indica que a una mayor temperatura la capa pasiva formada tendrá una mejor protección anticorrosiva.

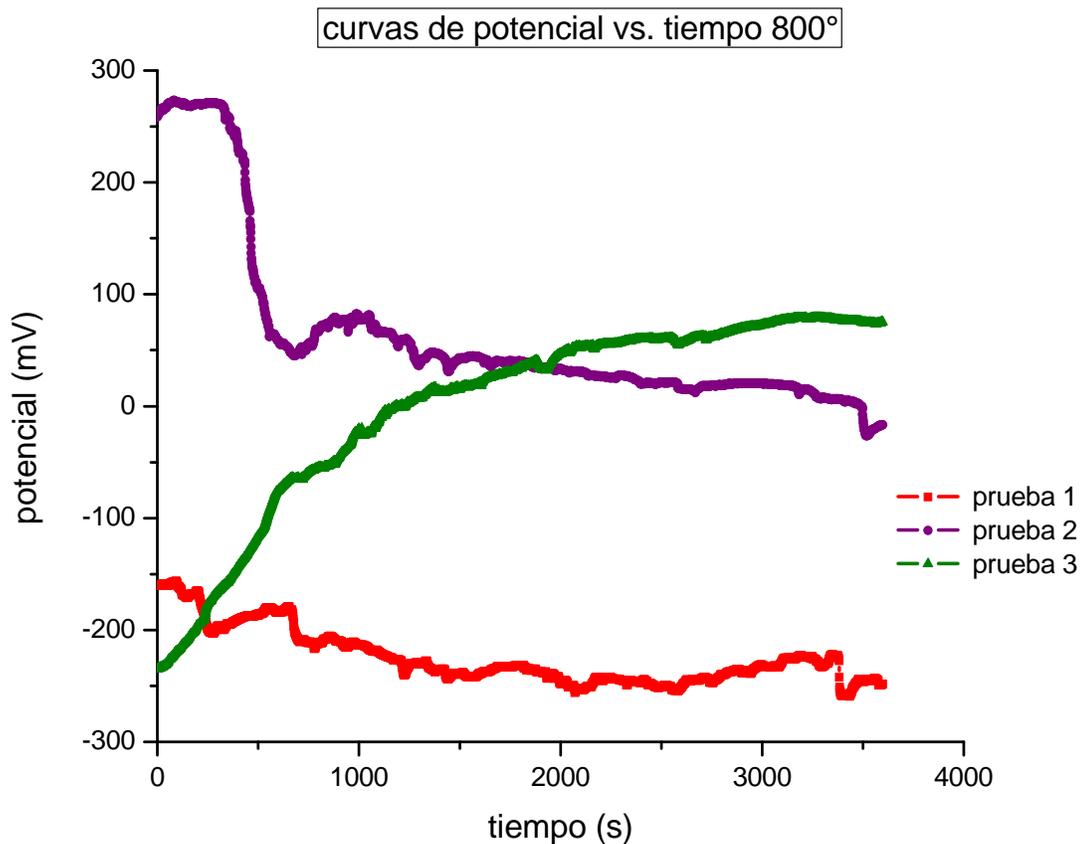


Figura 4.3.7 curvas de potencial vs. tiempo para la muestra tratada térmicamente a 800°C.

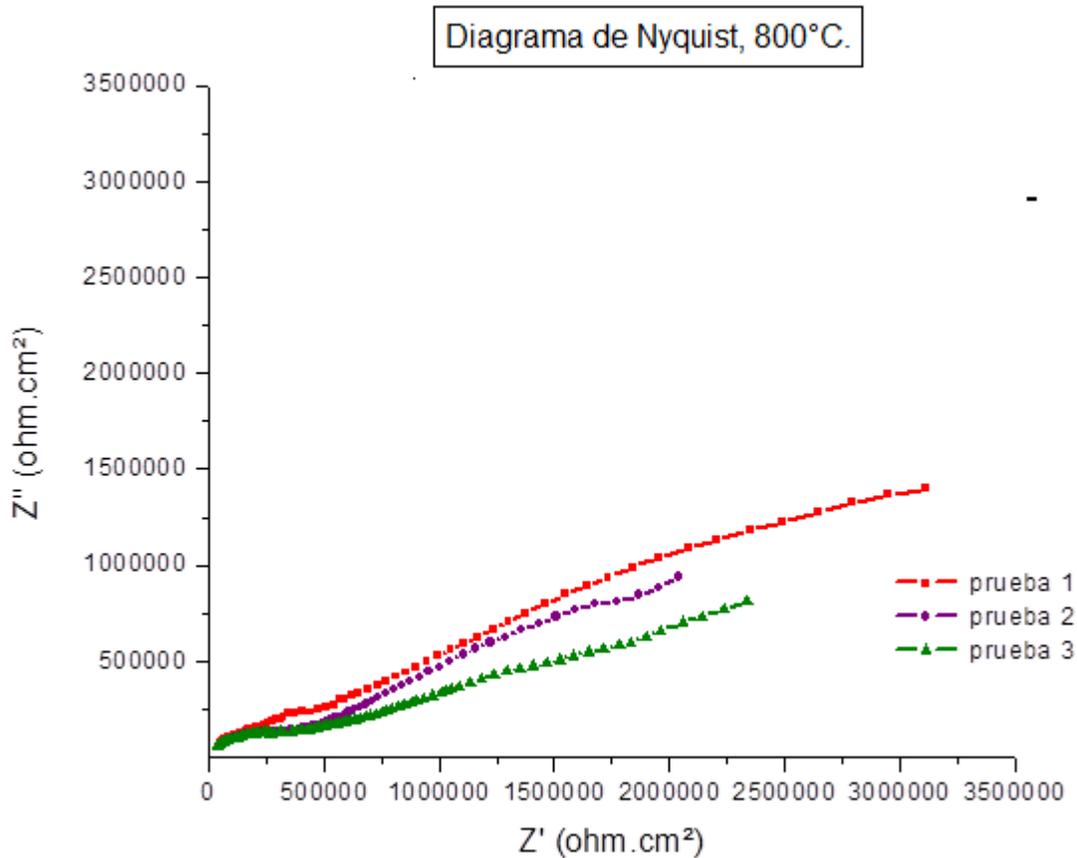


Figura 4.3.8 Diagrama de Nyquist para la muestra tratada térmicamente a 800°C.

Tabla 4.3.1 velocidad de corrosión del Ti-Al-V (800°C) obtenida por el diagrama de Nyquits.

# prueba	Resistencia a la transferencia de carga ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Densidad de corriente A/cm ²	v_{corr} mm/año	v_{corr} mpy
1	1.276E+07	2.04E-09	3.54E-05	0.014
2	3.347E+06	7.77E-09	1.35E-04	0.053
3	8.519E+06	3.05E-09	5.29E-05	0.021

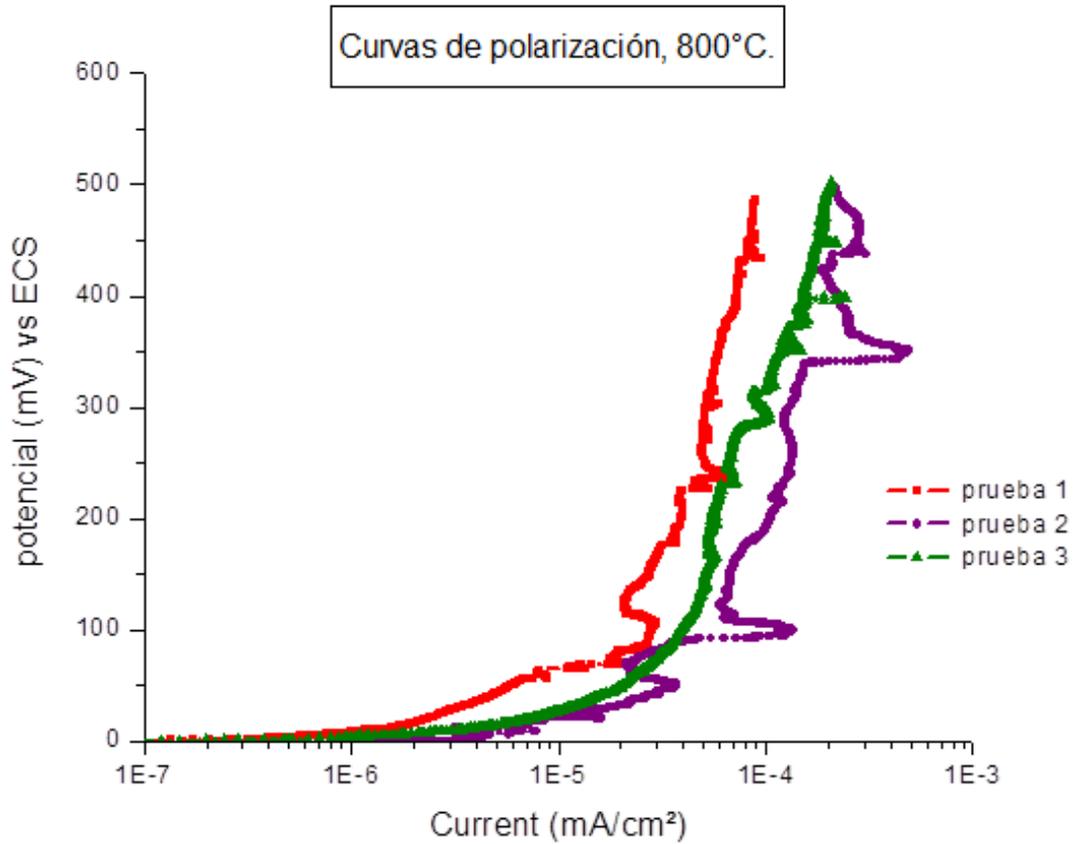


Figura 4.3.9 curvas de polarización para la muestra tratada térmicamente a 800°C.

Tabla 4.3.2 velocidad de corrosión del Ti-Al-V (800°C)

# prueba	E _{corr} mV vs. ECS	densidad de corriente mA/cm ²	v _{corr} mm/año	v _{corr} mpy
1	102.13	2.04E-04	3.54E-03	1.39
2	-80.494	7.77E-04	1.35E-02	5.31
3	-23.841	3.05E-04	5.29E-03	2.08

Evaluación electroquímica para la muestra anodizada con NaOH 1M a 10V.

Los resultados obtenidos por el anodizado con NaOH y H₃PO₄, se compararan para elegir en qué medio es más conveniente para anodizar, si ácido o básico, en base a estos resultados las probetas de Ti-Al-V serán anodizadas a diferentes voltajes. Para elegir cual medio es el óptimo para el anodizado los valores experimentales de velocidad de corrosión, y las gráficas de potencial contra tiempo, serán los parámetros que determinen la solución más conveniente para anodizar.

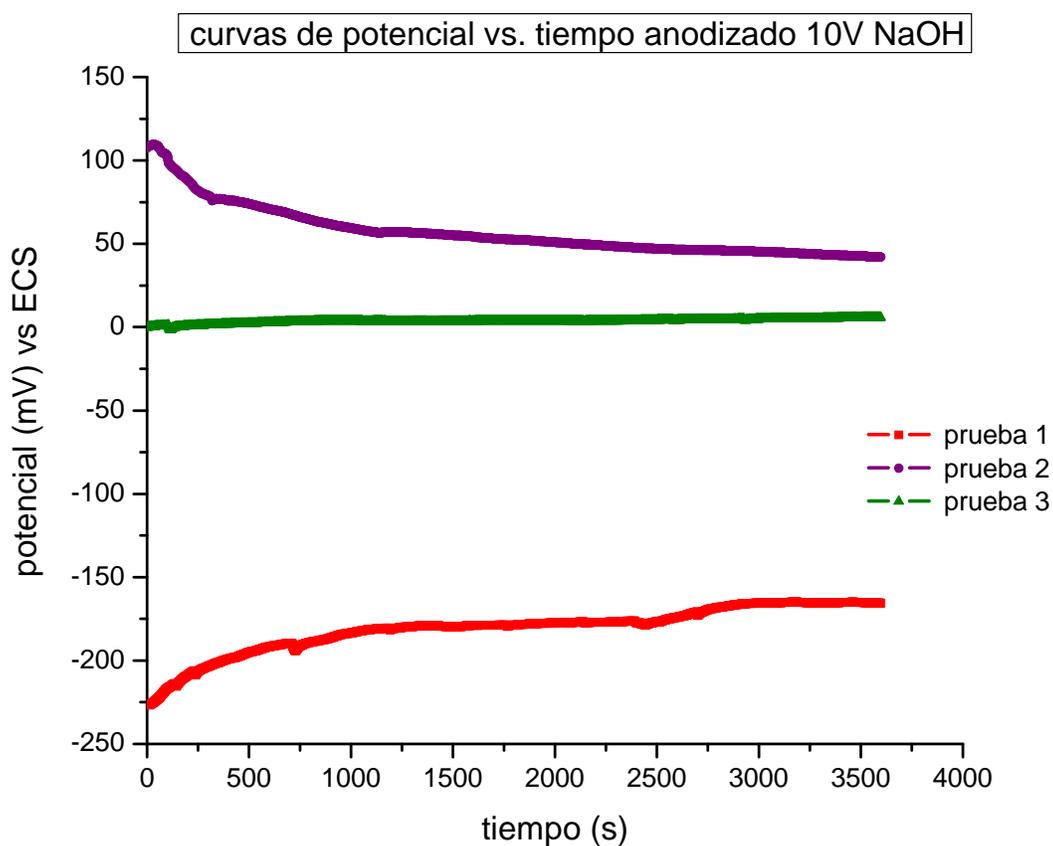


Figura 4.3.10 curvas de potencial vs. tiempo para la muestra anodizada con NaOH 1M a 10V.

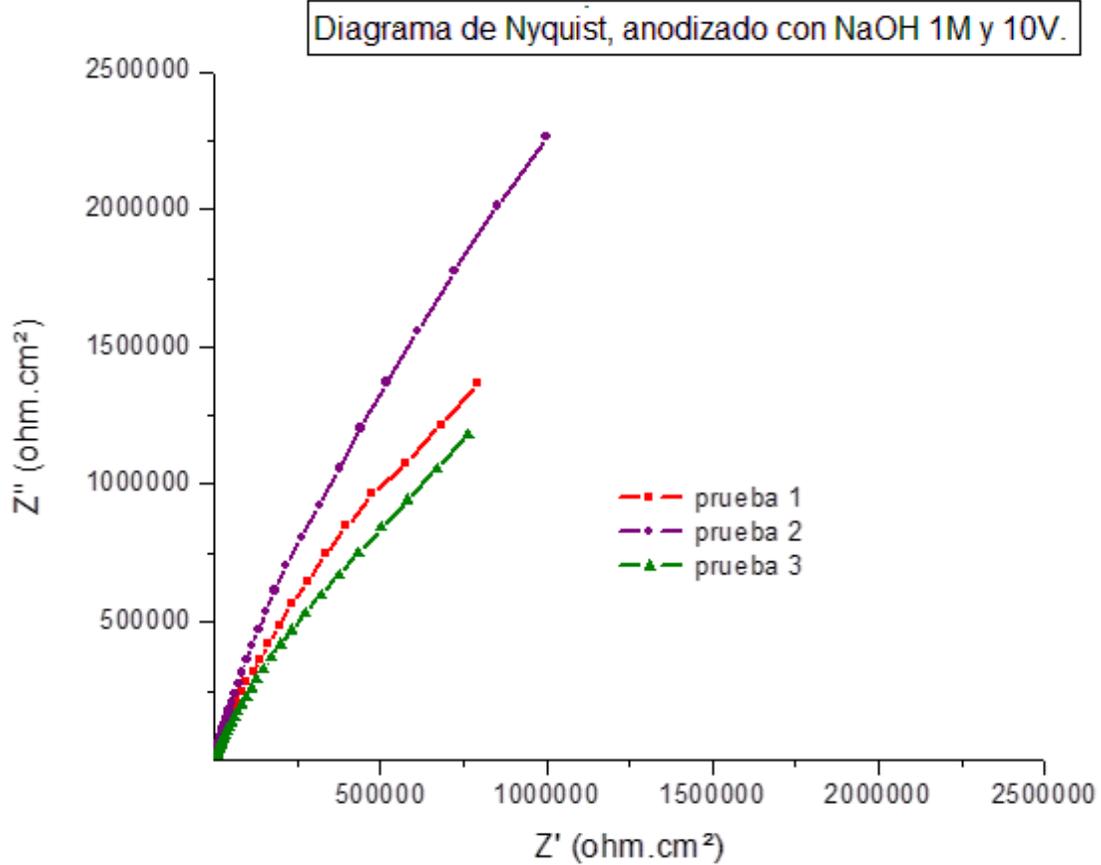


Figura 4.3.11 Diagrama de Nyquist para la muestra anodizada con NaOH 1M a 10V.

Tabla 4.4.1 velocidad de corrosión del Ti-Al-V (anodizado con NaOH 1M a 10V) obtenida por el diagrama de Nyquits.

# prueba	Resistencia a la transferencia de carga ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Densidad de corriente A/cm^2	v_{corr} mm/año	v_{corr} mpy
1	5.847E+06	4.45E-09	7.72E-05	0.030
2	1.642E+07	1.58E-09	2.74E-05	0.011
3	7.876E+06	3.30E-09	5.72E-05	0.023

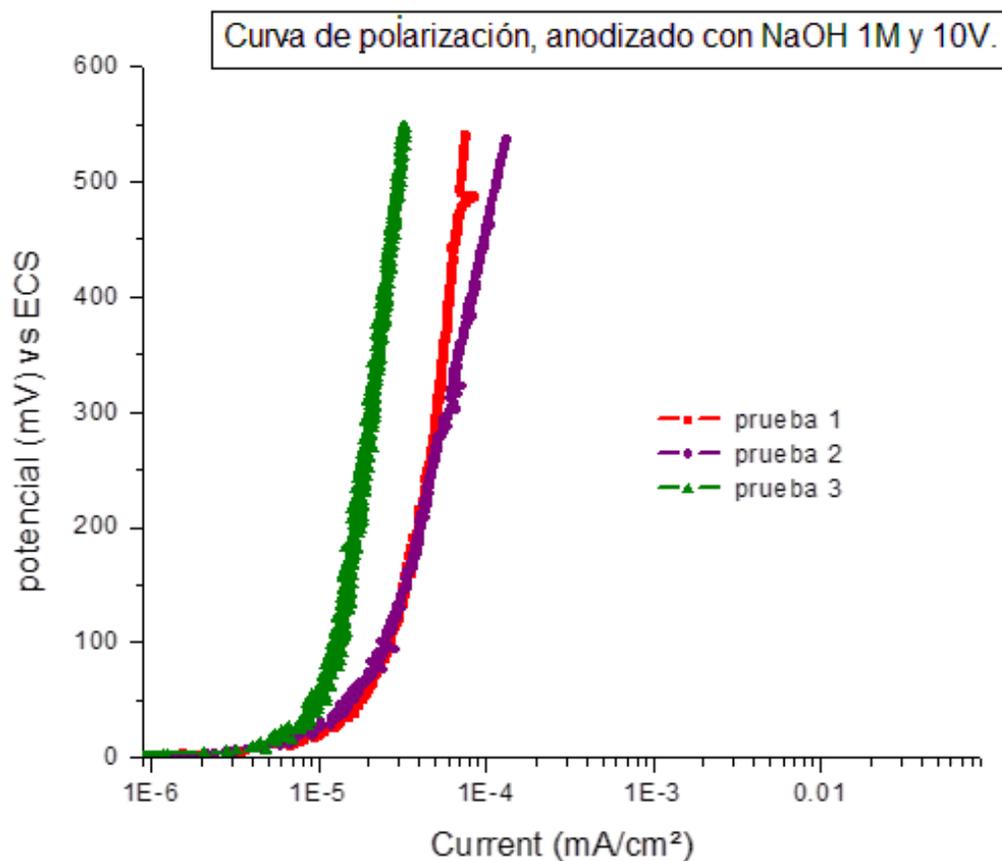


Figura 4.3.12 curvas de polarización para la muestra anodizada con NaOH 1M a 10V.

Tabla 4.4.2 velocidad de corrosión del Ti-Al-V (anodizado con NaOH 1M a 10V) obtenida por el diagrama de Nyquits.

# prueba	E_{corr} mV vs. ECS	densidad de corriente mA/cm ²	v_{corr} mm/año	v_{corr} mpy
1	-207.3	9.50E-06	1.65E-04	0.065
2	2.08	2.50E-05	4.34E-04	0.171
3	9.251	1.80E-05	3.12E-04	0.123

Evaluación electroquímica para la muestra anodizada con H_3PO_4 1M a 10V.

Los resultados anteriores (anodizado con NaOH) comparados con los datos mostrados en las tablas 4.2.1 y 4.2.1 y comparados con las tablas 4.5.1 y 4.5.2 se obtienen valores muy similares en velocidades de corrosión, los criterios para elegir el medio de anodizado se basaran en las gráficas de potencial vs. tiempo ya que estas muestran una relación de estabilidad entre la interfase electrolito-capa pasiva y la facilidad en la preparación de la solución de anodizado. Con estos dos criterios las solución de NaOH presenta una estabilidad mejor en comparación a la solución acida de H_3PO_4 . La manejabilidad del HaOH es más encilla que la del H_3PO_4 , además que es más barato y menos peligroso lo hace el mejor electrolito para anodizar el Ti-Al-V.

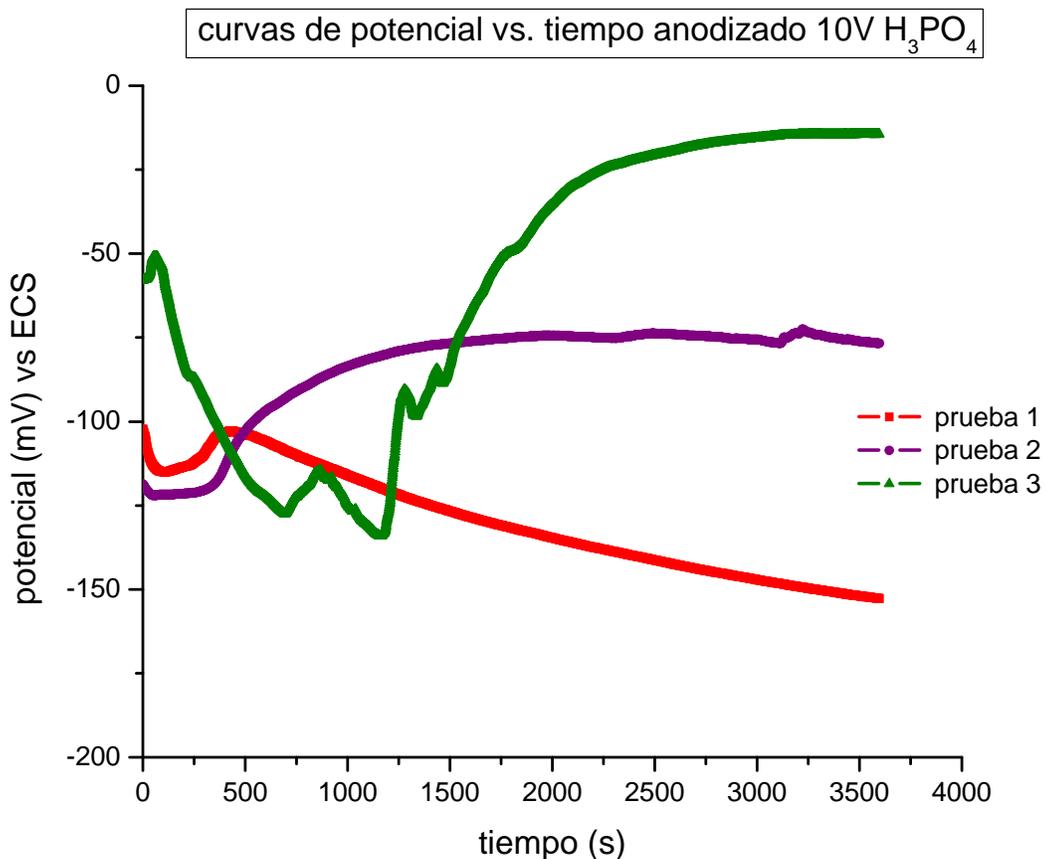


Figura 4.3.13 curvas de potencial vs. tiempo para la muestra tratada térmicamente a 800°C.

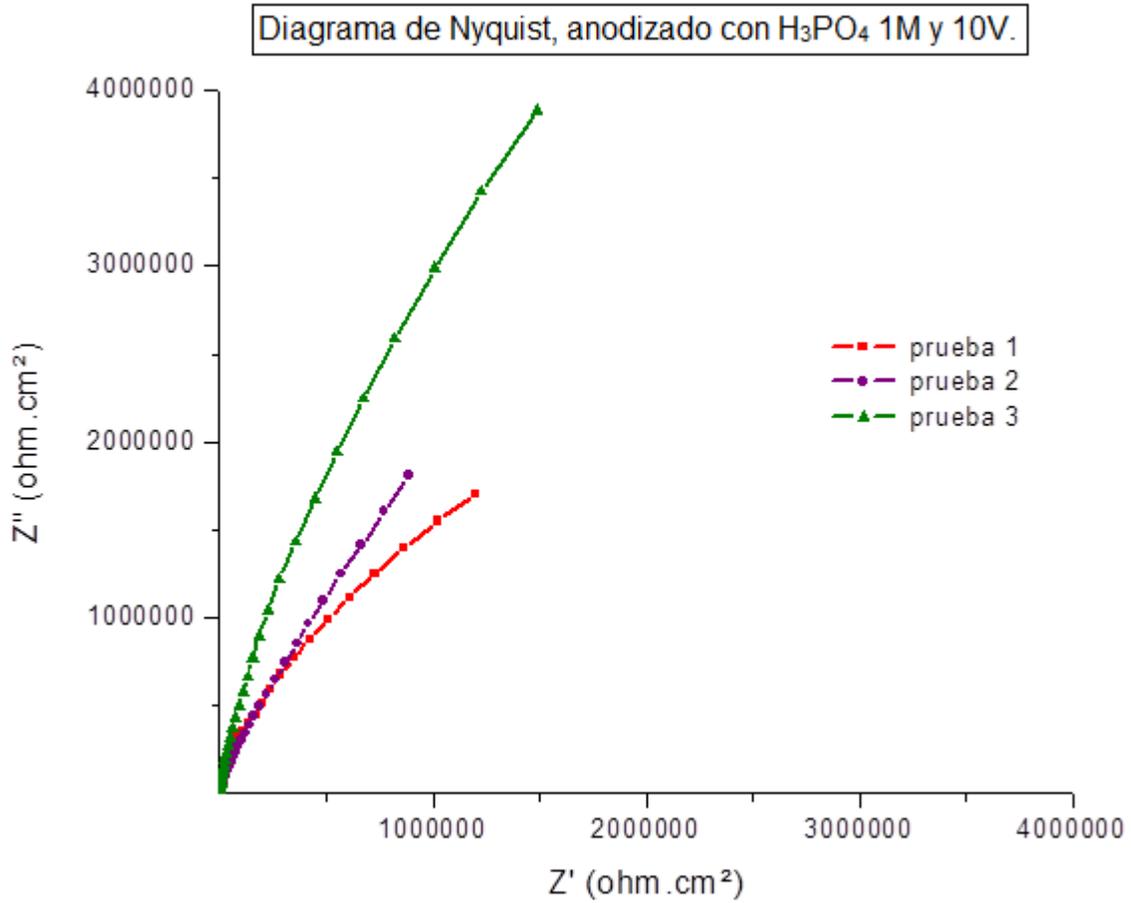


Figura 4.3.14 Diagrama de Nyquist para la muestra anodizada con H₃PO₄ 1M a 10V.

Tabla 4.5.1 velocidad de corrosión del Ti-Al-V (anodizado con H₃PO₄ 1M a 10V) obtenida por el diagrama de Nyquits.

# prueba	Resistencia a la transferencia de carga ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Densidad de corriente A/cm^2	v_{corr} mm/año	v_{corr} mpy
1	6.938E+06	3.75E-09	6.50E-05	0.026
2	2.559E+07	1.02E-09	1.77E-05	0.007
3	2.335E+07	1.11E-09	1.93E-05	0.008

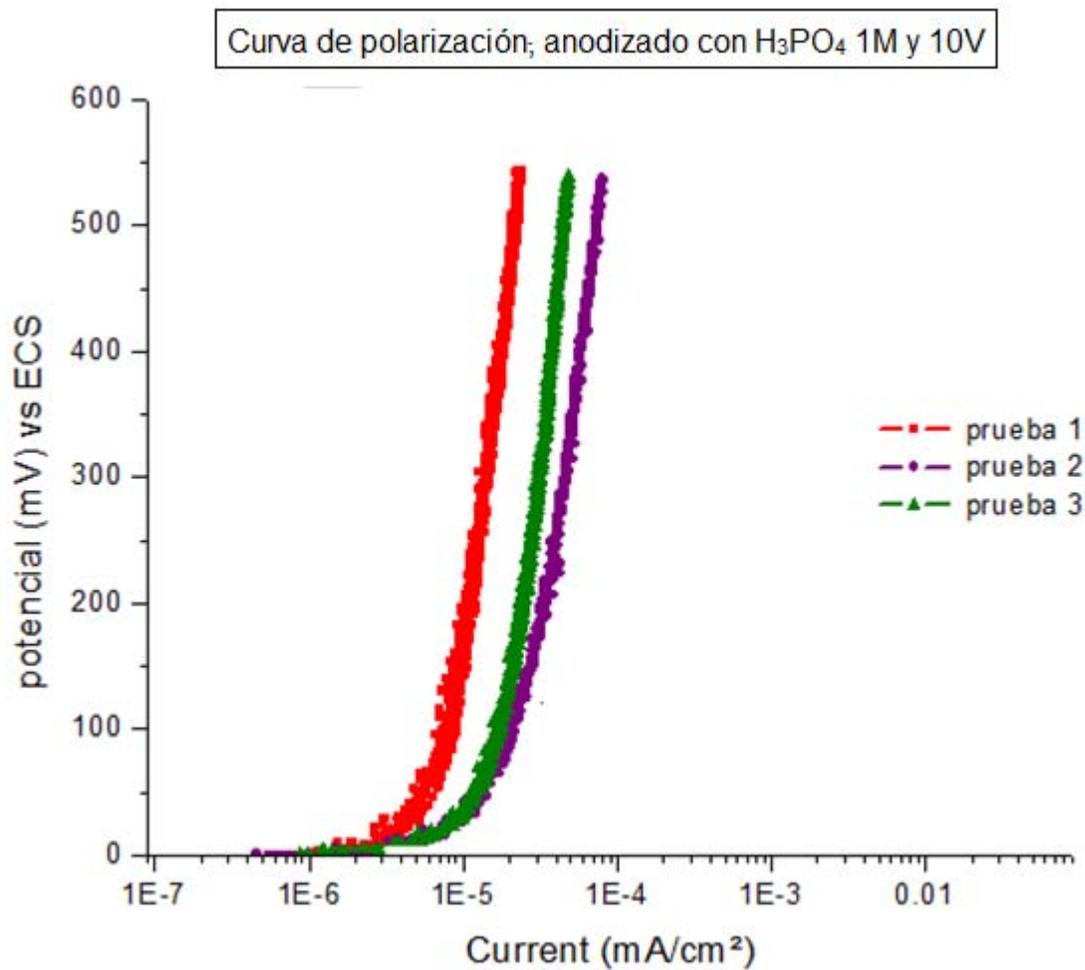


Figura 4.3.15 curvas de polarización para la muestra anodizada con H₃PO₄ 1M a 10V.

Tabla 4.5.2 velocidad de corrosión del Ti-Al-V (anodizado con H₃PO₄ 1M a 10V) obtenida por el diagrama de Nyquits

# prueba	E _{corr} mV vs. ECS	densidad de corriente mA/cm ²	v _{corr} mm/año	v _{corr} mpy
1	-204.58	8.20E-06	1.42E-04	0.056
2	-128.87	1.20E-05	2.08E-04	0.082
3	-61.049	1.80E-05	3.12E-04	0.123

Evaluación electroquímica para la muestra anodizada con NaOH 1M a 5V.

El anodizado a 5V tiene una salida de densidad de corriente muy silmilar a los valores mostrados en las tablas 4.2.1 y 4.2.2 correspondientes al tratamiento termicos de 800°C. La proteccion que se obtiene a bajos voltajes obtenidos por anodizado tiene mayores ventajas que la proteccion que se obtiene a alta temperatura (800°C) como lo son: ahorro de energia y tiempo.

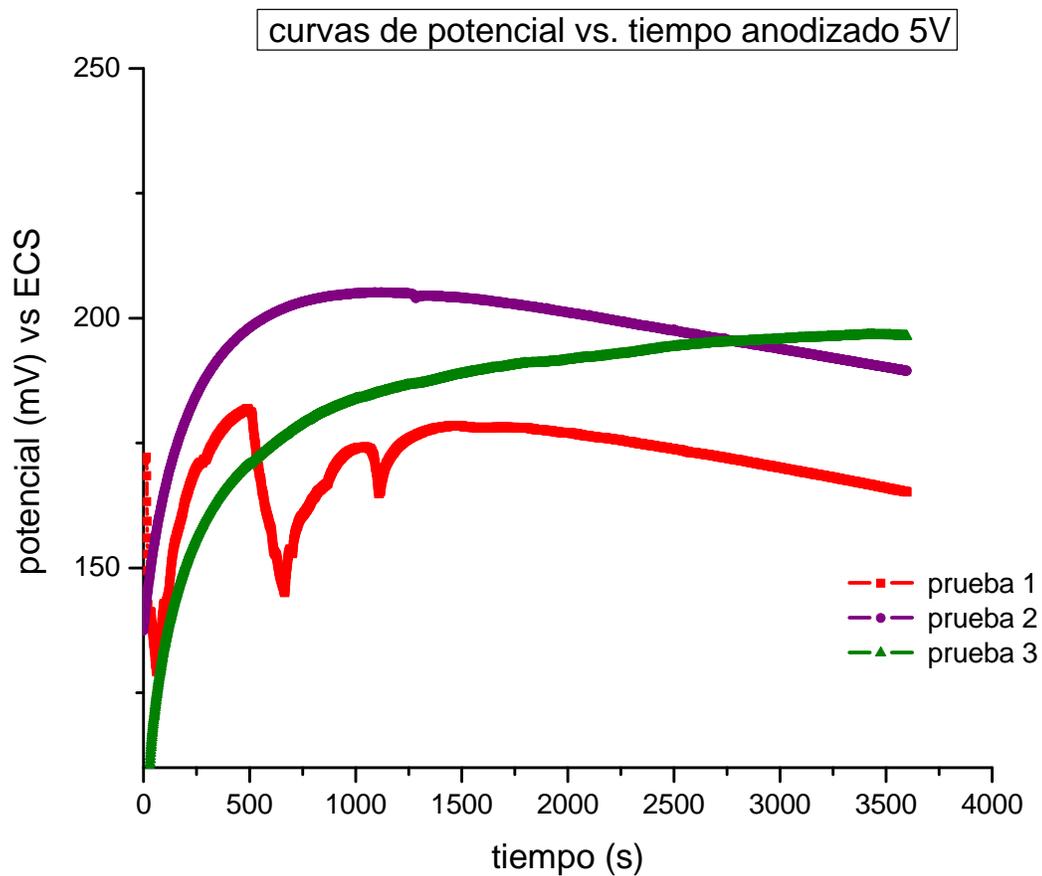


Figura 4.3.16 curvas de potencial vs. tiempo para la muestra anodizada con NaOH 1M a 5V.

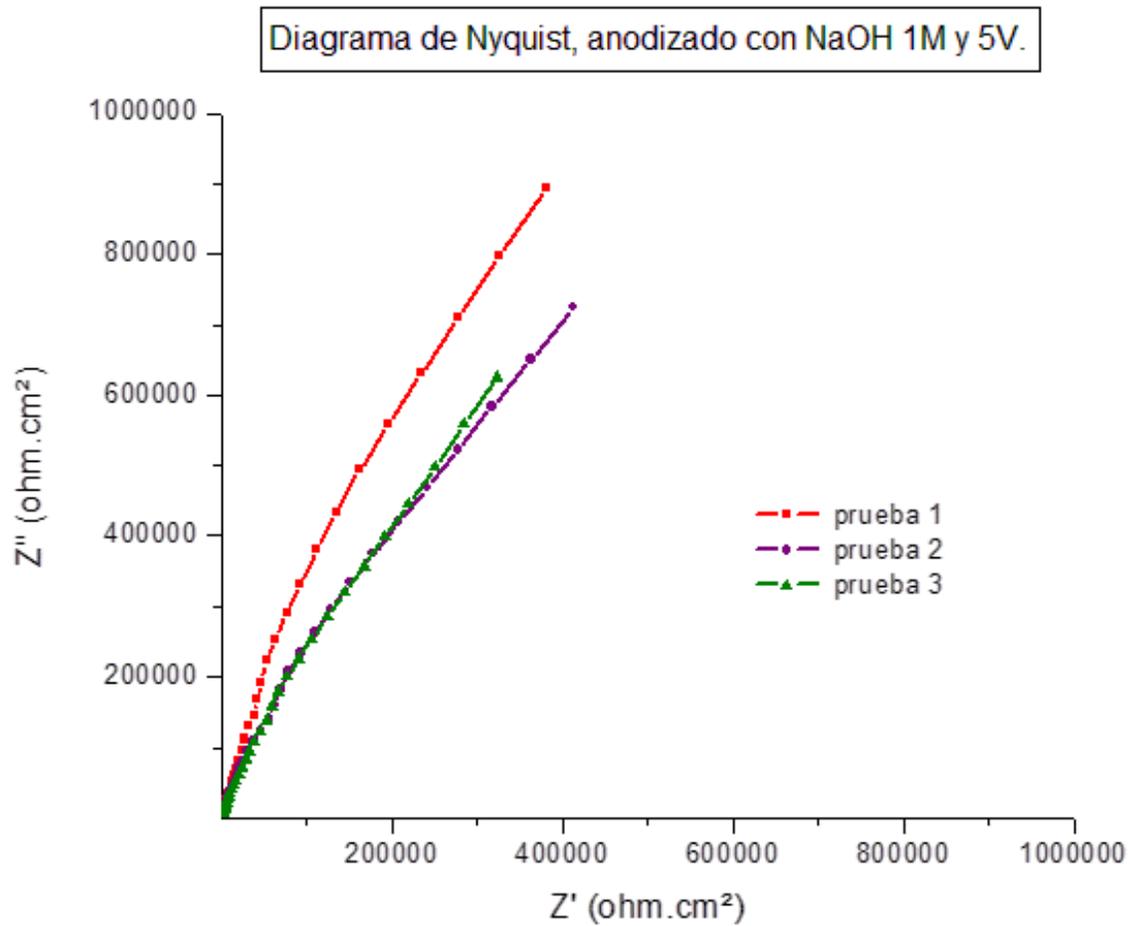


Figura 4.3.17 Diagrama de Nyquist para la muestra anodizada con NaOH 1 M a 5V.

Tabla 4.6.1 velocidad de corrosión del Ti-Al-V (anodizado con NaOH 1M a 5V) obtenida por el diagrama de Nyquits.

# prueba	Resistencia a la transferencia de Carga ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Densidad de corriente mA/cm^2	V_{corr} mm/año	V_{corr} mpy
1	5.033E+06	3.17E-09	5.50E-05	0.022
2	5.313E+06	2.89E-09	5.01E-05	0.020
3	6.235E+06	2.17E-09	3.76E-05	0.015

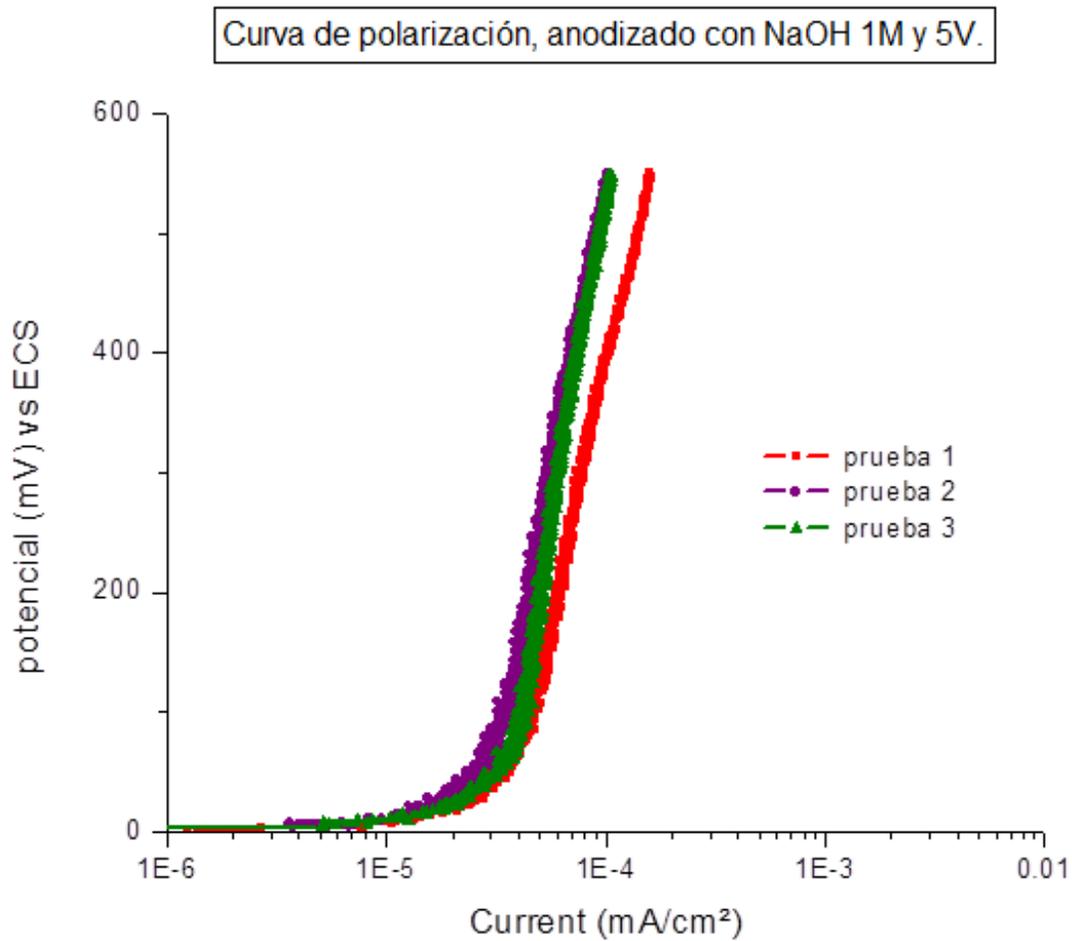


Figura 4.3.18 curvas de polarización para la muestra anodizada con NaOH 1M a 5V.

Tabla 4.6.2 velocidad de corrosión del Ti-Al-V (anodizado con NaOH 1M a 5V)

# prueba	E _{corr} mV vs. ECS	densidad de corriente mA/cm ²	v _{corr} mm/año	v _{corr} mpy
1	100.25	5.50E-05	9.54E-04	0.376
2	128.41	4.50E-05	7.80E-04	0.307
3	148.01	5.00E-05	8.67E-04	0.341

Evaluación electroquímica para la muestra anodizada con NaOH 1M a 15V.

Al aumentar el voltaje de anodizado la protección de la películas pasivas aumenta, esto se ve en las tablas 4.7.1 y 4.7.2, que a comparación con los anodizados a 5V los anodizados a 15V tienen mejor protección anticorrosiva.

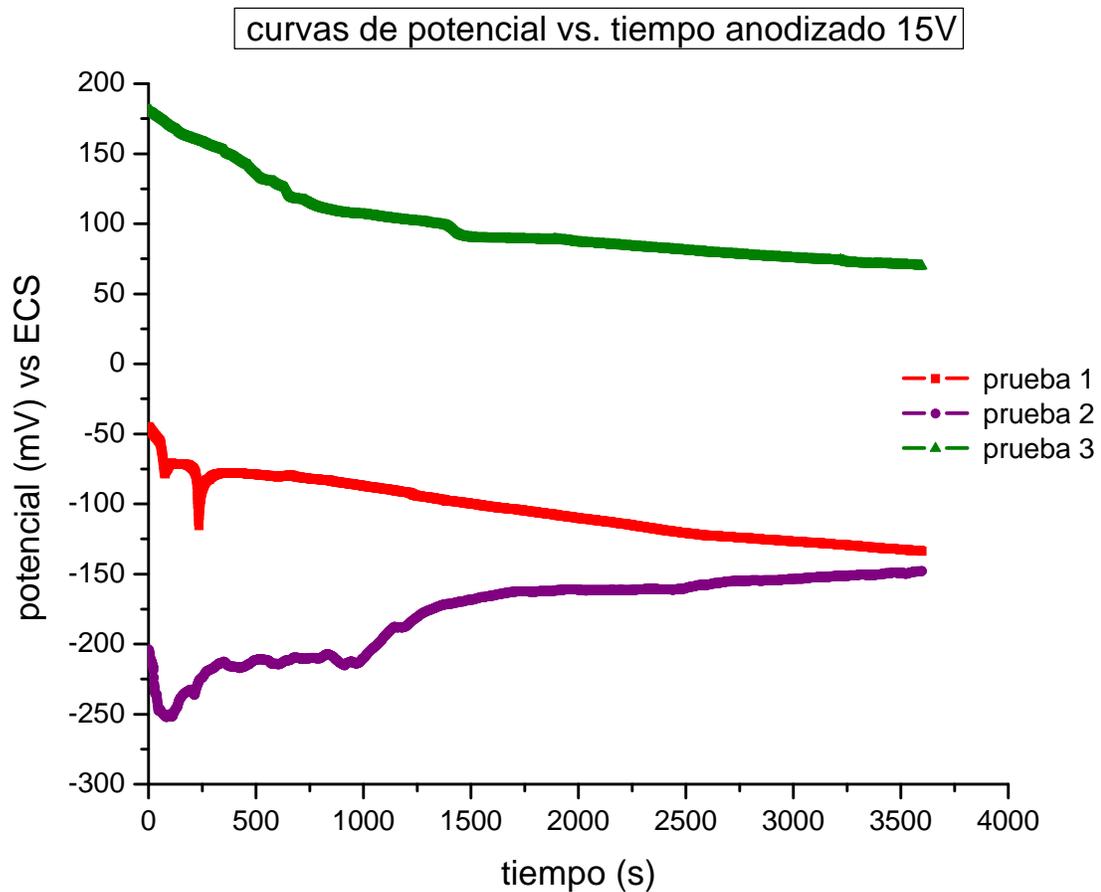


Figura 4.3.19 curvas de potencial vs. tiempo para la muestra anodizada con NaOH 1M a 15V.

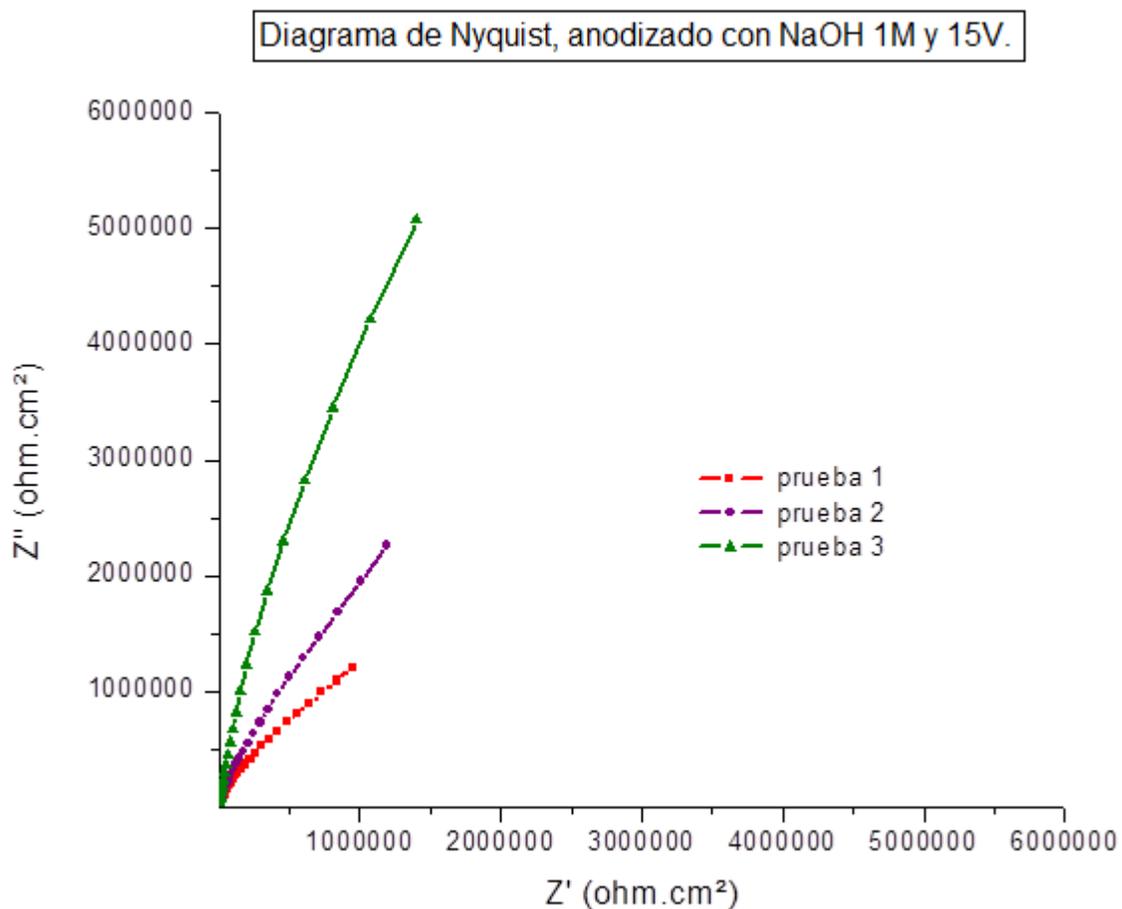


Figura 4.3.20 Diagrama de Nyquist para la muestra anodizada con NaOH 1M a 15V.

Tabla 4.7.1 velocidad de corrosión del Ti-Al-V (anodizado con NaOH 1M a 15V) obtenida por el diagrama de Nyquits.

# prueba	Resistencia a la transferencia de carga ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Densidad de corriente A/cm^2	v_{corr} mm/año	v_{corr} mpy
1	6.444E+06	4.03E-09	6.99E-05	0.028
2	2.088E+07	1.25E-09	2.17E-05	0.009
3	4.116E+07	6.32E-10	1.10E-05	0.004

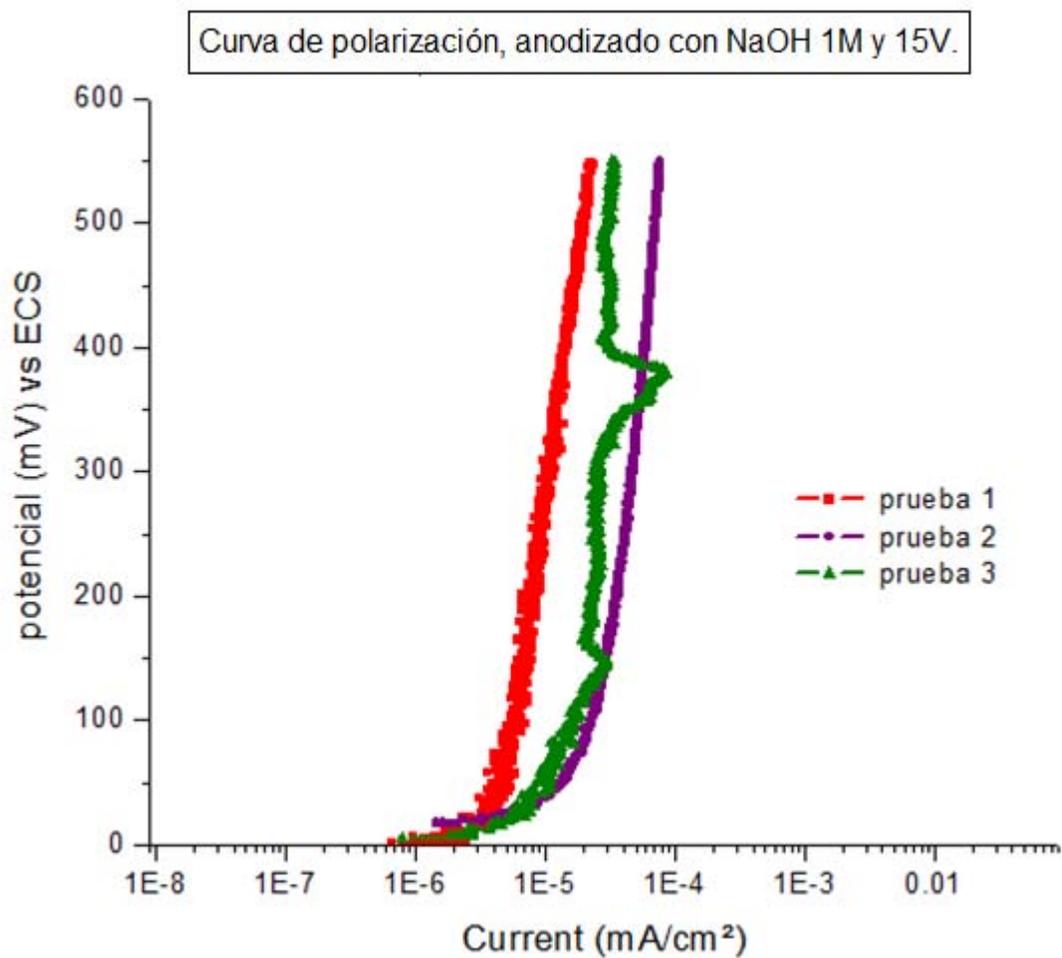


Figura 4.3.21 curvas de polarización para la muestra anodizada con NaOH 1M a 15V.

Tabla 4.7.2 velocidad de corrosión del Ti-Al-V (anodizado con NaOH 1M a 15V)

# prueba	E_{corr} mV vs. ECS	densidad de corriente mA/cm^2	v_{corr} mm/año	v_{corr} mpy
1	-184.05	2.00E-05	3.47E-04	0.137
2	-171.04	1.50E-05	2.60E-04	0.102
3	-167.48	8.50E-06	1.47E-04	0.058

Evaluación electroquímica para la muestra anodizada con NaOH 1M a 30V.

El anodizado a 30V resulto el mejor medio para la obtención de películas pasivas, los valores de salida de corriente son los de menor valor comparado con los otros dos voltajes de anodizado (5V y 15V). Como se había planteado en la hipótesis, estos valores de densidad de corriente disminuyeron conforme el voltaje de anodizado aumento de 5V a 30V mostrado en las tablas 4.8.1 y 4.8.2.

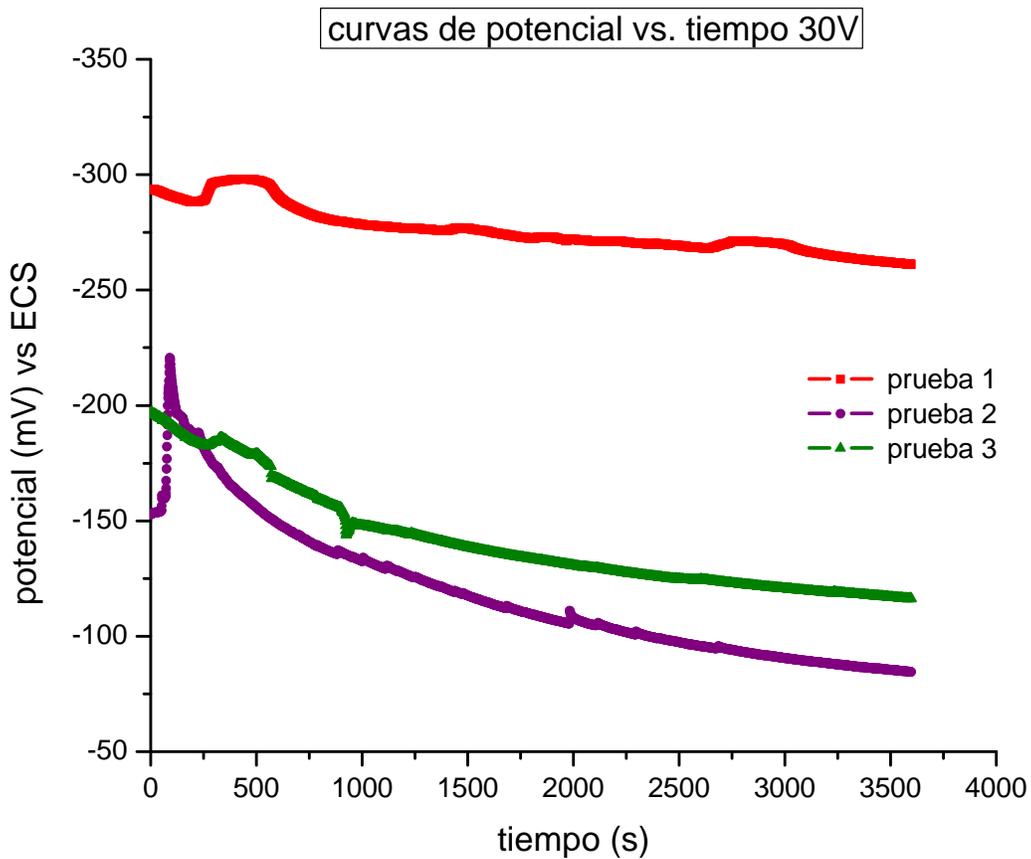


Figura 4.3.22 curvas de potencial vs. tiempo para la muestra anodizada con NaOH 1M a 30V.

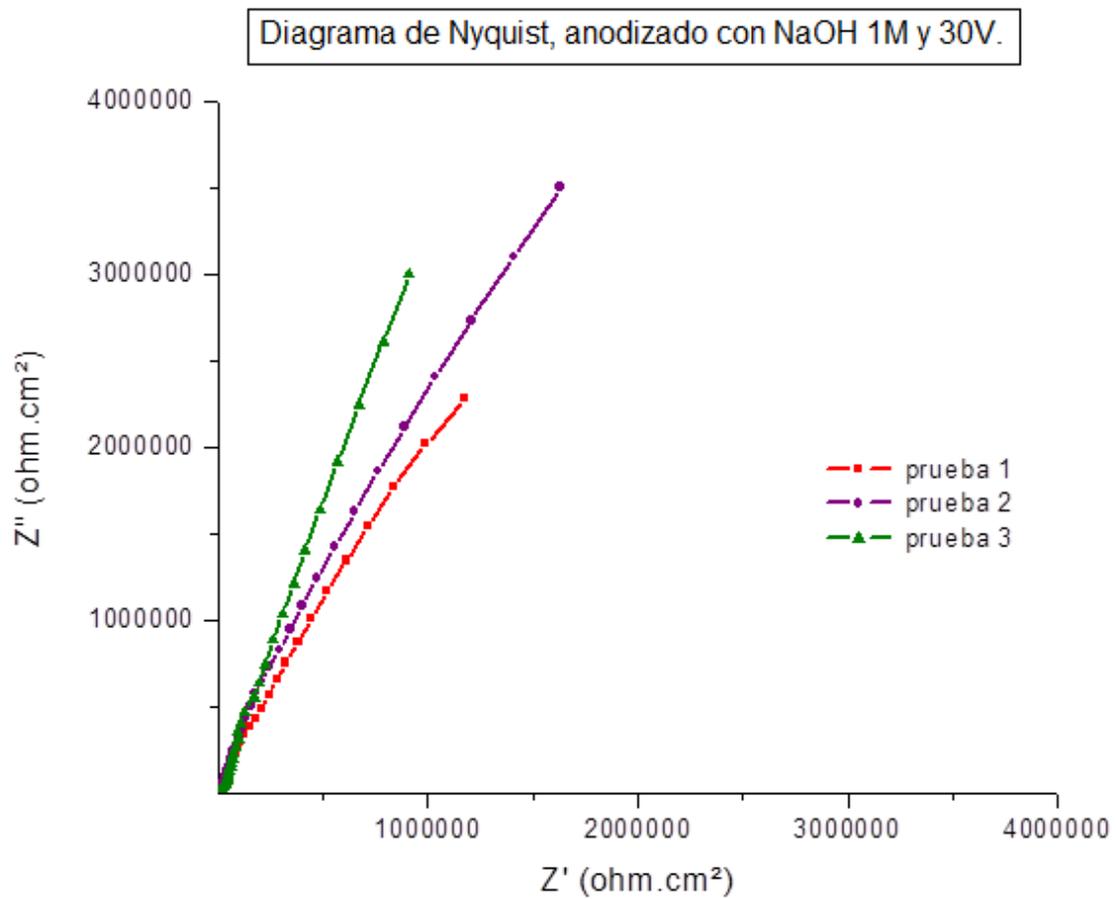


Figura 4.3.23 Diagrama de Nyquist para la muestra anodizada con NaOH 1M a 30V.

Tabla 4.8.1 velocidad de corrosión del Ti-Al-V (anodizado con NaOH 1M a 30V) obtenida por el diagrama de Nyquits.

# prueba	Resistencia a la transferencia de carga ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Densidad de corriente A/cm^2	v_{corr} mm/año	v_{corr} mpy
1	2.050E+07	1.27E-09	2.20E-05	0.009
2	3.254E+07	7.99E-10	1.39E-05	0.005
3	1.263E+08	2.06E-10	3.57E-06	0.001

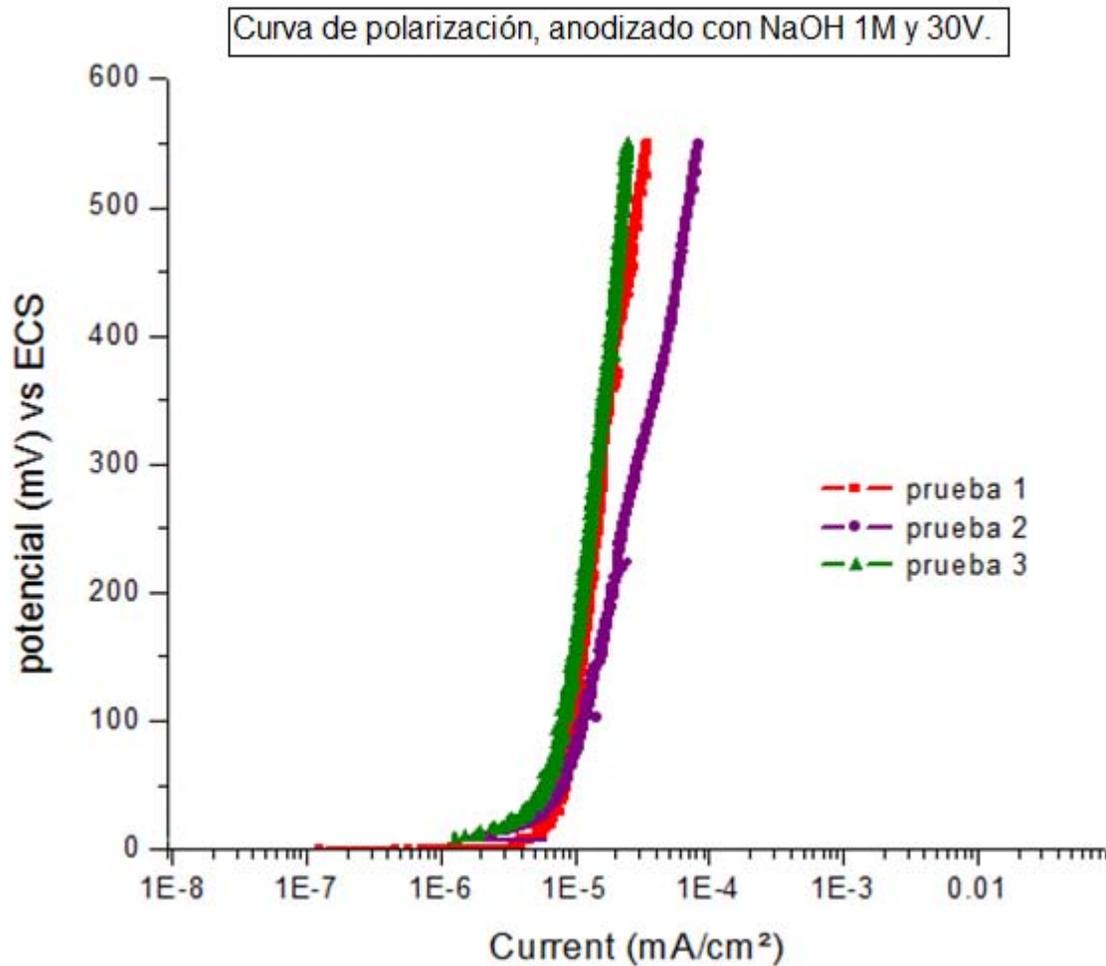


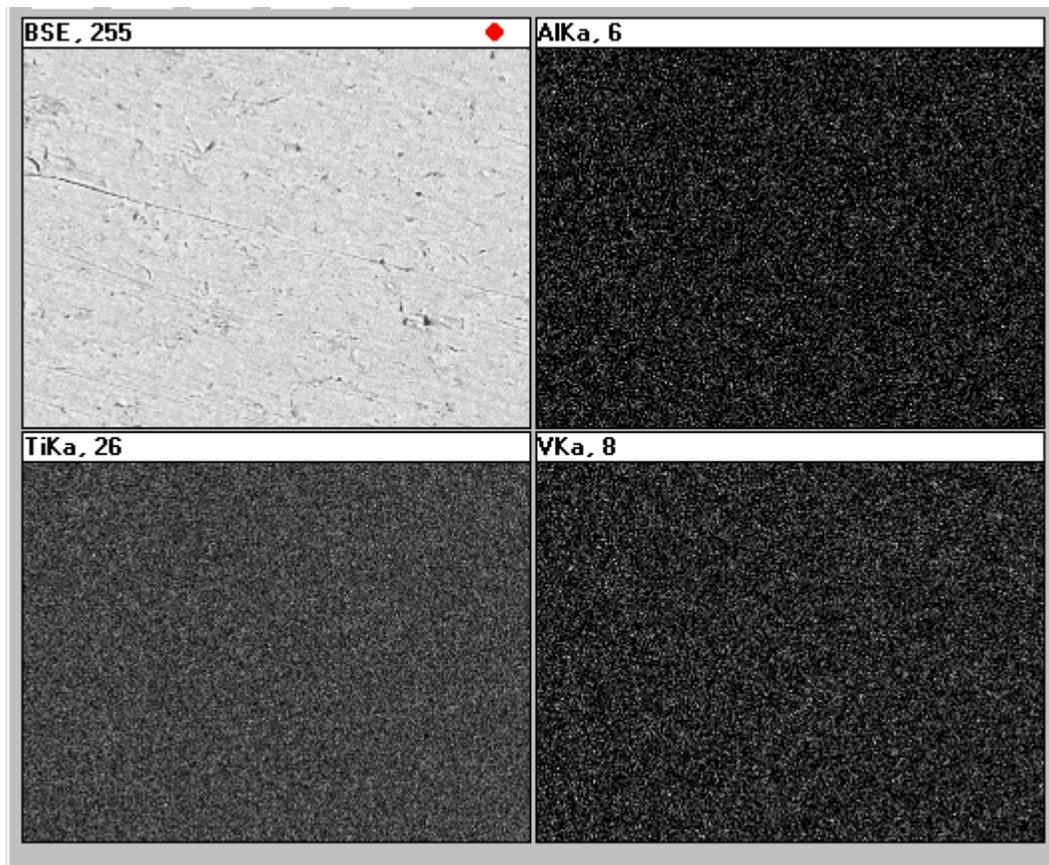
Figura 4.3.24 curvas de polarización para la muestra anodizada con NaOH 1M a 30V.

Tabla 4.8.2 velocidad de corrosión del Ti-Al-V (anodizado con NaOH 1M a 30V)

# prueba	E_{corr} mV vs. ECS	densidad de corriente mA/cm^2	V_{corr} mm/año	V_{corr} mpy
1	-298.5	9.00E-06	1.56E-04	0.061
2	-119.95	8.40E-06	1.46E-04	0.057
3	-159.2	7.70E-06	1.34E-04	0.053

4.4 Análisis de EDS superficial de la capa pasiva y la muestra de llegada.

En la Figura 4.4.1 se muestra la distribución presente para cada elemento en la aleación de Ti-6Al-4V, observando los recuadros cada elemento está distribuido uniformemente en toda la aleación. Los porcentajes mostrados para cada elemento en la imagen 4.4.1 están muy cercanos a los requeridos para trabajar con esta aleación, por lo tanto, este material cumple perfectamente con el mínimo requerido para trabajar adecuadamente.



Elmt	Spect.	Element	Atomic
	Type	%	%
Al K	ED	5.36	9.15
Ti K	ED	90.22	86.84
V K	ED	4.43	4.01
Total		100.00	100.00

Figura 4.4.1 Análisis de EDS para la muestra de Ti-Al-V testigo.

La Figura 4.4.2 muestra la distribución de los elementos presentes en la aleación de Ti-Al-V; si esperaba algún problema, como una mala distribución debido a la formación de óxidos, principalmente óxidos de titanio y óxidos de aluminio, ya que los niveles de aluminio y oxígeno aumentan mostrados en la figura 4.4.2 y por consecuencia hay una mezcla de estos dos óxidos, puesto que estos dos elementos son altamente reactivos con el oxígeno, sin embargo la especie dominante sigue siendo el óxido de titanio. Este problema no está presente por lo que la oxidación térmica como método de protección mejora las propiedades anticorrosivas para este biomaterial.

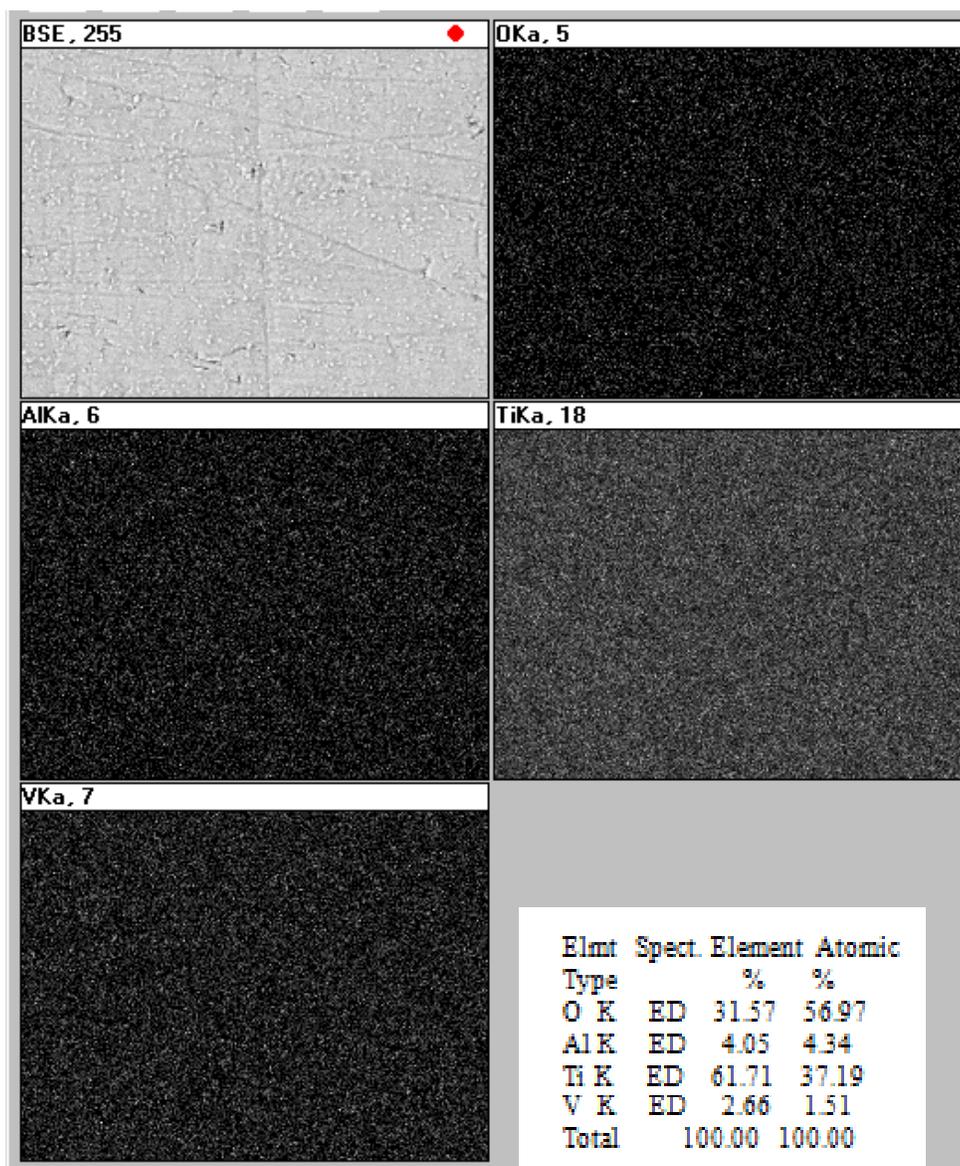


Figura 4.4.2 Análisis de EDS para la muestra de Ti-Al-V tratada térmicamente a 700°C.

En la Figura 4.4.3 se observa que la distribución de los elementos en especial los óxidos de titanio y aluminio se distribuyen homogéneamente sobre toda la superficie de la capa pasiva, y hay un ligero aumento en la concentración de aluminio, sin embargo el óxido de titanio sigue siendo la especie predominante. En estas imágenes se ve una capa más espesa de óxidos y un mayor espesor implica que la protección será mayor en comparación a la capa formada a 700°C. Con estos resultados se determina que para las capas pasivas formadas a una temperatura más alta de tratamiento se tiene un espesor mayor de óxido, lo cual provoca una mayor eficiencia en la protección del material, sin embargo, la presencia de otros oxido como el Al_2O_3 también estará presente en la capa pasiva.

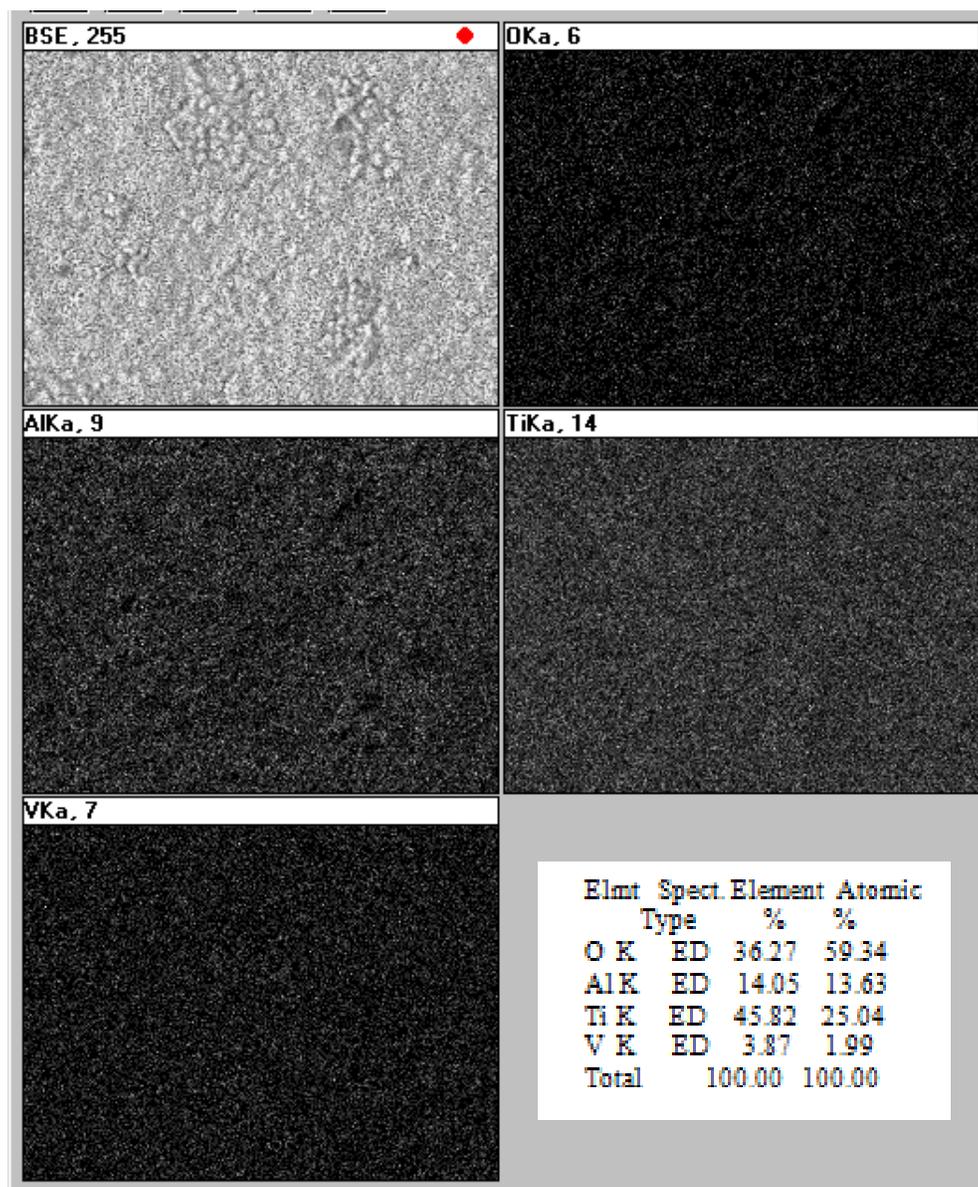


Figura 4.4.3 Análisis de EDS para la muestra de Ti-Al-V tratada térmica mente a 800°C.

En las Figuras 4.4.4 y 4.4.5, las superficies anodizadas del Ti-Al-V no muestran defectos sobre las películas pasivas y la distribución del óxido de titanio es homogénea y más compacta en comparación con las capas formadas por tratamiento térmico. Al notar que no hay diferencia entre anodizar con una base (NaOH) o un ácido (H₃PO₄), el uso de cualquiera de estas dos soluciones como electrolito para anodizado cumple perfectamente con lo requerido para obtener capas pasivas sin ningún tipo de defecto.

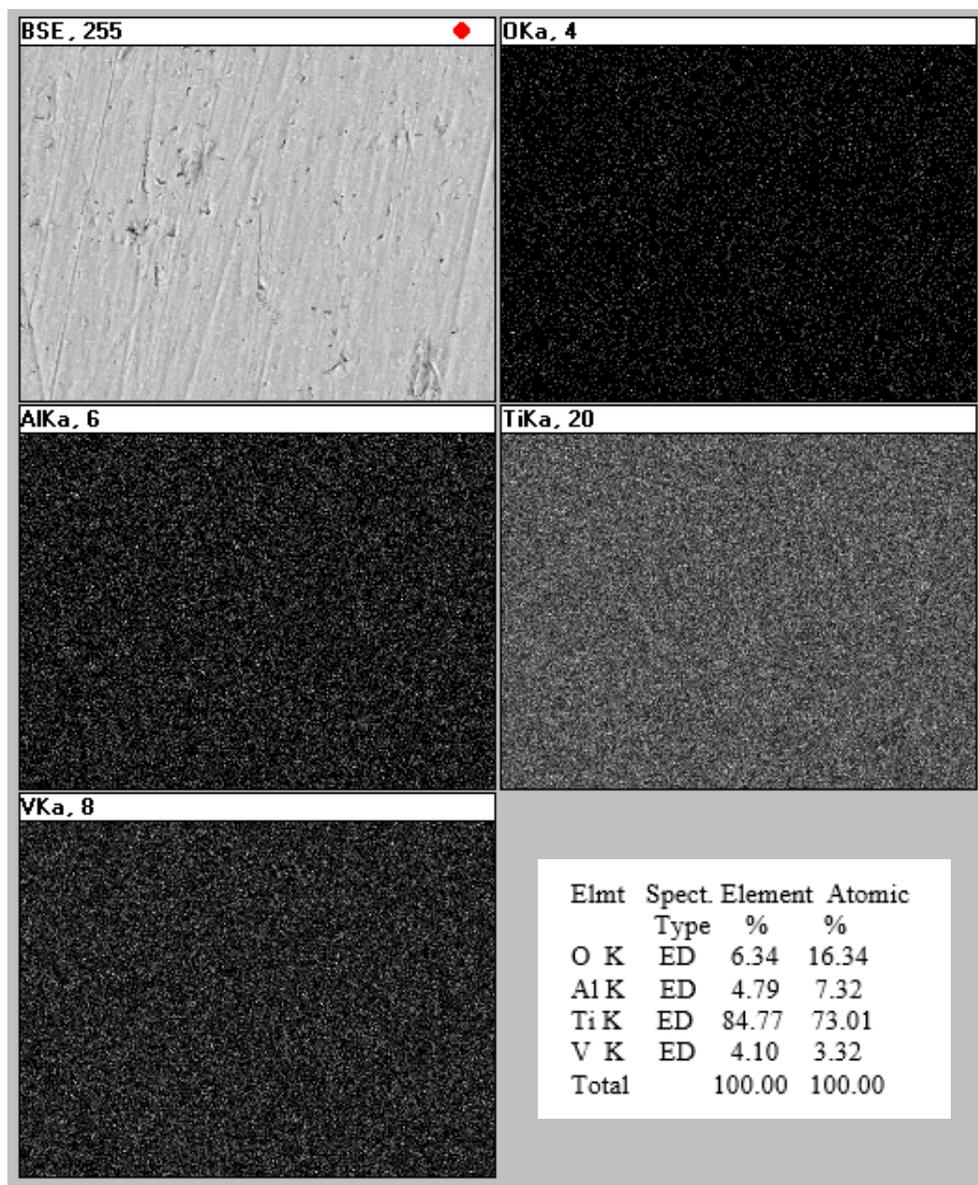


Figura 4.4.4 Análisis de EDS para la muestra de Ti-Al-V anodizada con NaOH 1M a 10V.

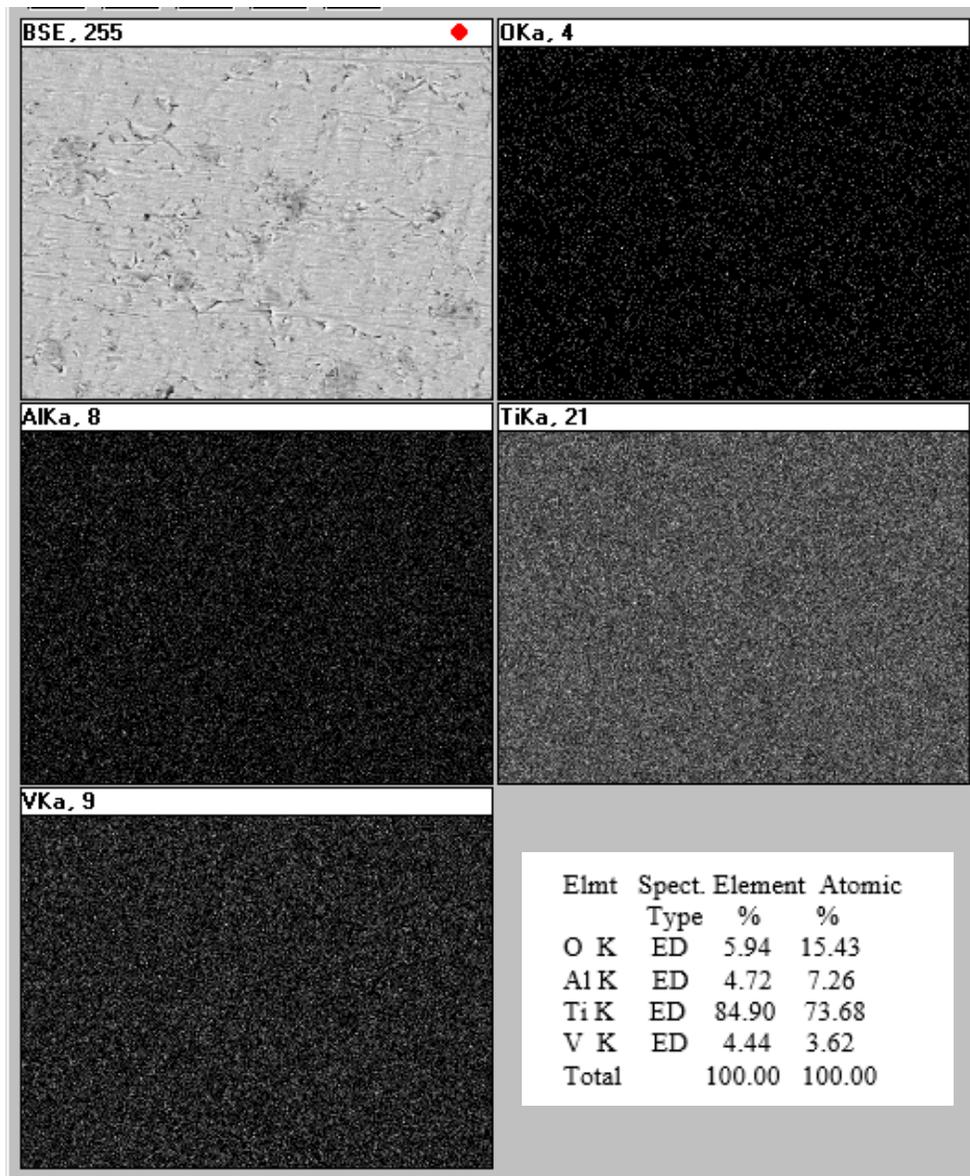


Figura 4.4.5 Análisis de EDS para la muestra de Ti-Al-V anodizada con H₃PO₄ 1M a 10V.

Las Figuras 4.4.6, 4.4.7 y 4.4.8 corresponden a los anodizados a 5V, 15V y 30V, respectivamente, la variación en el voltaje no muestra cambios significativos sobre la superficie de la capa pasiva, ya que el espesor de estas películas varía de los 24.1 a los 81.5 nm de espesor, al ser tan delgada la capa pasiva aún podemos ver la superficie del Ti-Al-V. La distribución de los elementos sobre la película pasiva de TiO₂ sigue siendo homogénea sobre toda la superficie del material y no hay defectos que puedan alterar los resultados buscados con este trabajo de experimentación.

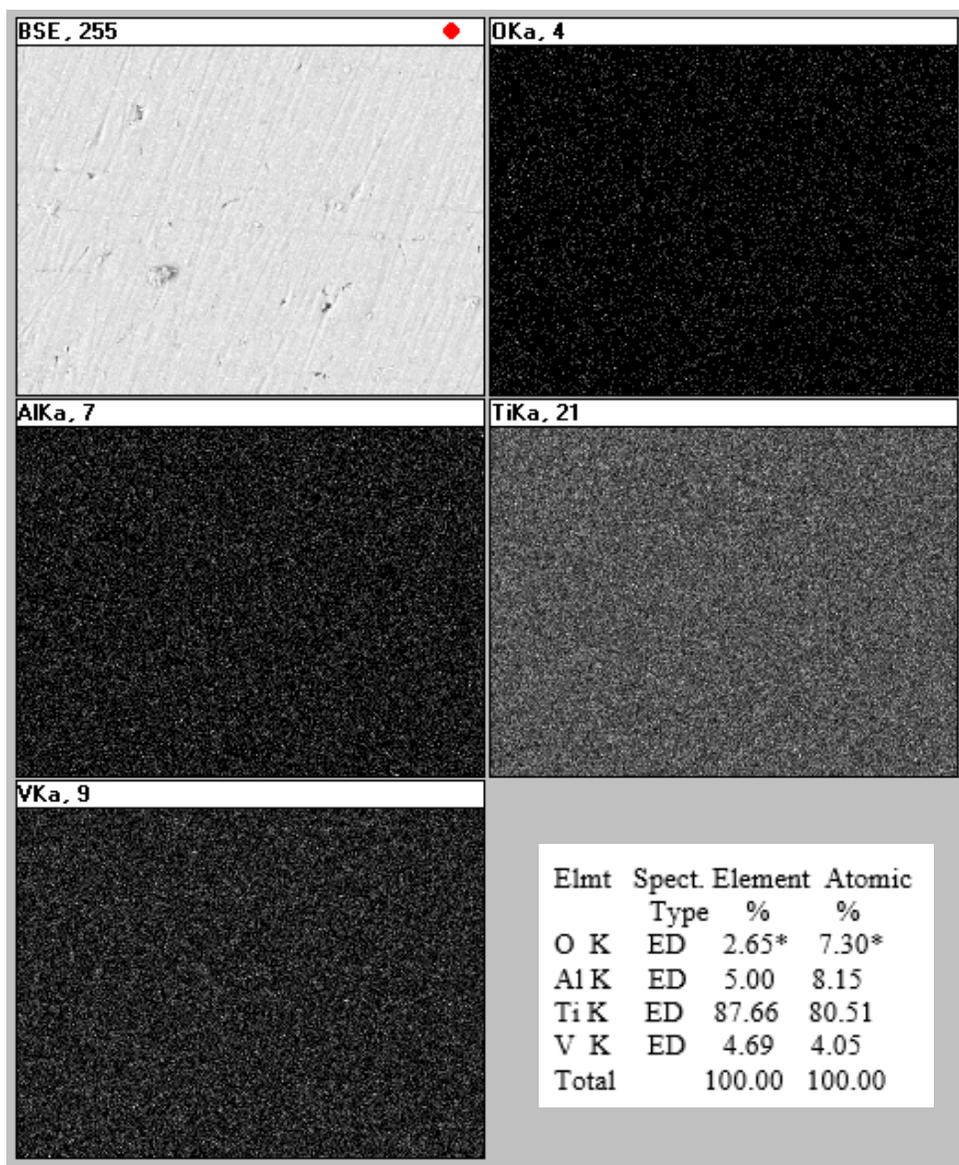


Figura 4.4.6 Análisis de EDS para la muestra de Ti-Al-V anodizada con NaOH a 5V.

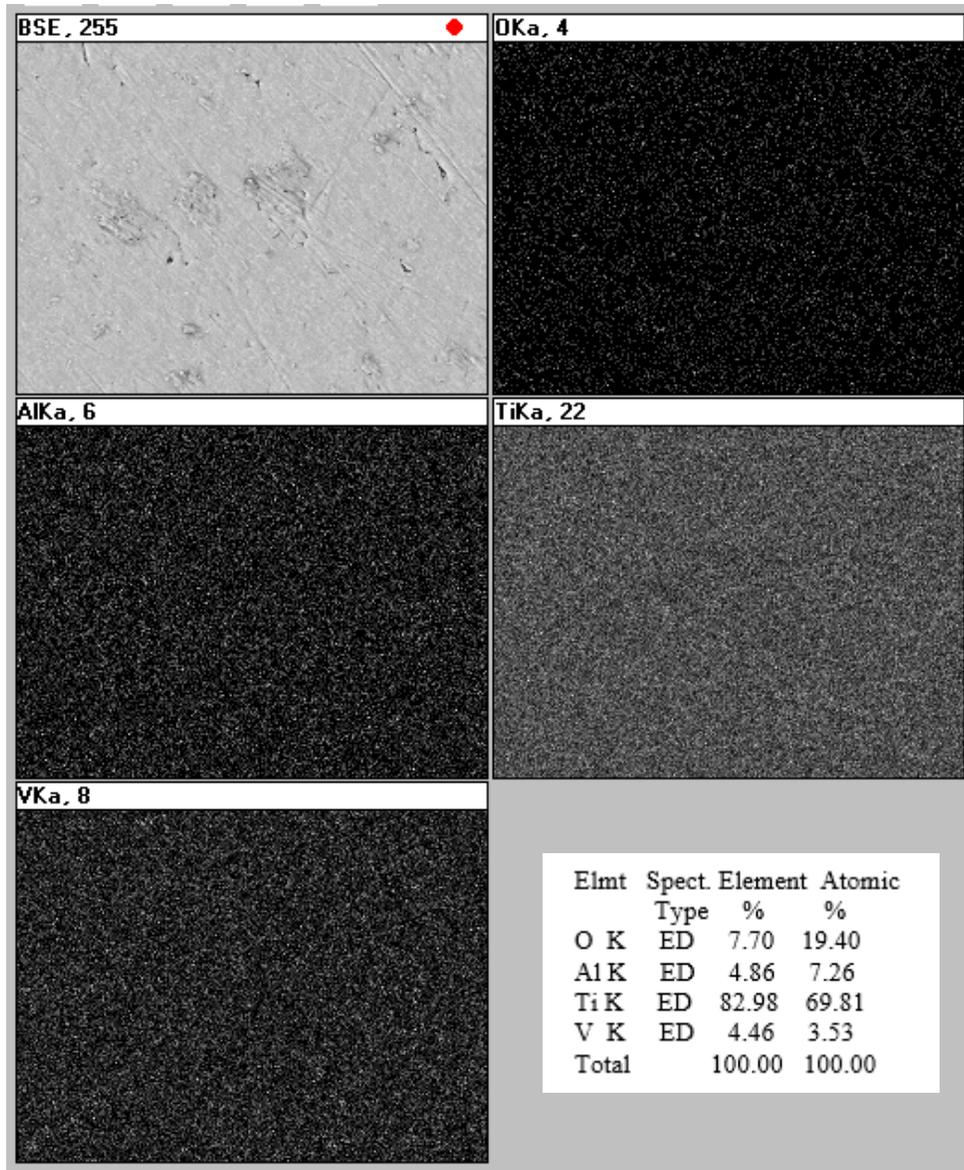


Figura 4.4.7 Análisis de EDS para la muestra de Ti-Al-V anodizada con NaOH a 15V.

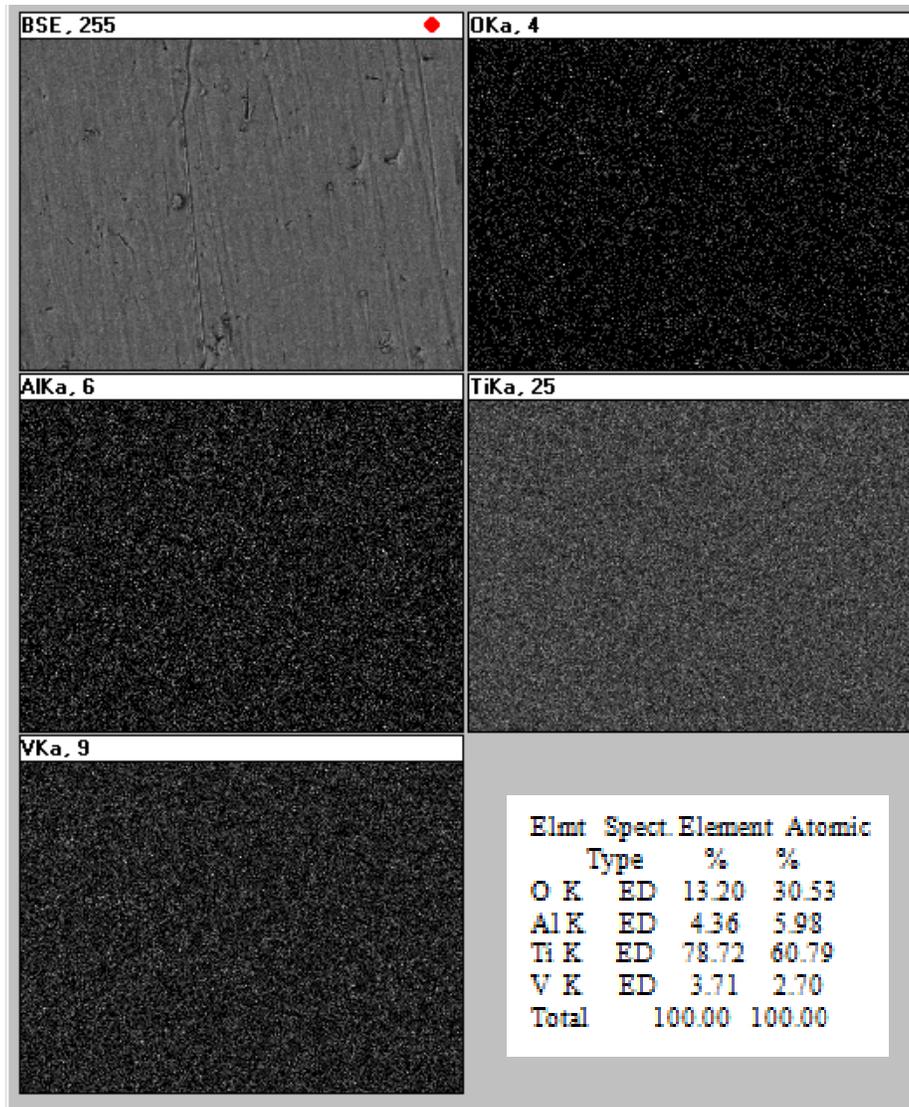


Figura 4.4.8 Análisis de EDS para la muestra de Ti-Al-V anodizada con NaOH a 30V.

CAPÍTULO V

5. Análisis de resultados.

Como ya se había mencionado la solución de NaOH se eligió como electrolito para anodizar las probetas de Ti-Al-V y observar el efecto en la variación del voltaje sobre la efectividad anticorrosiva de estas películas pasivas. Si bien los valores de velocidad de corrosión para las probetas anodizadas con H_3PO_4 fueron un poco menores respecto a las probetas anodizadas con NaOH, la estabilidad mostrada en las curvas de potencial vs. tiempo (imagen 4.3.10 y 4.3.13) se alcanza a un menor tiempo en el caso del NaOH que está alrededor de los 500seg; otro aspecto a considerar es la estabilidad mostrada por la linealidad de las curvas, en cuyo caso es mejor para la solución de NaOH ya que no presenta picos como los que se observan en la imagen 4.3.13 que corresponde al anodizado con H_3PO_4 . Al utilizar una solución de NaOH en la industria para anodizar, presenta ventajas que compensaría esa ligera disminución en el valor de la velocidad de corrosión, como: menor riesgo en el manejo de la solución para anodizar, el menor costo del NaOH respecto al H_3PO_4 y la menor toxicidad al usar NaOH como electrolito, con esto reducimos el impacto que tendría sobre el medio ambiente.

Para el análisis de los resultados, las gráficas obtenidas de las pruebas experimentales de impedancia y de las curva de polarización, son las que se usaran para analizar el comportamiento de la protección que tiene cada película pasiva. Los resultados de los ensayos de impedancia mostrarán el grado de protección que cada película pasiva tiene, los valores de velocidad de corrosión que obtengamos de cada curva de impedancia tienen un comportamiento muy similar a los valores de velocidad de corrosión obtenidos de las curva de polarización,

Los valores de velocidad de corrosión obtenidos a partir de las curvas de polarización, varían respecto a las curvas de impedancia, sin embargo, la tendencia que tienen ambas pruebas de corrosión es la que se predijo en la hipótesis, a mayor temperatura de tratamiento térmico la protección que se obtiene es mejor que a tratamientos térmicos a menor temperatura. De igual manera las películas pasivas obtenidas a un mayor voltaje de anodizado, mejoran la protección del Ti-Al-V que las películas pasivas obtenidas a voltajes menores.

Los valores obtenidos por R_p al tener valores muy cercanos a los valores obtenidos en los diagramas de Nyquist, no serán tomados en cuenta para el análisis de resultados.

Las figura 5.1 muestra el aumento protector anticorrosivo que tienen las películas pasivas formadas por el tratamiento térmico en las curvas de impedancia, siendo la curva obtenida a 800°C la que tiene una mejor protección respecto a la muestra en blanco y la tratada a 700°C estos valores se muestran en la tabla 5.1.

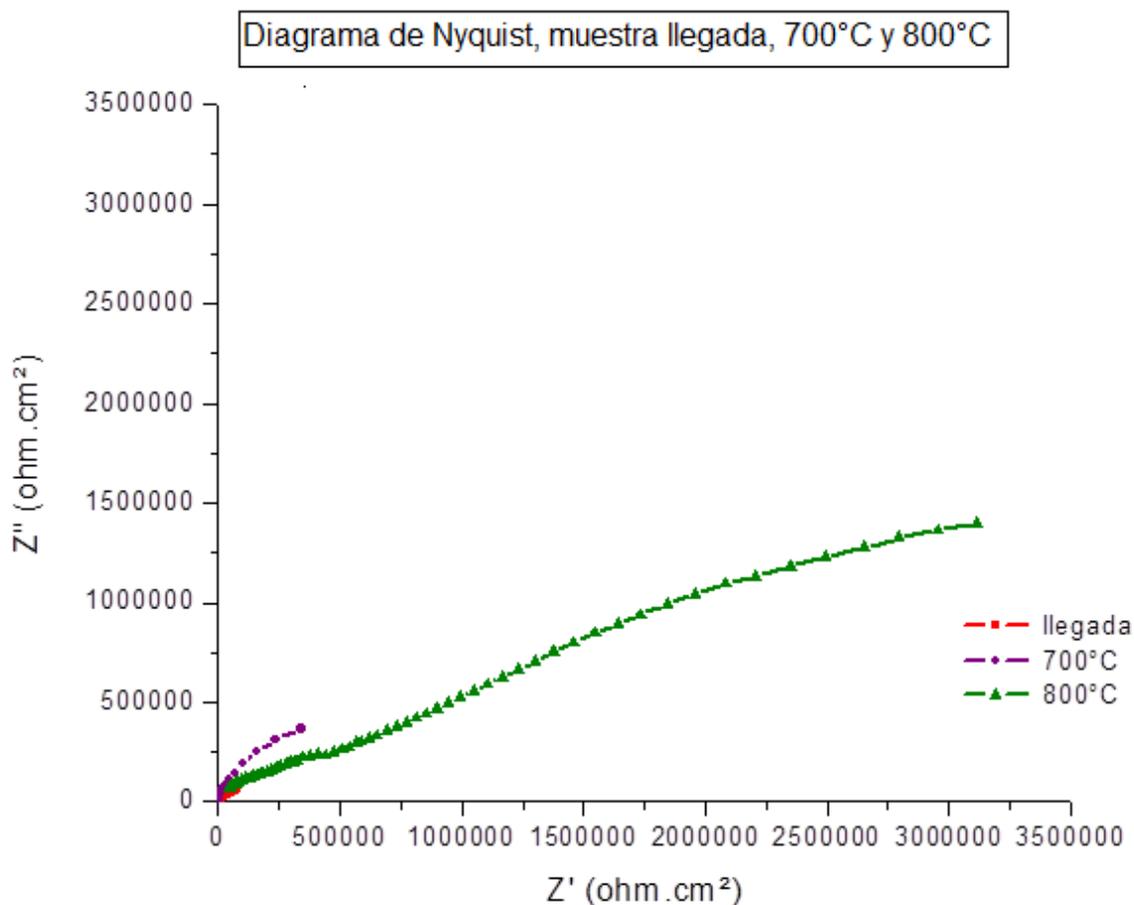


Figura 5.1 Diagrama de Nyquist para la muestra de llegada y los tratamientos térmicos 700°C y 800°C.

Tabla 5.1 velocidades de corrosión para las curvas de impedancia tratadas térmicamente.

# prueba	Resistencia a la transferencia de carga ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Densidad de corriente A/cm^2	v_{corr} mm/año	v_{corr} mpy
llegada	1.36E+06	2.09E-08	3.23E-03	0.879
700°C	2.98E+06	6.64E-08	1.15E-03	0.454
800°C	8.21E+06	4.29E-09	7.43E-05	9.64E-04

La figura 5.2 muestra el efecto de la protección de la película pasiva al aumentar el voltaje de anodizado. Al igual que las gráficas de impedancia para el tratamiento térmico la tendencia al aumentar la temperatura de tratamiento térmico y el voltaje de anodizado hace que disminuya la velocidad de corrosión disminuirá.

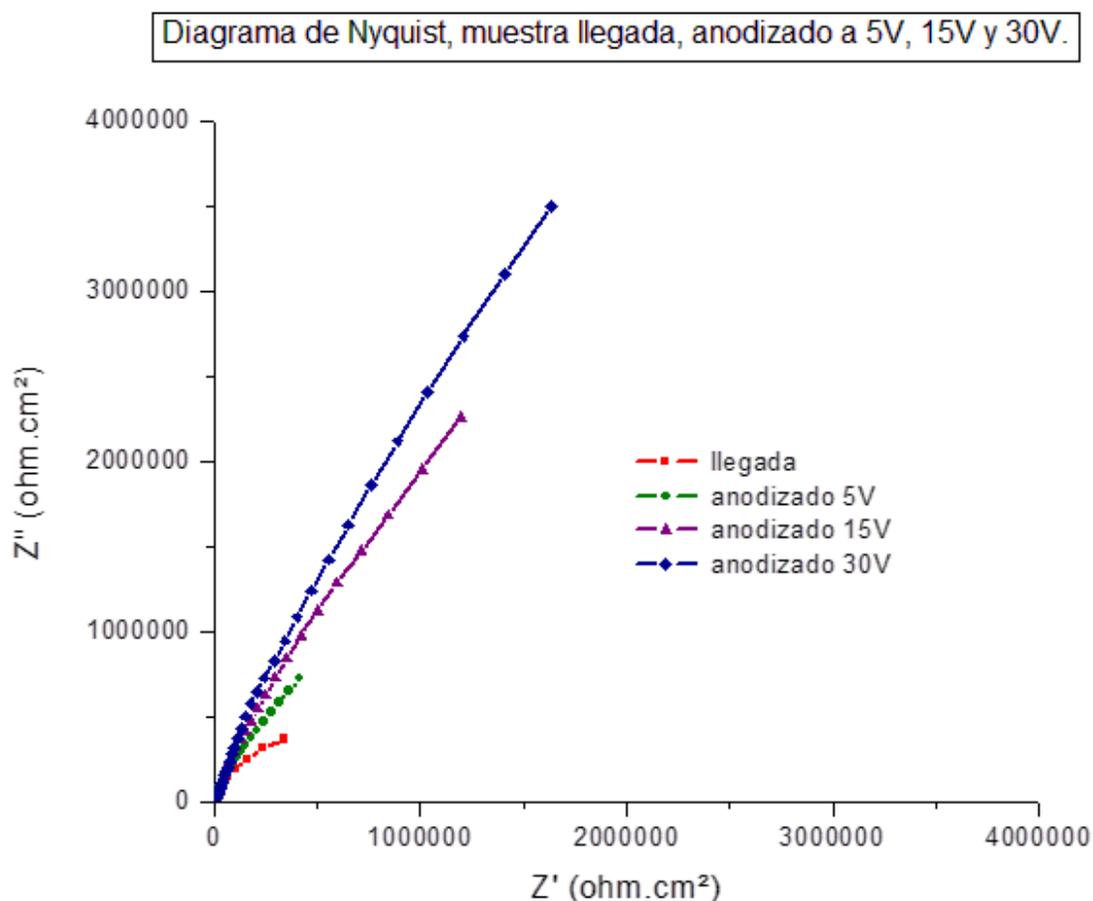


Figura 5.2 Diagrama de Nyquist, muestra de llegada y anodizados 5V, 15V y 30V.

Tabla 5.2 velocidades de corrosión para las curvas de impedancia anodizados a diferentes voltajes.

# prueba	Resistencia a la transferencia de carga ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Densidad de corriente A/cm^2	v_{corr} mm/año	v_{corr} mpy
llegada	1.36E+06	2.09E-08	2.23E-03	0.879
5V	5.53E+06	4.74E-09	4.76E-05	0.019
15V	2.28E+07	1.97E-09	3.42E-05	0.013
30V	5.98E+07	7.58E-10	1.32E-05	0.005

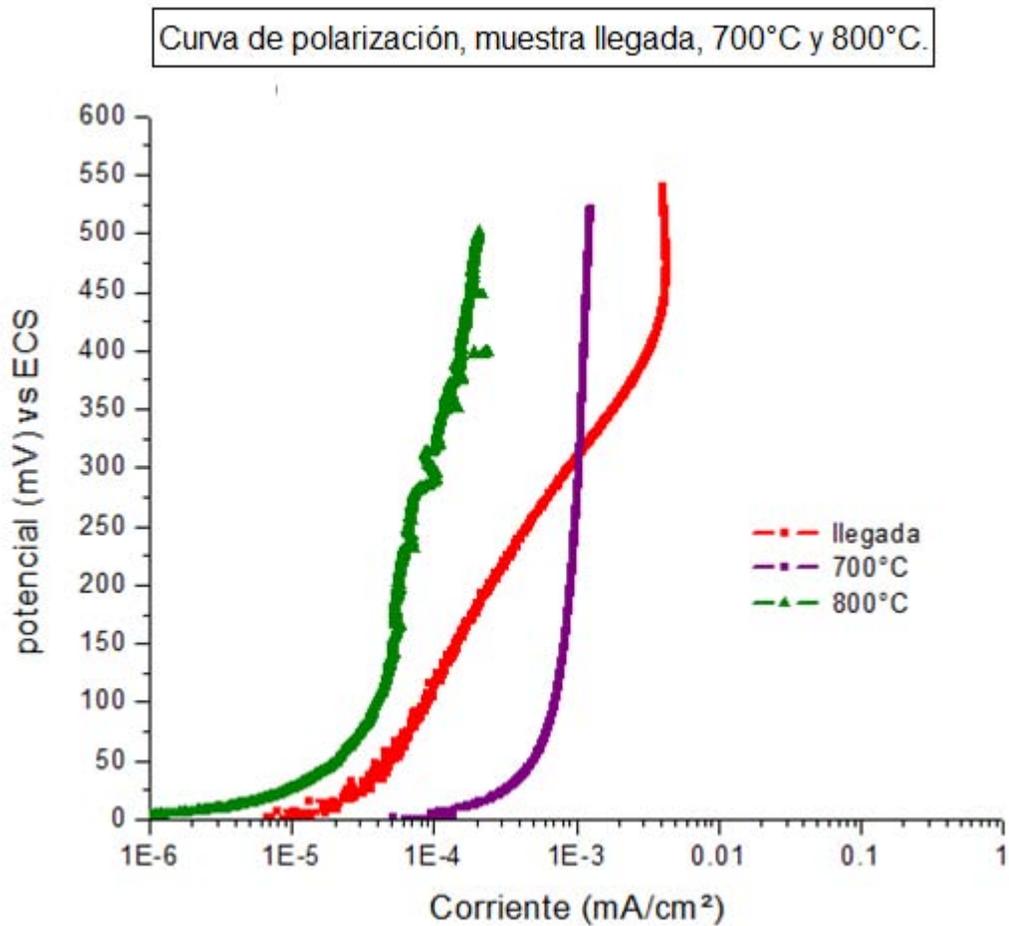


Figura 5.3 Curvas de polarización para la muestra de llegada y los tratamientos térmicos.

Tabla 5.3 Velocidades de corrosión y eficiencia de protección para cada tratamiento térmico.

prueba	densidad de corriente mA/cm ²	V _{corr} mm/año	V _{corr} mpy	Eficiencia %
llegada	7.47E-03	0.129	50.983	-
TT 700°C	2.28E-03	0.040	15.932	69.42
TT 800°C	4.29E-04	7.43E-03	2.927	94.24

Las muestras por tratamiento térmico ofrecen una protección adicional al material de titanio, la capa pasiva obtenida a 700°C es la que tiene un menor efecto de protección, esto se debe a que a esta temperatura la capa de TiO₂ es de menor espesor lo cual se corrobora con las imágenes de MEB. En la imagen tomada a la capa formada a 700°C aún se observa la superficie del Ti-Al-V. Para la capa formada a 800°C esta capa de óxido tiene un mayor espesor por lo que la protección anticorrosiva de este material es mejor comparada a la capa formada a 700°C, este valor de corriente menor es la que esperábamos ya que a una mayor temperatura de tratamiento la capa pasiva tendrá mejores propiedades de protección al medio expuesto, sin embargo hay una mezcla formada por el óxido de titanio y el óxido de aluminio, por lo que las gráficas de potencial contra tiempo indica una variación en la estabilidad de esta interfase (película pasiva-solución SBF).

La presencia del óxido de aluminio no influye de manera directa en los valores experimentales esperados ya que el óxido de titanio es el que está en mayor proporción y lo cual se corrobora en las imágenes 4.4.2 y 4.4.3, pero el efecto de una combinación de estos dos óxidos si puede verse en forma de picos presentes en la imagen 4.3.7.

Es cierto que a mayor temperatura la capa de óxido tiene mayor espesor, sin embargo la morfología que este óxido tenga (anatasa o rutilo) mejorará en demasía la protección a la corrosión del titanio. La formación del rutilo sucede cuando la temperatura está más cercana a los 872 °C, mientras que a temperaturas más lejanas a los 800°C la morfología que tiene la capa de óxido será de anatasa, la cual es menos estable y de menor espesor, es por eso que la protección que este óxido tiene frente al medio es mucho menor que la capa de óxido a 800°C y aunque esta protección es menor, las capas cuya estructura cristalina cuenten con anatasa en mayor proporción, tendrán mayor biocompatibilidad que las capas con mayor contenido de estructura cristalina en forma de rutilo.

En la figura 5.4 se observa el efecto que tiene el tratamiento de anodizado respecto a la muestra sin tratamiento, las densidades de corriente son mucho menores que los de la muestra de llegada. Así mismo el efecto del incremento en el voltaje de anodizado también disminuye el valor de la densidad de corriente, lo que es bueno ya que este valor de corriente esperamos que sea lo menor posible, por efecto de este aumento el espesor de la capa pasiva también es mayor, que es lo que se esperaba de acuerdo con las hipótesis.

Curva de polarización, muestra de llegada, anodizados a 5V, 15V y 30V.

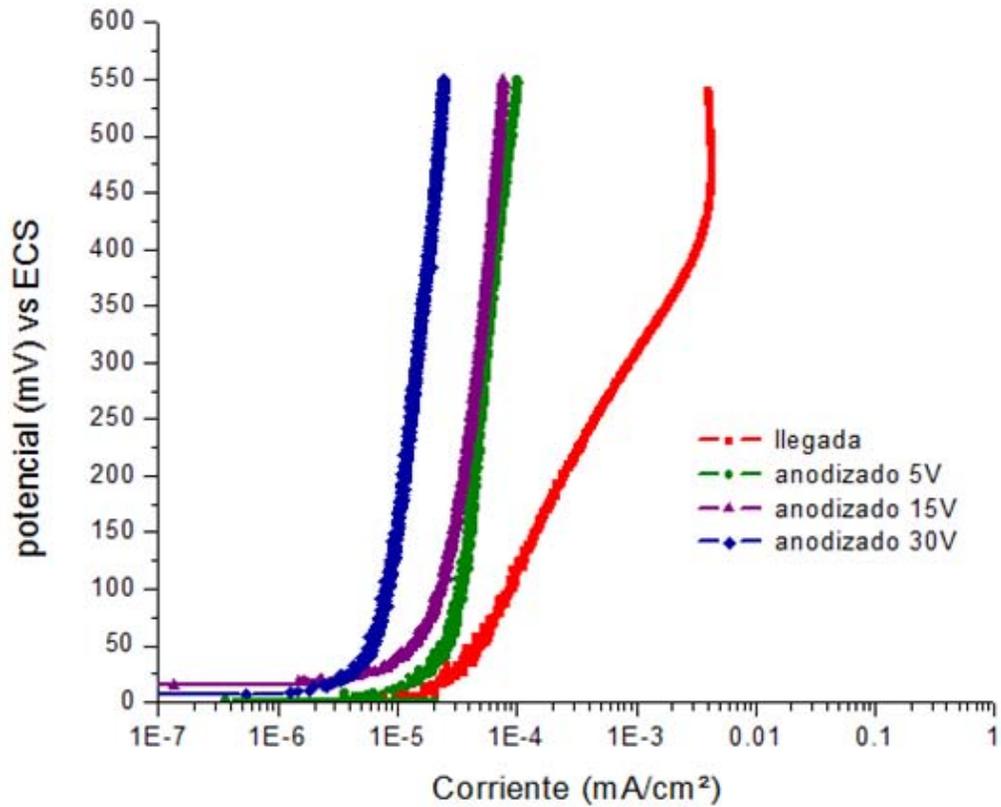


Figura 5.4 Curvas de polarización para la muestra de llegada y los anodizados.

Tabla 5.4 Velocidades de corrosión y eficiencia de protección para cada capa pasiva obtenidas por anodizado.

Prueba	densidad de corriente mA/cm ²	v _{corr} mm/año	v _{corr} mpy	eficiencia
Llegada	7.47E-03	0.129	50.983	-
anodizado H ₃ PO ₄	1.27E-05	2.21E-04	0.087	99.83
anodizado NaOH	1.75E-05	3.04E-04	0.119	99.77
anodizado 5V	5.00E-05	8.67E-04	0.341	99.33
anodizado 15V	1.45E-05	2.51E-04	0.099	99.81
anodizado 30V	8.37E-06	1.45E-04	0.057	99.89

Los valores mostrados en las tablas 5.2 y 5.4 muestra la tendencia que se esperaba, los valores de menor densidad de corriente corresponden a las muestras que tienen un valor de potencial de anodizado más alto. Sin embargo hay que tener en cuenta que no siempre un mayor voltaje de anodizado dará capas pasivas más protectoras. Hay otros factores como la fragilidad de la capa que mientras ésta sea de mayor espesor también tiende a ser más frágil. Así mismo un aumento considerable en el voltaje dará variaciones en la corriente, este fenómeno hace que el anodizado no sea homogéneo en toda la superficie del Ti-Al-V.

La capa de óxido formado por anodizado en NaOH y 30V es la que tiene una mejor resistencia a la corrosión, es homogénea en toda la superficie y no presenta defectos, y aunque los valores de los óxidos (resistencia y capacitancia) obtenidos para este anodizado son menores a los formados por los tratamientos térmicos la protección de esta película pasiva es mucho mejor. Por eso no siempre tener una capa gruesa de óxido garantiza una mejor protección contra el medio, hay factores que ayudan a que esta protección sea lo más eficiente posible como: adherencia de la capa en la superficie del metal, que tan compacta sea la película formada o simplemente una mala preparación superficial son factores que determinan la eficiencia de protección que puede tener cada película de TiO_2 .

Las velocidades de corrosión concuerdan con lo mencionado antes en la hipótesis, estos valores disminuyen si se aumenta la temperatura de tratamiento térmico y el voltaje de anodizado es mayor.

De manera general, comparando los valores de las velocidades de corrosión tanto para el tratamiento térmico y el anodizado, las películas pasivas que mejor resistencia a la corrosión tienen son las películas formadas por el anodizado, además de tener una mejor estabilidad en la solución SBF y la eficiencia de protección es mejor la cual se muestra en las tabla 5.3 y 5.4.

CAPÍTULO VI.

6. Conclusiones.

1) De acuerdo con la hipótesis y el análisis de resultados la velocidad de corrosión disminuye si:

- la temperatura de tratamiento térmico es mayor, esto se debe a que a una temperatura mayor de tratamiento el espesor de la capa aumenta, pero la formación de diferentes óxidos, especialmente los óxidos de aluminio aumenta a temperaturas más altas en este caso a 800°C .

- el voltaje de anodizado es mayor, esto se debe a que a voltajes de anodizado mas grandes, la capa pasiva que se forma es más estable y el espesor de la capa de óxido aumenta, y a diferencia con las capas formadas por tratamiento térmico, la capas formadas por anodizado son más compactas por la ausencia de oxígeno y por tanto son más estables en la solución SBF.

2) La eficiencia de protección es mucho mejor cuando la formación de la capa pasiva se hace por medio de anodizado, se ahorra mucho tiempo ya que en 2 min. el anodizado está completo, los defectos superficiales son nulos y la protección a la corrosión es mejor incluso a voltajes bajos (5V) en comparación a las tratadas térmicamente a 800°C.

3) Es de suma importancia hacer un buen trabajo de limpieza superficial, de otra manera se presentan defectos que pueden alterar los procesos de obtención de las capas pasivas. Controlar el procesamiento de anodizado resulta crucial ya que se pueden tener defectos provocados por burbujas atrapadas en la interface del electrolito y la superficie del Ti-Al-V.

7. Bibliografía.

1. -L. Reclaru, J.M. Meyer. *Study of corrosión between a titanium implant and dental alloys. J. Dent.* (1994)
2. -Maria Vallet Regi, *¿Qué sabemos de?, Biomateriales*, editorial: Catarata, Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), año 2000, España Madrid.
3. -*Biomateriales para sustitución y reparación de tejidos*, autora: María Vallet Regí departamento de química inorgánica y bioinorgánica. facultad de farmacia. universidad complutense. 28040-Madrid.
4. -F. Hideki. "Continuous cooling transformation characteristics of alfa + beta titanium alloys". *Nippon Steel Technical Report no 62 1994.*
5. -H. Yoshimura. "Ultrafine equiaxed grain refinement of titanium alloys by hydrogenation, hot working, heat treatment and dehydrogenation". *Nippon Steel Technical Report no 62 1994*
6. –*Anodizado de aleaciones de Titanio (Ti-6Al-4V), utilizados en la fabricación de implantes*, Diana M. Espinosa Rativa y Martha L. Jaimes García, Tesis licenciatura Ingeniero Metalúrgico, Facultad de Ingeniería Físico-Químicas, Bucaramanga año 2006, Universidad Industrial de Santander.
7. *Técnicas electroquímicas para el estudio de la corrosión*, editor: Juan Genescá Llongueras comité editorial: José m. malo (IIE), j. Uruchurtu (IIE), Y. Meas (CIDETEQ) y J. Genescá (UNAM)

8. -Ulick R. Evans, *The corrosion and oxidation of metals: scientific principles and practical applications*, Edward Arnold Publishers, year 1977, UK, chapter: I II III and IV.
9. -John O'M. Bockris y Amulya K.N. Reddy, *Electroquímica Moderna Capítulo II*, Editorial Réverte, S.A. año 1980, N.Y., capítulo 11.1 y 11.2.
10. -T. Kokubo, H. Kushitani, S. Sakka, T. Kitsugi and T. Yamamuro, "Solutions able to reproduce in vivo surface-structure changes in bioactive glass-ceramic A-W", *J. Biomed. Mater.* (1990).
11. -T. Kokubo, S. Ito, Z. T. Huang, T. Hayashi, S. Sakka, T. Kitsugi and T. Yamamuro, "Ca,P-rich layer formed on high-strength bioactive glass-ceramic A-W", *J. Biomed.* (1990).
12. -Norma ASTM F-136, *Standard Specification for Wrought Titanium-6Aluminum-4Vanadium ELI (Extra Low Interstitial) Alloy for Surgical Implant Applications (UNS R56401)*
13. -D. Buddy Ratner, J. Stephanie Bryant., *BIOMATERIALS: Where We Have been and Where are Going. Annual Review of Biomedical Engineering. Vol: 6, año 2004.*
14. -G. Fontana. *Corrosion Engineering*, Ed. Mc Graw-Hill, Nueva York, 1986
15. -<http://www.difusioncultural.uam.mx> visitado el día 22 de noviembre del 2013

16. -C. Vasilescu, S. I. Drob, E. I. Neacsu, and J. C. M. Rosca, "Surface analysis and corrosion resistance of a new titanium base alloy in simulated body fluids," *Corrosion Science*, vol. 65, pp. 431–440, 2012.
17. -M. Browne and P.J. Gregson. "Surface modification of titanium alloys implants". *Biomaterials*. Vol.15, pp. 894-898, 1994.
18. -E. Marin, A.Lanzutti. "Chemical and mechanical characterization of TiO_2/Al_2O_3 atomic layer deposition on AISI 316L stainless steels". *Surface & Coating Technology*. 2011.
19. ASM Handbook. "Titanium and Titanium Alloys". Formerly ninth edition, Metals Handbook. Comitte of Metallography.
20. -ASM Handbook. "Heat Treating of Titanium and Titanium Alloys". Formerly ninth edition, Metals Handbook. Comitte of Heat Treatments.