



Universidad de Valladolid



**ESCUELA DE INGENIERÍAS
INDUSTRIALES**

UNIVERSIDAD DE VALLADOLID

ESCUELA DE INGENIERÍAS INDUSTRIALES

Grado en Ingeniería Mecánica

**OPTIMIZACIÓN MEDIANTE RECUBRIMIENTOS DEL
COMPORTAMIENTO CORROSIVO Y
TRIBOCORROSIVO DE LA ALEACIÓN Ti6Al4V PARA
EL USO DE IMPLANTES DENTALES**

Autor:

Marcos Perlines Sánchez

Tutor:

García Cabezón, Ana Cristina

Departamento:

CMeIM/EGI/IGGF/IM/IPF

Valladolid, Abril 2019

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, agradecer a mi tutora del proyecto Cristina García Cabezón, el permitirme formar parte de esta experiencia y guiarme en la misma, por demostrarme que siempre hay una solución a cada problema surgido. A Yolanda Blanco Val, que en más de una ocasión la he pedido algún que otro consejo a lo largo del proyecto, por supuesto a Fernando Martín Pedrosa por haber colaborado con nosotros en algunos aspectos del proyecto y como no, a José Gómez por ofrecermme en todo momento su ayuda y su amplia experiencia que sin duda serán recordadas.

En segundo lugar, me gustaría agradecer a mi familia y amigos el apoyo incondicional, así como el ánimo que me han dado a lo largo de todos estos años. A mis padres Francisco y Begoña por proporcionarme todo aquello que he necesitado y formarme para ser la persona que hoy soy. A mi hermano Miguel por todos los consejos que me ha trasmitido, que le permitieron alcanzar el éxito profesional del que tan orgulloso me siento y como no, a mi hermana Noelia por estar en los buenos y malos momentos.

Por último y no menos importante, agradecer a todos los compañeros que hicieron esta experiencia más llevadera, que sin ninguna duda ocuparán un lugar en mis recuerdos.

A todos aquellos que han hecho posible esta aventura, muchas gracias.

Marcos, abril de 2019.

RESUMEN

El trabajo consistirá en la modificación mediante revestimientos superficiales del comportamiento en servicio de la aleación Ti6Al4V para su uso en implantes dentales. Se analizará la viabilidad celular de los revestimientos superficiales creados. Se llevará a cabo una serie de tratamientos superficiales con el objetivo de mejorar el comportamiento corrosivo. Se analizará el comportamiento frente a la corrosión mediante ensayos electroquímicos y de impedancias. Los ensayos combinados de corrosión y desgaste se realizarán a circuito abierto. Se seleccionará saliva artificial como medio de ensayo.

PALABRAS CLAVE

Titanio, prótesis dental, biocompatibilidad, corrosión, tribocorrosión.

ABSTRACT

The work will consist in the modification by means of superficial coatings of the behavior in the service of the alloy Ti6Al4V for use in implant dentals. The cell viability of the created surface coatings will be analyzed. A series of superficial treatments will be carried out in order to improve the corrosive behavior. The behavior against corrosion will be analyzed by electrochemical and impedance tests. The combined tests of corrosion and wear will be carried out in an open circuit. Artificial saliva will be selected as test medium.

KEYWORDS

Titanium, dental prostheses, biocompatibility, corrosion, tribocorrosion.

ÍNDICE

| | |
|---|----|
| 1. INTRODUCCIÓN..... | 13 |
| 1.1. ENUNCIADO DEL PROYECTO | 13 |
| 1.2. JUSTIFICACIÓN DEL PROYECTO | 13 |
| 1.3. OBJETIVOS..... | 14 |
| 1.4. PLAN PARA EL DESARROLLO DEL PROYECTO | 15 |
| 2. TITANIO Y ALEACIONES DE TITANIO | 19 |
| 2.1. INTRODUCCIÓN..... | 19 |
| 2.2. HISTORIA | 19 |
| 2.3. CARACTERÍSTICAS PRINCIPALES..... | 23 |
| 2.4. CLASIFICACIÓN DE LAS ALEACIONES..... | 30 |
| 3. BIOMATERIALES | 37 |
| 3.1. INTRODUCCIÓN..... | 37 |
| 3.2. BIOCOMPATIBILIDAD | 40 |
| 3.3. METALES COMO MATERIALES DE USO MÉDICO..... | 42 |
| 3.3.1. EL TITANIO COMO MATERIAL BIOMÉDICO | 43 |
| 3.4. EVOLUCIÓN DE LOS BIOMATERIALES | 44 |
| 4. FUNDAMENTOS DEL FENÓMENO DE CORROSIÓN | 49 |
| 4.1. FENÓMENO DE CORROSIÓN | 49 |
| 4.2. MECANISMOS DE CORROSIÓN | 52 |
| 5. FUNDAMENTOS DE TRIBOCORROSIÓN..... | 63 |
| 5.1. FENÓMENO DE TRIBOCORROSIÓN | 63 |
| 5.2. TRIBOCORROSIÓN EN TITANIO | 64 |
| 6. PROCESO EXPERIMENTAL | 69 |
| 6.1. MATERIALES | 69 |
| 6.2. OBTENCIÓN Y PREPARACIÓN DE LAS PROBETAS..... | 71 |
| 6.2.1. CORTE DE LAS PROBETAS..... | 71 |
| 6.2.2. EMPASTILLADO | 73 |
| 6.2.3. LIJADO Y TALADRADO | 75 |
| 6.2.4. PREPARACIÓN DE LA SUPERFICIE..... | 78 |
| 6.3. OBTENCIÓN DE LA DISOLUCIÓN | 79 |
| 6.4. ENSAYOS DE CORROSIÓN | 80 |
| 6.4.1. INTRODUCCIÓN..... | 80 |

| | |
|--|-----|
| 6.4.2. MONTAJE Y DESCRIPCIÓN DE LA CELDA ELECTROLÍTICA | 81 |
| 6.4.3. ESPECTROSCOPÍA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIS) | 82 |
| 6.4.3.1. INTRODUCCIÓN | 82 |
| 6.4.3.2. DESCRIPCIÓN DEL ENSAYO | 88 |
| 6.4.4. ENSAYO DE POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO (OCP) | 92 |
| 6.4.4.1. INTRODUCCIÓN | 92 |
| 6.4.4.2. DESCRIPCIÓN DEL ENSAYO | 92 |
| 6.4.5. POLARIZACIÓN ANÓDICA | 94 |
| 6.4.5.1. INTRODUCCIÓN | 94 |
| 6.4.5.2. DESCRIPCIÓN DEL ENSAYO | 94 |
| 6.5. ENSAYOS DE TRIBOCORROSIÓN | 95 |
| 6.5.1. INTRODUCCIÓN | 95 |
| 6.5.1.1 ENSAYOS TRIBOLÓGICOS | 95 |
| 6.5.1.2 ENSAYO CIRCULAR (PIN-ON-DISK) | 98 |
| 6.5.2. DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO Y DE LA TÉCNICA EMPLEADA | 101 |
| 6.5.3. ENSAYO DE POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO (OCP) | 107 |
| 6.6. MEJORA DEL COMPORTAMIENTO FRENTE A CORROSIÓN | 112 |
| 6.6.1. TRATAMIENTOS SUPERFICIALES | 113 |
| 6.6.1.1. Oxidación electroquímica (Nanotubos) | 113 |
| 6.6.1.2. Voltametría cíclica | 114 |
| 6.6.1.3. Oxidación anódica (Capa compacta) | 116 |
| 6.6.2. RECUBRIMIENTOS | 117 |
| 6.7. ENSAYOS DE BIOCOMPATIBILIDAD | 120 |
| 6.7.1. INTRODUCCIÓN | 120 |
| 6.7.2. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS | 120 |
| 6.7.3. PROTOCOLO DE ENSAYO | 125 |
| 7. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS | 137 |
| 7.1. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DEL MATERIAL | 137 |
| 7.1.1 Análisis microestructural por microscopía óptica | 137 |
| 7.1.1.2. Difracción de Rayos X | 142 |
| 7.1.1.3. Microscopía electrónica de barrido SEM | 144 |
| 7.2. RESULTADOS DE LOS ENSAYOS DE CORROSIÓN | 147 |
| 7.2.1. ESPECTROSCOPÍA DE IMPEDANCIAS (EIS) | 147 |

| | |
|---|-----|
| 7.2.2. ENSAYO DE POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO (OCP) | 184 |
| 7.2.3. ENSAYO DE POLARIZACIÓN ANÓDICA (PA) | 196 |
| 7.3. RESULTADOS DE LOS ENSAYOS DE TRIBOCORROSIÓN | 210 |
| 7.3.1. ENSAYO DE TRIBOCORROSIÓN A CIRCUITO ABIERTO (OCP)..... | 210 |
| 7.3.1.1. Curvas de potencial a circuito abierto | 210 |
| 7.3.1.2. Curvas del coeficiente de fricción | 217 |
| 7.3.1.3. Perdida en peso | 223 |
| 7.3.1.4. Volumen desgastado | 223 |
| 7.4. RESULTADOS DE LOS ENSAYOS DE BIOCOMPATIBILIDAD | 224 |
| 8. CONCLUSIONES | 231 |
| 9. BIBLIOGRAFÍA..... | 235 |
| 10. ANEXOS | 241 |
| 10.1. Microestructura final | 241 |

1.Introducción

1. INTRODUCCIÓN

1.1. ENUNCIADO DEL PROYECTO

En el presente trabajo de fin de grado analizaremos el comportamiento frente a la corrosión en medio fisiológico de diferentes muestras de aleación de titanio tipo Ti6Al4V obtenidas por pulvimetalurgia. Se tratará de mejorar su comportamiento en servicio, así como mejorar la osteointegración realizando diferentes métodos de protección como el uso de revestimientos y realizando diversos tratamientos superficiales que mejoren la resistencia a la corrosión, y a los procesos combinados de corrosión y desgaste.

1.2. JUSTIFICACIÓN DEL PROYECTO

Cada vez se alcanzan edades más elevadas en la población ligadas a un incremento de la esperanza de vida. Debido a este motivo el gasto sanitario irá aumentando, ya que a medida que una persona envejece, las posibilidades de que necesite una intervención médica en la que se precise de prótesis o componentes fabricados con biomateriales aumentan. Es por ello que es necesario que dichas prótesis y componentes biomédicas tengan cada vez más un ciclo de vida mayor.

Los requisitos que debe cumplir cualquier prótesis metálica son:

- Bajo modulo elástico
- Alta resistencia a la rotura
- Alta resistencia a fatiga
- Alta Biocompatibilidad

Y es por ello que para presentar una buena compatibilidad mecánica y biológica es necesario que las prótesis mecánicas tengan una combinación de las anteriores propiedades descritas.

El empleo de nuestra aleación Ti6Al4V para llevar a cabo el presente estudio se ha debido a las buenas propiedades mecánicas que presenta, se ha seleccionado como método de fabricación, la pulvimetalurgia, teniendo en cuenta que la inherente porosidad hace que el módulo elástico disminuya y se consiguen propiedades que se aproximan más a la de los huesos humanos

favoreciendo así su osteointegración, es decir la conexión directa estructural y funcional entre el hueso vivo y su superficie.

Los recubrimientos, tienen por objeto mejorar el comportamiento en servicio, a la vez que conservar e incluso reforzar la biocompatibilidad. Se han realizado revestimientos mediante la técnica de electro oxidación por plasma (PEO), por parte de Keronite Ltd, una entidad colaboradora del centro tecnológico Tekniker, y el otro realizado por el propio centro Tekniker, utilizando un nuevo electrolito rico en calcio y fosforo, en la técnica de electro oxidación por plasma, el objetivo que se pretende con ellos es mejorar la resistencia al desgaste, la corrosión y la tribocorrosion en fluidos biológicos en materiales pulvimetalúrgicos en los que no se habían probado hasta la fecha.

Además, se han elegido una serie de tratamientos superficiales que esperamos que permitan de forma sencilla y rápida mejorar la osteointegración de las prótesis metálicas a la vez que su comportamiento en servicio, permitiendo así abarcar más resultados y poder decidir cuál es la mejor solución para utilizarla en los implantes.

Se utilizará un medio fisiológico que simulará las características que presenta la saliva de la boca para poder comprobar el comportamiento biológico a lo largo del tiempo.

Finalmente se realizarán ensayos preliminares de biocompatibilidad gracias a la colaboración del Grupo Bioforge de la universidad de Valladolid.

1.3. OBJETIVOS

El principal objetivo del presente proyecto será el de realizar la caracterización electroquímica y tribológica de la aleación Ti6Al4V, obtenida por pulvimetalurgia, estudiando su comportamiento corrosivo y su comportamiento tribocorrosivo. En segundo término, se propone optimizar este comportamiento utilizando una serie de revestimientos y tratamientos superficiales tratando de obtener unos mejores resultados.

La caracterización en lo referido a la corrosión se llevará a cabo realizando ensayos de espectroscopia de impedancias (EIS), ensayos a circuito abierto (OCP) y de polarización anódica (PA), todos ellos en el mismo medio fisiológico, que simula la saliva de la boca, estudiando la situación inicial del material, así como la evolución del material con el tiempo al estar en contacto con el medio fisiológico en cuestión. En lo referente al comportamiento tribocorrosivo, se realizarán ensayos tribológicos, concretamente en este presente proyecto se

ha realizado el ensayo circular a circuito abierto, en el mismo medio que el utilizado en la caracterización de la corrosión.

Pretendemos correlacionar el comportamiento en servicio de la aleación con la microestructura de la misma. Por tanto, también realizaremos la caracterización de las diferentes probetas ensayadas para conocer su microestructura, análisis composicional, etc. Para llevarlo a cabo utilizaremos microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido (SEM) y difracción de Rayos X.

Se realizarán los primeros ensayos biológicos de las probetas revestidas y de la probeta de referencia para comprobar la biocompatibilidad que presentan, prestando especial interés a los tratamientos superficiales que originen mejor comportamiento frente a la corrosión y el desgaste.

Como comentamos anteriormente, para mejorar el comportamiento corrosivo y tribocorrosivo se han realizado diversos tratamientos superficiales. Algunos de ellos se han podido realizar en el laboratorio, pero otros se han realizado externamente, de hecho, se enviaron diversas muestras para que realizaran dos tipos de recubrimientos distintos, en los que utilizaron la técnica de electrooxidación por plasma (PEO) para su deposición. En el laboratorio se llevaron a cabo diversos tratamientos superficiales tales como oxidación electroquímica en electrolitos que presentan iones flúor, que permite crear una capa superficial de óxido de titanio o de otro metal de transición con estructura nanotubular, oxidación anódica que permite la obtención de superficies con capas de óxido más gruesas y con microrrugosidades y voltametría cíclica para hacer crecer la capa natural de óxido de titanio que se forma espontáneamente sobre esta aleación mediante técnicas electroquímicas.

A modo de resumen, el objetivo será conocer y mejorar el comportamiento de la aleación Ti6Al4V en ambientes biológicos para su uso como material protético para implantes.

1.4. PLAN PARA EL DESARROLLO DEL PROYECTO

1ª ETAPA: Definir el material de trabajo.

En primera instancia, habrá que definir el tipo de aleación de titanio con la que se va a trabajar, así como los posibles revestimientos con los que se va a recubrir la superficie de nuestras muestras, teniendo en cuenta la aplicación concreta donde se vaya a utilizar.

2ª ETAPA: Preparación de las probetas y del medio fisiológico a utilizar en los ensayos

En esta segunda etapa se obtendrán las probetas necesarias para realizar los ensayos, para ello partiendo del material de partida, se cortarán en muestras del tamaño adecuado para poder empastillarlas en caliente utilizando metacrilato o baquelita en su defecto. Una vez que tenemos las probetas empastilladas facilitándonos la manipulación de las mismas, se procederá a realizar el taladro correspondiente que nos permitirá sujetarla en una varilla roscada tal y como se verá más adelante del proyecto. Una vez realizado esto, se procede a la preparación metalográfica de las mismas para poder realizar los diferentes ensayos de los que consta el presente proyecto, no sin antes preparar el medio fisiológico, que en nuestro caso es una saliva artificial, lograda mediante la combinación de diferentes compuestos.

3ª ETAPA: Definir los ensayos a realizar

Se someterán a los materiales de estudio a los siguientes ensayos:

- Ensayos de corrosión en medio biológico:
 - Ensayo a circuito abierto (OCP)
 - Ensayo de polarización anódica (PA)
 - Ensayo de espectroscopía de impedancia (EIS)
- Ensayos de tribocorrosión en medio biológico:
 - Ensayo a circuito abierto (OCP)
- Ensayos de biocompatibilidad:
 - Ensayo de Viabilidad celular

4ª ETAPA: Resultados

Tratamiento y análisis de los resultados obtenidos en los ensayos, para concluir cual es la mejor opción para nuestro caso de estudio teniendo en cuenta los ensayos de corrosión, tribocorrosión y biocompatibilidad.

5ª ETAPA: Conclusiones

Se enunciarán las diferentes conclusiones sacadas a partir del estudio de los resultados obtenidos.

2. TITANIO Y ALEACIONES DE TITANIO

2. TITANIO Y ALEACIONES DE TITANIO

2.1. INTRODUCCIÓN

El titanio es el noveno elemento más común en la corteza terrestre (entorno al 63% de su masa) y el cuarto metal más abundante, superado por el aluminio, el hierro y el magnesio.

Cabe destacar que al contrario que otros metales menos comunes, el titanio no se encuentra en la naturaleza en estado puro, sino como parte de muchas rocas en distintas proporciones, como el rutilo (TiO_2), la ilmenita ($FeTiO_3$) y la esfena o titanita ($CaTiSiO_5$), las cuales contienen, además, pequeñas cantidades de impurezas tales como: hierro, nitrógeno, hidrógeno, oxígeno, níquel, paladio y molibdeno.

Esto supone una dificultad a la hora de realizar la extracción que conlleva un elevado coste, provocando consecuentemente un elevado precio del producto final.

A pesar de su coste, en la actualidad, la industria aeroespacial, que por ejemplo utiliza aleaciones de titanio para las superficies exteriores de cohetes y aviones supersónicos, y la industria aeronáutica que utiliza aleaciones ligeras en turbinas, escapes y conductos de aire caliente, son las principales consumidoras del titanio y sus aleaciones, aunque a sí mismo está aumentando la demanda del titanio en áreas tales como arquitectura, industrias química, naval y energética, medicina y deporte.

2.2. HISTORIA

El titanio fue descubierto en 1971 por William Gregor cuando se encontraba investigando una arena magnética negra (ilmenita) que había encontrado en un valle donde estaba situada su parroquia, en el condado de Cornwall.

Al examinarla detectó óxido de hierro, pero cuando la calcinó encontró un polvo blanco que identificó como un óxido de algún metal, pero no logró identificar de qué metal se trataba, ya que no coincidía con las propiedades de ningún óxido metálico hasta entonces conocido. William denominó a su nuevo elemento manaccanita.

Este descubrimiento se lo comunicó a la Real Sociedad Geológica de Cornwall, pero no causó gran repercusión y con el tiempo su descubrimiento pasó al olvido.

Años después, en 1975 el químico alemán Heinrich Klapreth obtuvo de una muestra de rutilo que encontró en Boinik, Hungría, un óxido nuevo para él, al que denominó titanio.

Cuando se enteró que años antes, William Gregor había encontrado algo parecido a lo que él había descubierto, comparó ambas muestras y pudo comprobar que se trataba del mismo óxido.

El nombre que propuso Heinrich Klapreth fue el que finalmente se le adjudicó al mineral, en vez del nombre que había propuesto inicialmente William Gregor.

Pasó mucho tiempo antes de que se pudieran evaluar adecuadamente las características que este nuevo material presentaba debido a que era muy difícil obtenerlo en una forma más o menos pura y en gran cantidad.

El primero que consiguió desarrollar un proceso para obtener titanio de gran pureza fue Matthew Albert Hunter en 1910.

El proceso consistía en lo siguiente:

- Obtener tetracloruro de titanio (TiCl_4) haciendo reaccionar rutilo con cloro y carbón de coque a elevadas temperaturas.
- Combinar el TiCl_4 con sodio (Na) a elevadas temperaturas, de modo que el sodio se quedaba con el cloro del titanio, formando cloruro de sodio (NaCl), consiguiendo titanio metálico con una pureza del 99,9%

El principal inconveniente de este proceso de extracción es que era muy caro.

Unos cuantos años más tarde, concretamente en 1940, Guillaume Justin Kroll implementó un nuevo proceso para obtener el titanio metálico, con una eficacia mayor que con la que se obtenía el proceso de extracción de Hunter, pero desgraciadamente seguía siendo bastante caro.

Hoy en día es el método que se sigue utilizando para la obtención del titanio metálico.

El proceso comienza transformando en gas al mineral de titanio, por lo que se calienta a unos 1000°C en un lecho fluidizado que contiene carbono (coque) y se le añade cloro, formándose tetracloruro de titanio gaseoso.

Los productos resultantes se llevan a la unidad de destilación fraccionada en la cual se eliminan las impurezas de bajo punto de ebullición, como el CO₂ y CO, y las de alto punto de ebullición, como el SiCl₄ y el SnCl₄.

A continuación, se ha de separar el titanio del cloro. Esta es la parte cara del proceso, ya que para separar el cloro del titanio se debe introducir otro metal muy caro, el magnesio.

Para ello se calienta la mezcla de TiCl₄ y Mg a una temperatura de 800-900°C durante 4 días, lo que provoca que el cloro reaccione y se separe del titanio. El recipiente que contiene solo titanio se lleva a un horno donde se crea un vacío en el recipiente caliente para sacar cualquier resto de cloruro de magnesio que pudiera quedar.

El resultado que se obtiene es titanio puro lleno de agujeros, cuya denominación es, esponja de titanio.

Ahora esta esponja se ha de convertir en lingotes de titanio útiles, para ello se rompe la esponja en trozos más pequeños.

Para llevar a cabo este proceso es necesaria una gran potencia de trituración.

Los granos recién triturados pasan por una cinta transportadora donde se comprueba su calidad y se asegura de que no haya defectos. A la vez se recoge una muestra para llevarla a inspección, si el resultado es favorable, el titanio está listo para transformarse en lingotes macizos.

Para su transformación en lingotes se recoge 150 kg de gránulos que son arrojados a una prensa de compactación, cuyo embolo ejerce una presión de unas 6500 toneladas, permitiendo estrujar los gránulos hasta obtener un bloque compacto semicilíndrico.

Estos bloques se sueldan unos a otros completando el cilindro y se derriten al vacío para convertirlos en lingotes.

Por ultimo hay que convertir estos bloques cilíndricos en formas metálicas útiles, para conseguir esto se ha de ablandar el metal para poder darle la forma deseada.

Para ello se calientan los bloques en un horno a una temperatura de 1168°C a la cual el titanio se hace maleable.

Unas pinzas robóticas de grandes dimensiones sacan los bloques del horno y los colocan en una prensa mecánica que utiliza miles de toneladas de fuerza para comprimir lenta y minuciosamente los bloques de metal hasta conseguir las deseadas planchas de titanio. Tras un nuevo proceso de calentamiento, cortado y pulido las planchas de titanio ya están terminadas.

A modo de resumen el método Kroll consta de las siguientes etapas [1]:

- Cloración del óxido para obtener TiCl_4 .

$$\text{TiO}_2 + 2\text{Cl}_2 + \text{C} \rightarrow \text{TiCl}_4 + \text{CO}_2$$

$$\text{TiO}_2 + 2\text{Cl}_2 + 2\text{C} \rightarrow \text{TiCl}_4 + 2\text{CO}$$
- Destilación del TiCl_4 para purificarlo.
- Reducción del TiCl_4 con Mg para producir titanio metálico.

$$\text{TiCl}_4 + 2\text{Mg} \rightarrow \text{Ti} + 2\text{MgCl}_2$$
- Purificación del titanio metálico (esponja) para eliminar los productos secundarios.
- Troceado de la esponja de titanio para reducir su tamaño.

En la actualidad, el proceso Armstrong, figura 2.1, está comenzando a ser explotado comercialmente por la empresa International Titanium Powder (ITP).

Básicamente consiste en convertir el método Hunter en un proceso continuo en el cual se pueda obtener polvo de titanio y en el que se puedan obtener aleaciones de titanio realizando unas pequeñas modificaciones en el proceso. Este proceso mejora la economía del método original, pero el producto sigue siendo caro.

Las limitaciones que presenta el proceso Armstrong son:

- Densidad aparente muy baja del polvo obtenido que implica un tratamiento posterior.
- La sinterabilidad del polvo puede depender de las variables del proceso. [2]

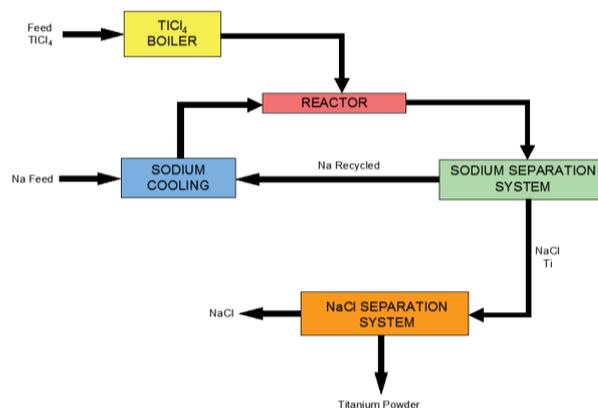


Figura 2.1: Diagrama de flujo del proceso Armstrong. [3]

2.3. CARACTERÍSTICAS PRINCIPALES

Propiedades físicas

Es un metal de transición situado en la parte central del sistema periódico, concretamente en el denominado bloque d, tal y como puede verse en las figuras 2.2 y 2.3.

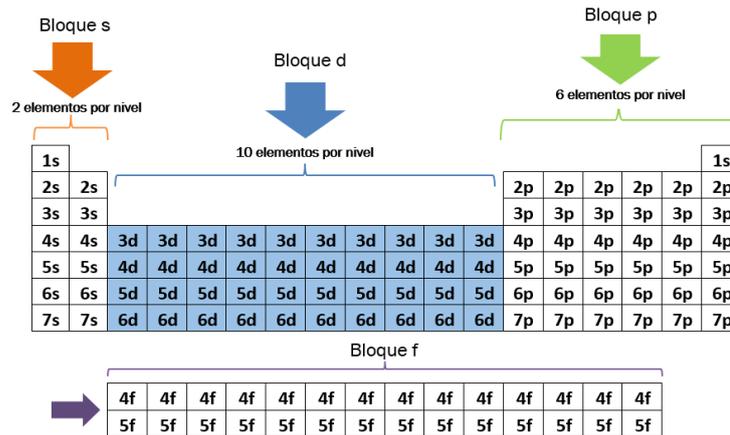


Figura 2.2: Representación de bloques del sistema periódico.

| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----|----|-----|-----------|----|----|----|----|----|----|----|----|-----|----|-----|----|-----|-----|
| H | | | | | | | | | | | | | | | | | He |
| Li | Be | | | | | | | | | | | B | C | N | O | F | Ne |
| Na | Mg | | | | | | | | | | | Al | Si | P | S | Cl | Ar |
| K | Ca | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Ga | Ge | As | Se | Br | Kr |
| Rb | Sr | Y | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd | In | Sn | Sb | Te | I | Xe |
| Cs | Ba | La* | Hf | Ta | W | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg | Tl | Pb | Bi | Po | At | Rn |
| Fr | Ra | Ac* | Rf | Db | Sg | Bh | Hs | Mt | Ds | Rg | Cn | Uut | Fl | Uup | Lv | Uus | Uuo |

| | | | | | | | | | | | | | |
|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| Ce | Pr | Nd | Pm | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu |
| Th | Pa | U | Np | Pu | Am | Cm | Bk | Cf | Es | Fm | Md | No | Nr |

Figura 2.3: Lugar que ocupa el titanio en el sistema periódico.

Su masa atómica es de 47,867 u y tiene una densidad de 4507 kg/m³ que hace que sea ligero.

Posee un punto de fusión de 1668°C que hace que sea utilizado en condiciones de trabajo en las cuales las temperaturas sean elevadas, todo ello presentando además un bajo coeficiente de dilatación térmica $\alpha = 21,9 \text{ W/Km}$

No es buen conductor de la electricidad. Su coeficiente de conductividad eléctrica vale $2,38 \times 10^6 \text{ s/m}$ que si lo comparamos con el cobre, cuya

conductividad eléctrica vale $5,96 \times 10^7 \text{ s/m}$, vemos como es 25 veces menos conductivo que el cobre.

Aunque cabe destacar que si lo aleamos con niobio podemos utilizarlo en la industria como un alambre superconductor de tipo II (superconductores hechos de aleaciones)

Es paramagnético (permeabilidad magnética similar a la del vacío) y refractario.

Es un metal alotrópico debido a que a temperatura ambiente presenta una estructura hexagonal compacta (HCC), la cual se denomina fase α , y a temperaturas elevadas (a partir de los 883°C) se transforma en cubica centrada en el cuerpo (BCC), también denominada fase β .

A continuación, se muestra la tabla 2.1 con los principales parámetros de cada una de las estructuras y las figuras 2.4 y 2.5 en donde se pueden apreciar visualmente el porqué de esos valores de la tabla 2.1.

| | Estructura BCC | Estructura HCC |
|---------------------------------------|------------------|-----------------|
| Nº átomos/celdilla | 2 | 6 |
| Densidad atómica | $2/a^3$ | $\sqrt{2}/8R^3$ |
| Radio atómico (R) | $a\sqrt{3} = 4R$ | $a/2$ |
| Índice de coordinación (IC) | 8 | 12 o 6 |
| Factor de empaquetamiento (FE) | 0.68 | 0.74 |

Tabla 2.1: Parámetros de la estructura cristalina del titanio.

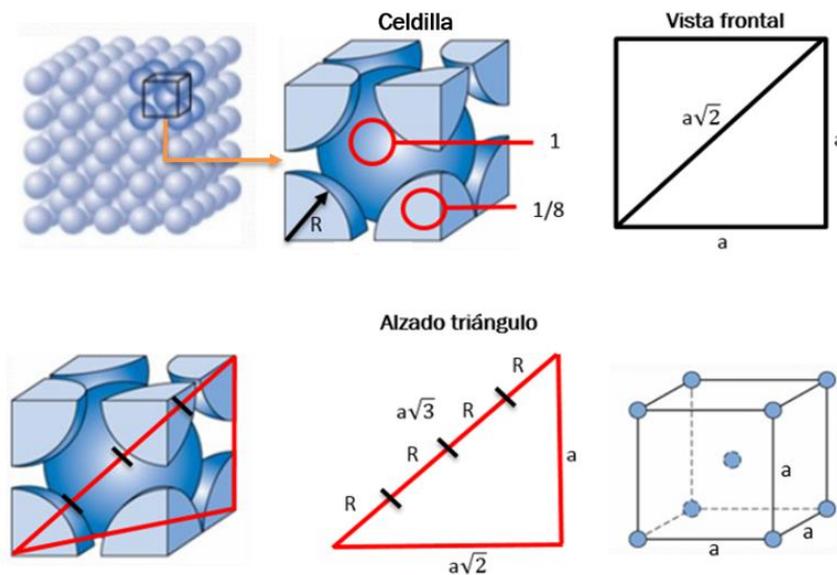


Figura 2.4: Cálculo de parámetros de la estructura BCC. [4]

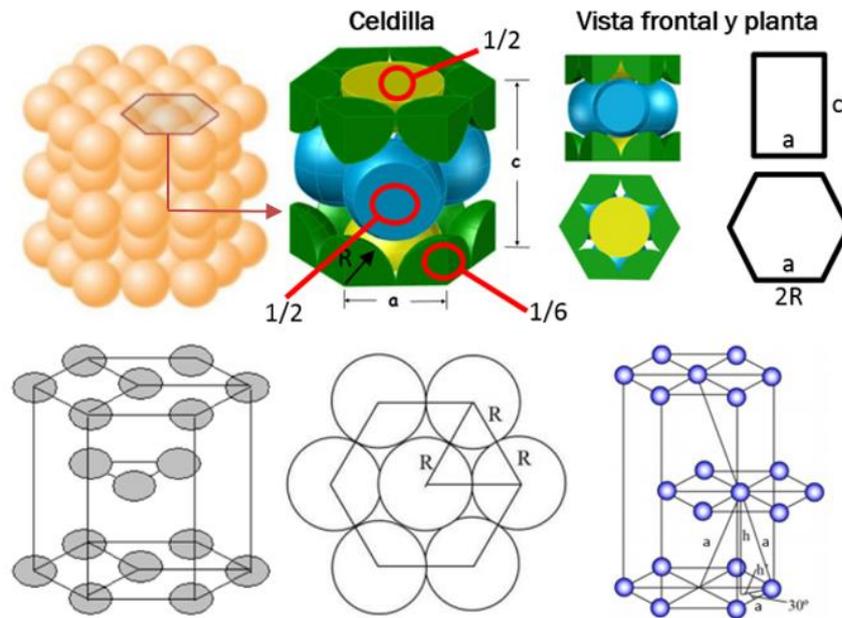


Figura 2.5: Cálculo de parámetros de la estructura HCC. [4]

A continuación, se detallan los cálculos representados en la tabla 2.1 para el caso de la estructura BCC:

$$\frac{N^{\circ} \text{ átomos}}{\text{celdilla}} = 8 \left(\frac{1}{8} \right) + 1 = 2 \quad \text{Ecuación 2.1}$$

$$\text{Densidad atómica} = \frac{N^{\circ} \text{ átomos}}{\text{celdilla}} \cdot \frac{V_{\text{Átomo}}}{V_{\text{celdilla}}} = \frac{2}{a^3} \quad \text{Ecuación 2.2}$$

$$\text{Radio atómico} \rightarrow 4R = a\sqrt{3} \rightarrow R = \frac{a\sqrt{3}}{4} \quad \text{Ecuación 2.3}$$

$$FEA = \frac{\left(\frac{N^{\circ} \text{ átomos}}{\text{celdilla}} \right) \cdot V_{\text{Átomo}}}{V_{\text{celdilla}}} = \frac{2 \cdot \frac{4}{3} \pi R^3}{a^3} = \frac{2 \cdot \frac{4}{3} \pi \left(\frac{a\sqrt{3}}{4} \right)^3}{a^3} = 0,68 \quad \text{Ecuación 2.4}$$

Podemos ver que posee una eficacia de empaquetamiento del 68%.

En el caso de la estructura HCC:

$$\frac{N^{\circ} \text{ átomos}}{\text{celda}} = 12 \left(\frac{1}{6}\right) + 6 \left(\frac{1}{2}\right) + 2 \left(\frac{1}{2}\right) = 6 \quad \text{Ecuación 2.5}$$

$$\text{Radio atómico} \rightarrow 2R = a \rightarrow R = \frac{a}{2} \quad \text{Ecuación 2.6}$$

Para el resto de parámetros necesitamos determinar el volumen de la celda, para ello nos ayudamos de la figura 2.6:

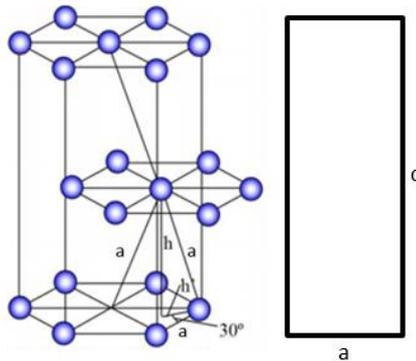


Figura 2.6: Cálculo del volumen de la celda de la estructura HCC.

Podemos sacar las siguientes relaciones trigonométricas:

$$c = 2h$$

$$a = 2h' \cos 30^{\circ} \rightarrow h' = \frac{a}{\sqrt{3}}$$

$$h^2 = a^2 - h'^2 = a^2 - \left(\frac{a}{\sqrt{3}}\right)^2 = a^2 - \frac{a^2}{3} = \frac{2a^2}{3} \rightarrow h = \frac{a\sqrt{2}}{\sqrt{3}} = \frac{a\sqrt{6}}{3}$$

Sabemos que:

$$a = 2R \rightarrow h = \frac{2R\sqrt{6}}{3}$$

Con lo cual la altura tiene un valor de:

$$c = 2h = \frac{4R\sqrt{6}}{3}$$

Que, si lo relacionamos con el parámetro a , podemos sacar una relación numérica que nos permite saber el índice de coordinación correspondiente:

$$\frac{c}{a} = \frac{4R\sqrt{6}}{2R} = 1,63 \rightarrow IC = 12$$

Si la relación c/a es distinta del valor obtenido anteriormente se habla de IC=6.

Con estas relaciones obtenidas podemos determinar ya el volumen de la celdilla:

$$V_{\text{celdilla}} = \text{Área de la base} \cdot \text{Altura} = \frac{(\text{Perímetro} \cdot \text{Apotema})}{2} \cdot \text{Altura}$$

$$V_{\text{celdilla}} = \frac{(2R \cdot 6) \cdot (\sqrt{(4R)^2 - R^2})}{2} \cdot \frac{4R\sqrt{6}}{3} = 24R^3\sqrt{2} \quad \text{Ecuación 2.7}$$

$$\text{Densidad atómica} = \frac{\frac{N^\circ \text{ átomos}}{\text{celdilla}}}{V_{\text{celdilla}}} = \frac{6}{24R^3\sqrt{2}} = \frac{\sqrt{2}}{8R^3} \quad \text{Ecuación 2.8}$$

$$FEA = \frac{\left(\frac{N^\circ \text{ átomos}}{\text{celdilla}}\right) \cdot V_{\text{Átomo}}}{V_{\text{celdilla}}} = \frac{6 \frac{4}{3} \pi R^3}{24R^3\sqrt{2}} = \frac{8\pi}{24\sqrt{2}} = 0,74 \quad \text{Ecuación 2.9}$$

Podemos ver que posee una eficacia de empaquetamiento del 74%.

Conviene mencionar que el factor de empaquetamiento atómico está relacionado con la capacidad de deformación plástica del material, ya que cuanto mayor sea el FEA, mayor será la deformación.

En cuanto al índice de coordinación, éste se relaciona con la estabilidad que tiene el material a altas temperaturas. Cuanto mayor sea este número, mayor será la estabilidad.

Propiedades químicas

Es capaz de formar soluciones sólidas y compuestos, estableciendo enlaces iónicos, metálicos y covalentes.

En estado puro, el titanio presenta un color blanco y brillo característicos.

Presenta una excelente resistencia a la corrosión, lo que hace que sea muy utilizado en aplicaciones de la industria química y aeronáutica. Esto es debido a que se forma una capa pasiva de óxido de titanio (TiO₂), que, aunque es muy delgada (10nm), posee una gran resistencia y es muy impermeable.

Esta capa superficial de óxido incrementa su potencial galvánico, comportándose frente a la mayoría de los metales como un elemento catódico.

Cabe destacar que el óxido de titanio es utilizado como colorante blanco en la industria alimentaria, así como es usado como pigmento blanco en plásticos, pinturas, pasta de dientes, etc. También es utilizado como recubrimiento en el

exterior de los edificios debido a su carácter superhidrófilo, lo que ayuda a mantener la superficie limpia, eliminando la suciedad que se adhiera a la misma. Como podemos apreciar el titanio posee una excelente resistencia a la corrosión prácticamente en casi cualquier medio, incluso en el cuerpo humano, mucho mejor que la del aluminio y la del acero inoxidable, pero en aquellos medios que sean reductores (que contengan por ejemplo iones cloruro o fluoruro) la capa de óxido protectora se disuelve.

Se oxida rápidamente en presencia de oxígeno, debido a la elevada reactividad que posee con el mismo. El proceso de oxidación del titanio es muy exotérmico. Viéndolo de manera extrema, podemos decir que el titanio puede formar óxidos al ser expuesto a casi cualquier especie que contenga oxígeno, incluso en condiciones de alto vacío. Esta reactividad aumenta bastante con la temperatura. [7]

El titanio y sus aleaciones presentan una excelente biocompatibilidad, debido a que dicho material es bioinerte (no muestra ninguna reacción, ni favorable ni desfavorable, de tejidos o células vivos cuando interacciona de manera directa con ellos) y presenta una excelente resistencia a la corrosión. Así mismo se ha demostrado que la liberación de iones titanio al medio fisiológico circundante es muy bajo. La capa de óxido que se forma en la superficie del metal al ser pasivado, actúa como intercara cerámica bioinerte permitiendo un excelente anclaje al tejido óseo vecino. [5].

El mayor inconveniente del titanio y sus aleaciones es la baja resistencia al desgaste que presenta, haciendo que no pueda utilizarse directamente en articulaciones, aunque esto puede mejorarse con la aleación de otros elementos, adición de elementos intersticiales que nos permiten obtener materiales mucho más resistentes mecánicamente, debido a que se disminuye la plasticidad y se aumenta el límite elástico. [6]

Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas del titanio dependen de la pureza del mismo.

El titanio puro es muy dúctil y posee una resistencia a tracción baja.

Como comentamos anteriormente se puede elevar esta resistencia a expensas de disminuir su plasticidad, mediante la adición de elementos intersticiales.

Cuando el nitrógeno y el oxígeno se encuentran disueltos en el titanio, proporcionan una mayor resistencia, que si se encuentran en forma de óxidos. Es por ello que la influencia de estos elementos en las propiedades mecánicas sea considerable.

El oxígeno, nitrógeno, carbono e hidrogeno controlan la resistencia y fragilidad del titanio, y el hierro controla la resistencia a la corrosión del mismo.

Por tanto, en función del contenido de estos elementos se definen varios grados de titanio comercialmente puro.

En la tabla 2.2 se recogen estos valores según el contenido de los elementos anteriormente citados:

| | Composición (%) | | | | |
|----------------|-----------------|------|------|------|--------|
| | N | C | O | Fe | H |
| Grado 1 | 0,03 | 0,10 | 0,18 | 0,20 | 0,0125 |
| Grado 2 | 0,03 | 0,10 | 0,25 | 0,30 | 0,0125 |
| Grado 3 | 0,05 | 0,10 | 0,35 | 0,30 | 0,0125 |
| Grado 4 | 0,05 | 0,10 | 0,40 | 0,50 | 0,0125 |

Tabla 2.2: Composición según el grado de pureza del titanio.

En la tabla 2.3 se muestran las propiedades mecánicas del titanio puro de grado 1 y de grado 4:

| Propiedades | Grado 1 | Grado 2 | Grado 3 | Grado 4 |
|-----------------------|---------|---------|---------|---------|
| Resistencia (MPa) | 240 | 345 | 450 | 550 |
| Límite elástico (Mpa) | 170 | 275 | 380 | 483 |
| Alargamiento (%) | 24 | 20 | 18 | 15 |

Tabla 2.3: Propiedades Ti según el grado de pureza.

Como podemos ver las propiedades mecánicas del titanio dependen del grado de pureza, pudiendo apreciar que la resistencia a tracción aumenta con la adición de elementos aleantes y que se produce una disminución de la elongación, esto puede apreciarse mejor en la figura 2.7:

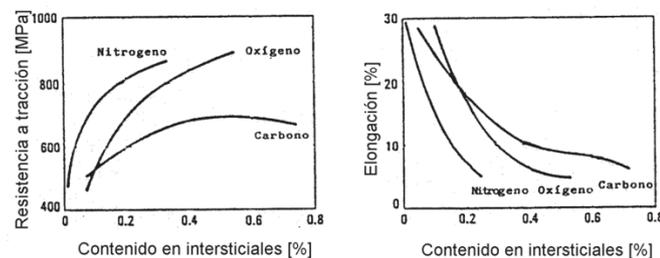


Figura 2.7: Variación de las propiedades del titanio con la concentración de impurezas. [8]

Debido a que las propiedades mecánicas del titanio son limitadas para llevar a cabo ciertas aplicaciones, su utilización como biomaterial se centra sobre todo en el área de implantología dental. [5]

2.4. CLASIFICACIÓN DE LAS ALEACIONES

Efecto de los aleantes

Como hemos visto anteriormente el titanio es un metal alotrópico que a temperatura ambiente presenta una estructura hexagonal compacta (HCC), la cual se denomina fase α , y a temperaturas elevadas (a partir de los 883°C) se transforma en cubica centrada (BCC), también denominada fase β .

Hay elementos de aleación que harán aumentar o disminuir la temperatura a la cual una fase u otra se estabiliza, es decir aumentar o disminuir la temperatura de transición β .

Los elementos que estabilizan la fase α son aquellos que hacen incrementar la temperatura a la cual la fase α es estable.

Estos elementos son el aluminio, el oxígeno, el nitrógeno y el carbono.

En la figura 2.8 se representa el diagrama de equilibrio del titanio cuando se introduce un elemento estabilizador α .

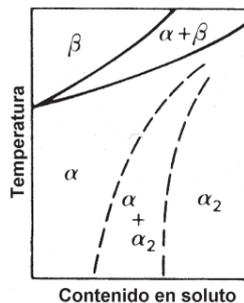


Figura 2.8: Diagrama de equilibrio del titanio con un elemento α -estabilizante. [8]

Los elementos que estabilizan la fase β son aquellos que hacen que sea estable a temperaturas inferiores a la temperatura β -transus, que es la temperatura mínima a la que es estable la fase β .

Estos elementos son el molibdeno, el vanadio y el tántalo.

En la figura 2.9 se representa el diagrama de equilibrio del titanio cuando se introduce un elemento estabilizador β .

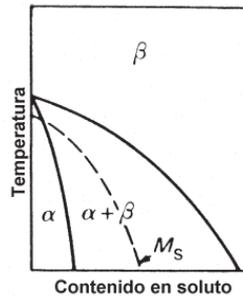


Figura 2.9: Diagrama de equilibrio del titanio con un elemento β -estabilizante. [8]

Otros aleantes que ayudan a estabilizar la fase β son el hierro, el manganeso, el cromo, el cobalto, el níquel, el cobre y el silicio. Este grupo de aleantes forma sistemas eutectoides con el titanio tal y como podemos ver en la figura 2.9:

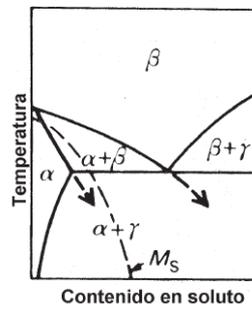


Figura 2.10: Diagrama de equilibrio del titanio con un elemento β -eutectoide. [8]

Clasificación de las aleaciones

Las aleaciones de titanio se clasifican en tres grupos:

- Fase α
- Fase β
- Fase $\alpha+\beta$

Aleaciones tipo α

Son aquellas aleaciones que presentan una estructura α a temperatura ambiente. El uso de aleantes en este tipo de aleaciones hace que aumente la temperatura denominada β -transus haciendo estable dicha fase.

Dentro de este grupo se incluye el titanio comercialmente puro y aquellas aleaciones que contengan únicamente elementos estabilizadores de la fase α y/o neutros tales como el estaño y el circonio que no afectan al comportamiento de la aleación, que por ello no han sido tenidos en cuenta como aleantes.

Este tipo de aleaciones no son endurecibles por medio de tratamientos térmicos y son utilizadas normalmente en estado de recocido con el objetivo de eliminar las tensiones residuales que pudieran aparecer.

En cuanto a las propiedades que presentan, podemos destacar una resistencia mecánica aceptable a elevadas temperaturas, una resistencia a tracción cuyos valores oscilan entre los 540 y 930 MPa, buen comportamiento frente al fenómeno de fluencia, una buena estabilidad térmica hasta los 550°C y que son fácilmente soldables.

El diagrama de equilibrio del titanio con un elemento α estabilizante puede verse en la figura 2.8.

Para nuestro estudio sobre el biocomportamiento del titanio hemos utilizado la aleación Ti6Al4V, en la cual puede verse como el estabilizador de la fase α utilizado ha sido el aluminio, el cual presenta una gran solubilidad en el titanio.

En estas aleaciones cuanto mayor sea el contenido en nitrógeno, oxígeno aluminio o vanadio, mayor es su resistencia y, por el contrario, cuanto menor sea, mayor es la tenacidad a fractura, la ductilidad, la resistencia a la corrosión inducida por tensión y la velocidad de propagación de la grieta.

Para finalizar se muestra en la figura 2.11 el diagrama de fase para el Ti6Al4V:

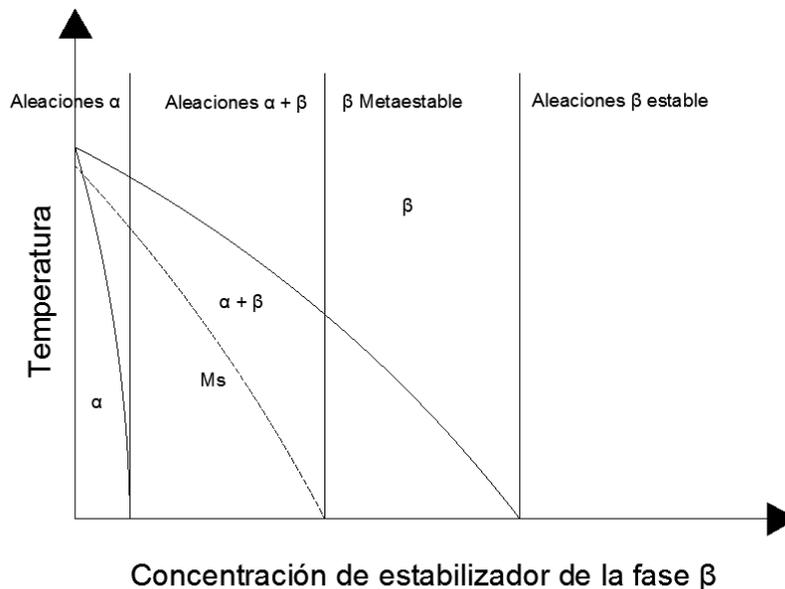


Figura 2.11: Diagrama de fase para el Ti6Al4V. [10]

Aleaciones tipo β

Son aquellas aleaciones que presentan una estructura β a temperatura ambiente.

El uso de aleantes en este tipo de aleaciones hace que descienda la temperatura de transformación de α a β .

Dependiendo de la cantidad de aleantes que se añadan a la aleación, puede ocurrir que se retenga algo de fase β a temperatura ambiente.

Las mejores propiedades se obtienen cuando se realiza un tratamiento de envejecimiento el cual hace que precipiten pequeñas partículas α dentro de los granos β .

Este tipo de aleaciones presentan una elevada ductilidad cuando se trabaja en frío, lo que hace que puedan ser susceptibles de ser conformadas en frío en estado de recocido.

Además, tras el conformado pueden ser tratadas térmicamente para conseguir elevar su resistencia.

Si analizamos nuestra aleación de estudio, el Ti6Al4V, vemos como se ha usado el vanadio como elemento estabilizador de la fase β .

Cabe destacar que hay otros aleantes que no tienen ningún efecto en la temperatura de transformación, pero que introducen otros efectos a la aleación. Por ejemplo, el circonio, permite incrementar la resistencia a moderadas y bajas temperaturas. Si se añade entorno a un 5-6% se consigue reducir la resistencia a fluencia y disminuir su ductilidad.

Aleaciones tipo $\alpha+\beta$

Son aquellas aleaciones cuya estructura es una mezcla de fase α y de fase β .

Una de las principales características de este tipo de aleaciones es que a temperatura ambiente poseen entre un 5 y un 40% de fase β .

Si comparamos la fase β con la fase α , lo que vemos es que β posee mucha más tenacidad, sin embargo, la fase α es más resistente, con lo cual es muy común utilizar las aleaciones que presentan ambas fases debido a la buena combinación resultante de propiedades.

La aleación Ti6Al4V que hemos utilizado para los ensayos realizados, entra dentro de este grupo.

Si queremos eliminar de manera parcial la fragilidad que presentan podemos someterlas a un tratamiento de revenido, al igual que si queremos incrementar la resistencia mecánica la sometemos a tratamientos térmicos de solubilidad y envejecimiento, pudiendo llegar a ser en torno a un 30% más resistentes.

Según el tratamiento térmico que realicemos, el Ti6Al4V adquiere una microestructura u otra. Por ejemplo, si la calentamos a una temperatura superior a la β transus (unos 1050°), durante un periodo de una hora y posteriormente la enfriamos lentamente en horno en atmosfera controlada de Argón, obtenemos una microestructura tipo Widmanstätten, que posee una buena combinación de resistencia, ductilidad, tenacidad y resistencia a fatiga.

Si en vez de enfriarla lentamente, la enfriamos de manera brusca, realizando un temple en agua a 20°C, obtenemos una estructura martensítica α' , que se caracteriza por presentar una microestructura en forma de agujas muy finas, que forman colonias de placas distribuidas paralelamente las cuales, presentan una elevada densidad de dislocaciones.

Otra microestructura a destacar, sería la denominada mil-annealed, obtenida tras un proceso de forjado y posterior recocido de 2 horas a unos 600°C, en la región α . [12]

Para finalizar este apartado, simplemente destacar, que a este tipo de aleaciones no se les pudo aplicar un tratamiento térmico de endurecimiento por precipitación, debido a que son monofásicas. [11]

3. Biomateriales

3. BIOMATERIALES

3.1. INTRODUCCIÓN

El hecho de que cada vez más, se incrementa la esperanza de vida, así como el hecho de que la tasa de mortalidad descienda, tal y como puede verse en los gráficos de las figuras 3.1 y 3.2, en donde el color rojo representa la población masculina y el color azul la población femenina, exige cada día más la investigación sobre materiales utilizados para prótesis.

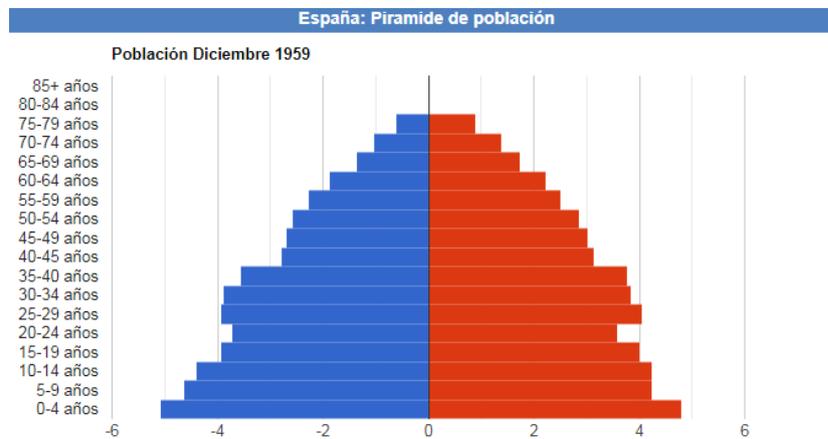


Figura 3.1: Pirámide demográfica año 1959. [22]

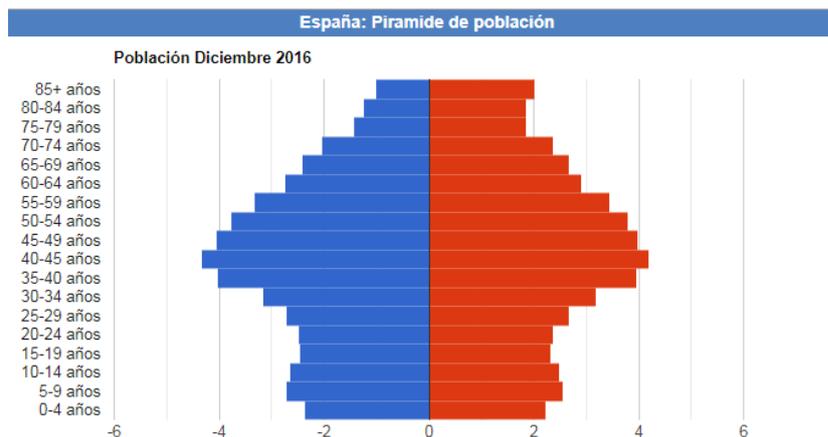


Figura 3.2: Pirámide demográfica año 2016. [22]

En las figuras 3.1 y 3.2 puede verse como al principio el índice de natalidad era elevado y la esperanza de vida baja, que con el paso de los años se ha ido invirtiendo, en la actualidad debido a problemas económicos, dificultad a la

hora de encontrar dependencia por parte de la población joven, y de otros factores, el índice de natalidad se ha reducido bastante, en cambio se ve el incremento del envejecimiento de la población.

Este envejecimiento apreciable no solo tiene consecuencias sociales, sino también consecuencias económicas importantes ya que esto conlleva a un aumento en el gasto sanitario, tal y como se aprecia en la figura 3.3, ya que a mayor edad mayor probabilidad de sufrir al menos una intervención que precisen algún tipo de componente a partir de biomateriales. [18]

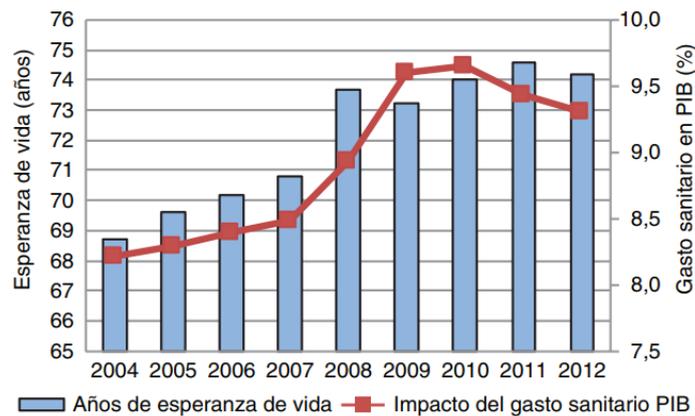


Figura 3.3: Evolución del gasto sanitario en función de la esperanza de vida desde el año 2004 hasta el año 2012. [18]

A continuación, se muestra en la figura 3.4, una gráfica en donde puede apreciarse la cantidad de intervenciones por fractura realizadas por cada 10.000 habitantes en función de la edad del afectado.

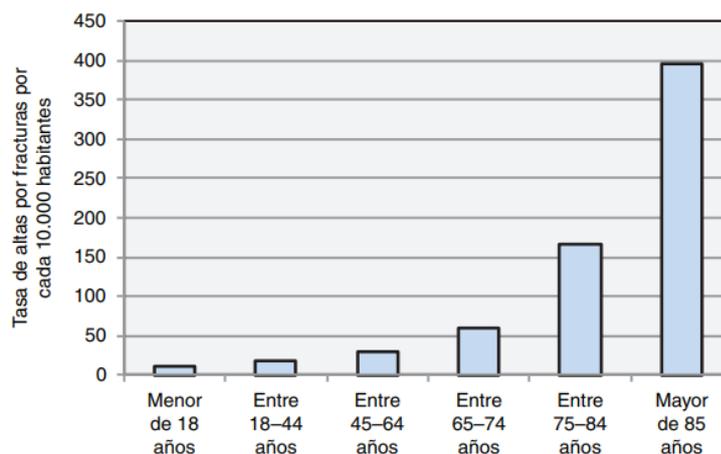


Figura 3.4: Tasa de altas por fracturas por cada 10.000 habitantes. [18]

Obviamente, el aumento del envejecimiento de la población no sería posible sin una mejora en lo referente a la calidad de vida, y esto se ha conseguido gracias a la mejora de la medicina y de la ingeniería con el paso de los años.

Estas mejoras han venido en lo referente en prótesis, que es en lo que se ha centrado el presente proyecto y en otros aspectos como la innovación en fármacos permitiendo mejorar la calidad de vida de los pacientes.

El desarrollo de nuevas prótesis con mayores tasas de osteointegración y mayor periodo de vida hace que se reduzca el tiempo de recuperación y por tanto el tiempo de hospitalización de la misma.

Es por ello que para conseguir lo anteriormente comentado, es importante desarrollar nuevos materiales y tratamientos superficiales que implementen la vida en servicio de estos componentes.

Existen cuatro grupos de materiales que se utilizan en el campo de los implantes:

- Materiales Metálicos
- Materiales Cerámicos
- Materiales Poliméricos
- Materiales Compuestos

Los requisitos que deben cumplir los materiales anteriormente mencionados se muestran en la tabla 3.1:

| Requisitos de los implantes | | |
|---|-------------------------|---------------------------------------|
| Compatibilidad | Propiedades mecánicas | Procesabilidad |
| Reacción con los tejidos | | |
| Biocompatibilidad Osteointegración Bioactividad | | |
| Resistencia a la corrosión | Tenacidad | Métodos de fabricación |
| Liberación de iones | Resistencia a la rotura | Consistencia y conformidad |
| Capa de óxido | Ductilidad | Disponibilidad de las materias primas |
| Pasividad | Módulo elástico | Calidad de las materias primas |
| Potencial de corrosión | Resistencia a la fatiga | Esterilidad |
| Propiedades superficiales | Dureza | Capacidad de producción |
| Rugosidad | Resistencia al desgaste | Costes de producción |
| Topografía | | |
| Mojabilidad | | |
| Energía superficial | | |
| Cristalinidad | | |

Tabla 3.1: Requisitos de los implantes. [18]

3.2. BIOCOMPATIBILIDAD

La biocompatibilidad se define como la aceptación biológica de materiales no vivos (biomateriales) por parte de los tejidos susceptibles de estar en contacto con ellos. [27]

Esta compatibilidad biológica puede analizarse teniendo en cuenta diversas propiedades que tienen que presentar los materiales utilizados para los implantes [27]:

- Propiedades Biológicas.
- Propiedades Físico-Químicas.
- Propiedades Mecánicas.

En lo referente a las propiedades biológicas, es determinante que cualquier material que se implante en el organismo no provoque reacciones adversas en el mismo, es decir dicho material debe de ser biocompatible. En los casos de los implantes que se insertan en el tejido óseo, lo que se busca es que se produzca una total integración tanto estructural como funcional entre dicho implante y el tejido, es decir se busca la perfecta osteointegración.

Viéndolo más de cerca, cuando los biomateriales se introducen en el cuerpo humano, estos entran en contacto no solo con los fluidos del cuerpo sino también con el tejido.

Debido a que el biomaterial es una presencia extraña, se producirán reacciones biológicas como pueden ser la adsorción de proteínas, formación de trombos e inflamación causados por el contacto de un cuerpo vivo con un material y estas reacciones vendrán determinadas por las propiedades superficiales de estos biomateriales. [29]

En cuanto a las propiedades físico-químicas, denotar que, como la mayor parte de los materiales que se utilizan en implantes son metálicos, estos pueden presentar problemas tales como corrosión, solubilización y desintegración provocando problemas de integración.

Por último, estos materiales deben presentar alta rigidez, buena resistencia mecánica, tanto a fractura como a fatiga, que, en definitiva, significa presentar buenas propiedades mecánicas para poder recibir y transmitir las cargas al hueso en el que se encuentran integrados, es por ello que los materiales más adecuados son aquellos cuyo módulo de elasticidad sea lo más parecido al del hueso, de lo contrario se produce acumulación de tensiones y roturas frágiles en servicio.

Podemos encontrarnos con numerosos tipos de biomateriales, por ello en la tabla 3.2 se adjunta un listado de los mismos clasificados por grupos de materiales, indicando la aplicación en la que se usan, así como sus respectivas ventajas e inconvenientes. [28]

| Materiales | | | |
|--|--|---|--|
| Poliméricos | Ventajas | Inconvenientes | Aplicaciones |
| Silástico Teflón Dacrón Nailon PMMA Silicón Poliétileno Poliéster Politetrafluoretileno | Facilidad de producción Baja densidad | Baja resistencia mecánica Fácilmente degradables | Suturas Arterias Venas Cementos Tendones artificiales Dientes Orejas Nariz Válvulas cardiacas Lentes Implantes para testículos y mamas |
| Metálicos | Ventajas | Inconvenientes | Aplicaciones |
| Aceros 316 y 316 L Vitallium Plata Tántalo Cobalto F-75 Aleaciones de Ti Aleaciones Cr-Co Aleaciones Cr-Co-Mo | Ductilidad Alta resistencia mecánica al desgaste y al impacto | Baja biocompatibilidad Corrosión en ambientes fisiológicos Propiedades mecánicas muy diferentes a las de los tejidos biológicos | Grapas Placas y alambres Prótesis de articulaciones Implantes dentales Implantes de pene Placas para cráneo Mallas para reconstrucción facial |
| Cerámicos | Ventajas | Inconvenientes | Aplicaciones |
| Óxidos de aluminio Aluminatos de calcio Óxidos de titanio Fosfatos de calcio Carbón Bioglass | Alta biocompatibilidad Resistencia a la corrosión Alta resistencia a la compresión Inertes Bajas conductividades térmica y eléctrica | Baja resistencia al impacto Propiedades difíciles de reproducir Dificultades al procesar y de fabricación | Partes dentales Revestimientos Rellenos óseos Endoscopias Implantes otológicos Herramientas y equipo médico |
| Compuestos | Ventajas | Inconvenientes | Aplicaciones |
| Metales con revestimientos cerámicos Materiales revestidos con carbón | Alta biocompatibilidad Resistencia a la corrosión Inertes | Dificultad de reproducir las características durante la fabricación | Válvulas cardiacas Implantes de rodilla Articulaciones artificiales Implantes de cadera |
| Compuestos | Ventajas | Inconvenientes | Aplicaciones |
| Colágeno Tejidos humanos Ácido hialurónico Injertos | Disponibilidad en el cuerpo humano Biocompatibilidad | Posible rechazo por el receptor | Aumento o sustitución de tejidos blandos y duros Protectores de córnea Implantes vasculares Tendones y ligamentos Válvulas cardiacas Lubricantes oftalmológicos sustitución del líquido sinovial |

Tabla 3.2: Tipos de biomateriales.

Puede verse como los materiales poliméricos se usan en aplicaciones que requieran una flexibilidad importante y geometría complicada. Los materiales metálicos se usan cuando las sollicitaciones mecánicas son altas, los materiales cerámicos para sustituir y ayudar a regenerar el tejido óseo, los materiales compuestos cuando tengan que entrar en contacto con tejidos para mejorar la interacción con los mismos y los materiales naturales se utilizan debido a la disponibilidad que presentan y sobre todo porque no hay rechazo cuando proviene del mismo paciente.

3.3 METALES COMO MATERIALES DE USO MÉDICO

No fue hasta el siglo XIX cuando los aceros fueron utilizados en implantes quirúrgicos, ya que tiempo atrás era el oro y la plata los que se venían usando para ese mismo propósito. En ese mismo siglo, irían apareciendo de manera progresiva los conocidos aceros inoxidables y las aleaciones de cromo, cobalto y molibdeno. [27]

En 1940 Bothe, Beaton y Davenport descubrieron gracias a unas pruebas que realizaron en animales, que el titanio y sus aleaciones presentaban una muy buena biocompatibilidad, comparable o incluso mejor que la del acero inoxidable o la de las aleaciones Co-Cr-Mo.

A pesar de que el titanio y sus aleaciones presentan una resistencia menor comparada con la que posee el acero inoxidable AISI 316 o las aleaciones de base cobalto, su resistencia específica, es decir la relación resistencia/densidad, es superior.

Otra de las ventajas que posee el titanio frente al acero inoxidable y las aleaciones base cobalto, es el valor de su módulo de Young, que, si lo comparamos con el valor que presenta el hueso, es el que más se aproxima. Esto lo podemos ver reflejado en la tabla 3.3. en la que se muestran los módulos elásticos de los principales biomateriales metálicos:

| Material | Módulo elástico (Gpa) |
|------------------------|-----------------------|
| Hueso | 3-20 |
| Ti y aleaciones | 55-117 |
| Aleaciones de Co-Cr-Mo | 200-253 |
| Acero inoxidable | 289-205 |

Tabla 3.3: Comparativa del módulo de Young.

El titanio y sus aleaciones poseen además una excelente resistencia a la corrosión, debido a la formación espontánea sobre la superficie de una fina capa superficial de óxido impermeable y protectora al reaccionar con el oxígeno.

Es por esto que el titanio y sus aleaciones son los materiales metálicos más utilizados en la fabricación de implantes quirúrgicos, sin embargo, no son adecuados para utilizarlos como tornillos óseos y clavos, debido a la baja resistencia a cizalladura que presentan, para estas aplicaciones los aceros inoxidables son especialmente recomendables. [27]

3.3.1. EL TITANIO COMO MATERIAL BIOMÉDICO

El empleo del titanio y sus aleaciones como biomateriales utilizados en la fabricación de implantes, se debe en mayor parte a que cumple los requisitos de biocompatibilidad, osteointegración, así como buenas propiedades mecánicas, alta resistencia a la corrosión, adecuada procesabilidad y fácil disponibilidad.

La elevada osteointegración que presenta es debida a que cuando se implanta en un tejido duro, el hueso es capaz de crecer en contacto directo con el implante, sin que se aprecie ninguna cápsula de tejido blanco alrededor del mismo. [18]

Las aleaciones de titanio presentan un módulo elástico y una densidad menor que la de los aceros inoxidables o que las aleaciones de Co-Cr utilizados como biomateriales. Con esto conseguimos disminuir el posible efecto de atrofia o reabsorción ósea en el hueso cercano al biomaterial implantado. [19]

Además, presentan una elevada resistencia a la corrosión debido a la capa de óxido que se forma en la superficie de la aleación al entrar en contacto con el oxígeno, protegiéndola y evitando que se siga oxidando. La capa de óxido que se forma actúa como barrera protectora para evitar la cesión de cualquier tipo de ion desde el interior del metal hacia el medio fisiológico. El crecimiento celular está influenciado por la liberación de iones y partículas de los materiales empleados como implantes, como consecuencia de los procesos de corrosión. [20]

Un elevado número de estudios han demostrado que la microestructura de las aleaciones de titanio tiene una influencia decisiva en las propiedades mecánicas. La modificación de la microestructura mediante varios procesos tales como envejecimiento, tratamientos de solución, forja, etc. han provocado

considerables cambios en la resistencia a la rotura, resistencia a flexión, fatiga, propagación de grietas, dureza, desgaste, corrosión y módulo elástico. Es por ello que son tan utilizadas para este tipo de aplicaciones. [21]

3.4. EVOLUCIÓN DE LOS BIOMATERIALES

La evolución de los biomateriales ha sido función fundamentalmente de la respuesta que presentaran los mismos al entrar en contacto con el organismo.

Se comenzó utilizando como biomateriales, aleaciones metálicas y cerámicas que presentaban una buena resistencia al desgaste, que se utilizaban generalmente en la industria, pero que no se desconocía cuál sería su respuesta al utilizarlos en medios fisiológicos.

A partir de los años ochenta fue cuando se produjo un aumento de la innovación en biomateriales.

Se introdujeron materiales cerámicos compuestos a base de fosfatos de calcio, y biovidrio, que se obtiene al modificar la formulación química del vidrio, utilizando mayores cantidades de calcio y fósforo, que permitían la creación de una interfaz continua entre el implante y el tejido. También aumentó, el uso de polímeros fundamentalmente en la realización de suturas quirúrgicas y otras aplicaciones. [38]

Aparecieron materiales poliméricos reabsorbibles con una porosidad y geometría determinadas con el propósito de soportar y estimular la regeneración de tejidos. [37]

Los materiales metálicos se comenzaron a usar en aplicaciones que requirieran cierto nivel de carga, concretamente se utilizaban en los implantes ortopédicos como alambres, tronillos, placas, etc. Los más usados eran el acero inoxidable 316L, las aleaciones de cobalto-cromo, el titanio y sus aleaciones, siendo la aleación Ti6Al4V la que mejor compatibilidad presentaba, debido a la generación de una capa de óxido de titanio sobre su superficie que mejora la aceptación en ambientes biológicos. [38]

A mediados del siglo XX se produjo un fuerte incremento del uso de los materiales poliméricos como biomateriales en numerosas aplicaciones como catéteres, prótesis vasculares, recubrimientos y materiales de relleno, adhesivos, etc.

En la actualidad se están llevando a cabo avances significativos en el diseño de biomateriales y tecnologías de fabricación de última generación que sean

capaces de restaurar el funcionamiento de nervios y neuronas cuando se producen lesiones, debido a la complejidad del sistema nervioso periférico y sus mecanismos de regeneración. [13]

Por último, mencionar que, utilizar un solo tipo de material no es suficiente para conseguir los requerimientos de funcionalidad y biocompatibilidad que se requiere, debido a la complejidad del propio cuerpo humano. Esto se puede ver en los implantes de cadera o de rodilla que se realizan, ya que para un óptimo funcionamiento es necesaria la utilización de tres tipos de materiales [38]:

- **Materiales metálicos** → Aleación Ti6Al4V recubierta con hidroxiapatita por su buena biocompatibilidad y resistencia a los esfuerzos mecánicos.
- **Materiales cerámicos** → Zirconia debido a su alta resistencia al desgaste.
- **Materiales poliméricos** → Polietileno de ultra peso molecular por su excelente resistencia al impacto.

4. Fundamentos del fenómeno de corrosión

4. FUNDAMENTOS DEL FENÓMENO DE CORROSIÓN

4.1. FENÓMENO DE CORROSIÓN

La corrosión se define como el deterioro que sufren los metales y sus aleaciones provocado por la acción química o electroquímica del medio que los rodea.

El fenómeno de la corrosión afecta a todos los materiales metálicos y sus aleaciones y la causa principal de que esto sea así es la propia inestabilidad que presentan en sus formas refinadas, haciendo que vuelvan a su estado primigenio. Por tanto, podemos concluir que la corrosión es un proceso lento pero inevitable, solo podemos retrasar su aparición.

La tendencia a la oxidación de los metales se cuantifica por medio de la electronegatividad, es por ello que cuanto mayor sea este valor más noble será el metal y por tanto será menos propenso a oxidarse, es decir, menos tendencia a la disolución.

El valor de esta electronegatividad se puede representar en una escala, en donde la más utilizada es la escala de Pauling, recogida en la tabla 4.1 o simplemente podemos saber cuál es más electronegativo mirando la tabla del sistema periódico, figura 4.1.

| Símbolo | Electronegatividad | Símbolo | Electronegatividad | Símbolo | Electronegatividad | Símbolo | Electronegatividad |
|---------|--------------------|---------|--------------------|---------|--------------------|---------|--------------------|
| Fr | 0,7 | Hf | 1,3 | V | 1,63 | P | 2,19 |
| Cs | 0,79 | Th | 1,3 | Zn | 1,65 | H | 2,2 |
| K | 0,82 | Am | 1,3 | Cr | 1,66 | Ru | 2,2 |
| Rb | 0,82 | Cm | 1,3 | Cd | 1,69 | Pd | 2,2 |
| Ba | 0,89 | Bk | 1,3 | In | 1,78 | Gs | 2,2 |
| Ra | 0,89 | Cf | 1,3 | Ga | 1,81 | Ir | 2,2 |
| Na | 0,93 | Es | 1,3 | Fe | 1,83 | At | 2,2 |
| Sr | 0,95 | Fm | 1,3 | Co | 1,88 | Rh | 2,28 |
| Li | 0,98 | Md | 1,3 | Si | 1,9 | Pt | 2,28 |
| Ca | 1 | No | 1,3 | Cu | 1,9 | Pb | 2,33 |
| La | 1,1 | Lr | 1,3 | Tc | 1,9 | W | 2,36 |
| Ac | 1,1 | Mg | 1,313 | Re | 1,9 | Au | 2,54 |
| Ce | 1,12 | Zr | 1,33 | Ni | 1,91 | C | 2,55 |
| Pr | 1,13 | Sc | 1,36 | Ag | 1,93 | Se | 2,55 |
| Nd | 1,14 | Ne | 1,36 | Sn | 1,96 | S | 2,58 |
| Sm | 1,17 | U | 1,38 | Hg | 2 | Xe | 2,6 |
| Gd | 1,2 | Ta | 1,5 | Po | 2 | Y | 2,66 |
| I | 1,22 | Pa | 1,5 | Ge | 2,01 | Br | 2,96 |
| Dy | 1,22 | Ti | 1,54 | Bi | 2,02 | N | 3,04 |
| Ho | 1,23 | Mn | 1,55 | B | 2,04 | Cl | 3,016 |
| Er | 1,24 | Be | 1,57 | Sb | 2,05 | O | 3,44 |
| Tm | 1,25 | Nb | 1,6 | Te | 2,1 | F | 3,98 |
| Lu | 1,27 | Al | 1,61 | Mo | 2,16 | | |
| Pu | 1,28 | Tl | 1,62 | As | 2,18 | | |

Tabla 4.1: Escala de Pauling

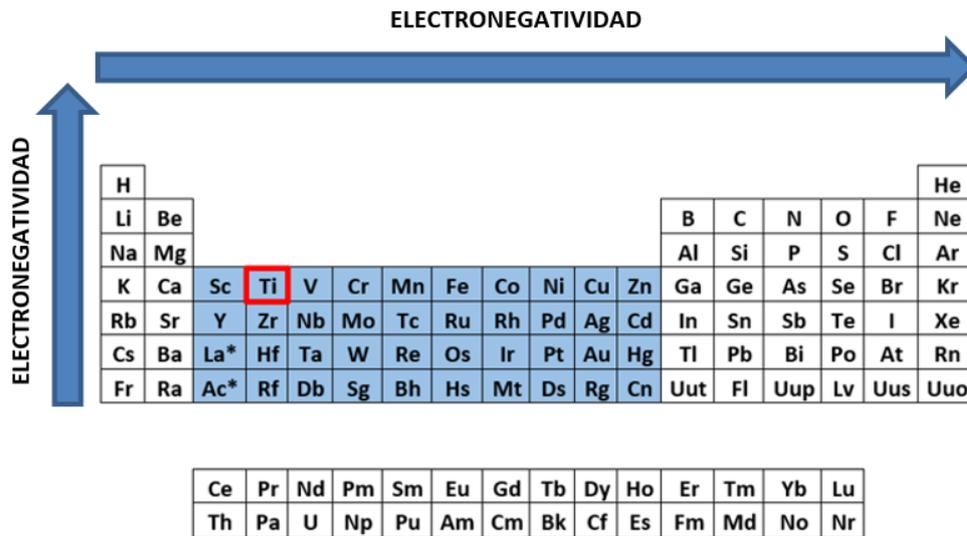
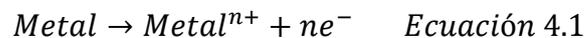


Figura 4.1: variación de la electronegatividad en el sistema periódico

Es por ello que conocer la electronegatividad del elemento en cuestión nos permite elegir la aplicación adecuada en la que será utilizado.

El principio básico en el que se rige la oxidación se puede explicar mediante la siguiente ecuación:



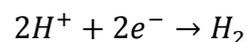
La ecuación anterior expresa la transformación del átomo metálico por oxidación en su ion positivo, en donde n representa el número de electrones producidos, que coincide con la valencia del ion metálico producido.

La teoría del potencial mixto nos muestra que todos los electrones que han sido generados por las reacciones anódicas son consumidos por las reacciones catódicas correspondientes. [14]

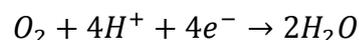


Las reacciones catódicas más comunes presentes en la corrosión electroquímica son las siguientes: [14]

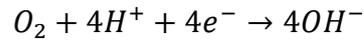
- Reducción de iones de hidrogeno en soluciones ácidas



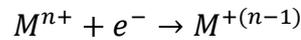
- Reducción del oxígeno en soluciones acidas:



- Reducción del oxígeno en soluciones básicas o neutras:



- Reducción de iones metálicos:



- Deposición de iones metálicos:



Cabe destacar que puede ocurrir, que de manera simultánea se produzca más de una reacción de oxidación y de reducción.

Para que se produzcan tanto las reacciones de oxidación como de reducción debe de existir un medio que conduzca a nuestros iones, es decir un electrolito. Para poder entenderlo mejor consideremos la siguiente pila electrolítica recogida en la figura 4.2:

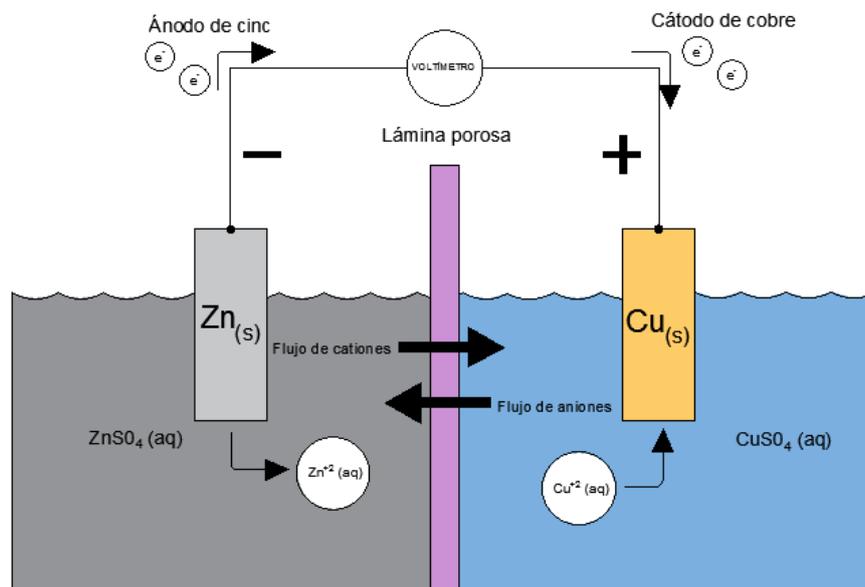


Figura 4.2: Pila electrolítica

La corrosión electroquímica sigue el mismo principio que una pila galvánica, es decir que se basa en la diferencia de potencial entre dos metales.

En la figura 4.2 podemos ver la interacción de metales de diferente electronegatividad en contacto con un electrolito. Cuando se produce ésta interacción, el metal más electronegativo, que en nuestro caso el cobre, se

oxida (ánodo) y el menos electronegativo, el cinc, se reduce (cátodo). El que se oxida se ira deteriorando paulatinamente por la pérdida de iones.

El electrolito o medio en el cual los dos metales están en contacto, será el que haga de puente al paso de los electrones.

Podemos apreciar también que las dos zonas se encuentran separadas por un tabique o lamina porosa, que cierra el circuito permitiendo el paso de aniones y cationes de una zona a otra.

4.2. MECANISMOS DE CORROSIÓN

La clasificación de los distintos tipos de corrosión se basa según tres factores: [17]

Naturaleza del medio corrosivo

En función de la naturaleza del medio corrosivo la corrosión puede ser clasificada en dos tipos:

- Corrosión húmeda
- Corrosión seca

Para que se produzca la corrosión húmeda es necesario que exista un líquido o un cierto grado de humedad, sin embargo, la corrosión seca generalmente involucra reacciones con gases en ambientes de elevada temperatura.

Mecanismo de corrosión

El fenómeno de la corrosión puede llevarse a cabo bien por medio de reacciones químicas directas o por medio de reacciones electroquímicas.

Aspecto del metal corroído

La corrosión puede ocurrir de dos maneras:

- Corrosión general o uniforme
- Corrosión localizada

En la corrosión uniforme la velocidad de corrosión es similar a lo largo de toda la superficie del metal y en la corrosión localizada en donde no se ve afectada toda la superficie por igual, solo en algunas pequeñas zonas de la misma.

Los diferentes tipos de corrosión que nos podemos encontrar son los siguientes [16]:

Corrosión general o uniforme

Este tipo de corrosión produce un adelgazamiento equitativo de toda la superficie expuesta del metal. Esta uniformidad también está presente en la reacción química o electroquímica que tiene lugar por toda la superficie del metal.

De entre todos los tipos de corrosión es el menos peligroso, ya que es posible medir la velocidad a la que ocurre la corrosión y por lo tanto determinar la vida útil del metal en cuestión.

El ataque general que se produce consiste en una acción corrosiva celular localizada, en donde, muchos cátodos y ánodos operan al mismo tiempo sobre la superficie del metal.

Muchas veces este tipo de corrosión se manifiesta al estar expuesto el metal a agua fresca, agua salada cuando se encuentra en ambientes marinos, salitres, sustancias químicas diversas, así como a contaminantes industriales.

Las medidas que se pueden tomar para controlar este tipo de corrosión son las siguientes:

- Usar coberturas protectoras
- Uso de inhibidores
- Protección catódica

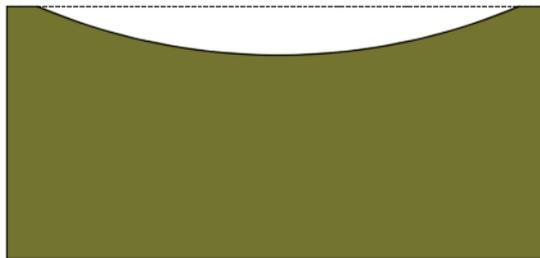


Figura 4.3: Corrosión uniforme

Corrosión por picaduras

Este tipo de corrosión produce pequeños agujeros en la superficie del metal en cuestión. Es muy destructiva en el caso de que se produzca la perforación del metal en el que haya aparecido.

Normalmente es difícil de detectar debido a que los posibles agujeros que se hayan podido producir muchas veces son ocultos por los productos de corrosión que se van generando en la superficie. Así mismo, el daño producido

por la picadura es difícil de evaluar, dado que el número y la profundidad de los agujeros que puedan generarse varía enormemente.

La picadura no perfora instantáneamente la sección metálica, sino que muchas veces tarda meses e incluso años en lograrlo. Requiere de un proceso de iniciación, pero una vez que comienza, los agujeros crecen a gran velocidad en dirección de la gravedad.

Los agujeros se inician en los lugares en donde se produce un aumento local de las velocidades de corrosión, como pueden ser las inclusiones, heterogeneidades estructurales, etc.

Se cree que la propagación del agujero trae consigo la disolución del metal en el mismo, mientras se mantiene un alto grado de acidez en el fondo del agujero. [16]

En la figura 4.4 puede verse el crecimiento de la picadura:

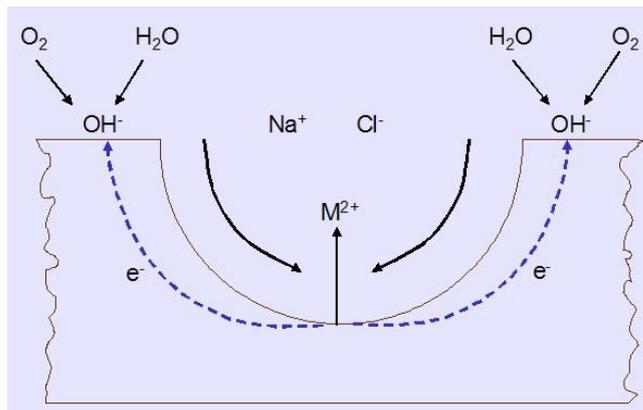
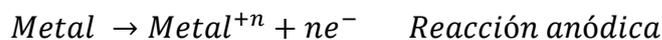
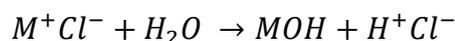


Figura 4.4: Esquema del crecimiento de un agujero en la superficie de un acero inoxidable sumergido en una solución salina aireada. [16]

Vemos como las reacciones de oxidación y de reducción son:



La elevada concentración de iones metálicos en el hueco atrae iones cloruro para mantener neutra la carga, por ello el cloruro reacciona con el agua para producir hidróxido metálico y liberar ácido de la siguiente manera:



De esta forma lo que ocurre es que una alta concentración de ácido se acumula en el fondo del agujero haciendo que se incremente la velocidad de corrosión, haciéndose el proceso global autocatalítico.

Uno de los métodos utilizados para prevenir la aparición de picaduras en los metales, es la de utilizar materiales que carezcan de tendencia a la corrosión alveolar o bien usar materiales con la mayor resistencia a la corrosión.

Corrosión galvánica

Este tipo de corrosión ocurre cuando dos metales diferentes están a la vez en contacto eléctrico en un medio agresivo.

La diferencia de potencial eléctrico existente entre ambos sirve como fuerza directriz para permitir que la corriente eléctrica pase a través del agente corrosivo, de tal forma que el flujo de corriente eléctrica corroe a uno de los metales del par galvánico formado.

Cuanto mayor sea esta diferencia de potencial mayor es la probabilidad de que se produzca este tipo de corrosión. Ésta diferencia de potencial puede ser medida en lo que se conoce como serie galvánica.

Cabe destacar que la corrosión galvánica solo causa deterioro en uno de los metales, el otro metal en contacto apenas sufre daño.

El metal que se ha corroído es el metal menos noble, mientras que el metal que no se ha corroído es el metal más noble.

Un aspecto muy importante en este tipo de corrosión, es la relación de áreas entre los dos metales; ya que, si el área del metal más noble es mucho más grande que el área del metal menos noble, la corrosión será más rápida, es decir, se acelera la corrosión. Por el contrario, si el área del metal menos noble es mucho más grande que la del metal más noble, la corrosión no ataca tanto al primero.

Los requisitos que se han de cumplir para que este tipo de corrosión se produzca son:

- Existir un circuito eléctrico.
- Estar inmersos en el mismo medio o electrolito.
- Que su potencial de superficie sea distinto.

Las medidas que pueden tomarse para evitar este tipo de corrosión son las siguientes:

- Evitar la presencia de áreas grandes de metal noble con respecto al metal menos noble.
- Uso de aislamientos.

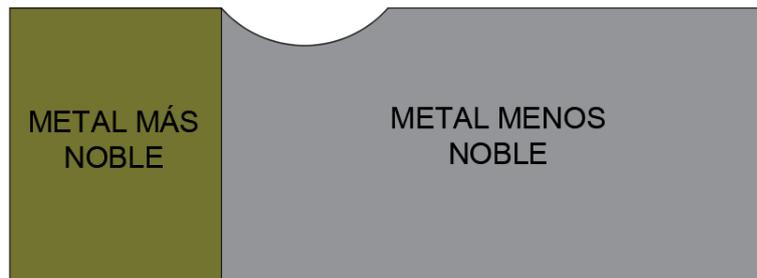


Figura 4.5: Esquema de la corrosión galvánica.

Corrosión por grietas

Este tipo de corrosión se localiza en hendiduras suficientemente anchas como para permitir que se introduzca líquido y a la vez suficientemente estrechas como para retener ese líquido que se ha introducido.

Es frecuente que se presente bajo juntas, remaches, tornillos, pernos y en muchos otros lugares similares.

En la figura 4.6 puede verse con más detalle cómo se produce este tipo de corrosión:

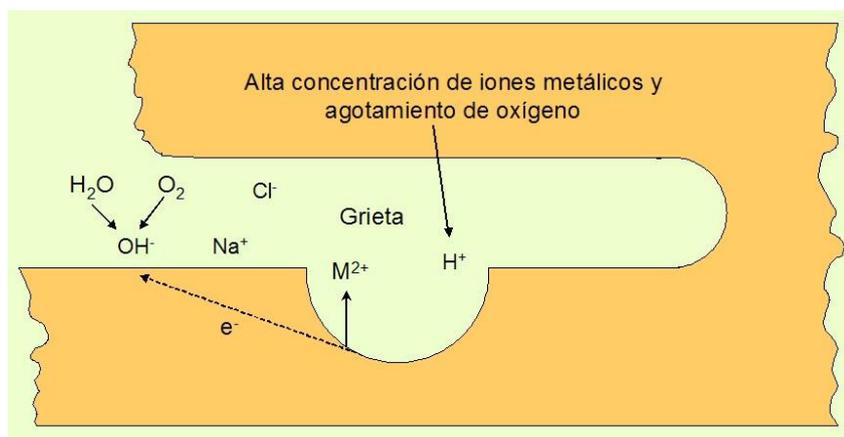
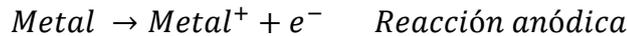


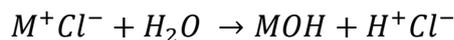
Figura 4.6: Esquema del mecanismo de corrosión por grietas. [16]

Podemos observar como la reacción anódica y catódica son respectivamente:



Como el líquido en la grieta se encuentra estancado, el oxígeno necesario para que se produzca la reacción catódica se va consumiendo, pero no se va reemplazando, es decir que llega un momento en el que la reacción catódica ya no ocurre y solo continúa ocurriendo la reacción anódica, por tanto, se irán produciendo una gran cantidad de iones positivos. Para contrarrestar esta carga positiva, un conjunto de iones negativos, principalmente iones cloruro migran hacia la grieta formando M^+Cl^- .

El cloruro es hidrolizado por el agua, formando hidróxido metálico y liberando ácido de la siguiente manera:



Este ácido liberado hace que se deteriore la capa pasiva provocando la corrosión.

Para prevenir la aparición de este tipo de corrosión se puede hacer lo siguiente:

- Usar juntas no absorbentes como el teflón.
- Diseñar recipientes para drenar estas soluciones estancadas.
- Usar en vez de extremos atornillados remachados, ensambles de extremos que estén completamente soldados.

Corrosión por erosión

Este tipo de corrosión es debida al movimiento relativo entre un fluido corrosivo y la superficie del metal. Cuando este movimiento relativo es rápido los efectos pueden llegar a ser muy severos.

Se caracteriza por la aparición de surcos, hoyos, agujeros redondeados y otras configuraciones que se presentan en la dirección del avance del fluido corrosivo.

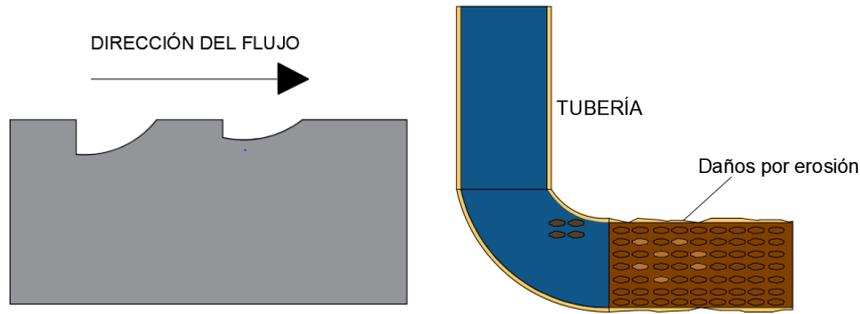


Figura 4.7: Corrosión por erosión

Corrosión intergranular

Este tipo de corrosión se localiza en las proximidades del borde de grano, en los aceros inoxidable y en algunas aleaciones provocando la pérdida de resistencia por parte de la aleación o del acero inoxidable, pudiendo llegar a desintegrar los bordes de grano.

Uno de los ejemplos más importantes de este tipo de corrosión puede verse en algunos aceros inoxidable austeníticos (18% Cr 8% Ni) cuando se calientan y se enfrían lentamente en temperaturas comprendidas entre los 500 y 800°C (sensibilización). En este rango los carburos de cromo Cr_{23}C_6 pueden precipitar en las interfases del límite de grano tal y como podemos ver en la figura 4.8 [16]:

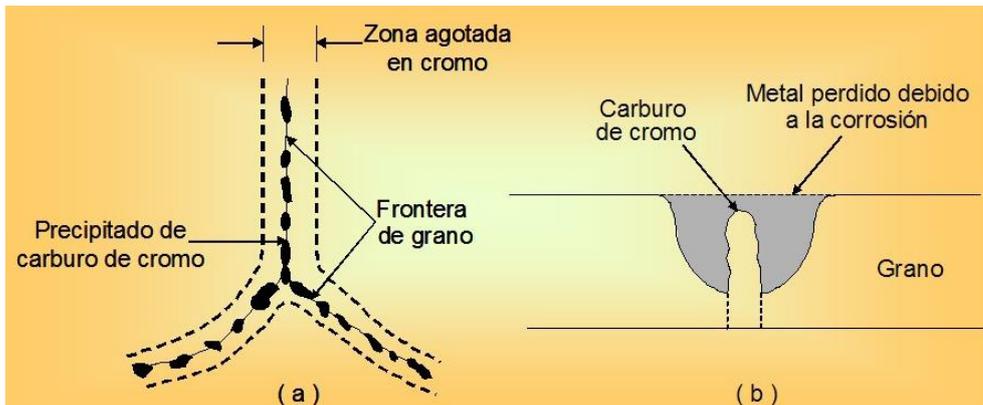


Figura 4.8: Representación de la precipitación del carburo de cromo en la frontera del borde de grano de un acero inoxidable AISI 304 sensibilizado. [16]

La corrosión intergranular del acero inoxidable austenítico puede ser controlada de las siguientes maneras [16]:

- Realizando un tratamiento de calentamiento a alta temperatura, de 500 a 800°C, seguido de un enfriamiento en agua, para que los carburos de cromo se vuelvan a disolver volviendo a la solución sólida.
- Añadiendo elementos que puedan combinarse con el carbono del acero consiguiendo que no se produzca carburo de cromo.
- Bajando el contenido en carbono para que no precipiten cantidades grandes de carburo de cromo.

Corrosión bajo tensión

Este tipo de corrosión se presenta en forma de fractura en el material por la acción conjunta de un medio corrosivo y un esfuerzo mecánico. La tensión puede deberse a la acción de una carga exterior o a la presencia de tensiones residuales que no hayan sido eliminadas en los procesos de fabricación. La fractura que presenta el material ocurre de manera inmediata, sin deformación alguna, es decir, la rotura es frágil, durante el ciclo de vida del mismo.

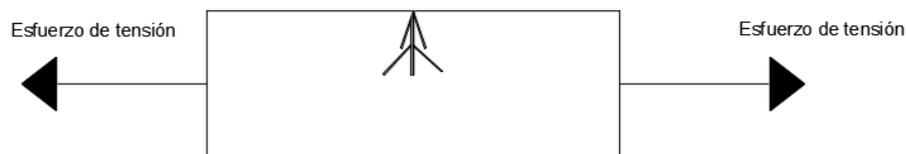


Figura 4.9: Corrosión bajo tensión

5. Fundamentos de tribocorrosión

5. FUNDAMENTOS DE TRIBOCORROSIÓN

5.1. FENÓMENO DE TRIBOCORROSIÓN

La tribocorrosión puede definirse como la degradación que sufre un determinado material como consecuencia de la combinación de dos efectos de modo simultáneo, la corrosión y el desgaste.

En este proceso se produce pérdida de material debido a tres tipos de procesos diferentes:

- Mecánicos
- Químicos
- Electroquímicos

En condiciones de desgaste la superficie del metal esta sin proteger, por ello el fenómeno de la corrosión le afecta de manera más rápida.

En el fenómeno de la tribocorrosión puede hablarse de un efecto sinérgico presente entre la corrosión y el desgaste, es decir, la cantidad de material que se pierde debido a la actuación simultánea de los procesos mecánicos y electroquímicos es mayor que si cada uno actúa por separado y sumamos ambos resultados.

Esta sinergia puede tener tanto efectos positivos como negativos, dependiendo de los productos de reacción específicos formados en la superficie de los materiales, que pueden protegerla como en el caso de las capas autolubricantes o autocurables, o pueden agravar el proceso de degradación del material causando más remoción de material.

En un proceso de tribocorrosión no se sabe a ciencia cierta si es la corrosión la que acelera el desgaste o al revés, que el desgaste que se produce sea el responsable de que se acelere la corrosión.

De manera general, un metal que se encuentra expuesto a un medio agresivo y que a la vez es sometido a un proceso de deslizamiento puede presentar los siguientes procesos de degradación: [30]

- Se forma una película pasiva lubricante de gran resistencia que hace que los procesos de corrosión y desgaste se minimicen.
- Continua formación y eliminación de una película pasiva débil produciéndose procesos de abrasión, en donde el coeficiente de fricción

presenta valores desiguales dificultando el poder predecir su valor exacto.

- Eliminación de la película de óxido mecánicamente debido a su debilidad formándose un par galvánico entre el material pasivo recubierto y el material desgastado sin capa pasiva.
- Se forman productos de corrosión con poca adherencia sobre la superficie del material ocurriendo que el proceso de corrosión y el de desgaste actúen por separado eliminando material del mismo cuyo valor total será la suma de ambos.

Los cuatro mecanismos de tribocorrosión comentados se muestran gráficamente en la figura 5.1.

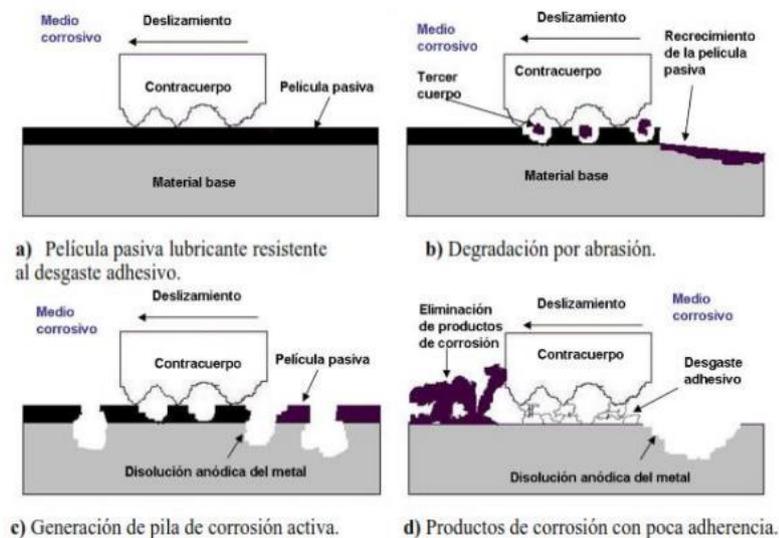


Figura 5.1: Procesos de degradación en mecanismos que combinan medios agresivos y deslizamiento. [31]

5.2. TRIBOCORROSIÓN EN TITANIO

El titanio y sus aleaciones son como ya hemos comentado ampliamente utilizados en aplicaciones biomédicas como biomateriales debido a las buenas características que presentan los mismos desde el punto de vista de la corrosión. En muchas de esas aplicaciones además de estar sometido a un medio agresivo el biomaterial está sometido de procesos de desgaste.

Es por ello que hay numerosos estudios que analizan la resistencia a la corrosión y a la tribocorrosión de estos materiales.

Por ejemplo, algunos autores analizaron el comportamiento tribocorrosivo del titanio puro comercial, las condiciones del ensayo fueron las siguientes:

- Medio fisiológico de saliva artificial con un pH de entre 4 y 7.
- Desgaste por deslizamiento con amplitudes comprendidas entre 200 μm y los 6 mm.
- Cargas normales comprendidas entre 2 y 10 N.
- Técnica de ruido electroquímico para el análisis de la corrosión.

La conclusión de estos estudios es que el pH de la disolución influye en el comportamiento de los materiales, y que una acidificación del medio fisiológico favorece la repasivación del material después de producirse el desgaste. [35]

Posteriormente se analizaría de nuevo este ensayo, pero haciendo pequeñas variaciones del medio fisiológico para estudiar la evolución de la repasivación producida. Se utilizaron disoluciones de saliva artificial mezclada con:

- Ácido Cítrico.
- Inhibidor tipo anódico, catódico u orgánico.

Los resultados reflejaron que, el valor del potencial de circuito abierto en algunas disoluciones, después de producirse la repasivación, es más noble que el medido inicialmente, provocado por la naturaleza de electrolito o medio. La que mostró unos mejores resultados fue la de la mezcla Saliva artificial + Ácido cítrico. [34]

Otros estudios, se centraron en el comportamiento frente a la tribocorrosión que presentaba el titanio grado 2 en medio fisiológico de saliva artificial, mezclada con algunos aditivos con un pH comprendido entre 5 y 7, para simular el entorno real del implante dental, en condiciones de deslizamiento con movimiento alternativo. La mayor pérdida en peso lo presentaba el titanio en medio fisiológico de saliva artificial mezclado con ácido cítrico. [34]

Recientemente, se están llevando a cabo investigaciones para perfeccionar el diseño y aumentar el ciclo de vida de los materiales que se utilizan en implantología dental por medio de estudios tribocorrosivos. Es por eso que los procesos de tribocorrosión son especialmente interesantes.

6. Proceso experimental

6. PROCESO EXPERIMENTAL

6.1. MATERIALES

Las probetas de aleación Ti6Al4V han sido suministradas por la Universidad Politécnica de Valencia, cuya composición química de los polvos elementales se recoge en la tabla 6.1:

| Al | V | Fe | Zr | O | N | H | Ti |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| 6,62% | 4,55% | 0,02% | 0,03% | 0,55% | 0,50% | 0,30% | 88,80% |

Tabla 6.1: Composición química de los polvos.

Estos polvos fueron conformados por pulvimetalurgia. Fueron compactados de manera uniaxial a 600 MPa y sinterizados en alto vacío a una temperatura de 1250°C durante un tiempo de tres horas, seguido de un enfriamiento lento en horno hasta alcanzar la temperatura ambiente.

De este modo se obtuvieron 19 muestras en forma de disco de un tamaño aproximado de unos 20 mm de diámetro y unos 5,5 mm de espesor. En la tabla 6.2 se recogen las dimensiones finales de cada muestra:

| Aleación | Muestra | Diámetro (mm) | Contracción radial (%) |
|----------|---------|---------------|------------------------|
| Ti6Al4V | 1 | 19,77 | 1,15 |
| | 2 | 19,26 | 3,7 |
| | 3 | 19,23 | 3,85 |
| | 4 | 19,34 | 3,3 |
| | 5 | 19,41 | 2,95 |
| | 6 | 18,93 | 5,35 |
| | 7 | 19,31 | 3,45 |
| | 8 | 19,44 | 2,8 |
| | 9 | 19,3 | 3,5 |
| | 10 | 19,3 | 3,5 |
| | 11 | 19,4 | 3 |
| | 12 | 19,1 | 4,5 |
| | 13 | 19,9 | 0,5 |
| | 14 | 19,52 | 2,4 |
| | 15 | 19,43 | 2,85 |
| | 16 | 19,4 | 3 |
| | 17 | 19,3 | 3,5 |
| | 18 | 19,56 | 2,2 |
| | 19 | 19,33 | 3,35 |

Tabla 6.2: Contracción radial de las muestras de aleación Ti6Al4V

Se puede observar en la tabla que la mayor contracción radial lo presentan las muestras 6 y 12 y la menor las probetas 1 y 13, mientras que en el resto la contracción está comprendida entre el 2-4%.

A continuación, se muestra la tabla 6.3 en donde se recogen los datos de porosidad abierta, cerrada y densidad relativa de las muestras suministradas:

| Aleación | Muestra | Porosidad abierta (%) | Porosidad cerrada (%) | Densidad experimental (g/cm ³) | Densidad relativa | Densidad relativa promedio | Densidad relativa desviación estándar |
|----------|---------|-----------------------|-----------------------|--|-------------------|----------------------------|---------------------------------------|
| Ti6Al4V | 1 | 0,42 | 5,43 | 4,245 | 94,15 | 94,3 | 0,1 |
| | 2 | 0,26 | 5,51 | 4,249 | 94,24 | | |
| | 3 | 0,12 | 5,49 | 4,256 | 94,39 | | |
| | 4 | 0,29 | 5,38 | 4,253 | 94,33 | | |
| | 5 | 0,18 | 5,38 | 4,258 | 94,44 | | |
| | 6 | 0,37 | 5,15 | 4,26 | 94,49 | | |
| | 7 | 0,17 | 5,33 | 4,261 | 94,50 | | |
| | 8 | 0,11 | 5,45 | 4,258 | 94,44 | | |
| | 9 | 0,08 | 5,043 | 4,261 | 94,49 | | |
| | 10 | 0,01 | 5,49 | 4,261 | 94,50 | | |
| | 11 | 0,14 | 5,52 | 4,254 | 94,35 | | |
| | 12 | 0,25 | 5,48 | 4,250 | 94,27 | | |
| | 13 | 0,18 | 5,63 | 4,247 | 94,19 | | |
| | 14 | 0,79 | 5,17 | 4,240 | 94,04 | | |
| | 15 | 0,20 | 5,41 | 4,256 | 94,40 | | |
| | 16 | 0,48 | 5,34 | 4,247 | 94,18 | | |
| | 17 | 0,61 | 5,27 | 4,244 | 94,12 | | |
| | 18 | 0,24 | 5,36 | 4,256 | 94,40 | | |
| | 19 | 0,04 | 5,52 | 4,258 | 94,44 | | |

Tabla 6.3: Propiedades de las muestras de la aleación Ti6Al4V

De la tabla 6.3 sacamos la conclusión de que todas las muestras son altamente homogéneas en lo referente a densidad relativa, que la densidad teórica es del 94%, presentando una densidad experimental que comprende el rango [4,24-4,26] g/cm³ y que se aprecian pequeñas diferencias en lo referente a porosidad, presentando mayor porosidad cerrada aquellas que tienen menor porosidad abierta y viceversa.

Para finalizar este apartado se recoge en la tabla 6.4 las probetas que se han utilizado para realizar los ensayos pertinentes, así como el nombre asignado al tratamiento de mejora utilizado recogido en la tabla 6.5:

| Aleación | Muestra | Diámetro (mm) | Porosidad abierta (%) | Porosidad cerrada (%) | Densidad experimental (g/cm ³) | Densidad relativa | Densidad relativa promedio | Densidad relativa desviación estándar |
|----------|---------|---------------|-----------------------|-----------------------|--|-------------------|----------------------------|---------------------------------------|
| Ti6Al4V | 2 | 19,26 | 0,26 | 5,51 | 4,249 | 94,24 | 94,3 | 0,1 |
| | 3 | 19,23 | 0,12 | 5,49 | 4,256 | 94,39 | | |
| | 4 | 19,34 | 0,29 | 5,38 | 4,253 | 94,33 | | |
| | 10 | 19,30 | 0,01 | 5,49 | 4,261 | 94,50 | | |
| | 12 | 19,10 | 0,25 | 5,48 | 4,250 | 94,27 | | |
| | 15 | 19,43 | 0,20 | 5,41 | 4,256 | 94,40 | | |
| | 18 | 19,56 | 0,24 | 5,36 | 4,256 | 94,40 | | |

Tabla 6.4: Propiedades de las muestras seleccionadas para los ensayos.

| Número de probeta | Nombre de la probeta |
|-------------------|--------------------------|
| 2 | Titanio de referencia |
| 3 | Capa compacta |
| 4 | Revestimiento Keronite |
| 10 | Titanio de referencia CV |
| 12 | Revestimiento Ca+ P |
| 15 | Revestimiento Ca+ P |
| 18 | Revestimiento Keronite |

Tabla 6.5: Nombres de las probetas según el número de referencia.

6.2. OBTENCIÓN Y PREPARACIÓN DE LAS PROBETAS

En este apartado se pondrá de manifiesto las diferentes etapas que se han llevado a cabo para la obtención de las probetas necesarias para poder realizar cada uno de los ensayos.

6.2.1. CORTE DE LAS PROBETAS

Para poder obtener unas muestras con las que podamos trabajar es necesario realizar un corte a un cuarto de cada una de las probetas, dado que en el estado de partida en el que se encuentran no son aptas para adaptarlas a los equipos dónde se van a realizar los ensayos.

Para llevar a cabo el corte descrito se usa una cortadora de precisión, concretamente el modelo Struers Accutom-5 que nos permitirá obtener el resultado buscado, gracias a que dispone de unas mordazas que permiten sujetar nuestra probeta cómodamente. Una vez que tenemos colocada y sujeta la probeta en la mordaza, mediante el panel de navegación de la máquina desplazamos el brazo en el cual se encuentra alojada la mordaza y la situamos cerca de la sierra circular, dejando un cierto margen entre la misma, ya que no debe ponerse en contacto la sierra con la cara de la probeta antes de iniciar el corte. En la figura 6.1 se puede ver el detalle de la sujeción de la probeta en la mordaza y la distancia a la que se encuentra de la sierra circular.



Figura 6.1: Detalle de la cortadora de precisión y de la sujeción de la probeta en la mordaza.

Una vez que hemos realizado lo descrito anteriormente y mediante el panel de navegación comprobamos las distancias absolutas y relativas antes de comenzar el ensayo.



Figura 6.2: Panel de navegación de la cortadora de precisión.

En cuanto a las condiciones en las que se realizará el corte, podemos escoger tanto la velocidad de avance, como la velocidad de giro de la sierra circular. Para introducir unos parámetros acordes al material que vamos a cortar, nos fijamos en la tabla que podemos encontrar colocada en la cortadora, en la cual vienen establecidos unos rangos en función del tipo de material que se vaya a cortar. En la figura 6.3 se puede apreciar el detalle de esta tabla:

| MATERIAL | DUREZA | DISCO | LIMITE DE FUERZA | VELOCIDAD DEL PIE mm/s | VELOCIDAD DEL DISCO r.p.m. |
|---|-----------|-------|------------------|---------------------------|-------------------------------|
| CERÁMICOS MINERALES CRISTALES | >800 HV | 100CA | BAJO | 0.005-0.15 | 3000 |
| | | 230CA | BAJO | 0.005-0.2 | 3000 |
| | | 330CA | ALTO | 0.005-0.3 | 3000 |
| | | 430CA | ALTO | 0.005-0.3 | 3000 |
| CARBUROS SINTERIZ CERÁMICAS DURAS | >800HV | 352CA | MEDIO | 0.005-0.25 | 3000 |
| | | 452CA | MEDIO | 0.005-0.25 | 3000 |
| MATERIALES FERROSOS DE DUREZA EXTREMA | >500HV | 355CA | MEDIO | 0.005-0.25 | 3000 |
| MATERIALES FERROSOS DE DUREZA ALTA Y MUY ALTA | 350-500HV | 356CA | MEDIO | 0.05-0.3 | 1000-3000 |
| METALES BLANDOS Y MEDIO BLANDOS | 30-350HV | 357CA | MEDIO | 0.05-0.30 | 1000-3000 |
| | | 457CA | MEDIO | 0.05-0.30 | 1000-3000 |

| Material | Dureza | Disco | Límite de fuerza | Velocidad del pie | Velocidad del disco |
|---|------------|-------|------------------|-------------------|---------------------|
| Cerámicos Minerales Cristales | >800 HV | 100CA | Bajo | 0.005-0.15 | 3000 |
| | | 230CA | Bajo | 0.005-0.2 | 3000 |
| | | 330CA | Alto | 0.005-0.3 | 3000 |
| | | 430CA | Alto | 0.005-0.3 | 3000 |
| Carburos sinterizados Cerámicas duras | >800 HV | 352CA | Medio | 0.005-0.25 | 3000 |
| | | 452CA | Medio | 0.005-0.25 | 3000 |
| Materiales ferrosos de dureza extrema | >500 HV | 355CA | Medio | 0.005-0.25 | 3000 |
| Materiales ferrosos de dureza alta y muy alta | 350-800 HV | 356CA | Medio | 0.05-0.3 | 1000-3000 |
| Materiales blandos y medio blandos | 30-350 HV | 357CA | Medio | 0.05-0.3 | 1000-3000 |
| | | 457CA | Medio | 0.05-0.3 | 1000-3000 |

Figura 6.3: Valores orientativos de los parámetros de corte.

Como nuestro material es bastante duro se selecciona el tipo de corte correspondiente a material ferroso de alta dureza, a pesar de ser una aleación no férrea, nos vamos a la fila correspondiente en la tabla que recoge los parámetros de corte y vemos que la recomendación es usar un disco de 356CA, con una velocidad de giro del disco comprendido entre los 1000-2000 rpm y una velocidad de avance comprendida entre los 0,05-0,3 mm/s.

En nuestro caso se ha establecido una velocidad de avance de unos 0,047 mm/s y una velocidad de giro de 3000 rpm para que se redujera el tiempo de corte.

6.2.2. EMPASTILLADO

Mediante este procedimiento conseguimos encapsular nuestras muestras cortadas anteriormente en una carcasa de metacrilato, baquelita o de duroplast azul, en donde en función de la dureza de nuestras muestras utilizaremos un polímero u otro. En nuestro caso hemos utilizado tanto metacrilato como baquelita y en ocasiones una combinación de ambos polímeros. Hay que tener cuidado a la hora de echar el polvo de metacrilato o de baquelita en el caso de los ensayos tribológicos ya que el ancho de las probetas ha de ser lo más fino posible para facilitar el agarre de la probeta cuando se hace el ensayo, ya que si no se hecha la cantidad suficiente puede

no polimerizar bien y que no se consiga encapsular la muestra de manera eficiente.



Figura 6.4: Diferentes resinas en polvo para el empastillado.



Figura 6.5: Detalle de una probeta empastillada utilizando una combinación de baquelita y metacrilato.

En esta operación una de las caras de nuestra probeta queda al descubierto para poder realizar las operaciones restantes sobre la misma.

El proceso de empastillado se ha realizado en la máquina Struers Predopress, en donde para llevar a cabo el resultado final, simplemente hay que colocar la cara que queremos que quede al descubierto (la cara que queremos analizar) hacia abajo situada en el pistón; a continuación, bajamos dicho pistón para poder echar el polímero que se encuentra en forma de polvo en el interior del mismo y asegurar el cierre. Una vez concluido esto simplemente hay que marcar los tiempos para el precalentamiento, calentamiento y enfriamiento.



Figura 6.6: Prensa metalográfica y probeta empastillada en metacrilato.

La duración de este proceso varía en función del tiempo que hayamos seleccionado en las diferentes etapas.

El resultado obtenido es el siguiente:

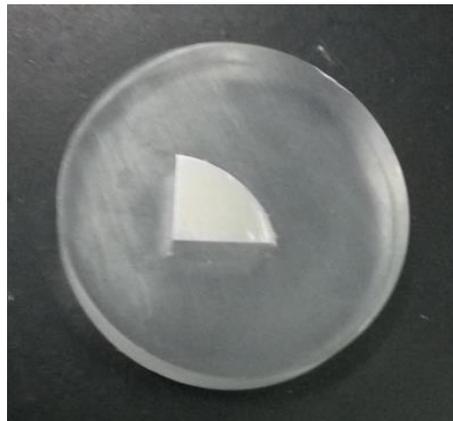


Figura 6.7: Probeta empastillada en una cápsula de metacrilato.

6.2.3. LIJADO Y TALADRADO

Para poder realizar los ensayos electroquímicos de corrosión necesitamos crear un contacto eléctrico con la muestra a analizar. Primeramente, para poder lograr esto es necesario crear una superficie plana en nuestra probeta. Esto lo conseguimos utilizando una lija industrial tal y como vemos en la figura 6.8:



Figura 6.8: Lijadora industrial.

Una vez que tenemos la superficie plana creada, necesitamos hacer una marca de referencia en la misma para poder realizar un taladro pasante que llegue hasta la muestra, ya que el contacto eléctrico se conseguirá roscando una varilla de latón en el agujero realizado. Para ello utilizaremos la taladradora junto con una broca de 2,5 mm de diámetro (figura 6.9). En esta fase es importante que el taladro llegue bien hasta la muestra, porque si no, no se producirá un buen contacto, produciendo malos resultados en los ensayos.



Figura 6.9: Taladradora.

Una vez que tenemos el agujero pasante hecho, lo siguiente es realizar la rosca correspondiente que nos permitirá introducir la varilla roscada. Para ello utilizaremos 3 machos de diferente diámetro.

Para finalizar esta fase, una vez finalizada la obtención del agujero roscado, utilizaremos una pistola de aire comprimido (figura 6.10) para limpiar el agujero roscado y asegurarnos de que no haya ningún residuo de metacrilato en su interior que dificulte la introducción de la varilla roscada. El resultado final se puede apreciar en la figura 6.11.



Figura 6.10: Pistola de aire comprimido.

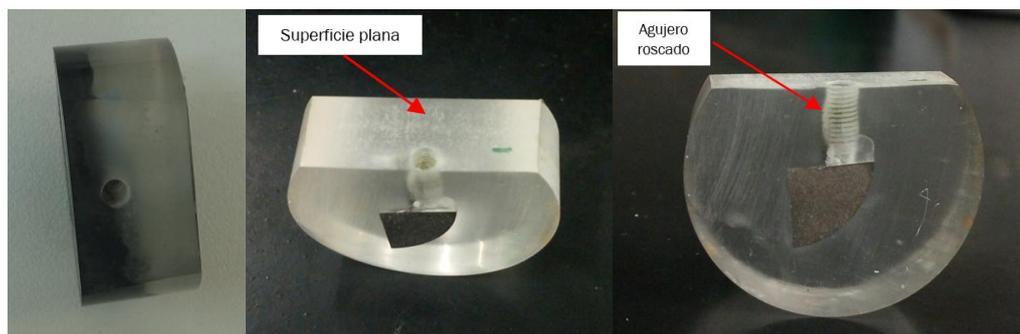


Figura 6.11: Resultado final de la operación de lijado y taladrado.

6.2.4. PREPARACIÓN DE LA SUPERFICIE

Una vez que tenemos las probetas empastilladas, tenemos que conseguir que la superficie a ensayar esté completamente plana, desbastada y en algunos casos pulida y por supuesto libre de cualquier suciedad, siendo los poros las zonas más difíciles de limpiar.

Para ello iremos retirando primeramente material de nuestra probeta por abrasión mediante la utilización de diferentes paños con distinta granulometría. La probeta ha de ser girada 90° cada vez que cambiamos de paño. Los equipos que utilizaremos en esta fase denominada desbaste inicial y medio son un Knuth-Rotor 2 para el desbaste inicial y un Metaserv 2000 para el desbaste medio. Estos equipos pueden verse en la figura 6.12:



Figura 6.12: Discos de desbaste inicial y medio.

A continuación, limpiamos las probetas por medio de ultrasonidos utilizando el equipo Ultramet II (figura 6.13) para que la vibración que genera elimine los residuos que hayan quedado atrapados en los poros.



Figura 6.13: Baño de ultrasonidos.

Para finalizar es necesario que la superficie de nuestra probeta está pulida. Para llevar a cabo este proceso se usan dos paños, uno de seda y otro de terciopelo. En el de seda se utiliza un líquido abrasivo de 6 μm y en el de

terciopelo uno de 1 μm . Aquí al contrario que en la etapa de desbaste, el pulido se consigue moviendo la probeta en el sentido contrario al de giro, para conseguir eliminar las rayas que se hayan generado en las etapas anteriores.



Figura 6.14: Discos de pulido y lubricantes utilizados.

6.3 OBTENCIÓN DE LA DISOLUCIÓN

Para llevar a cabo la realización del medio fisiológico, que simulará el comportamiento de la saliva de la boca, se han utilizado las siguientes cantidades:

- $\text{NaCl} \rightarrow 2 \text{ gr}$
- $\text{KCl} \rightarrow 2 \text{ gr}$
- $\text{CaCl}_2 \rightarrow 3,95 \text{ gr}$
- $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \rightarrow 1,54 \text{ gr}$
- Urea $\rightarrow 5 \text{ gr}$
- $\text{Na}_2\text{S} \rightarrow 0,005 \text{ gr}$

Todos ellos disueltos en 5 litros de agua destilada como disolvente.

6.4. ENSAYOS DE CORROSIÓN

6.4.1. INTRODUCCIÓN

La caracterización electroquímica de nuestros materiales de ensayo vendrá determinada mediante la realización de tres tipos de ensayos:

- Ensayo de impedancias.
- Ensayo de potencial a circuito abierto.
- Ensayo de polarización anódica.

Para los ensayos se ha utilizado dos equipos diferentes:

- Potenciostato/galvanostato 273/273A para el control de los potenciales-intensidades de corriente aplicados sobre nuestro electrodo de trabajo en la celda electroquímica.
- Solartron 1260 para la realización de los estudios de impedancia electroquímica en combinación con el Potenciostato/Galvanostato anterior.

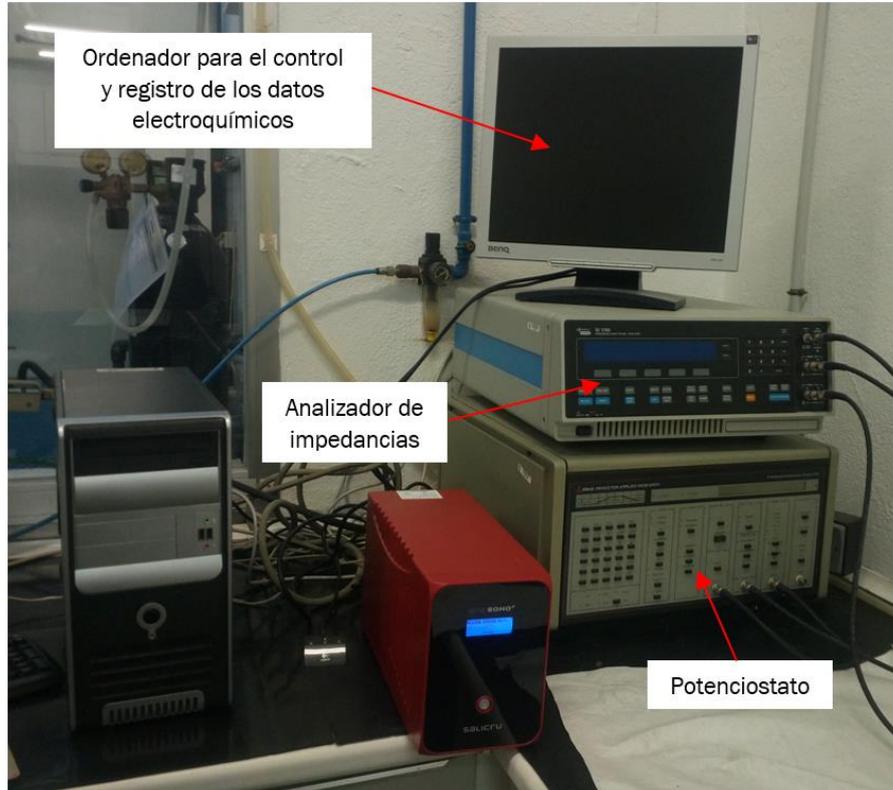


Figura 6.15: Equipo utilizado para la realización de los ensayos.

El potenciostato/galvanostato se utilizará conjuntamente con dos programas, uno denominado Corrware, el cual nos permite configurar los parámetros necesarios para la realización de nuestros ensayos, y otro denominado Corrview, el cual nos muestra por pantalla los resultados obtenidos.

El Solartron se utilizará también conjuntamente con dos programas, uno denominado Zplot, el cual nos permite configurar los parámetros necesarios para la realización de nuestros ensayos, y otro denominado Zview, el cual nos muestra por pantalla los resultados obtenidos.

6.4.2. MONTAJE Y DESCRIPCIÓN DE LA CELDA ELECTROLÍTICA

El montaje de nuestra celda electrolítica consiste en la utilización de tres electrodos:

- Electrodo de trabajo → Conjunto probeta-varilla roscada [Figura 6.17]
- Electrodo de referencia → Electrodo de Ag/AgCl, KCl saturado 1M [Figura 6.16]
- Contraelectrodo → 2 electrodos de grafito [Figura 6.16]



Figura 6.16: Electrodo de referencia (izquierda) y electrodos de grafito (derecha).



Figura 6.17: Varilla roscada.

La celda se rellenará del electrolito de estudio, nuestro caso el medio fisiológico utilizado será una recreación de saliva artificial. [Figura 6.18]

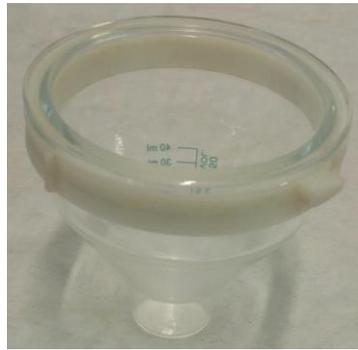


Figura 6.18: Celda.

El montaje terminado de la celda electrofítica se aprecia en la figura 6.19:

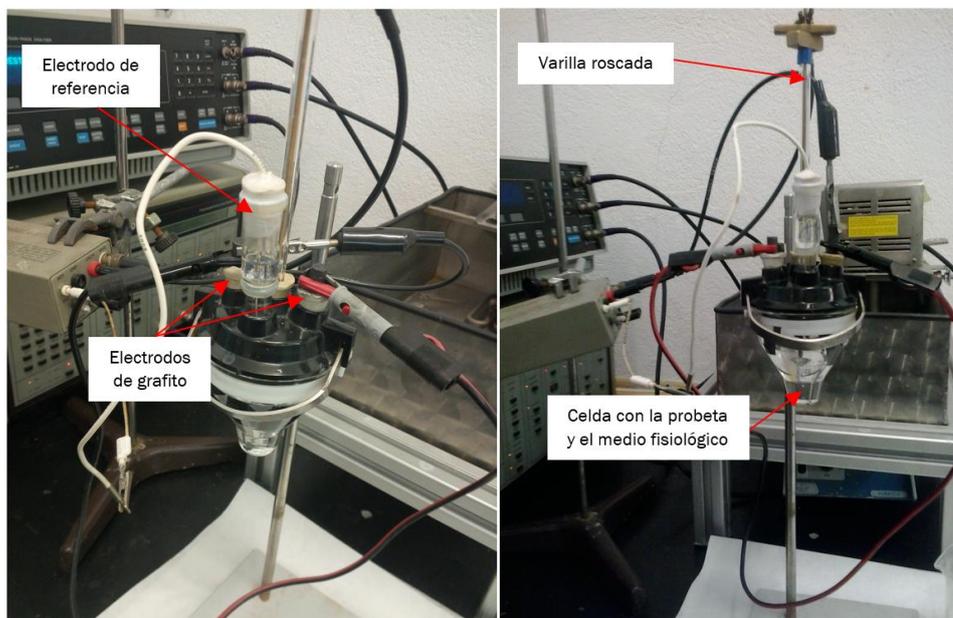


Figura 6.19: Montaje de la celda electrofítica.

6.4.3. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIS)

6.4.3.1. INTRODUCCIÓN

Es un método electroquímico utilizado en el estudio de la corrosión, que destaca por ser una técnica no destructiva.

Lo que hacemos es aplicar una pequeña señal de potencial al material que estamos estudiando y medir su respuesta en corriente a diferentes frecuencias.

En pocas palabras, nos permite conocer cómo se comporta un sistema cuando es sometido a una perturbación, de una manera mucho más detallada que otros métodos no pueden mostrarnos.

El montaje experimental es muy parecido al que se utiliza en otros ensayos de corrosión, pero la diferencia radica en que aquí se mide el desfase respecto a la frecuencia del potencial aplicado, necesitando para ello un analizador de frecuencias.

A partir de estas mediciones se obtiene la impedancia de transferencia electroquímica del material estudiado, en forma de número complejo denotado con la letra Z, el cual podemos descomponerlo en dos componentes, una real y otra imaginaria, utilizando el análisis matemático adecuado.

El carácter estacionario que posee, permite obtener unos resultados con una gran precisión, por ello esta técnica es especialmente adecuada para analizar sistemas cuyo comportamiento depende de varios procesos ocurriendo a diferentes velocidades como es el caso de los del dominio de la corrosión [36].

Para interpretar los resultados experimentales obtenidos en términos de parámetro de corrosión, es necesario establecer una analogía entre el material estudiado y un circuito eléctrico.

Estos circuitos eléctricos están formados por una serie de elementos tales como resistencias, inductancias (bobinas), capacitancias (condensadores), etc, combinados de tal forma que permitan reproducir los espectros de impedancia medidos.

En un circuito de corriente directa la relación entre la intensidad de corriente (I) y el potencial (E) viene dada por la ley de ohm, cuya expresión es la siguiente:

$$V = I \cdot R$$

En el caso de un circuito de corriente alterna la expresión análoga utilizada es la siguiente:

$$V = I \cdot Z$$

En donde el termino Z, representa la impedancia del circuito, tal y como hemos comentado anteriormente. Por lo tanto, comparando ambas expresiones, podemos concluir que la impedancia es un término que describe la resistencia

eléctrica (R) en circuitos de corriente alterna. A la inversa de la impedancia se la conoce como admitancia (Y):

$$Y = \frac{1}{Z} = \frac{I}{V}$$

Este parámetro se utiliza en el caso de que tengamos circuitos cuyos elementos estén conectados en paralelo, ya que para circuitos en serie se utiliza la impedancia.

En un circuito puramente resistivo hemos visto, que la impedancia Z, es su resistencia R, pero en un circuito inductivo puro, la oposición que ejerce la bobina a que pase corriente por ella se denomina reactancia inductiva X_L y en uno capacitivo se llama reactancia capacitiva X_C . Estos valores dependen de un coeficiente de autoinducción denominado L en el caso de que tengamos bobinas y de un coeficiente de capacidad denominado C en el caso de que tengamos condensadores.

$$X_L = \omega \cdot L$$

$$X_C = \omega \cdot C$$

En donde ω es la velocidad de la onda, pero como la onda es senoidal, la velocidad será angular, que es el cociente entre el espacio recorrido y el tiempo:

$$\omega = \frac{\textit{espacio recorrido}}{\textit{tiempo}}$$

En corriente alterna las ondas de las tensiones e intensidades son ondas senoidales y están desfasadas, es decir que cuando la onda de la tensión ha comenzado la onda de la intensidad todavía no lo ha hecho o ha empezado la onda de intensidad antes que la onda de tensión. Esto en circuitos resistivos no ocurre, ya que se encuentran en fase las ondas.

Por ello cuando la onda ha dado una vuelta completa, el espacio que ha recorrido en radianes es de 2π , si denominamos al tiempo con la letra T, la expresión de la velocidad angular nos queda de la siguiente manera:

$$\omega = \frac{2\pi}{T}$$

Como la frecuencia (f) se define como la inversa del tiempo, la expresión queda modificada de nuevo:

$$\omega = 2\pi f$$

Sin entrar en detalle en los diferentes tipos de circuitos eléctricos que hay, simplemente representaremos de manera general el esquema básico de lo que uno podría encontrarse para hacerse una idea general. Esto lo vemos en la figura 6.20.

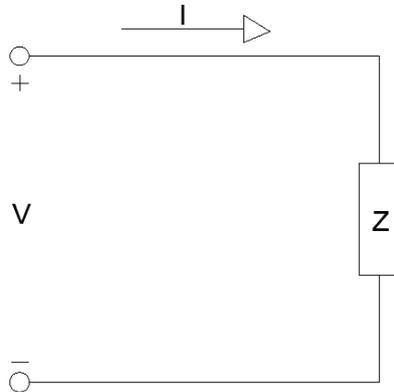


Figura 6.20: Representación de la impedancia de manera general.

Anteriormente se había comentado que la impedancia denotada por la letra Z, en circuitos eléctricos, se trataba como un número complejo, el cual podía descomponerse en dos partes distintas, una parte real y otra imaginaria:

$$Z = Z_{Real} + Z_{Imaginaria} = R + Xj = R + (X_L - X_C)j$$

En donde la parte real es la componente resistiva o resistencia, y la parte imaginaria es la componente reactiva a la cual se la conoce como reactancia, cuyo valor es la diferencia entre la impedancia inductiva (X_L) y la capacitiva (X_C), cuyos valores vienen dados en ohmios (Ω). La letra j se incluye para indicar que se trata de un número complejo.

Por tanto, en función del tipo de circuito y de los elementos que nos encontremos en los mismos el parámetro Z puede tomar unos valores u otros.

La parte real e imaginaria podemos representarlas en el denominado triángulo de impedancias, cuya representación varía en función del valor que tome la reactancia del circuito:

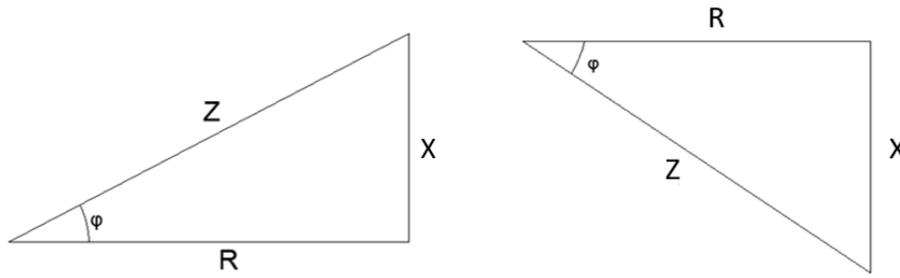


Figura 6.21: Triángulos de impedancias en función del valor de la reactancia X. Imagen de la izquierda $X > 0$, Imagen de la derecha $X < 0$.

Del triángulo de impedancias de la figura 6.21 podemos sacar las siguientes relaciones:

$$Z = \sqrt{R^2 + X^2}$$

$$\cos \varphi = \frac{R}{Z}$$

$$\sin \varphi = \frac{X}{Z}$$

A modo de reflejar a que equivalen los términos de impedancia y admitancia en nuestro ensayo electroquímico, básicamente la impedancia sería la función de transferencia del sistema cuando la perturbación senoidal se superpone a la intensidad, y la admitancia es la función de transferencia del sistema cuando la perturbación senoidal se superpone al potencial. [23]

Para poder valorar el comportamiento electroquímico de nuestras muestras será necesario saber interpretar el significado de dos gráficas, una de ellas será el diagrama de Nyquist y la otra son los diagramas de Bode.

Pasaremos a comentar brevemente que representan cada una de ellas.

Diagrama de Nyquist

En este diagrama en el eje de abscisas se representa la parte real (Z_{real}), es decir la componente resistiva y en el eje de ordenadas se representa la parte imaginaria ($Z_{imaginaria}$), es decir la reactancia.

Su representación nos da una idea de la impedancia total de nuestro circuito.

Nos irá representando diferentes puntos para diferentes frecuencias formando una especie de semicírculo cuya apariencia dependerá del tipo de circuito al

que se asemeje. Conociendo el diagrama de Nyquist podemos conocer a que circuito equivalente se ajusta mejor.

Para entenderlo mejor consideremos la figura 6.22:

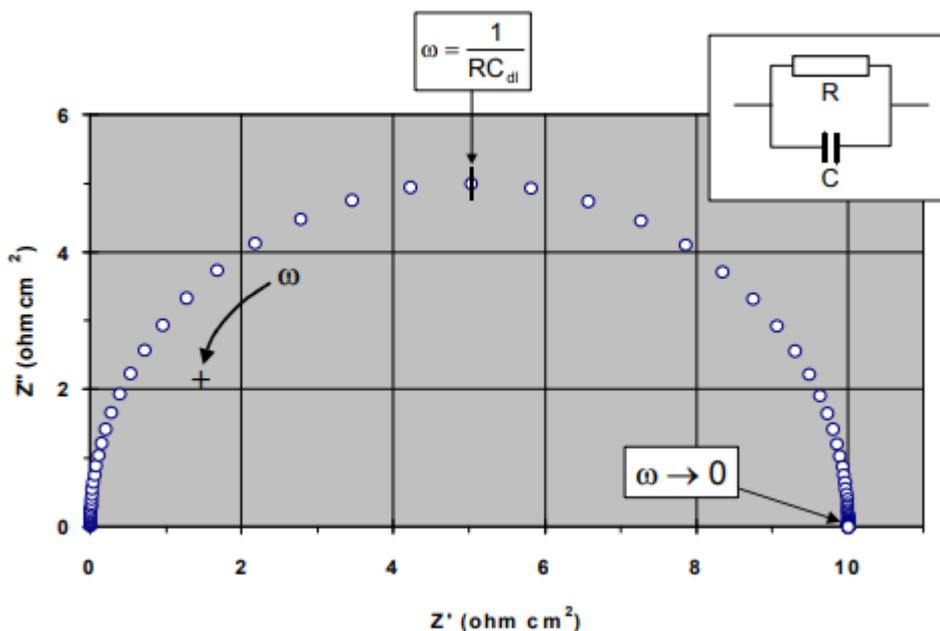


Figura 6.22: Diagrama de Nyquist para un circuito RC en paralelo. [24]

Se puede apreciar los valores que van tomando la componente real e imaginaria para diferentes frecuencias.

En la realidad el semicírculo que vamos a obtener en nuestras representaciones no va a ser completo y lo que vamos a observar van a ser dos posibles representaciones, una en la cual el proceso esté controlado por la difusión o por la transferencia de carga.

El semicírculo descrito nos da información sobre la resistencia a la corrosión de nuestro material. Cuanto mayor sea, mayor resistencia tendrá.

Diagrama de Bode

Nos da información acerca del comportamiento de la impedancia con respecto a la frecuencia.

A diferencia del diagrama de Nyquist en este diagrama se identifican claramente las frecuencias.

Se representa el módulo de impedancias $|Z|$ y el ángulo de fase ϕ frente a la frecuencia tal y como se ve en las figuras 6.23 y 6.24:

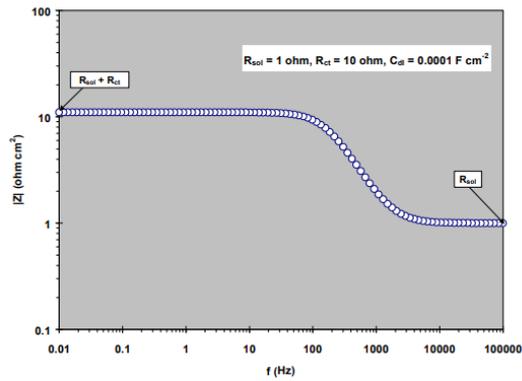


Figura 6.23: Diagrama de Bode para $|Z|$ para un circuito serie-paralelo (con $R_{sol}=1\Omega$, $R_{ct}=10\Omega$, $C_{dl}=0,0001 \text{ Fcm}^{-1}$). [24]

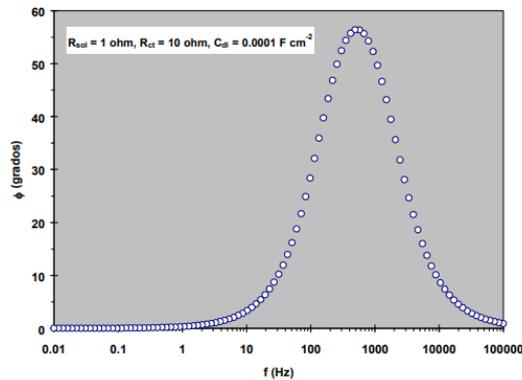


Figura 6.24: Diagrama de Bode para ϕ para un circuito serie-paralelo (con $R_{sol}=1\Omega$, $R_{ct}=10\Omega$, $C_{dl}=0,0001 \text{ Fcm}^{-1}$). [24]

6.4.3.2. DESCRIPCIÓN DEL ENSAYO

Los ensayos de impedancias se han realizado todos en el mismo medio fisiológico, además de analizar el comportamiento del material de partida expuesto al medio se ha realizado un estudio evolutivo a lo largo del tiempo. El análisis de la evolución con el tiempo tiene como objetivo detectar las posibles diferencias que puedan darse en los distintos materiales a medida que se exponen a mayor tiempo en el medio de ensayo. Se han realizado un total de siete ensayos para cada una de las muestras, habiendo denotado al séptimo ensayo como ensayo final.

Antes de poder realizar el ensayo de impedancias es necesario realizar anteriormente una etapa previa denominada acondicionado, que consiste en mantener la probeta a ensayar durante un tiempo de unos 30 minutos (1800 segundos) hasta que el potencial se haya estabilizado. La configuración de la

plantilla utilizada en la etapa de acondicionado es la que se muestra en la figura 6.25:

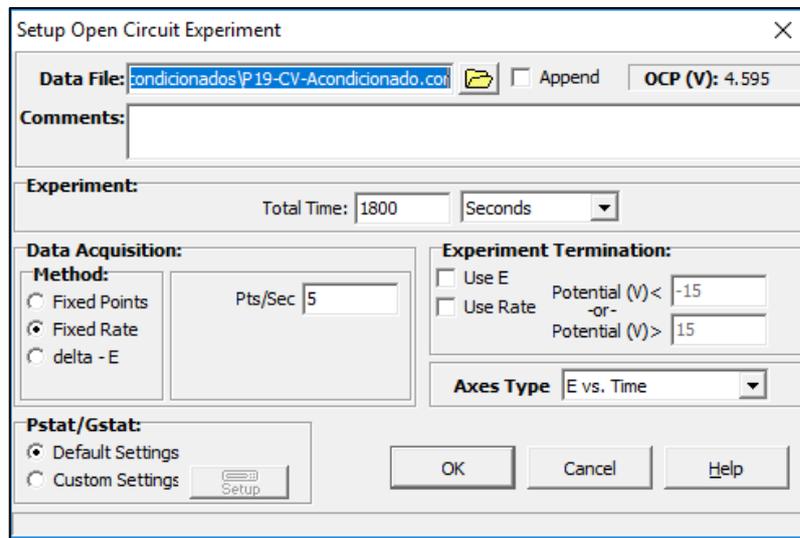


Figura 6.25: Plantilla de configuración del acondicionado.

Los ensayos de impedancias se han realizado a circuito abierto utilizando una perturbación sinusoidal con un barrido de frecuencias comprendido entre los 1×10^5 y $0,01 \text{ Hz}$ tal y como se puede ver en la figura 6.26:

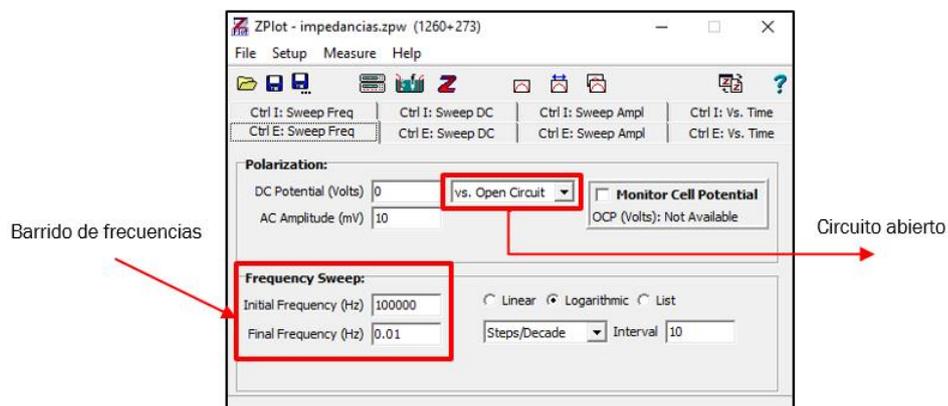


Figura 6.26: Plantilla para la configuración del ensayo de impedancias.

En la descripción del montaje del ensayo vimos como el electrodo de referencia que usaríamos para los ensayos de corrosión es un electrodo de Ag/AgCl, KCl saturado 1M, por ello seleccionaremos en la plantilla, en el apartado correspondiente a la configuración de la celda dicho electrodo (figura 6.27):

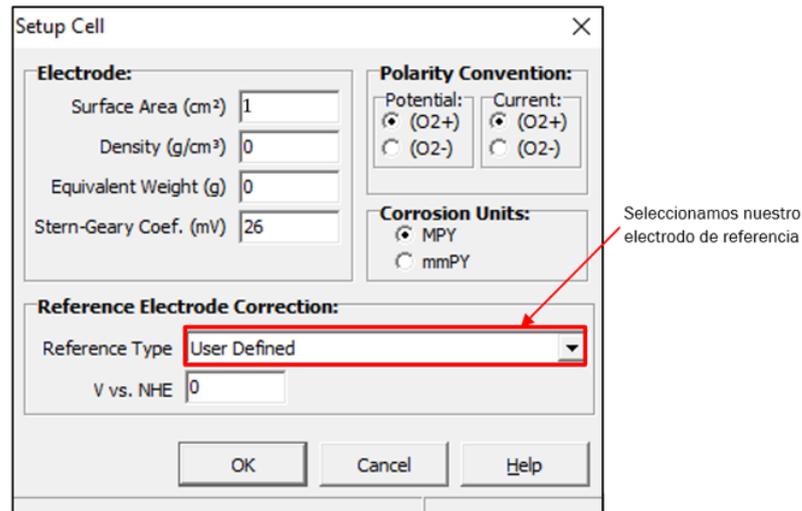


Figura 6.27: Plantilla para las impedancias, configuración de la celda de ensayo.

Para acabar la configuración de nuestro ensayo de impedancias, faltaría definir que equipos se utilizan, en nuestro caso utilizaremos el analizador de impedancias Solartron 1260 y el Potenciostato/Galvanostato 273/273A para llevar a cabo el acondicionamiento previo de 30 minutos, por lo tanto, dicha información se la suministramos al programa Zplot (figura 6.28).

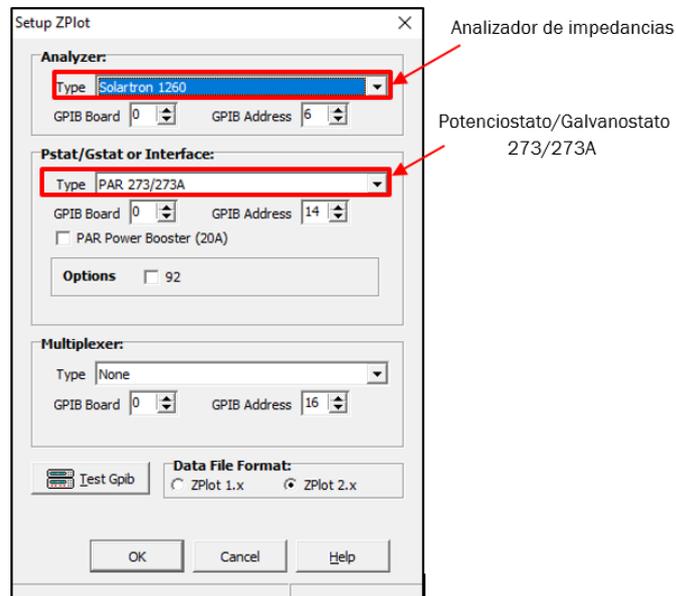


Figura 6.28: Plantilla para las impedancias, configuración de los equipos de trabajo.

Una vez establecida la configuración adecuada y habiendo finalizado el correspondiente acondicionamiento previo, se realiza el ensayo de impedancias pulsando el botón correspondiente remarcado en un recuadro rojo tal y como se ve en la figura 6.29:

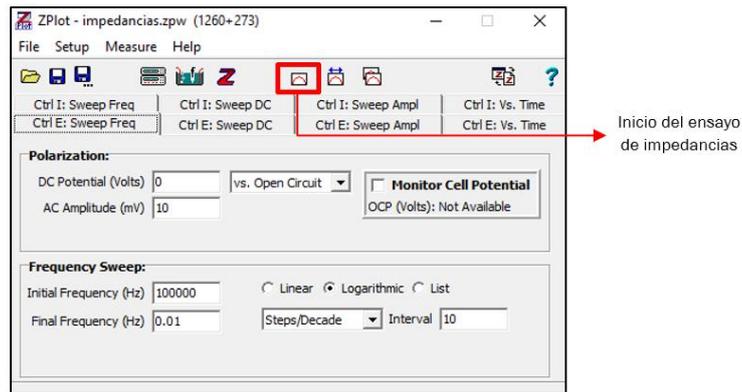


Figura 6.29: Ejecución del ensayo de impedancias.

Una vez iniciado el ensayo, no nos muestra por pantalla los diagramas de Bode y de Nyquist hasta que no hayas ejecutado el programa Zview para su visualización. Podemos acceder de manera rápida al mismo pulsando el siguiente botón dentro del Zplot (figura 6.30):

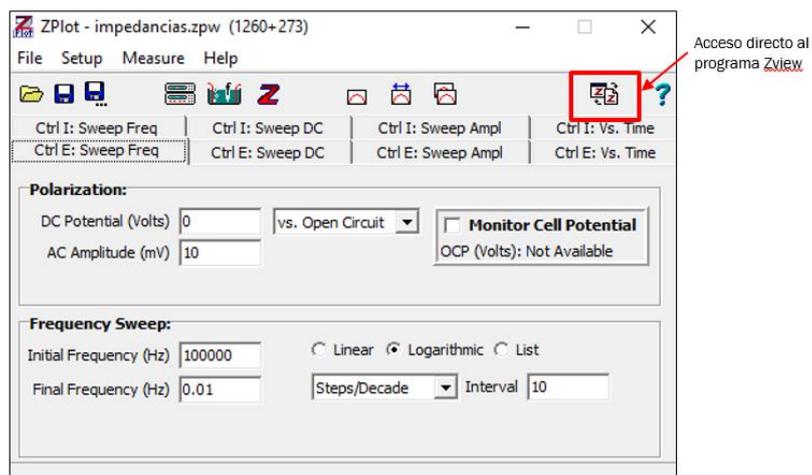


Figura 6.30: Ejecución del programa de visualización de resultados Zview.

6.4.4. ENSAYO DE POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO (OCP)

6.4.4.1. INTRODUCCIÓN

El potencial de circuito abierto se define como aquel potencial que alcanza un material a lo largo del tiempo sumergido en un electrolito o medio con relación a un electrodo de referencia, en nuestro caso la saliva artificial.

La medida del potencial de circuito abierto es uno de los principales parámetros que se emplean para estudiar el comportamiento frente a corrosión, permitiéndonos conocer el potencial de nuestra muestra en estado estacionario en circuito abierto. [25]

A partir del valor que se obtiene del potencial es posible conocer la capacidad protectora de nuestro material frente al fenómeno de la corrosión, dado que cuanto mayor sea el valor del potencial de corrosión a circuito abierto, más noble será, es decir, que se formará una capa pasiva más estable, protegiendo al material y por tanto proporcionando un mejor comportamiento frente a la corrosión. Por el contrario, cuanto menor sea este valor del potencial con respecto al tiempo, menos noble es el material, produciéndose la degradación del mismo, indicando un mal comportamiento frente a la corrosión, es decir una mayor disolución.

6.4.4.2. DESCRIPCIÓN DEL ENSAYO

Los ensayos de potencial a circuito abierto se han realizado conjuntamente con los ensayos de polarización anódica, es decir, que una vez que termina el ensayo de OCP empieza el ensayo de PA, ya que es posible escoger esta opción en la configuración de la plantilla del programa empleado para la realización del ensayo correspondiente, tal y como se puede ver en la figura 6.31:

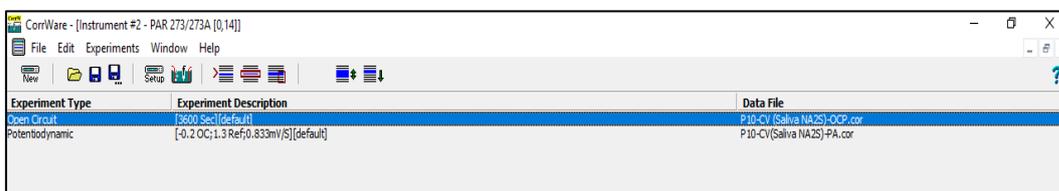


Figura 6.31: Ejecución de los ensayos de OCP y PA conjuntamente.

Al igual que en el caso de los ensayos de impedancias, es necesario completar la configuración del ensayo ajustándolo a nuestras necesidades. Los ensayos se realizaron en el mismo medio fisiológico (saliva artificial), que simula las características de la saliva de la boca, utilizando el mismo electrodo de

referencia, midiendo la evolución a lo largo del tiempo de las muestras, pero únicamente al principio y al final de la conclusión de los ensayos por motivos de integridad de las muestras. El tiempo de ejecución del ensayo de OCP se fijó en un total de una hora (3600 segundos) tal y como se ve en la plantilla de configuración del ensayo de la figura 6.32. En la plantilla de configuración de nuestra celda, figura 6.33, seleccionamos el electrodo de Ag/AgCl, KCl saturado 1M.

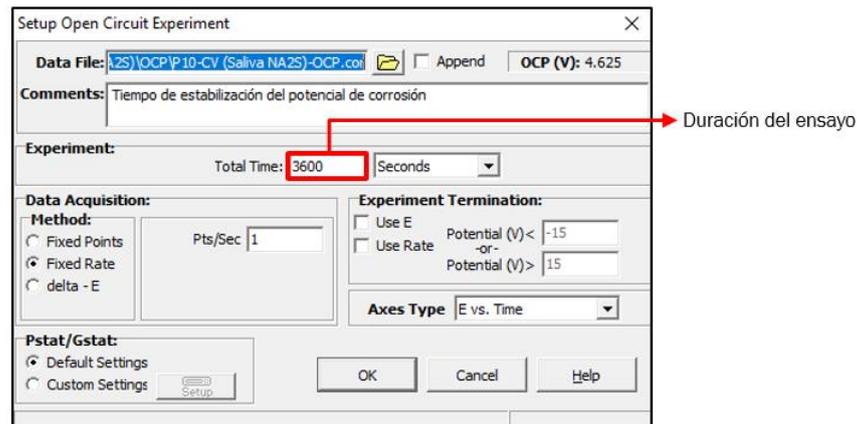


Figura 6.32: Configuración de la duración del ensayo OCP.

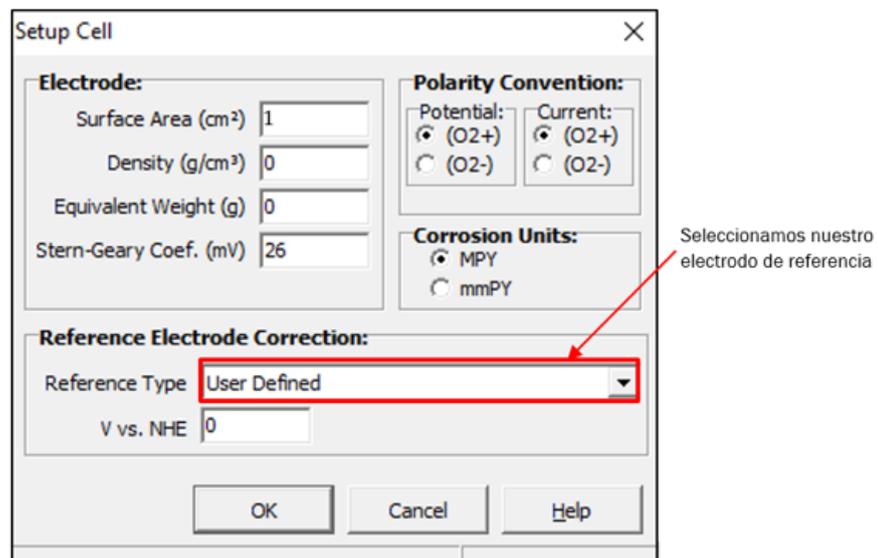


Figura 6.33: Configuración del tipo de electrodo de referencia usado en OCP.

6.4.5. POLARIZACIÓN ANÓDICA

6.4.5.1. INTRODUCCIÓN

Este tipo de ensayo registra los diferentes valores de densidad de corriente que circula por nuestra probeta de trabajo colocada en la celda electroquímica cuando imponemos a nuestro sistema un barrido de potenciales, primeramente, en sentido catódico hasta llegar a un determinado valor de densidad de corriente a partir del cual se impone de nuevo un barrido de potenciales, pero esta vez en dirección anódica.

6.4.5.2. DESCRIPCIÓN DEL ENSAYO

Para la realización del mismo se ha seguido la norma ASTM G5, en donde se recoge los pasos a seguir para hacer mediciones de polarización anódica potenciodinámicas y se ha utilizado la misma configuración que en los ensayos de OCP dado que se realizan conjuntamente, siendo la única diferencia en que en este ensayo debemos definir unos potenciales de barrido durante el ensayo.

Se ha establecido unos potenciales de barrido inicial y final de -0,2 V y 1,3 V respectivamente. La velocidad de barrido se ha fijado en unos 0,83 mV/s.

Esta configuración establecida se ve en la figura 6.34.

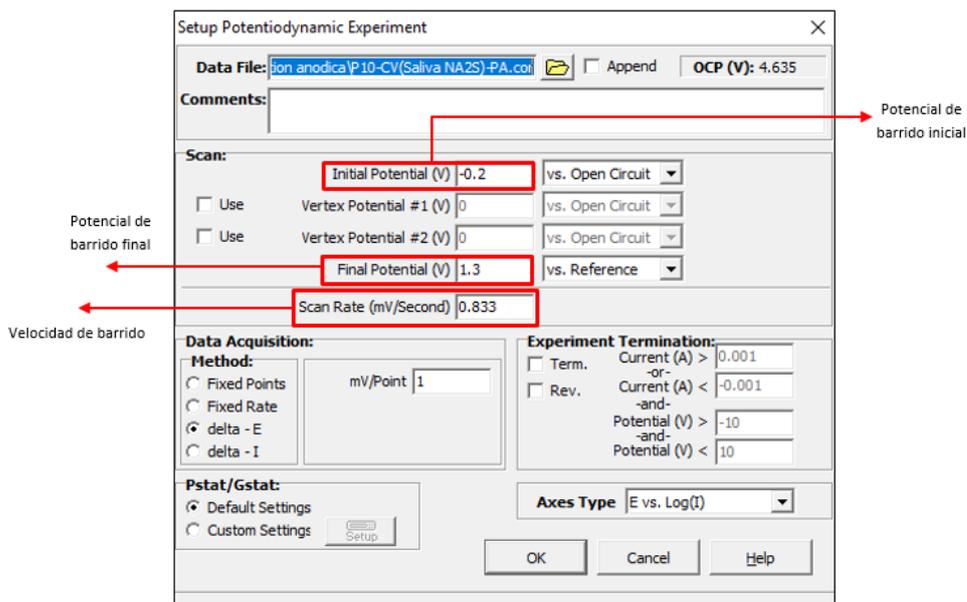


Figura 6.34: Configuración de los potenciales y velocidad de barrido del ensayo de PA.

6.5. ENSAYOS DE TRIBOCORROSIÓN

6.5.1. INTRODUCCIÓN

6.5.1.1 ENSAYOS TRIBOLÓGICOS

Como bien sabemos la tribología es la ciencia encargada del estudio de varios fenómenos en su conjunto. Estudia el fenómeno de fricción entre dos cuerpos en movimiento y su correspondiente desgaste asociado, así como el uso o no de lubricantes que puedan disminuir la fricción generada.

El método de ensayo empleado en el presente proyecto ha sido el desgaste circular, utilizando un medio fisiológico de saliva artificial, sobre probetas de aleación Ti6Al4V previamente obtenidas por pulvimetalurgia en el trabajo previo de Fernando Serrano Santamaría y sobre probetas de la aleación revestidas por Tekniker y Keronite.

Se ha utilizado un tribómetro del fabricante Microtest, concretamente el modelo MT 30 NI, con el software MT4002 correspondiente para llevar a cabo el ensayo y el tratamiento de datos, así como unidades de control y adquisición de los correspondientes datos para la parte electroquímica del proceso.

Se ha seguido la norma ASTM G99 para la realización del ensayo de desgaste sobre nuestras probetas. La técnica que recoge se basa en aplicar una carga conocida sobre un pin o bola, dispuesto perpendicularmente a un disco giratorio en el cual se coloca la probeta. Mediante esta configuración se asegura el contacto permanente entre el pin y la probeta. El pin durante el ensayo permanecerá fijo mientras que el disco que contiene a la probeta gira, produciéndose un desplazamiento relativo entre ambas superficies de contacto, describiendo una trayectoria circular en la superficie de la probeta objeto de estudio.

Con lo cual las partes necesarias para poder llevar a cabo el ensayo son básicamente:

- Disco giratorio.
- Brazo rígido.
- Portapines o portabolas.

En el cabezal del portabolas se aloja el pin necesario para que se produzca el contacto con la superficie de la muestra dispuesta sobre el disco giratorio.

El portabolas se dispone en el brazo del tribómetro, gracias al cual, debido a la alta rigidez que presenta, se asegura que el contacto con la superficie de la muestra sea de manera puntual.

Durante el ensayo el sistema del tribómetro registra los valores del coeficiente de rozamiento en cada instante a partir de la medida de la fuerza de rozamiento y de la fuerza normal aplicada. Esto es posible gracias a la existencia de unos sensores (galgas extensiométricas), que convierten la fuerza en un cambio de la resistencia eléctrica que es medido por el sistema permitiendo obtener el coeficiente de rozamiento deseado. El sensor se detalla en la figura 6.35.

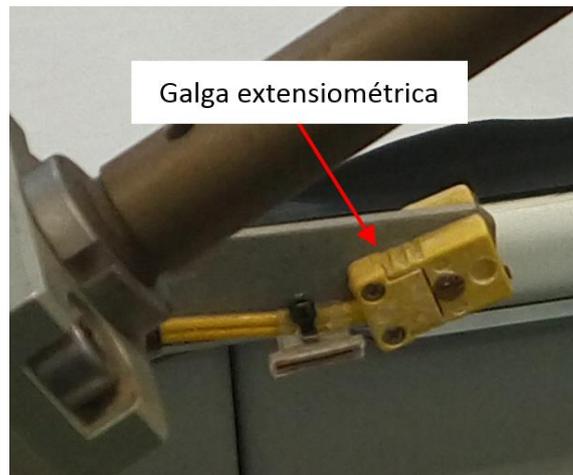


Figura 6.35: Galgas extensiométricas.

Antes de comenzar a realizar los pertinentes ensayos es necesario llevar a cabo la puesta a punto del tribómetro, para ello se realiza la calibración no solo de la mesa en donde se dispone el tribómetro, sino también del brazo del mismo.

La mesa se calibra en el momento de su instalación, en cambio la calibración del brazo del tribómetro se realiza antes de comenzar cada tipo de ensayo.

En la figura 6.36 podemos ver los contrapesos instalados en ambos extremos de la parte trasera del brazo del tribómetro, así como el nivel de burbuja para comprobar la correcta nivelación del mismo. Para mayor información de los pasos a seguir en la correcta nivelación se recomienda consultar el manual correspondiente.



Figura 6.36: Elementos de calibración del brazo del tribómetro.

El software del tribómetro permite configurar los parámetros necesarios para la realización de cada tipo de ensayo, tales como nombre del ensayo y fecha del mismo, operario que lo maneja, material de la probeta y de la bola o pin, peso aplicado en el pin, diámetro del pin, velocidad del ensayo, distancia total a recorrer, profundidad de la huella, y peso inicial del disco.

A continuación, se detallan los valores que pueden tomar los anteriores parámetros descritos, así como los elementos necesarios para poder llevar a cabo la introducción de esos rangos de valores.

Se utiliza una bola o pin de diferentes materiales (acero o alúmina) y diámetros (3 o 6 mm) para realizar el contacto en la superficie de la muestra. En nuestro caso, por las características que presentan nuestras probetas, se ha elegido una bola de alúmina de 3 mm de diámetro.

La carga máxima que puede cargarse sobre el pin son de 30N utilizando para ello pesas de diferente peso. En nuestro caso la carga aplicada ha sido una pesa de 2N de peso. Esta carga será la que nos permita obtener la fuerza normal necesaria para determinar mediante galgas extensiométricas el valor del coeficiente de rozamiento deseado.

Las probetas utilizadas serán de un grosor suficientemente fino como para poder ser sujetadas por las mordazas alojadas en el disco correspondiente. Cabe destacar, que como en nuestro caso, como vamos a utilizar un medio fisiológico es necesaria la colocación sobre el disco de una celda electrolítica que permite ser rellenada con el medio de ensayo, incorporando las mordazas correspondientes para asegurar la probeta.

El disco en donde se coloca la celda electrolítica tiene un diámetro de 100mm cuya velocidad, controlada por un servomotor, puede variar entre 0 y 500rpm.

El servomotor no solo nos va a permitir controlar la velocidad de ejecución del ensayo, sino que como el disco va girando, el pin o bola va a ir describiendo una trayectoria circular recorriendo una cierta distancia, con lo cual debemos de establecer una condición de parada, es decir que cuando se haya recorrido una cierta distancia el disco detenga su giro y se finalice el ensayo correspondiente. Esta condición de parada la podemos hacer gracias al servomotor, simplemente introduciendo el valor correspondiente cuando realizamos la configuración del ensayo. Nuestro criterio de parada ha sido que llegado a los 68 metros el ensayo finalice.

Como hemos visto anteriormente, la configuración de todos estos parámetros mencionados, así como la adquisición de los datos necesarios para realizar posteriormente el tratado de los mismos, se realiza gracias al software que incorpora el tribómetro, denominado MT4002.

6.5.1.2 ENSAYO CIRCULAR (PIN-ON-DISK)

Para llevar a cabo la realización de este tipo de ensayo se configura el tribómetro de la manera adecuada, tal y como se describió en el apartado anterior y se establecen las condiciones adecuadas para llevarlo a cabo, definiendo los siguientes parámetros que a continuación se muestran:

- Distancia recorrida.
- Velocidad de giro.
- Carga aplicada.
- Diámetro del pin.

Cuyos valores escogidos en nuestro caso para la realización de nuestro ensayo se recogen en la tabla 6.6:

| | |
|--------------------------------|-----------|
| Distancia recorrida (m) | 68 |
| Velocidad de giro (rpm) | 60 |
| Carga aplicada (N) | 2 |
| Diámetro del pin (mm) | 3 |

Tabla: 6.6, Parámetros del ensayo circular PIN-ON-DISK.

Cabe destacar que antes de comenzar el ensayo y al finalizar el mismo, se han de pesar las probetas ensayadas para poder comprobar si realmente ha habido una pérdida de masa y poder llevar a cabo la cuantificación del volumen perdido.

El equipo utilizado para medir el peso de las probetas se detalla en la figura 6.37:

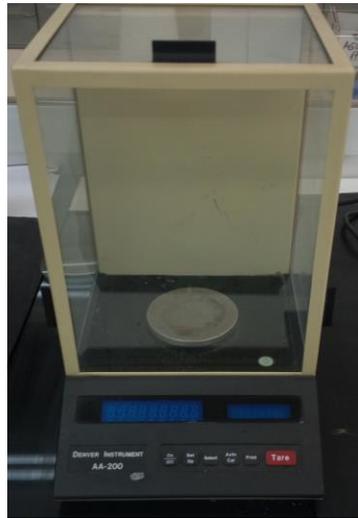


Figura 6.37: Báscula digital para medir el peso de las probetas antes y después de los ensayos.

Para cuantificar este volumen es necesario medir la huella que se ha generado en la superficie de nuestra probeta correspondiente, para ello recurrimos a la utilización de un microscopio, que en nuestro caso se trata del modelo Nikon-Optiphot 100.

En caso de que no podamos medir el ancho de la huella generada con el microscopio, se recurre a la utilización de la lupa.

El detalle del equipo de visualización se recoge en la figura 6.38.



Figura 6.38: Equipo para la visualización y medida de las huellas generadas.

Para obtener este volumen perdido hemos de realizado una serie de medidas sobre la propia huella generada y mediante la utilización de las siguientes expresiones se ha obtenido el volumen perdido.

$$S1 = \frac{1}{2} \cdot \alpha \cdot r^2$$

$$S2 = \frac{1}{2} \cdot A \cdot r \cdot \frac{\cos \alpha}{2}$$

$$H = S1 - S2$$

$$\alpha = 2 \cdot \arcsen \frac{A}{2r}$$

En donde el parámetro r es el radio de la bola de alúmina en mm y A es la anchura de la huella en mm y α es el ángulo que hay entre los dos radios del sector circular.

El volumen desgastado se obtiene de la expresión que se muestra a continuación:

$$V_{desgastado} = 2 \cdot \pi \cdot R \cdot H$$

En donde el valor de H es el valor correspondiente al realizar la media de las medidas de la huella realizadas por uno de los dos medios descritos anteriormente y R es el radio de la huella en mm.

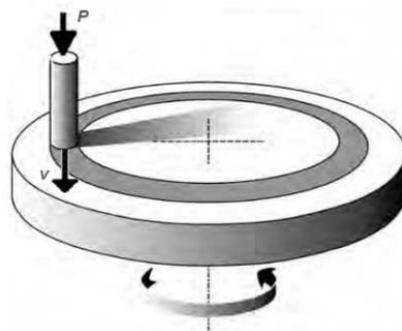


Figura 6.39: Esquema del ensayo circular pin-on-disk. [26]

En las figuras 6.40 y 6.41 se puede apreciar el desgaste circular producido por este tipo de ensayo en la superficie de una de las probetas utilizadas y a modo de ejemplo, se muestra también, una fotografía de la huella que ha dejado, donde pueden verse las medidas utilizadas para la obtención del volumen desgastado.

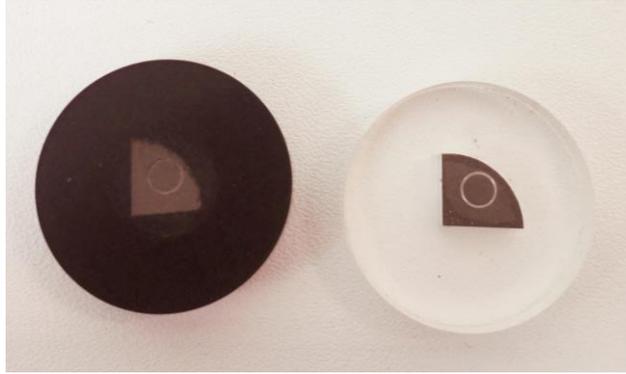


Figura 6.40: Huella generada en la superficie de la probeta.

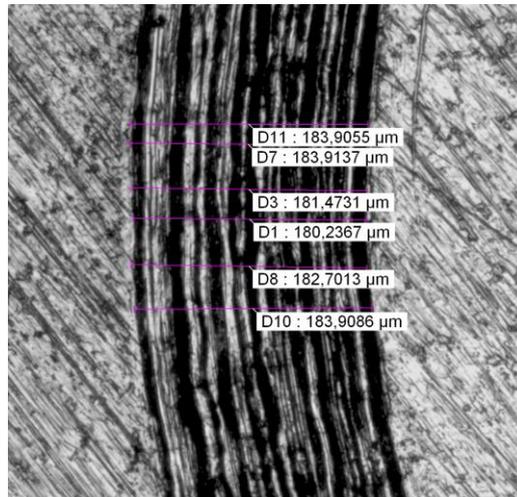


Figura 6.41: Medida de la huella generada.

6.5.2. DESCRIPCION DEL EQUIPO Y DE LA TÉCNICA EMPLEADA

Para llevar a cabo la realización de los ensayos de tribocorrosion es necesaria utilización del siguiente conjunto (figura 6.42):

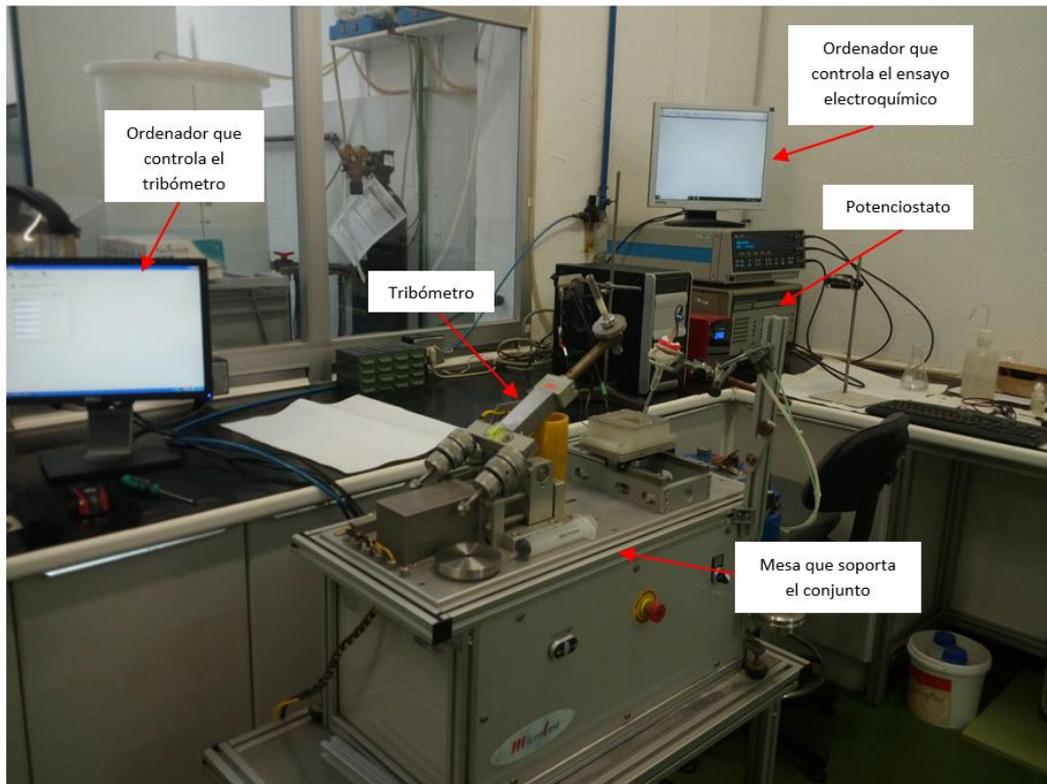


Figura 6.42: Equipo del ensayo de tribocorrosión en su configuración lineal.

Tal y como podemos ver en la imagen superior, distinguimos dos partes diferenciadas, una de ellas es la que corresponde al ensayo de desgaste y la otra es la parte electroquímica del propio proceso que utilizamos un potencióstato galvanostato para el control de los ensayos de corrosión.

El software CorrWare que controla al potencióstato será el encargado de registrar los datos que nos proporciona la parte electroquímica y el software de tratamiento de datos del tribómetro se encargará de la parte mecánica correspondiente al proceso de desgaste.

Para poder llevar a cabo la simulación en medio fisiológico de las muestras utilizadas, se ha colocado sobre el plato giratorio del tribómetro una celda electrolítica giratoria en donde se coloca nuestra probeta a ensayar sujeta por una serie de mordazas. Se colocará de manera centrada, ya que en el centro del plato giratorio hay un metal que debe hacer contacto con la muestra. [Figura 6.43] Además, nos hemos de asegurar de que el pin va a girar sobre la superficie de nuestra probeta y no sobre la superficie de metacrilato o baquelita que envuelve a la misma.

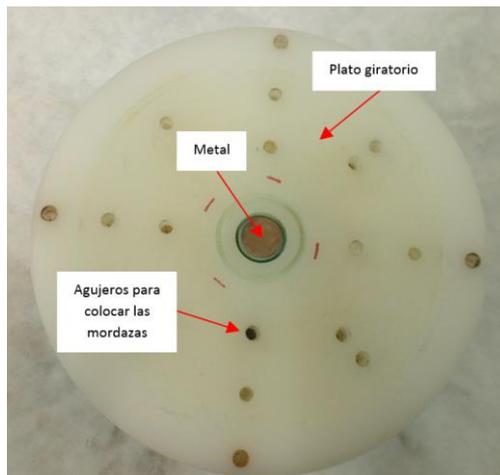


Figura 6.43: Detalle del plato giratorio.

Se acoplan en la mesa que soporta el tribómetro unos soportes para poder colocar los elementos necesarios para llevar a cabo la parte electroquímica del proceso, es decir, necesitamos colocar los contra electrodos de grafito y el electrodo de referencia que utilizábamos en los ensayos de corrosión, con la única diferencia que aquí los electrodos de grafito y el electrodo de referencia deben de tener una longitud considerable para que se pongan en contacto con la celda, tal y como puede verse en las figuras 6.44 y 6.45.

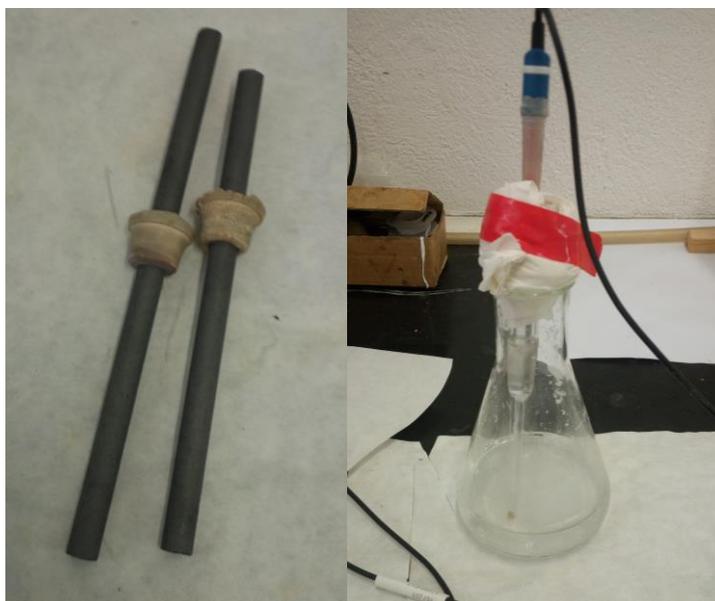


Figura 6.44: Electrodo de grafito y electrodo de referencia utilizados en el ensayo de tribocorrosión.

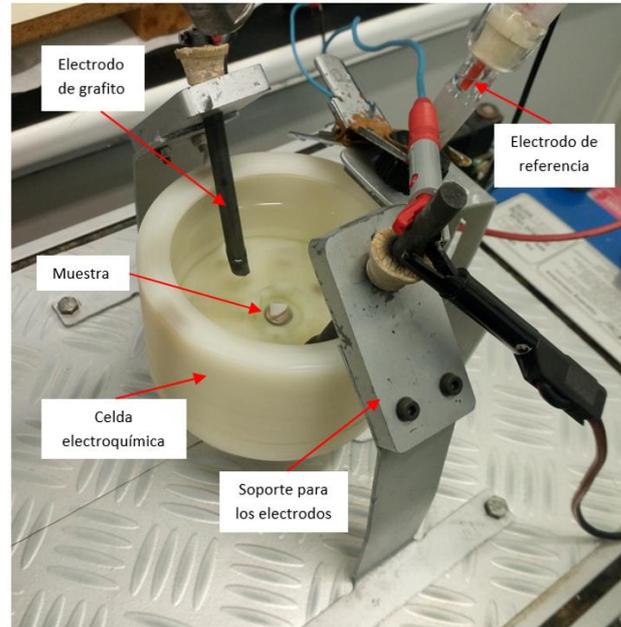


Figura 6.45: Montaje de la celda electroquímica.

En lo referente a la parte del tribómetro, se ha utilizado una bola de alúmina de 3 mm de diámetro [Figura 6.46] que va alojada en un cilindro porta pines [Figura 6.47] que se coloca en el brazo de acero inoxidable del tribómetro. Éste a su vez se ha cargado con una pesa de 2N.

El montaje del cilindro portapines en el brazo se completa añadiendo los diferentes elementos que ayudan a completar tanto la sujeción del mismo como a amortiguar las vibraciones generadas durante el ensayo. Para la sujeción del portapines al brazo nos ayudamos de dos tornillos de sujeción permitiendo el anclaje correspondiente. Una vez fijado, se añade una primera junta tórica antes de colocar el peso correspondiente. Con el disco de peso colocado colocamos la junta restante quedando ambas juntas sobre cada una de las superficies del disco, permitiendo amortiguar las vibraciones generadas, finalizaremos colocando la pinza de sujeción y las dos barras de prolongación.



Figura 6.46: Diferentes bolas de ensayo.

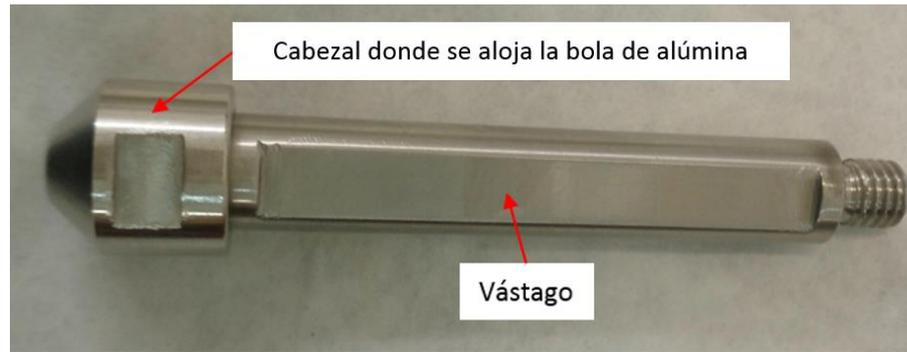


Figura 6.47: Conjunto portabolas.

La disposición del conjunto descrito se puede ver a continuación en la figura 6.48 y 6.49:

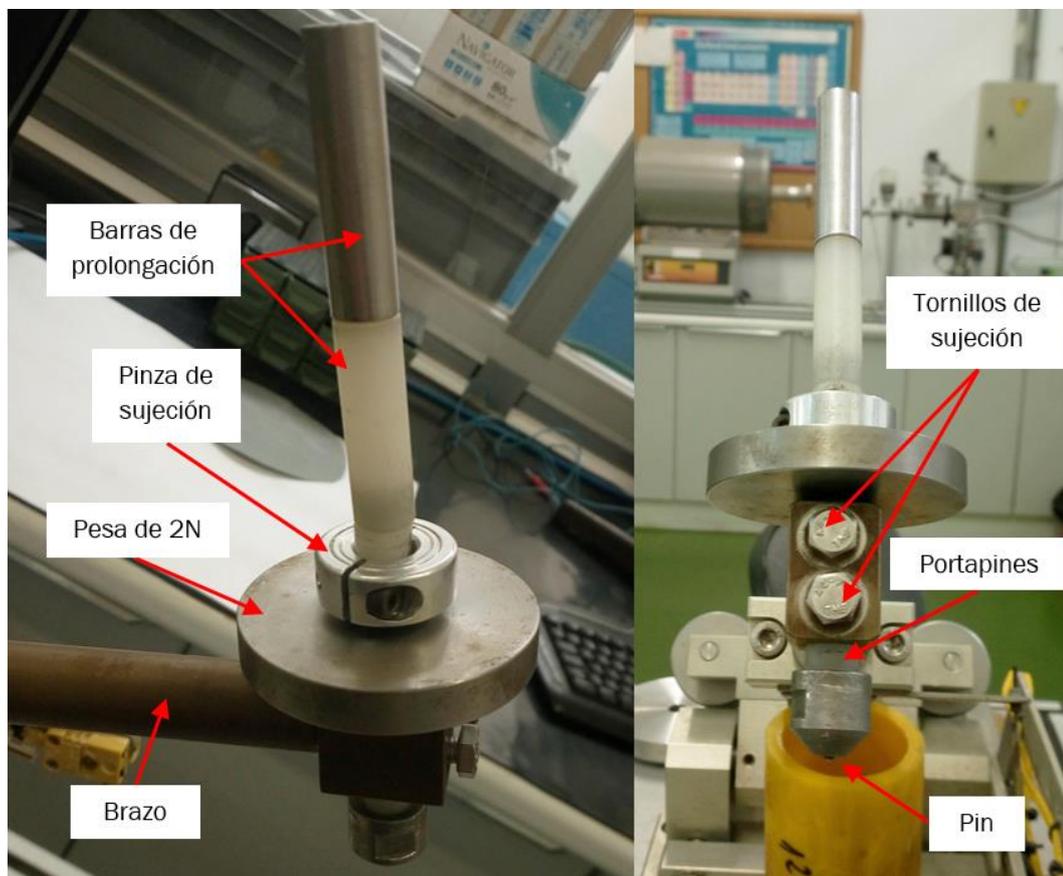


Figura 6.48: Montaje del conjunto Brazo-Portabolas.

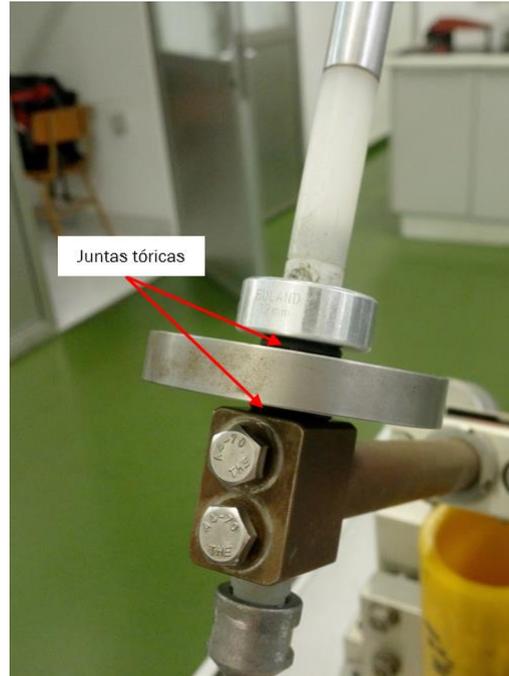


Figura 6.49: Detalle de las juntas tóricas.

Sin entrar en muchos más detalles en cada una de las partes de las que consta el tribómetro, simplemente destacar el uso de un servomotor, que nos permitirá establecer las condiciones de giro y de parada del mismo cuando el pin halla recorrido una cierta distancia.

Una vez comentada la parte correspondiente a la descripción de los elementos y equipos utilizados en los ensayos de tribocorrosión, pasaremos a describir brevemente la técnica que se usará en los ensayos correspondientes, ya que en la propia descripción de los ensayos se detallará con mayor profundidad.

Primeramente, se realizará tanto la selección de las muestras como la preparación de las mismas para adaptarlas a las características requeridas por el tipo de ensayo a realizar.

Una vez que tenemos listas las probetas, hemos de realizar el pesado inicial de las mismas, asegurándonos de que se encuentran perfectamente limpias y secas antes de anotar el valor del mismo.

El siguiente paso sería el de colocar la muestra centrada en la celda electrolítica sujetándola con las mordazas correspondientes y asegurar el contacto eléctrico. Es importante colocarla no solo centrada, sino de tal forma de que cuando el pin entre en contacto con la misma, realice la huella exclusivamente sobre la superficie de nuestra probeta y no también sobre la superficie que la envuelve.

Realizado la colocación de la probeta, se procederá a terminar de montar la celda electroquímica. Para ello colocaremos en los soportes los correspondientes contraelectrodos de grafito y el electrodo de referencia uniéndolos a los respectivos terminales con los cables correspondientes. Para acabar el montaje de la pila rellenamos la celda electrolítica del medio fisiológico a estudiar.

Estando ya la celda electroquímica creada, se procede a realizar de manera conjunta la configuración del potencióstato y la del tribómetro introduciendo los parámetros necesarios para la realización del ensayo correspondiente. Se iniciará conjuntamente el ensayo y se registraran los datos oportunos para después realizar el tratamiento adecuado.

Finalmente, tras recoger el ensayo y realizar el lavado y secado de nuestra muestra, se pesa para poder comprobar la posible pérdida en peso de la misma.

6.5.3. ENSAYO DE POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO (OCP)

El tiempo de ejecución de este tipo de ensayo se ha fijado en un total de 7200 segundos, de los cuales, los primeros 1800 el brazo se encuentra levantado de forma que el pin no está en contacto con la probeta. Pasado ese tiempo se baja el brazo del tribómetro, pasando a iniciarse la etapa de contacto con nuestra probeta, no sin antes asegurarnos de poner a cero los valores de fuerza y penetración en la ventana del programa correspondiente al control manual de los parámetros del tribómetro. La etapa de contacto se mantendrá hasta los 5400 segundos, tiempo en el cual se procede a levantar el brazo del tribómetro, quedando solamente 1800 segundos restantes en los cuales de nuevo el pin no está en contacto con la probeta. Distinguimos por tanto tres fases:

- Fase 1 (1800 segundos) → Circuito abierto
- Fase 2 (3600 segundos) → Contacto Pin-Superficie
- Fase 3 (1800 segundos) → Circuito abierto

Durante el transcurso del ensayo el potencióstato registra el potencial a circuito abierto en una curva en la que se representa el potencial frente al tiempo.

Por el otro lado, en el tribómetro se registran los valores del coeficiente de fricción y penetración necesarios para realizar nuestro estudio.

A continuación, describiremos brevemente los pasos necesarios que se han seguido para realizar este ensayo.

Primeramente, y antes de todo, es necesario definir el material que vamos a ensayar, que en nuestro caso han sido 3 probetas distintas:

- Aleación de Titanio de referencia Ti6Al4V.
- Aleación de Titanio recubierta por PEO con Keronite.
- Aleación de Titanio recubierta por PEO con Tekniker Ca+P

Una vez que ya sabemos con qué materiales vamos a trabajar, pasaremos a prepararlas metalográficamente.

El primer paso, al igual que hicimos en los ensayos de corrosión, es el de realizar el corte de las muestras, para ello mediante la cortadora de precisión nos quedamos con un cuarto de las mismas.

El siguiente paso corresponde a la etapa de empastillado, en la cual hay que tener especial cuidado, ya que debido al tipo de sujeción que viene incorporado en la celda electrolítica y sobre todo por el principal motivo, que no es otro que las dos caras de nuestra probeta han de quedar al descubierto, hemos de utilizar la cantidad adecuada de metacrilato u baquelita no sólo para conseguir que polimerice bien, sino porque no queremos que el grosor del encapsulado sea demasiado (figura 6.50), para ahorrarnos sobre todo, tiempo en la etapa siguiente de desbaste, ya que toda la diferencia que haya entre donde se encuentra la cara de la probeta y la superficie del encapsulado hay que eliminarla. También hay que poner especial atención en las muestras revestidas ya que hay que asegurar de que no se vaya el revestimiento al empastillarlas.

A diferencia de los ensayos de corrosión aquí no hay que realizar la etapa de lijado y taladrado previos a la realización de las etapas de desbaste y pulido, ya que el contacto es a través de la cara inferior de la probeta, al descubierto.

Una vez que hemos obtenido nuestra muestra encapsulada, ya podemos pasar a la etapa de desbaste y de pulido. Se desbastará la muestra hasta que tengamos las dos caras de nuestra probeta al descubierto, una vez hecho solamente pulimos una de las caras que será la que no esté en contacto con el pin cuando se baje el brazo del tribómetro. El desbaste de ambas caras de la probeta solo se realizará en el caso de la muestra de referencia ya que si no perdemos el revestimiento.

La etapa de preparación metalográfica de las muestras acabará lavando y secando las mismas antes de poder ser ensayadas.

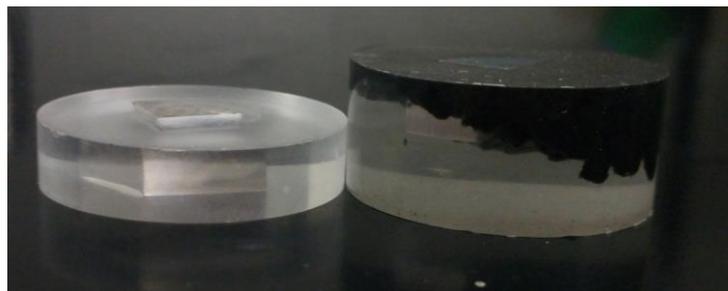


Figura 6.50: Diferencia de grosor entre una probeta reparada metalográficamente para el ensayo de tribocorrosion (izquierda) y una para ensayos de corrosión (derecha).

Acabada la etapa de preparación de las muestras y antes de empezar a introducir los parámetros necesarios para la realización del ensayo, pesamos las muestras en la báscula digital, tomando así un valor de referencia que nos servirá para poder calcular la pérdida en masas de las mismas.

Posteriormente pasamos a realizar el montaje del conjunto necesario para poder llevar a cabo el ensayo. Para ello colocamos nuestra probeta centrada en la celda electrolítica comprobando que haya contacto eléctrico con la salida del tribómetro. Colocamos en los soportes oportunos los electrodos correspondientes, tanto los contraelectrodos de grafito como el de referencia y llenamos la celda con el medio fisiológico de estudio que en nuestro caso es saliva artificial, asegurándonos que todos los electrodos están en contacto con el líquido.

Una vez que ya tenemos la configuración de la celda electrolítica pasamos a realizar la configuración de los parámetros del ensayo. Para ello se enciende el tribómetro e iniciamos el software de control de ensayos correspondiente. Al iniciarlo debemos seleccionar el tipo de ensayo tribológico que se va a llevar a cabo, en nuestro caso seleccionamos el desgaste circular. Solamente quedaría introducir los valores de los parámetros necesarios para realizar el ensayo. Los pasos de la configuración de nuestro tribómetro se recogen a continuación.

Paso 1

Ejecutamos el control de ensayos y seleccionamos el tipo de ensayo a realizar a través de la ventana que se muestra en la figura 6.51:

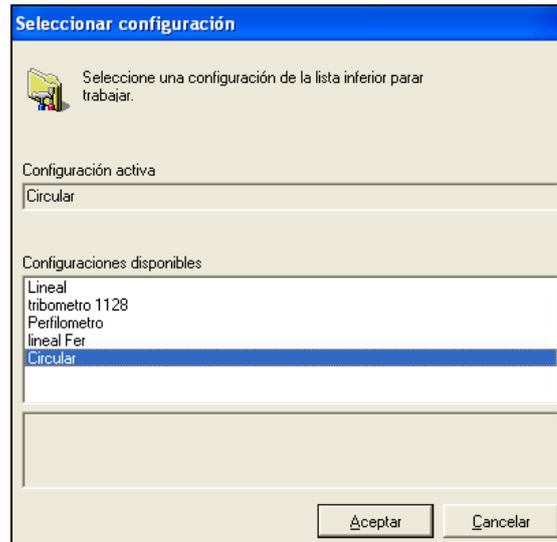


Figura 6.51: Configuración del tipo de ensayo tribológico.

Paso 2

Abrimos el método de ensayo para que nos cargue las opciones correspondientes, ya que pueden realizarse varios tipos de ensayo circular. [Figura 6.52]

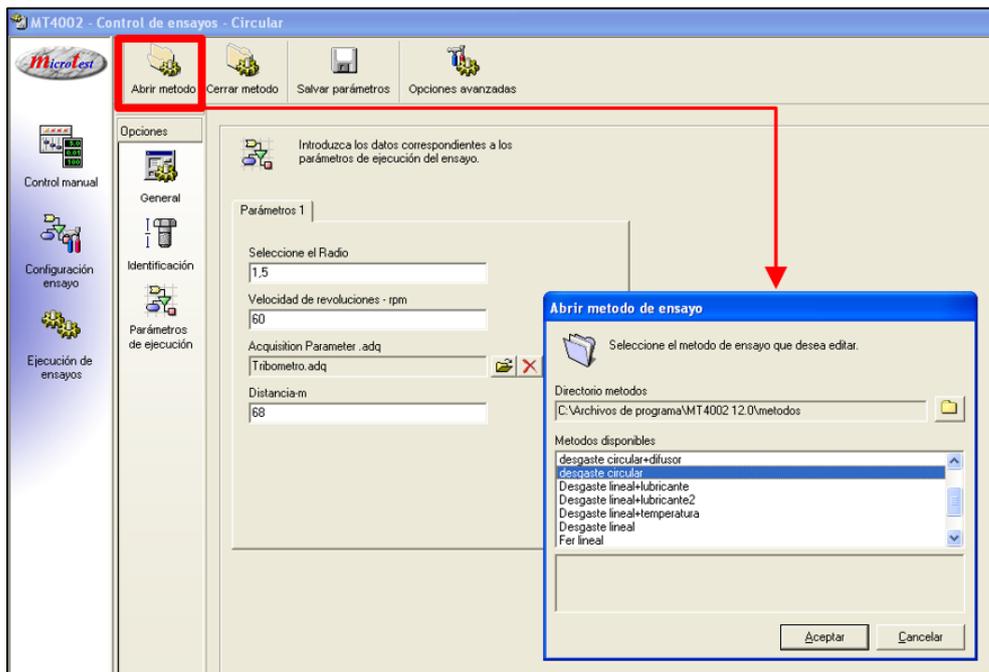


Figura 6.52: Configuración del método de ensayo.

Paso 3

Identificamos e introducimos los valores de los parámetros escogidos para la realización del ensayo tal y como se muestran en las figuras 6.53 y 6.54.



Figura 6.53: Configuración de las opciones generales.

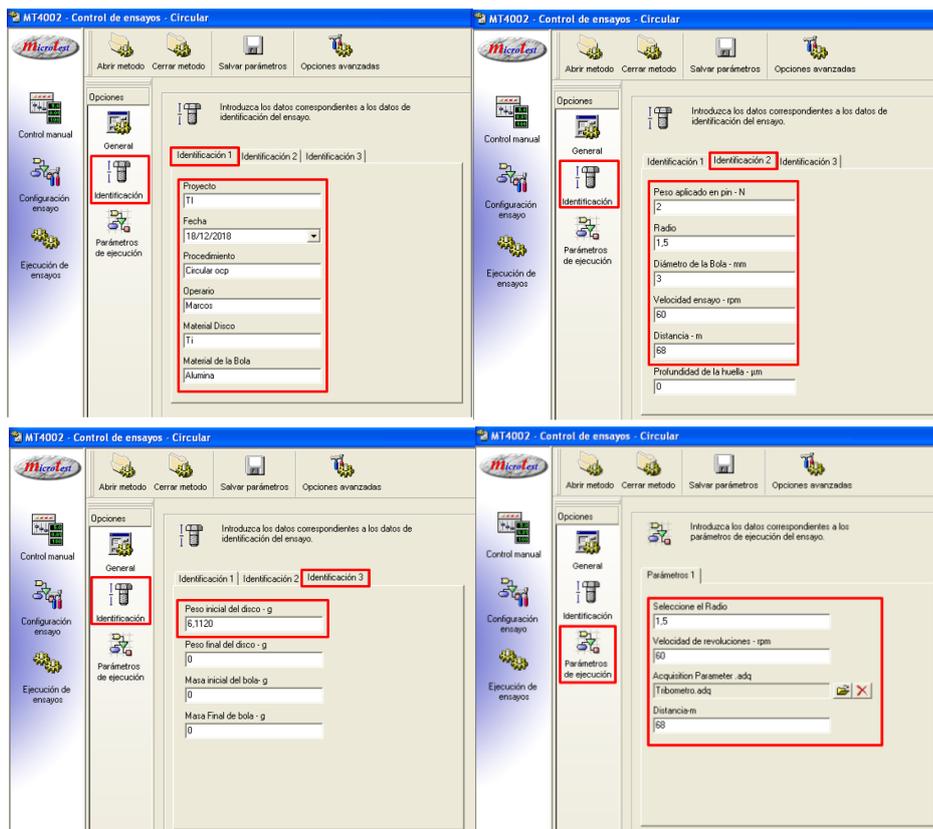


Figura 6.54: Configuración de la identificación y de los parámetros de ejecución.

A modo de resumen los parámetros más importantes configurados son:

| | |
|-------------------------|----|
| Distancia recorrida (m) | 68 |
| Velocidad de giro (rpm) | 60 |
| Carga aplicada (N) | 2 |
| Diámetro del pin (mm) | 3 |

Tabla 6.7 Condiciones del ensayo.

En donde se ha utilizado una bola de alúmina de 3 mm de diámetro, se ha utilizado una carga de 2N y se ha configurado el servomotor para que gire a 60 rpm y pare cuando el pin haya recorrido una distancia de 68 metros.

Concluida la configuración del tribómetro se realizará la configuración del potencióstato, que consiste en configurar la plantilla para que nos registre el potencial a circuito abierto y nos muestre la correspondiente gráfica Potencial-Tiempo correspondiente a las tres fases del ensayo, sin carga, con aplicación de carga y finalmente en la etapa de descarga y repasivación.

Finalmente ejecutaremos de manera continua el inicio del registro de datos del potencióstato y del tribómetro.

Una vez concluido el ensayo para el tiempo establecido, se recoge todo de tal forma que podamos retirar nuestra muestra, la lavamos en ultrasonidos y la secamos bien para poder realizar el pesado de la misma y poder comprobar si la pérdida en masa ha sido significativa.

Los datos obtenidos los exportamos a Excel para poder realizar el análisis e interpretación de los resultados.

6.6. MEJORA DEL COMPORTAMIENTO FRENTE A CORROSIÓN

Con el objetivo de mejorar el comportamiento corrosivo, tribocorrosivo y resistencia al desgaste se han realizado diversos tratamientos superficiales. Algunos de ellos realizados en el laboratorio, mediante tres técnicas diferentes, tales como grabado ácido, voltametría cíclica y oxidación electroquímica en electrolitos que presentan iones flúor, los otros se han realizado externamente, enviando diversas muestras para que realizaran dos tipos de recubrimientos distintos, en los que utilizaron la técnica de electro oxidación por plasma (PEO) para su deposición.

A continuación, se detallarán cada uno de los tratamientos realizados sobre nuestra aleación de referencia.

6.6.1. TRATAMIENTOS SUPERFICIALES

6.6.1.1. Oxidación electroquímica (Nanotubos)

Este tratamiento superficial permite obtener una capa superficial con estructura tubular de óxido de titanio u de otro metal de transición de forma rápida y con un coste reducido mediante la aplicación de un voltaje. El diámetro de los nanotubos aumenta al aumentar al voltaje, pero si es demasiado alto pueden colapsar.

Para conseguir esta estructura de nanotubos son necesarios que tengan lugar dos procesos:

- Ataque químico
- Disolución química

Primeramente, se forma una capa de óxido en la superficie de la muestra para a continuación producirse picaduras. Estas picaduras se convierten en poros de mayor tamaño debido a que la capa de óxido se desplaza hacia el interior, generando la estructura tubular requerida. En la figura 6.55 podemos observar un ejemplo de la estructura obtenida en una muestra de aleación Ti Cp Grado 2 a 25V:

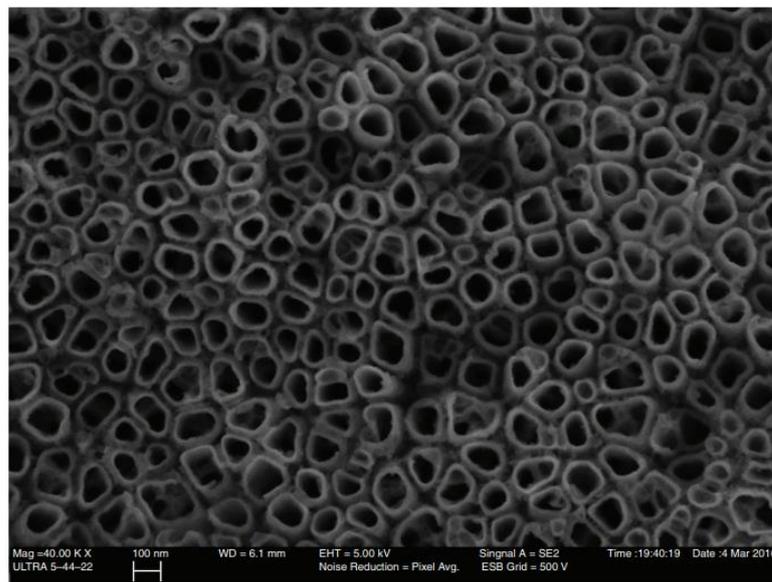


Figura 6.55: Capa de nanotubos obtenida en Ti Cp Grado 2, en un electrolito de H_3PO_4 1M + 0,8% peso NaF a 25V. [18]

En nuestro caso la capa de nanotubos se obtuvo utilizando un electrolito de H_3PO_4 1M conjuntamente con un 0,3% W de HF a un potencial de 20 V durante un tiempo de 15 minutos.

6.6.1.2. Voltametría cíclica

Con la aplicación de la técnica de voltametría cíclica conseguimos hacer crecer la capa natural de óxido de titanio que se forma espontáneamente sobre esta aleación.

Para ello se realizó el ensayo en la celda electroquímica utilizando como electrodo de trabajo una probeta de aleación de titanio y se configuró los parámetros necesarios en el potenciostato mediante la creación de una plantilla que nos permitiera introducir los valores necesarios para aplicar el potencial de barrido (figura 6.56).

Setup Cyclic Voltammogram Experiment

Data File: Append OCP (V): 4.65

Comments:

Scan:

Use Initial Potential (V) vs. Open Circuit

Vertex Potential #1 (V) vs. Reference

Vertex Potential #2 (V) vs. Reference

Use Final Potential (V) vs. Open Circuit

Scan Rate (mV/Second) No. of Cycles

Data Acquisition:

Method:

Fixed Points

Fixed Rate

delta - E

delta - I

Save Data From:

All Cycles

Last Cycle

Save Every n'th

Axes Type

Pstat/Gstat:

Default Settings

Custom Settings

Figura 6.56: Plantilla de configuración de la técnica de voltametría cíclica.

Como se puede ver en la figura 6.56, aplicamos dos niveles diferentes de potencial de manera cíclica. Se ha establecido un rango de potencial comprendido entre -1 y 1 a una velocidad de barrido de 50mV/Seg durante 50 ciclos, de tal forma de que los ciclos nos los vaya mostrando uno tras otro en el correspondiente diagrama Intensidad-Potencial, sin eliminar el anterior, tal y como podemos ver en la figura 6.57:

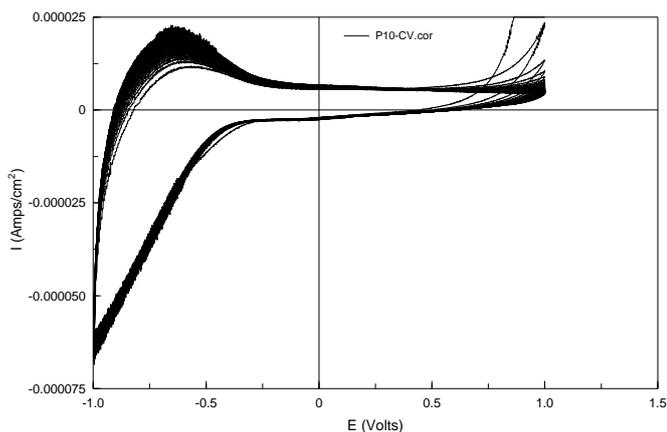


Figura 6.57: Voltagrama cíclico de la probeta 10C sometida a la técnica de voltametría cíclica.

Si hacemos un poco de zoom al voltagrama obtenido en la figura 6.57 puede apreciarse mucho mejor la evolución experimentada, tal y como se ve en la figura 6.58:

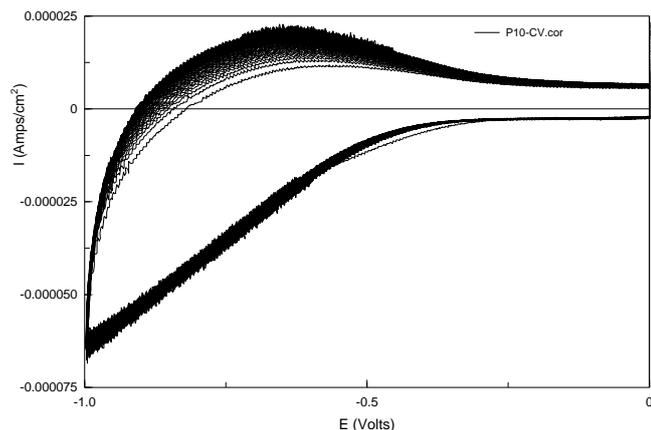


Figura 6.58: Voltagrama cíclico escalado de la probeta 10C sometida a la técnica de voltametría cíclica.

En la figura 6.58 podemos observar la presencia de un pico de barrido de oxidación a potencial de -0,6 V que va creciendo a medida que aumenta el número de ciclos y que es indicativo del crecimiento de la capa de óxido de titanio sobre la superficie de la probeta.

El medio en el que se ha llevado a cabo ha sido el de saliva artificial, utilizando dos contraelectrodos de grafito junto con un electrodo de referencia Ag/AgCl, KCl saturado 1M.

6.6.1.3. Oxidación anódica (Capa compacta)

Con la oxidación anódica conseguimos disolver la superficie del material metálico al sumergirla en ácidos fuertes como el ácido clorhídrico, sulfúrico o fluorhídrico y provocar su oxidación gracias a un proceso de oxidación anódica. Se crea una capa de óxido porosa que posteriormente debe ser sellada mediante un tratamiento en agua a alta temperatura.

Los pasos a seguir han sido:

- Decapado en caliente con una mezcla de ácido fluorhídrico (50%) y ácido nítrico (50%) durante un tiempo de unos 2 minutos para eliminar los óxidos y partículas de impurezas de la superficie.
- Oxidación anódica aplicando un potencial de 15 voltios durante un tiempo de 5 minutos. [Figura 6.59]
- Lavado en agua de la muestra.
- Sellado de la capa a una temperatura de 80 °C durante un minuto. [Figura 6.59]
- Secado de la muestra.



Figura 6.59: Máquina Poectrol y placa calefactora.

El resultado obtenido lo vemos en la figura 6.60:

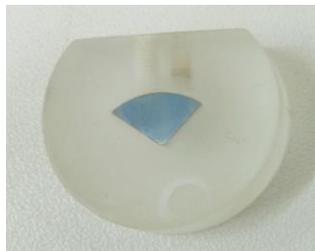


Figura 6.60: Probeta tratada superficialmente mediante la técnica de oxidación anódica.

6.6.2. RECUBRIMIENTOS

Este apartado se ha podido realizar gracias a la colaboración del centro tecnológico y de investigación Tekniker, y a una de sus empresas colaboradoras, Keronite, que nos han realizado los revestimientos en nuestras probetas de estudio.

La técnica que emplearon se conoce como PEO (Electro oxidación por plasma).

Es un proceso electroquímico que se caracteriza por los altos valores de voltaje con los que se trabaja. Consiste en la aplicación de micro descargas eléctricas de corta duración y de elevado voltaje sobre la superficie de manera que ésta se transforma en una dura y densa capa de óxido cerámico, es decir que genera un recubrimiento de tipo cerámico de un espesor muy pequeño, todo ello sin dañar el sustrato.

Cuando el valor del voltaje que se aplica es superior a un cierto valor crítico, se generan descargas de plasma.

Actualmente este proceso se utiliza no solo para la obtención de recubrimientos biocompatibles en materiales como el titanio y sus aleaciones, sino que también se utiliza en aplicaciones en donde se utilizan aleaciones ligeras permitiendo potenciarlas, produciendo un avance en el sector del automóvil, aeroespacial, etc.

Las principales características del proceso son: [13]

- Es una técnica respetuosa con el medio ambiente ya que en vez de electrolitos ácidos se utilizan electrolitos alcalinos.
- Como se emplean voltajes elevados, se generan descargas de plasma que en el caso de las aleaciones de aluminio se forman fases α debido a la alta temperatura que se alcanza mejorando notablemente sus propiedades superficiales.
- Se forman capas anchas, densas y no porosas.
- Productividad elevada.
- No hay variaciones en las dimensiones de la pieza.
- No es necesario que la temperatura del baño se mantenga uniforme durante el proceso, los recubrimientos son satisfactorios incluso con unas variaciones de entre 10-20°C.

- Dependiendo del tipo de electrolito utilizado se obtienen mejoras diferentes, por ejemplo, si queremos obtener implantes dentales de mayor durabilidad, mejor comportamiento antibacteriano y mejor adherencia con el tejido óseo, se utiliza un electrolito rico en calcio y fósforo.

Tekniker logró optimizar el proceso y formulación de un nuevo electrolito rico en P y Ca que permite el crecimiento de un óxido poroso combinando fases rutilo-anatasa de alta resistencia al desgaste, la corrosión y la tribocorrosión en fluidos biológicos. [13]

El recubrimiento optimizado reduce un 89.4% el volumen de material perdido bajo condiciones de tribocorrosión. Estos datos corresponden a ensayos realizados sobre titanio y aleaciones de titanio obtenidas por métodos convencionales. Como hemos comentado anteriormente no hay estudios previos sobre materiales pulvimetalúrgicos, lo que será objeto de este trabajo fin de grado.

La empresa Tekniker ha llevado a cabo los tratamientos superficiales de PEO sobre nuestra aleación de referencia Ti6Al4V mediante la técnica de electro oxidación por plasma (PEO) con el objetivo de mejorar tanto la resistencia al desgaste, como el comportamiento corrosivo y tribocorrosivo.

Se enviaron cinco muestras, de las cuales a una de ellas no se le pudo realizar con éxito el revestimiento, con lo cual fue tomada como referencia. En la figura 6.61 podemos ver las probetas seleccionadas para ser enviadas, así como las características indicativas del proceso PEO utilizado.

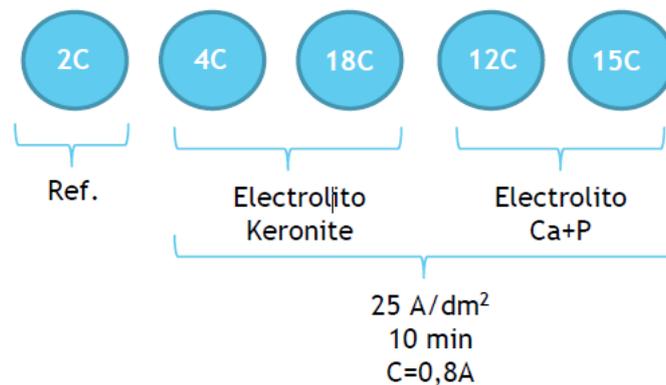


Figura 6.61: Muestras seleccionadas para ser revestidas mediante la técnica de electro oxidación por plasma (PEO).

Podemos ver como las probetas 4C y 18C fueron revestidas por la empresa Tekniker utilizando un electrolito tipo Keronite y las probetas 12C y 15C por otro electrolito diseñado por la empresa Tekniker rico en calcio y fósforo. A la probeta 2C no se le pudo realizar correctamente el revestimiento, con lo cual se utilizó de referencia.

Las características del proceso pueden verse en las figuras 6.62 y 6.63 en donde puede verse que se han utilizado elevadas densidades de corriente y voltaje características de este tipo de proceso.

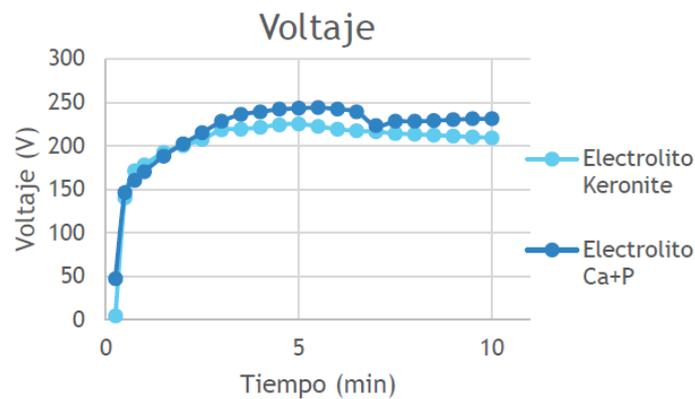


Figura 6.62: Voltaje aplicado en la técnica PEO para los revestimientos de Keronite y Tekniker Ca +P durante un tiempo de 10 minutos.

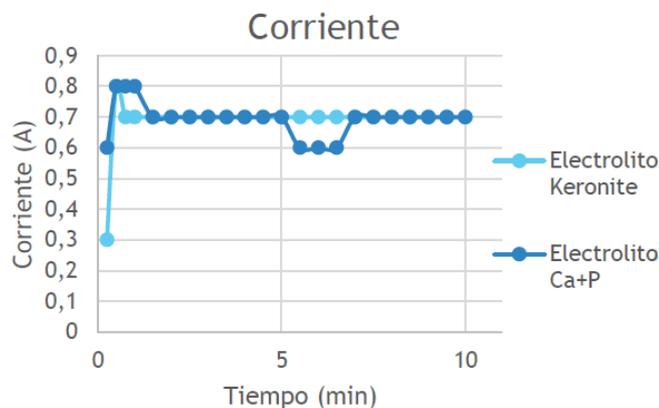


Figura 6.63: Intensidad de corriente utilizada en la técnica PEO para los revestimientos de Keronite y Tekniker Ca+P durante un tiempo de 10 minutos.

Mediante la aplicación de altos voltajes y densidades de corriente elevadas se obtuvieron unos revestimientos con unos espesores y unas rugosidades cuyos valores se recogen en la tabla 6.8:

| | Electrolito Keronite | | Electrolito Tekniker Ca+P | |
|-----------------------------------|----------------------|------------------|---------------------------|-------------------|
| | 4C | 18C | 12C | 15C |
| Espesor medio (μm) | $16,2 \pm 1,54$ | $16,16 \pm 1,42$ | $16,11 \pm 0,83$ | $16,02 \pm 0,917$ |
| Rugosidad media (μm) | $1,143 \pm 0,148$ | $1,18 \pm 0,01$ | $1,27 \pm 0,019$ | $1,086 \pm 0,06$ |

Tabla 6.8: Valores de espesor medio y rugosidad media del revestimiento obtenido para cada una de las probetas.

6.7. ENSAYOS DE BIOCOMPATIBILIDAD

6.7.1. INTRODUCCIÓN

La utilización de nuestra aleación con y sin revestimientos como biomaterial precisa de la realización de ensayos de biocompatibilidad que nos aseguren el buen comportamiento en servicio de las muestras en contacto con tejidos biológicos. A continuación, se describen como se han llevado a cabo estos ensayos en colaboración con el Grupo de investigación Bioforge de la UVA.

6.7.2. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

Para poder llevar a cabo los estudios de biocompatibilidad de las muestras es necesario introducirlas en unos recipientes especiales conocidos como placas de cultivo tal y como se puede ver en la figura 6.64:

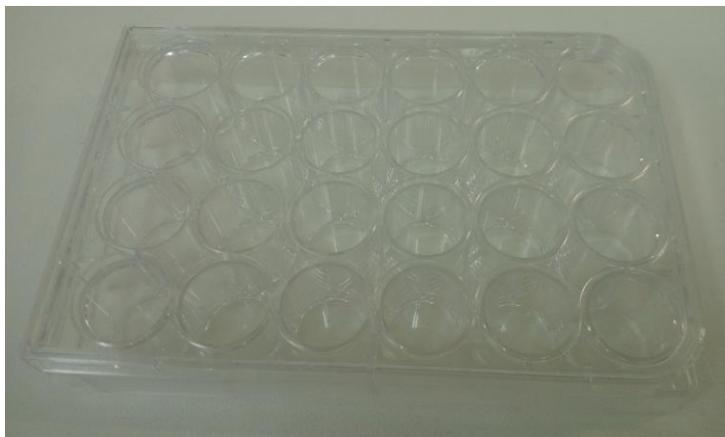


Figura 6.64: Placas de cultivo para la introducción de las muestras de ensayo.

Cada pocillo está identificado por marcas alfanuméricas ayudando a identificar mejor las muestras que son dispuestas en los mismos.

Como se aprecia en la figura 6.64, el diámetro de los pocillos es muy pequeño comparado con el diámetro obtenido al empastillar nuestras muestras de la forma habitual. Para ello en primera instancia, a modo de ensayo, se llevó a cabo la encapsulación de las muestras de la aleación de titanio referencia mediante la técnica de curado de resina. Para poder obtener una forma cilíndrica del tamaño adecuado o inferior al diámetro necesario para introducirlas en los pocillos de la placa de cultivo se procedió previamente a cortar las muestras a $1/8$ de tamaño, para poder introducirlas en los pocillos necesarios. Una vez realizado el corte, lo siguiente que se realizó fue utilizar en unos tubos termoestables que se colocaban de manera vertical en una superficie cilíndrica fijándolos a la misma añadiendo una base de adhesivo para evitar que la resina se saliera lateralmente por los tubos en cuestión. La disposición del tubo adherido en la superficie cilíndrica puede verse con detalle en la figura 6.65:



Figura 6.65: Preparación de la estructura para la obtención de la muestra encapsulada.

Una vez obtenido el soporte, se rellena con la resina y el catalizador para poder realizar el curado de la misma. En la figura 6.66 pueden verse la resina utilizada, así como el catalizador.

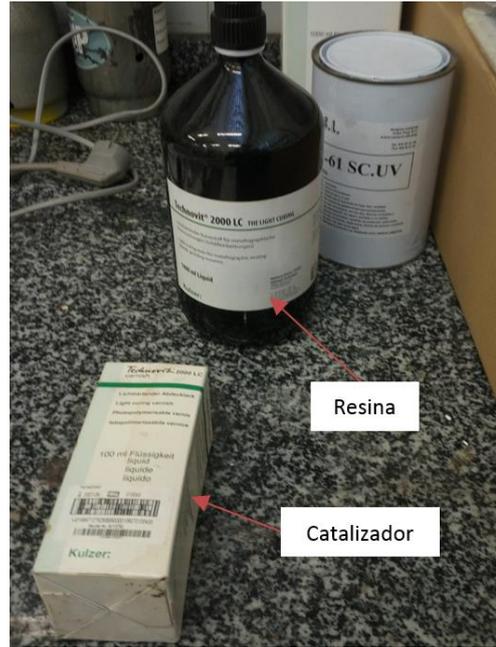


Figura 6.66: Resina y catalizador utilizados para encapsular la muestra.

Una vez que nos hemos asegurado de que no se ha derramado nada por los laterales del tubo, procedemos a realizar el curado de la resina gracias al catalizador y a la luz ultravioleta. Para ello introducimos nuestras muestras ya preparadas en el dispositivo de curado por luz ultravioleta de la figura 6.67.



Figura 6.67: Dispositivo de curado por luz ultravioleta.

En la figura 6.68 se puede ver con más claridad la disposición de las muestras mientras se está realizando el curado de la resina.

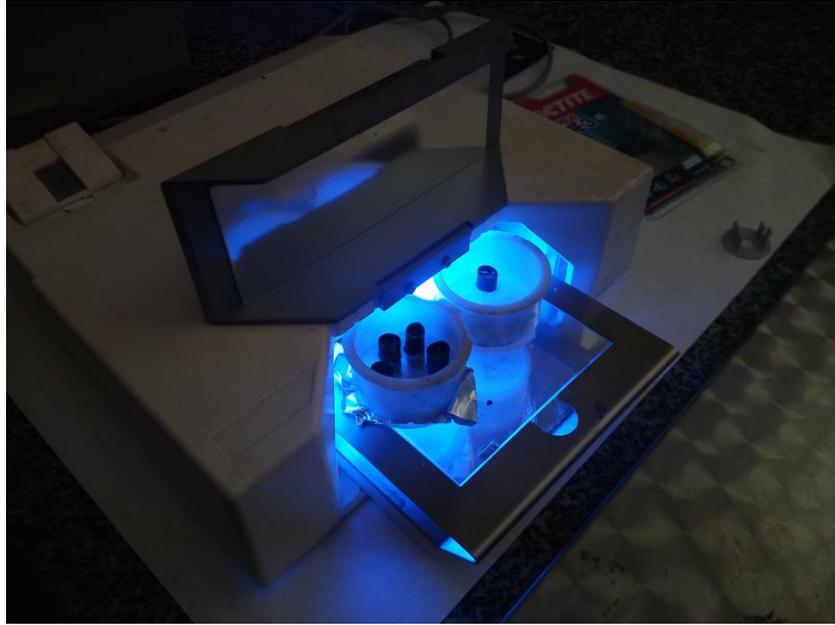


Figura 6.68: Disposición de las muestras y visualización de la luz ultravioleta del dispositivo de curado de la resina.

Tras un tiempo de exposición a la luz ultravioleta ya podemos retirar nuestras muestras cortando el tubo para poder obtener nuestra muestra perfectamente encapsulada en resina. El resultado se puede ver en la figura 6.69:



Figura 6.69: Muestra encapsulada en resina.

Tras un tiempo encapsulando las muestras de titanio de referencia se llegó a la conclusión de que nos iba a llevar demasiado tiempo hacer lo mismo con las muestras revestidas, sobre todo por el inconveniente de que no se derramara resina por los laterales del tubo. Por ello se optó por realizar un segundo modo de encapsulado consistente en encapsularlas en metacrilato, pero para poder obtener el tamaño adecuado se optó por encapsularlas utilizando la prensa siguiendo el esquema que puede verse en la figura 6.70:

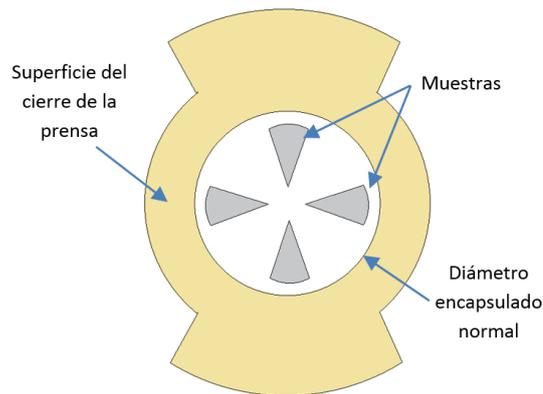


Figura 6.70: Disposición de las muestras en la prensa metalográfica.

El resultado obtenido es una superficie cilíndrica de metacrilato que contiene 4 muestras. Solamente faltaría cortarlas con un arco de sierra del taller para obtener 4 muestras individuales encapsuladas en forma de $1/8$ de círculo. Para poder realizarlo de manera cómoda se trazaron unas marcas de referencia con rotulador tal y como puede verse en el esquema de la figura 6.71:

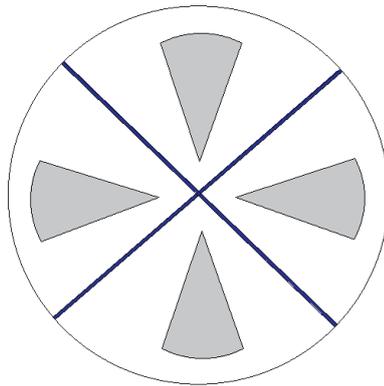


Figura 6.71: Marcas para poder realizar el corte de las muestras con el arco de sierra.

Tras el corte de las mismas es necesario volver a establecer alguna que otra marca de referencia para poder reducir un poco más el $1/8$ de círculo obtenido. Una vez que ya tenemos cortadas nuestras probetas a las dimensiones adecuadas, se procede al lijado de los laterales de las mismas, no solo para eliminar las aristas vivas producidas por el corte sino para conseguir que la probeta pueda entrar y salir con facilidad de los pocillos en donde van a ser colocadas.

El resultado final puede verse en la figura 6.72:

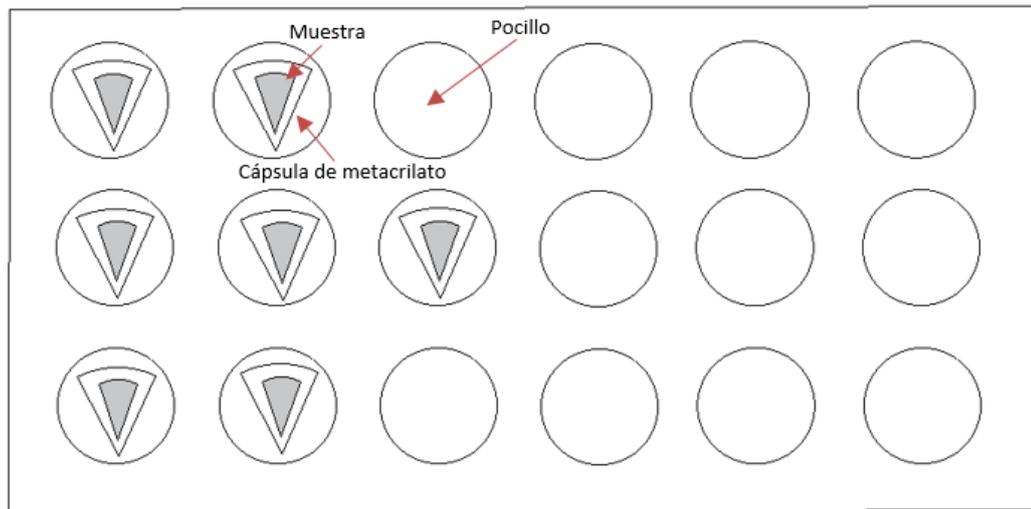


Figura 6.72: Colocación de las muestras encapsuladas en los diferentes pocillos de las placas de cultivo.

Para concluir este apartado denotar que se enviaron 9 muestras de la aleación de titanio de referencia Ti6Al4V y 6 muestras de cada revestimiento PEO que son los que se pretenden evaluar. Las muestras de la aleación de referencia fueron empastilladas tanto en resina como en metacrilato, en cambio las muestras recubiertas fueron empastilladas todas mediante el encapsulado en metacrilato.

6.7.3. PROTOCOLO DE ENSAYO

A continuación, se detallará el protocolo seguido para realizar el estudio de biocompatibilidad para las muestras enviadas al laboratorio.

Objetivo

Obtener una medida de la viabilidad celular de pre-osteoblastos de ratón (MC3T3-E1) cultivados sobre superficies de titanio con recubrimientos poliméricos.

Materiales

- MC3T3-E1 - Mouse pre-osteoblast cell line (ATCC® CRL-2593™)
- Superficies de titanio (ver apartado de “Grupos experimentales”)
- LIVE/DEAD kit (Invitrogen/ThermoFisher, L3224)
- Placa de cultivo de 24 pocillos (Nunc/Fisher)

- Material de plástico estéril desechable: flasks, pipetas, etc.
- Pinzas, espátula, aguja de 30G.

Grupos experimentales

1. 2C – Aleación de Titanio de referencia Ti6Al4V
2. 15C – Aleación de Titanio recubierta por PEO con Tekniker Ca+P
3. 18C – Aleación de Titanio recubierta por PEO con Keronite

Tiempos: 1 y 3 días

Procedimiento

A. Preparación de medio de cultivo y siembra de células

1. Descongelar los suplementos (1% P/S y 10% FBS) y añadir al medio. En caso de realizar experimentos de diferenciación, añadir también 50 µg/mL ascorbic acid y 10 mM β-glycerophosphate.
2. Mezclar por agitación suave/inversión. Anotar la adición de suplementos y la fecha en la etiqueta de la botella. Almacenar en alícuotas a 4°C.
3. Añadir 15 mL (T75) o 25 mL (T150/T175) al flask de cultivo (ver densidad recomendada en vial para calcular superficie necesaria para el cultivo, en principio 5.000-20.000 células viables/cm²) e incubar a 37°C, 5% CO₂. Añadir también 9 mL de medio a un tubo de centrifuga de 15 mL.
4. Descongelar las células siguiendo el protocolo habitual (2 minutos en baño a 37°C). Descontaminar con rociado de etanol al 70% antes de introducir el vial en la campana de cultivo.

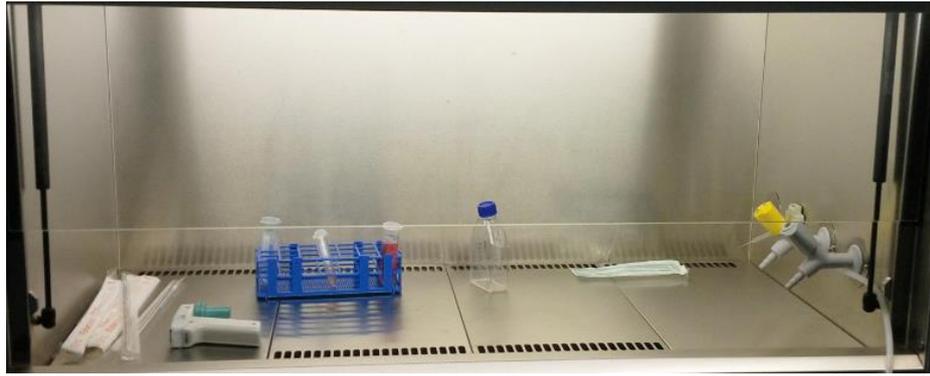


Figura 6.73: Campana de cultivo.

5. Transferir el contenido del vial al tubo con 9 mL de medio y centrifugar a 125xg durante 5-7 minutos.

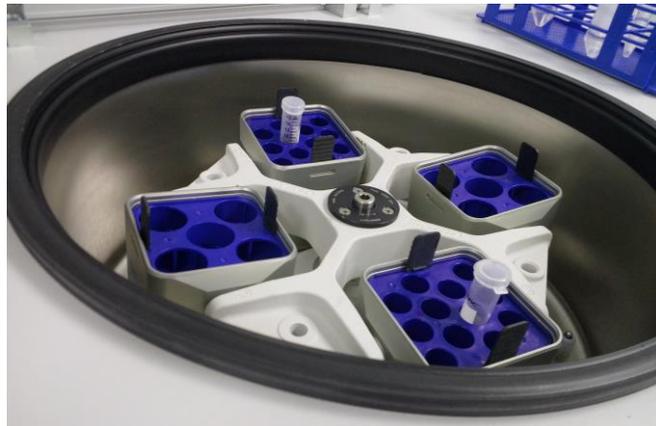


Figura 6.74: Centrifugadora.

6. Desechar el sobrenadante y resuspender células.



Figura 6.75: Desechado del sobrenadante.

7. Transferir a flask de cultivo e incubar a 37°C, 5% CO₂.



Figura 6.76: Incubadoras de CO₂

B. Subcultivo de células

NOTA 1: el subcultivo se realizará al alcanzar un 75-80% de confluencia.

NOTA 2: al no necesitar una gran cantidad de células (ver apartado D), se podrán congelar la mayoría en el primer pase. RECORDAR HACERLO.

8. Retirar medio de cultivo y lavar con DPBS durante dos minutos. Retirar DPBS.
9. Añadir 5-7 mL (T75) de tripsina-EDTA e incubar a 37°C durante 4-6 minutos.
10. Añadir 5-7 mL (1 volumen) de medio de cultivo para neutralizar la actividad de la tripsina.
11. Recoger alícuota para recuento celular.
12. Centrifugar a 200xg durante 10 minutos. Descartar sobrenadante y resuspender en el volumen de medio adecuado para sembrar a 5.000-

20.000 células viables/cm². Alternativamente, se puede subcultivar con un ratio de 1:6 a 1:8. Añadir el resto de volumen necesario de medio para el cultivo.

13. Incubar a 37°C, 5% CO₂.

14. Cambiar de medio cada 2-3 días, y cada día a partir del 80% de confluencia.

15. Congelar células sobrantes en 95% de medio completo de crecimiento (no de diferenciación) y 5% DMSO.

C. Esterilización de superficies

NOTA 1: las superficies fueron enviadas estériles, aunque las almacenadas por Sergio antes de marcharse no lo están.

NOTA 2: hay una cara de los bloques en el que el Ti que está a nivel superficial. Esa es la que hay que poner hacia arriba.

16. Colocar las superficies de titanio bocabajo dentro de la campana de flujo laminar sobre la tapa de la placa.

17. Exponer durante 30 minutos a la luz UV de la campana.

18. Girar la superficie de titanio y colocar dentro del pocillo bocarriba (cara modificada) para después hacer sobre ella la siembra de las células.

19. Exponer durante 30 minutos a la luz UV de la campana.

D. Cultivo de células sobre superficies de titanio

20. Organizar la(s) placas de cultivo, según el esquema de la figura 6.38:

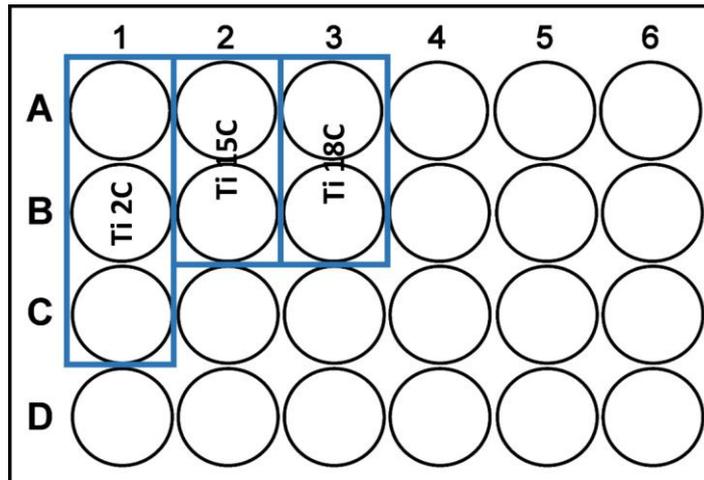


Figura 6.77: Distribución de las probetas en la placa de cultivo.

Se prepararán 2 placas en total, 2 para cada tiempo del experimento de LIVE/DEAD.

21. Levantar células según lo descrito en el punto B, contar y sembrar a 8000 células/cm² en 20 μ L. Si los discos tienen forma de triángulo isósceles, con base de 6,5 mm y lado de 8 mm (altura = 7,31 mm), el área será de 0,238 cm², por lo que el número de células a sembrar será de 1904 células. Teniendo en cuenta el volumen, la concentración de células será de aproximadamente 95200 células/mL. (El total de células por placa será de 19040 células, o 200 μ L. Al utilizar dos placas, el número final por experimento será de aprox. 40000 células). Asegurarse de que la gota no se sale de la superficie de titanio.
22. Incubar a 37°C, 5% CO₂ durante 1,5-2 horas. Controlar que la gota no se seca en ningún momento.
23. Añadir medio de cultivo en exceso (1,5 mL para placa de 24-w. El medio tiene que cubrir todo el bloque. Incubar según punto 22 hasta el tiempo especificado.

E. Análisis de muestras por LIVE/DEAD

24. Preparar disoluciones de L/D, de las que se pondrá una gota (100 μ L) sobre las superficies. Para 10 muestras por tiempo, usando 100

μL /muestra, se necesitan 1 mL, añadiendo 1 μL del componente B y 0.25 μL del A.

25. Añadir 100 μL de la mezcla L/D sobre las superficies a teñir.

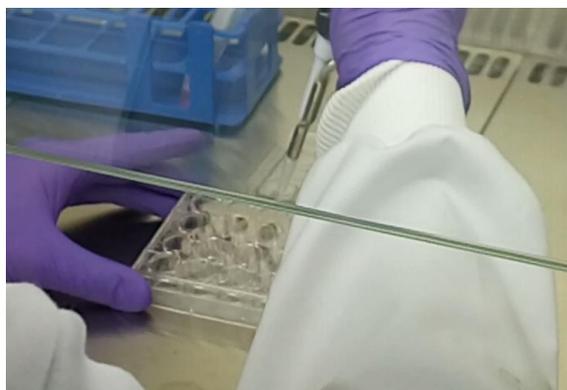


Figura 6.78: Adición de la mezcla L/D sobre la superficie de las muestras.

26. Incubar a RT durante 10 minutos en oscuridad y una vez pasado ese tiempo colocar sobre la platina del microscopio y empezar a preparar la plantilla para la toma de imágenes de toda la superficie del disco de titanio (medida cuantitativa por fluorescencia). Usar la función “Custom” en el panel XY para obtener los puntos para cada pocillo de la placa, en caso de que no exista una plantilla.

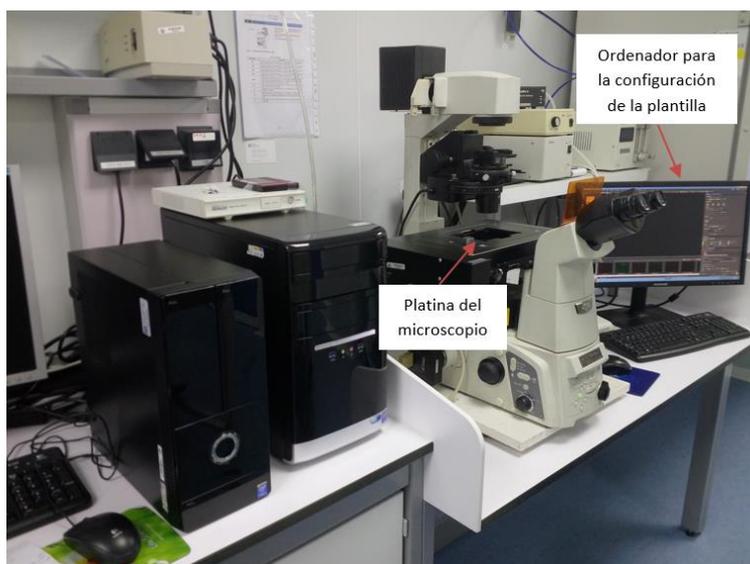


Figura 6.79: Microscopio y los diferentes equipos que lo integra.

27. Dar la vuelta a las superficies con ayuda de unas pinzas muy cuidadosamente (evitar rayar el disco para no despegar las células).



Figura 6.80: Volteo de las muestras.

28. Para evitar que la placa se mueva, colocar tacos de papel entre la placa y el soporte de la pletina.

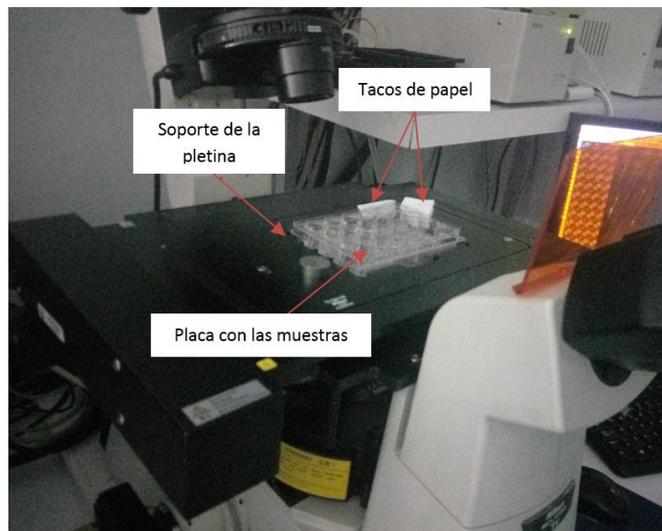


Figura 6.81: Detalle de la pletina y de los tacos de papel necesarios para la sujeción de la placa con las muestras.

29. Tomar imágenes de forma automática en el microscopio, o manual si es preciso. Si hay una gran diferencia en la intensidad de fluorescencia entre muestras, será necesario hacer cada una por separado o agrupar aquellas que sean similares. Toma automática (10X):

- a. Large image: 8 x 8 mm con el campo en el centro del triángulo
- b. Lambdas: verde (FITC) y rojo (G-2A)

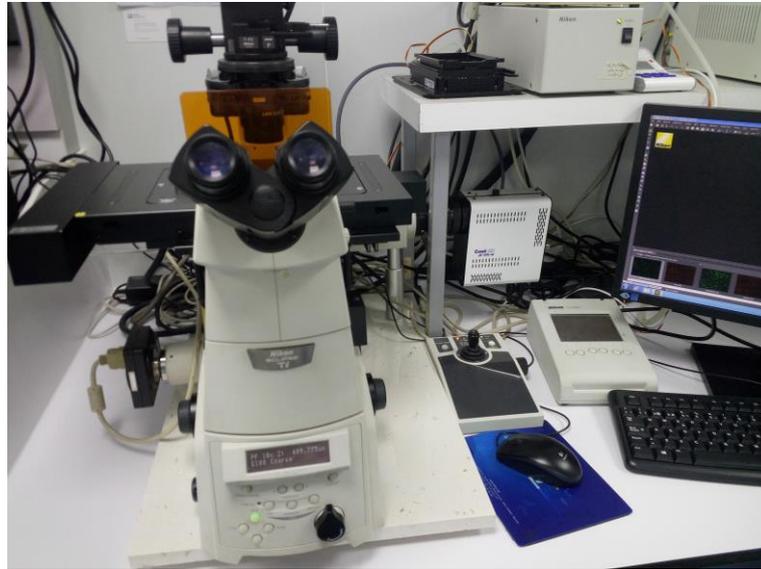


Figura 6.82: Toma de imágenes con ayuda del microscopio.

7. Análisis de los resultados

7. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

7.1. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DEL MATERIAL

En este apartado nos proponemos realizar una caracterización microestructural del material base y del material recubierto mediante diferentes técnicas de análisis: microscopía óptica, microscopía electrónica y difracción de Rayos X.

7.1.1 Análisis microestructural por microscopía óptica

En primer lugar, se realizó un estudio microestructural de la muestra de aleación Ti6Al4V en estado de suministro mediante microscopía óptica. La figura 7.1 corresponde a una de las probetas analizadas en estado de pulido. Se observa la presencia de poros de tamaño reducido y alto grado de esfericidad distribuidos homogéneamente por la matriz metálica, el estudio mediante análisis de imagen indica que el porcentaje de porosidad se sitúa aproximadamente en un 5%.

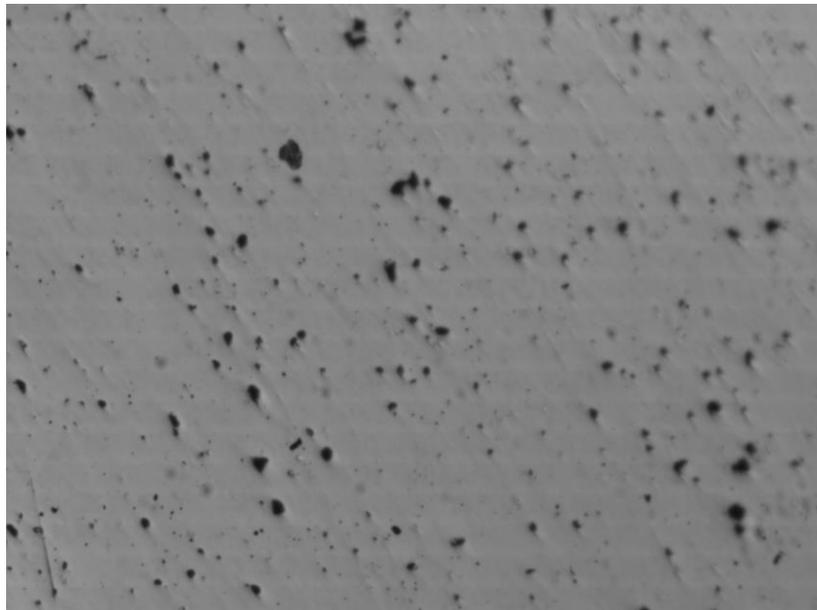


Figura 7.1: Microestructura de la aleación Ti6Al4V de referencia a 50 aumentos.

Se procede al ataque químico de las muestras para ello, se pasó a usar un ataque ácido agresivo con el reactivo de Kroll, compuesto por 3 ml de fluorhídrico y 6 ml de ácido nítrico en 100 ml de agua. Con este reactivo conseguimos que nuestro material se disuelva selectivamente y revele las fases y microconstituyentes que lo integran. Este ataque se realizará durante 4-5 segundos, cuando veamos que nuestra pieza se oscurece y pierda el brillo, como consecuencia de su disolución parcial, se parará la reacción sumergiendo la probeta metalográfica en agua destilada. El análisis de las muestras se realizará con el microscopio óptico y en todas las probetas se observa la microestructura esperable para nuestra aleación, que es la típica de un material bifásico, compuesto por α y β . La figura 7.2 revela que la probeta está compuesta mayoritariamente por fase α , fase de tonalidad más clara, y sobre esta matriz se distingue la fase β , de tonalidad más oscura. En cuanto a la distribución observamos que la fase α adopta mayoritariamente la forma de placas y que la fase β se localiza de forma intergranular. Algunas zonas presentan morfología más fina y ligeramente orientada, con la típica distribución Widmastattën, figura 7.3, la misma muestra, pero a mayores aumentos. Se observan poros de reducido tamaño con tendencia a formarse en la interfase $\alpha+\beta$ o asociados a la fase β .

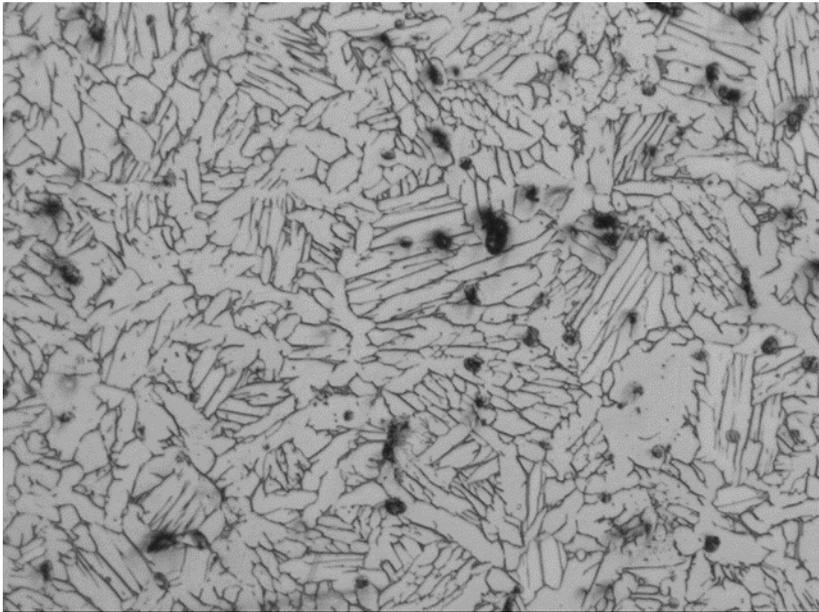


Figura 7.2: microestructura de la aleación Ti6Al4V de referencia a 100 aumentos tras ataque químico.

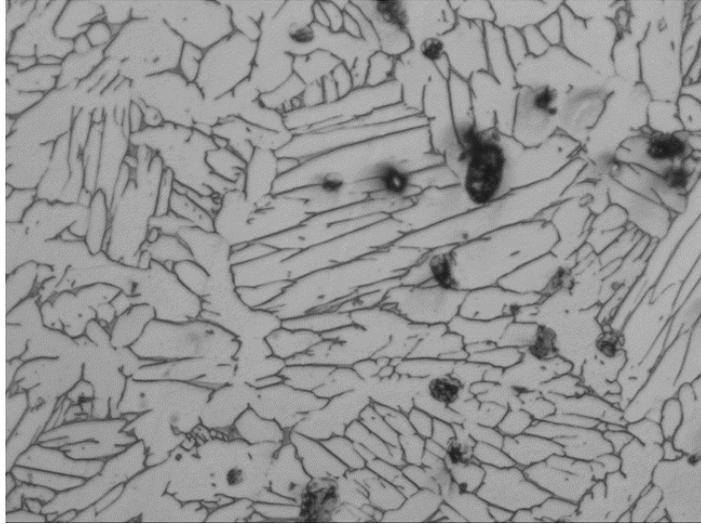


Figura 7.3: Microestructura de la aleación Ti6Al4V de referencia a 200 aumentos tras ataque químico.

En el caso de las muestras recubiertas con revestimiento realizado por oxidación electrolítica por plasma, PEO, sí que es posible, en estado de pulido, observar en la zona superficial de las muestras, importantes cambios microestructurales.

La figura 7.4 corresponde a la microestructura de la superficie de la muestra recubierta por Tekniker con revestimiento rico en Ca y P. Se observa una capa de óxido continua alrededor de toda la zona superficial de la muestra, aparecen también partículas de tonalidad más clara que indican que el revestimiento podría estar integrado por fases y compuestos diferentes.

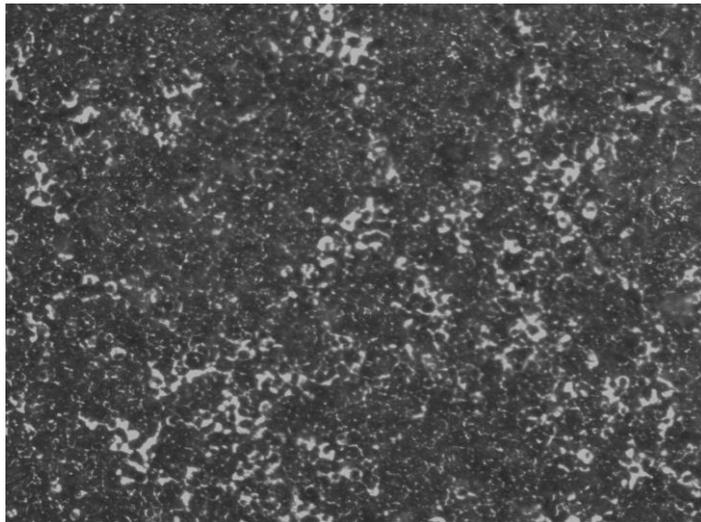


Figura 7.4: Microestructura de la aleación Ti6Al4V revestida por Tekniker a 50 aumentos.

Se procede a la determinación del espesor de la zona recubierta mediante el uso de análisis de imagen. La figura 7.5 nos muestra que el espesor de la capa no es totalmente constante a lo largo de la capa y que el dato medio del mismo oscila entre las 15 y las 16 micras.

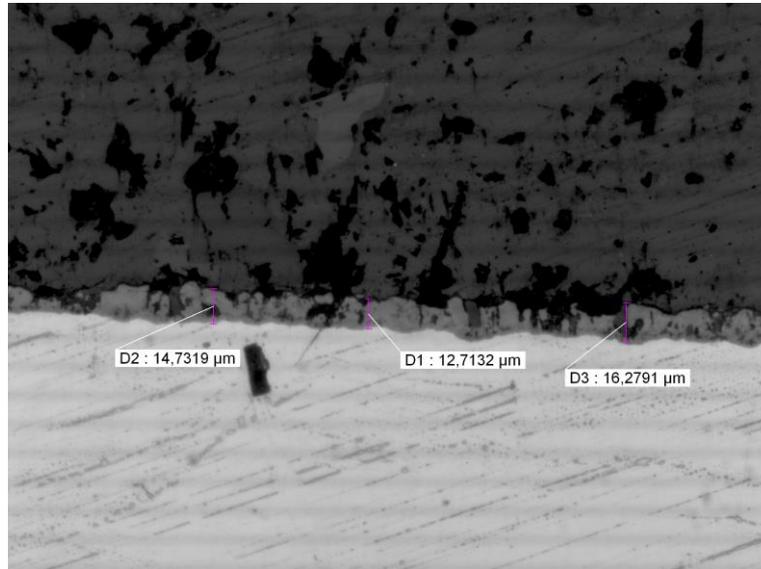


Figura 7.5: Espesor de la capa de revestimiento de la probeta recubierta por Tekniker a 200 aumentos.

En el caso de la muestra recubierta por Keronite mediante PEO observamos igualmente la presencia de una capa de óxido superficial, figura 7.6, que aparentemente resulta más homogénea microestructuralmente como puede observarse en la micrografía 7.7 a mayores aumentos.

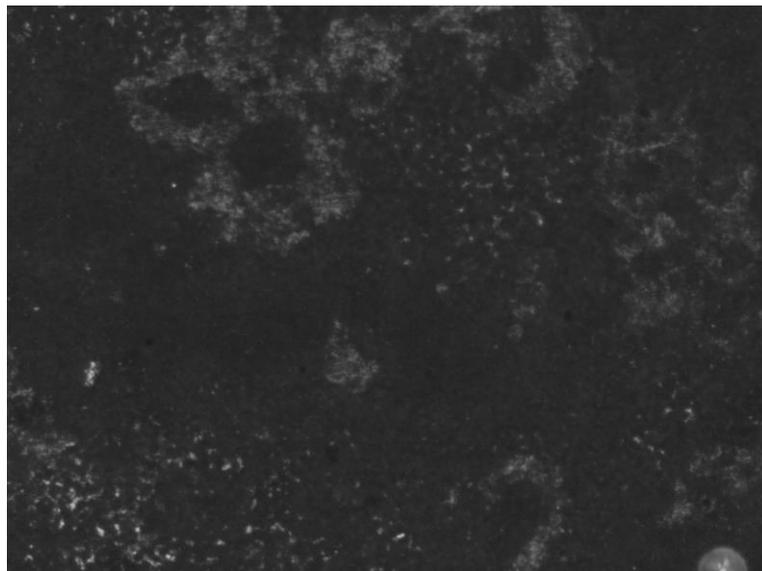


Figura 7.6: Microestructura de la aleación Ti6Al4V recubierta con Keronite a 50 aumentos.

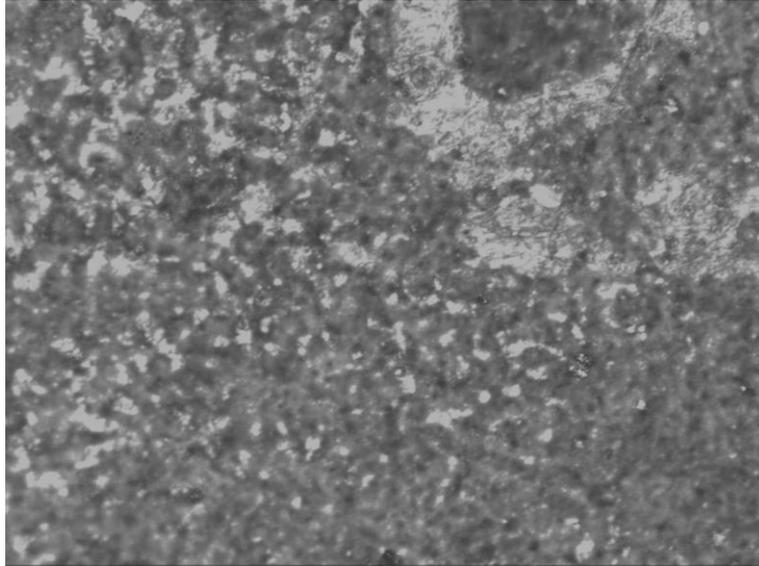


Figura 7.7: Microestructura de la aleación Ti6Al4V revestida con Keronite a 100 aumentos.

Como en el caso anterior la media mediante análisis de imagen coincide con los datos suministrados por el fabricante, en la figura 7.8 observamos que las diferencias de espesor entre las diferentes zonas son menores y que oscila entre las 16-17 micras.

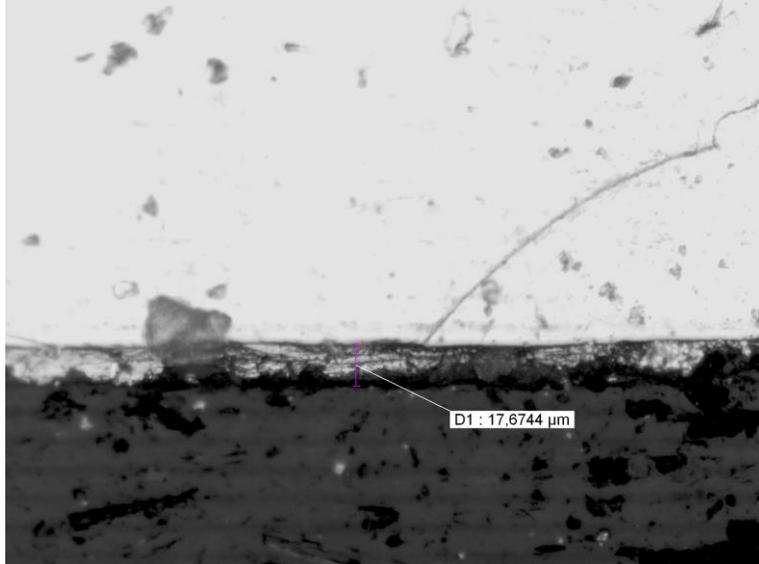


Figura 7.9: Espesor de la capa de revestimiento de la probeta revestida con Keronite a 200 aumentos.

En el caso de los otros revestimientos, no se aprecian diferencias superficiales mediante microscopía óptica respecto a la aleación de referencia.

7.1.1.2. Difracción de Rayos X

La caracterización microestructural se completa con un estudio por difracción de Rayos X tanto del material de referencia como de las aleaciones con revestimiento de electrooxidación por plasma (PEO), en este último caso se ha realizado un análisis adicional por fluorescencia con objeto de conocer cualitativamente la composición de las superficies recubiertas.

La figura 7.9 muestra el espectro de difracción de Rayos X de la aleación base. Se observa la presencia de dos soluciones sólidas ricas en titanio. La fase alfa que presenta estructura hexagonal compacta y la fase beta que presenta estructura cúbica centrada en el cuerpo. Como era previsible los picos de mayor intensidad son los que corresponden a la fase mayoritaria que es la fase α (estructura hexagonal compacta) aunque también aparecen claros y especialmente intensos para bajos ángulos de difracción los picos correspondientes a la fase β (cúbica centrada en el cuerpo). Esto confirma la estructura bifásica de nuestra aleación de partida.

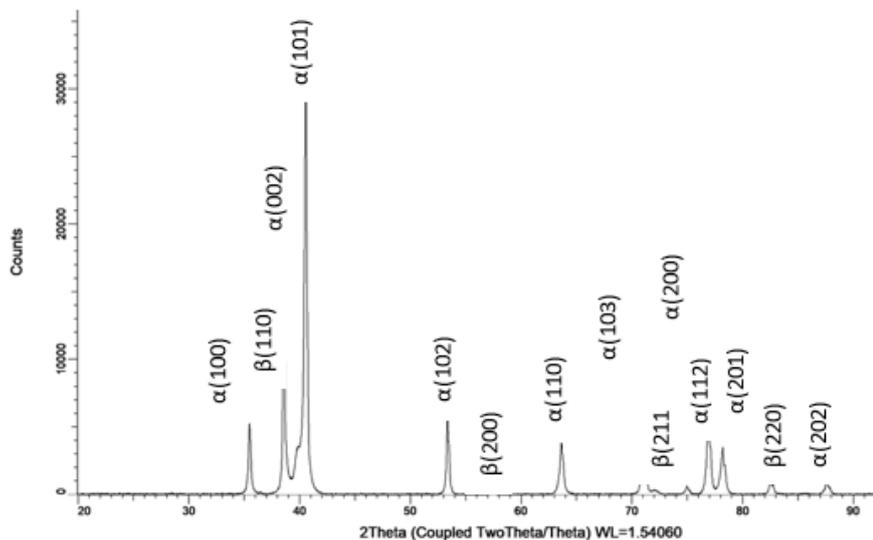


Figura 7.9. Análisis composicional por difracción de rayos X.

Como hemos comentado también fue posible realizar sobre las muestras con revestimientos más gruesos tipo PEO se pudo realizar un estudio de Rayos X, mediante técnicas de fluorescencia de Rayos X y difracción de Rayos X.

En la tabla 7.1 se muestran los resultados semicuantitativos obtenidos por fluorescencia de Rayos X considerando como elemento matriz el titanio y normalizando a porcentajes.

| <i>Elemento</i> | <i>PEO Ca+P</i> | <i>Elemento</i> | <i>PEO Keronite</i> |
|-----------------|-----------------|-----------------|---------------------|
| Ti | 81.50% | Ti | 84.10% |
| Ca | 7.06% | P | 8.00% |
| P | 4.60% | Al | 3.56% |
| Al | 3.64% | Na | 1.75% |
| V | 2.43% | Si | 1.24% |
| Na | 0.38% | Ca | 0.60% |
| Si | 0.09% | Cr | 0.26% |
| Cl | 0.09% | Fe | 0.21% |
| Fe | 0.09% | K | 0.11% |
| S | 0.03% | Cl | 0.09% |
| Cr | 0.02% | Zn | 0.02% |
| Cu | 0.01% | Cu | 0.02% |
| Nb | 63 ppm | | |
| Zr | 63 ppm | | |

Tabla 7.1: Resultados semicuantitativos obtenidos por fluorescencia.

Tal y como era de esperar se observa que en las dos muestras el elemento básico es el Titanio y aparecen otros elementos tales como Al y Vanadio que son los principales elementos de aleación. Destaca el alto contenido en calcio del revestimiento desarrollado por Tekniker mientras que el tipo Keronite es más rico en fósforo. También el contenido en sodio es mucho más elevado en este último, así como el contenido en otros elementos metálicos como cromo y hierro. Indicar que el contenido en oxígeno, elemento que también forma parte del revestimiento, no es posible analizarlo mediante esta técnica.

También se ha realizado un estudio de difracción de Rayos X sobre la superficie de las muestras revestidas. En la figura 7.10 podemos observar que para los dos revestimientos se observan las mismas fases, pero en distintas proporciones. Las fases observables son, al margen del titanio (hexagonal) correspondiente a la matriz, la anatasa y el rutilo, como fases mayoritarias. Se trata de dos formas alotrópicas del óxido de titanio. En el revestimiento tipo Keronite se observan mayores intensidades de los picos de óxido de titanio mientras que en el revestimiento tipo Ca+P es más visible el sustrato de la matriz. En ambos revestimientos la intensidad de los picos de rutilo y de anatasa es la misma. Otra diferencia importante entre las dos muestras es la relativa a los fosfatos, para el revestimiento de Keronite estos son mayoritariamente de titanio y de sodio mientras que para el revestimiento de Tekniker son mayoritarios los de calcio. Para una mejor visualización de las fases, en el apartado 10 correspondiente a los anexos, se adjuntan los espectros por separado de cada uno de los revestimientos.

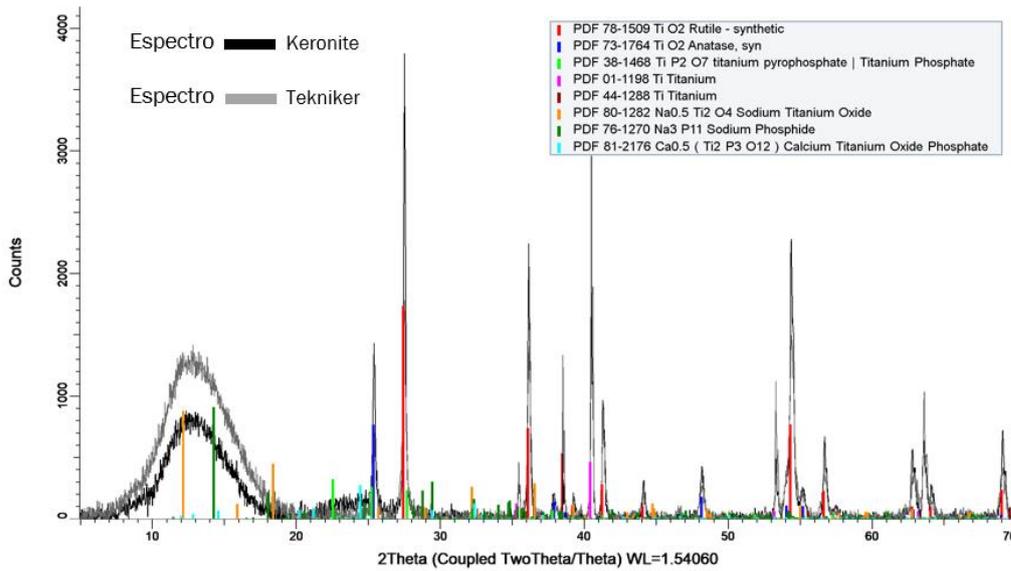


Figura 7.10: Análisis XRD de las muestras revestidas.

7.1.1.3. Microscopía electrónica de barrido SEM

La figura 7.11 nos muestra la estructura bifásica que compone nuestro material tras su observación por microscopía electrónica de barrido. En ella observamos mayoritariamente una fase oscura a modo de matriz, sobre la que destaca una fase más brillante en forma de finas placas.

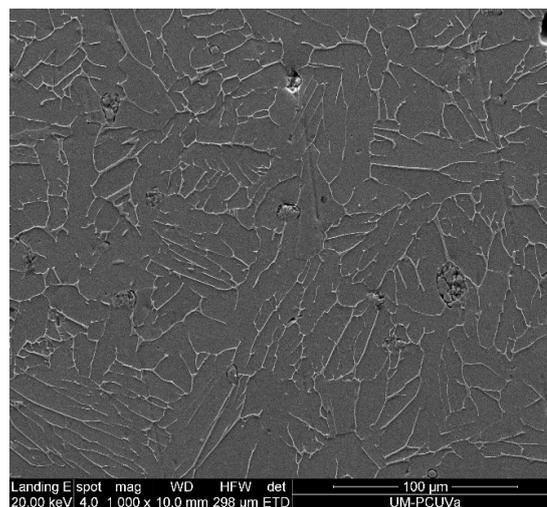


Figura 7.11: Muestra por SEM.

En la figura 7.12, podemos ver estas dos fases con más detalle. De acuerdo con el estudio previo, la fase oscura que forma la matriz sería la fase α , constituyente más abundante, transformada está a partir de la fase β al

atravesar la temperatura de β -transus. Nos quedarían trazas de fase β residual, β retenida, que vemos que forma una especie de retícula en forma de placas muy finas.

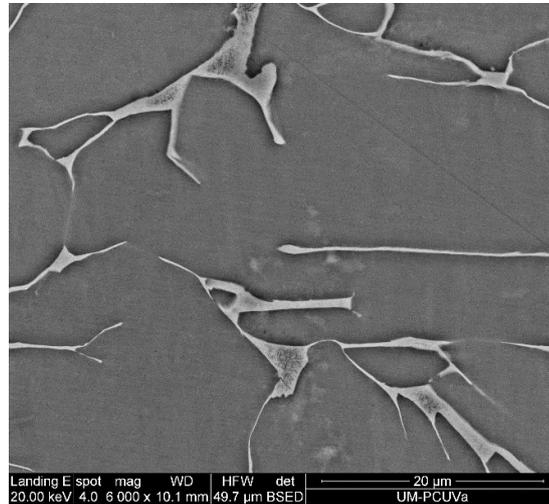


Figura 7.12: Fase α/β por SEM.

También se ha realizado un estudio mediante microscopía electrónica de alguno de las muestras recubiertas, en concreto el revestimiento realizado por PEO con reactivo de Tekniker rico en P y Ca.

La figura 7.13 nos muestra el revestimiento sobre la estructura bifásica del sustrato. También se ha realizado una medida de su espesor que se sitúa en torno a las 16 micras. Es importante destacar que el revestimiento está integrado por una doble capa. La más externa de mayor espesor porosa y la capa interna más continua y de menor espesor.

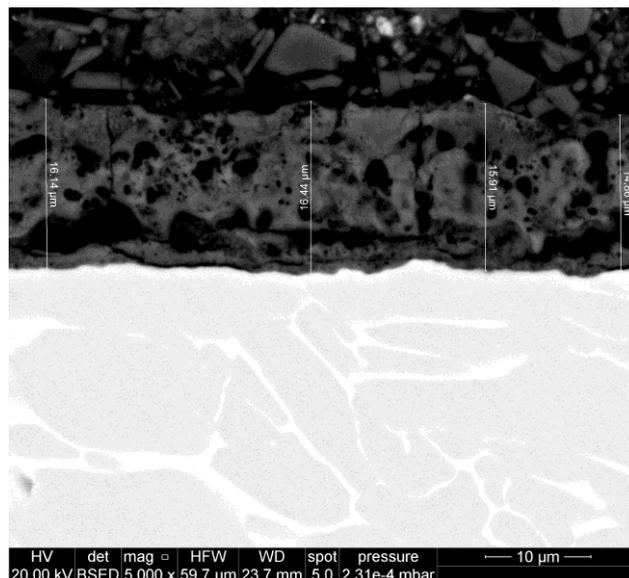


Figura 7.13: Medida del espesor del revestimiento.

También se realizó un análisis químico cualitativo de este revestimiento mediante EDX y los resultados obtenidos, así como el espectro registrado se incluyen en la figura 7.14.

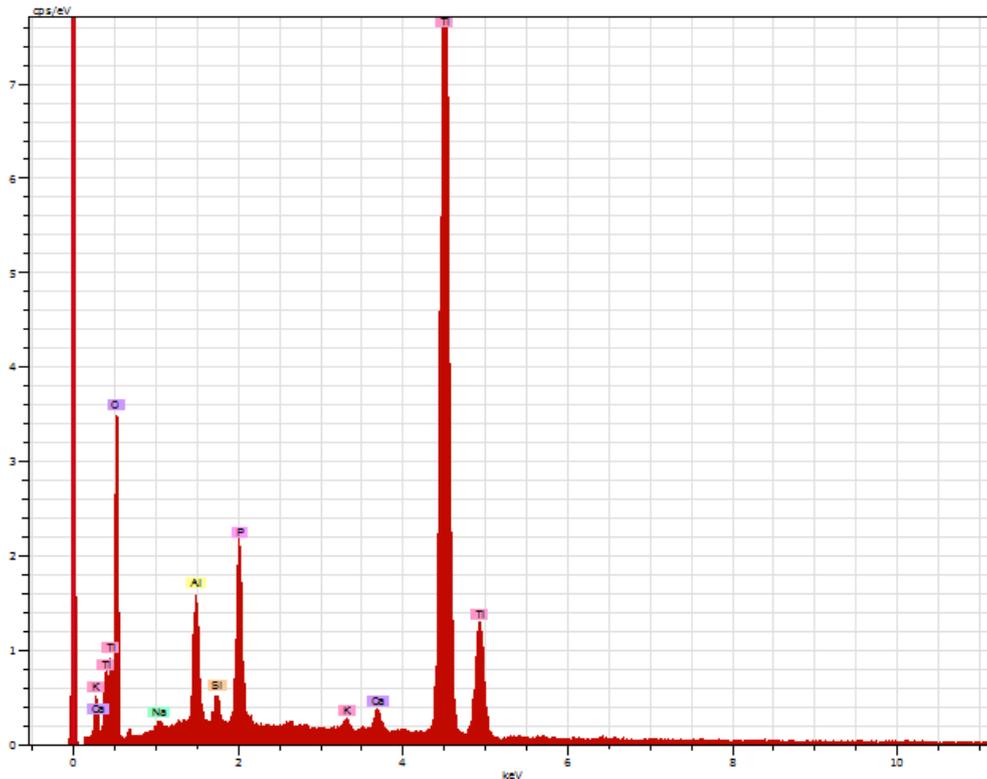


Figura 7.14: Análisis químico cuantitativo y espectro del recubrimiento por EDX.

| elemento | Numero atómico | | [wt.%] | [wt.%] | [at.%] | [wt.%] |
|----------|----------------|----------|--------|--------|--------|--------|
| O | 8 | K-series | 44,03 | 45,03 | 69,29 | 5,9 |
| Na | 11 | K-series | 0,29 | 0,30 | 0,32 | 0,1 |
| Al | 13 | K-series | 2,46 | 2,52 | 2,29 | 0,1 |
| Si | 14 | K-series | 0,39 | 0,40 | 0,35 | 0,0 |
| P | 15 | K-series | 3,60 | 3,68 | 2,92 | 0,2 |
| K | 19 | K-series | 0,31 | 0,32 | 0,20 | 0,0 |
| Ca | 20 | K-series | 0,65 | 0,67 | 0,41 | 0,0 |
| Ti | 22 | K-series | 46,04 | 47,09 | 24,41 | 1,3 |
| Total | | | 97,77 | 100 | 100 | |

Tabla 7.2: Composición del recubrimiento.

Se puede constar en la tabla 7.2, que el recubrimiento está compuesto mayoritariamente por oxígeno y titanio si bien otros elementos tales como aluminio, sodio, calcio y fósforo están igualmente presentes siendo destacable la ausencia de vanadio como ya se había observado en los resultados de fluorescencia de Rayos X.

Finalmente indicar que se pretendía realizar una caracterización similar a la expuesta para todas las muestras recubiertas, esto es, la muestra con revestimiento tipo Keronite y de las muestras con revestimientos electroquímicos que no ha sido posible ya que el equipo de microscopía electrónica de barrido del Laboratorio de Técnicas Instrumentales continua no operativa en esta fecha. Por tanto, esta caracterización se completará en un futuro.

7.2. RESULTADOS DE LOS ENSAYOS DE CORROSIÓN

7.2.1. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIAS (EIS)

En este apartado se representarán los resultados obtenidos en el ensayo de espectroscopia de impedancias, comparando cada probeta individualmente y observando en primer lugar su evolución en el medio fisiológico en el que se ensaya. En segundo lugar, se realizará un análisis comparativo entre el comportamiento de la aleación de titanio de referencia y las muestras de aleación con los revestimientos de PEO, así como de los tratamientos superficiales desarrollados en el laboratorio, en este último caso se seleccionan los resultados del ensayo de impedancias recogido en el primer y en el último ensayo, para poder ver las diferencias en el estado de partida y finales, una vez que todas ellas han sido sometidas a aproximadamente 90 días de inmersión en el medio.

Aleación de Titanio de referencia Ti6Al4V

Previo a la realización del ensayo de impedancias es preciso realizar una etapa de acondicionado durante 1800 segundos en la que se registra el potencial a circuito abierto que se precisa sea estable antes de realizar el barrido de frecuencias.

En la figura 7.15 se han recogido los registros de potencial a circuito abierto de la muestra de referencia a lo largo de los diferentes ensayos con objeto de en primer término conocer la estabilidad del sistema y en segundo lugar, de ver la evolución del potencial en los diferentes ensayos en los que la muestra ha sido expuesta al medio de ensayo.

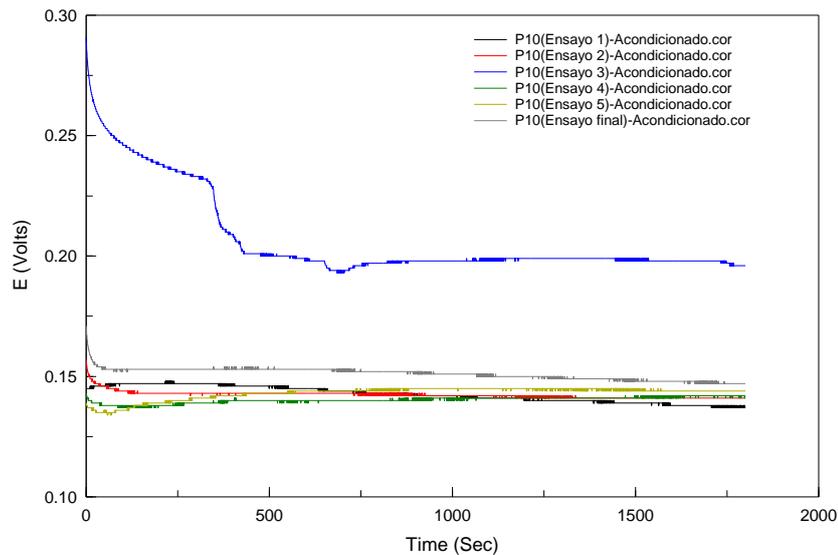


Figura 7.15: Evolución temporal de la etapa previa de acondicionado correspondiente a la probeta 10C de nuestra aleación Ti6Al4V de referencia.

En el primer ensayo podemos ver inicialmente un ligero aumento del potencial que dura aproximadamente hasta los 250 segundos, a partir de los cuales el potencial va en disminución durante el transcurso del ensayo, no apreciándose la estabilización del mismo, a un valor de potencial de 0,14 voltios.

Con el segundo ensayo, lo que se puede ver, es como el potencial empieza disminuyendo, pero a partir de los 125 segundos se consigue la estabilización del mismo, apenas notando cambios del potencial. Durante esos 125 segundos el potencial es más noble que el primer ensayo, pero a partir de este punto y prácticamente hasta la mitad de la duración del ensayo en potencial está por debajo del de referencia, terminando el ensayo con un potencial más noble que el primero, 0,15V, pero muy próximo.

A partir del tercer ensayo se nota mucho más la diferencia de potencial existente entre los mismos, siendo en este mucho más noble que los dos anteriores. Puede verse como inicialmente el potencial va disminuyendo, apreciándose picos de bajada instantáneos en ciertos puntos, pero a partir de los 750 segundos se aprecia la estabilización del potencial, que dura hasta el final del ensayo, el potencial final es de 0,19V.

Al llegar al cuarto ensayo se aprecia una bajada del potencial con respecto al tercer ensayo. El comportamiento es similar al del segundo ensayo. Comienza siendo menos noble que el de referencia e incluso menos que el segundo ensayo, pero acaba siendo finalmente más noble que estos dos, 0,16V.

Tras ver la evolución del quinto ensayo se aprecia el mismo comportamiento que en el segundo y en el cuarto, acabando con un potencial más noble que el que presentan los mimos, e incluso más noble que el de referencia, pero el tercer ensayo realizado es el que continúa teniendo un mayor potencial, presentando un comportamiento más noble.

Por último, en el ensayo final se vuelve a los orígenes de los ensayos 2,4 y 5 pero a diferencia de estos, presenta un potencial mayor desde el principio y hasta el final acabando estabilizándose, 0,16V.

Los resultados anteriores nos indican que a medida que transcurre el tiempo de inmersión de la probeta de ensayo en el medio el potencial experimenta ligeras variaciones que en la mayoría de los casos suponen un aumento de potencial que indica que mayor resistencia a la corrosión desde un punto de vista termodinámico. No hay grandes variaciones excepto en el caso de los ensayos 3 y final en los que el material registra valores de potencial mucho más nobles que los de referencia o que los registrados en otros ensayos.

En la figura 7.16 se muestra el diagrama de Nyquist correspondiente a la probeta 10 (titanio de referencia) en los sucesivos ensayos.

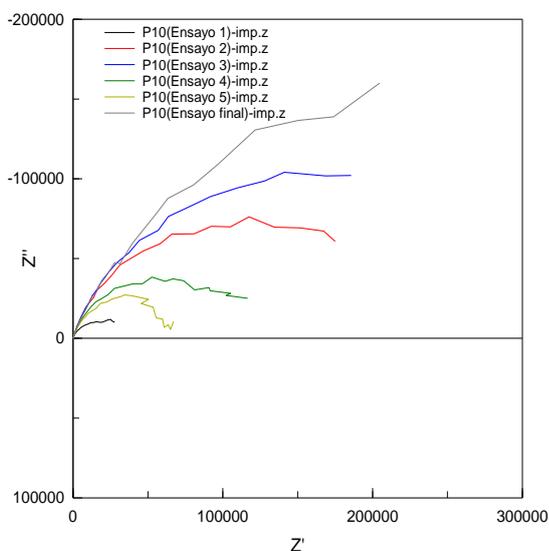


Figura 7.16: Diagrama de Nyquist de la probeta 10C de nuestra aleación Ti6Al4V de referencia. Evolución a lo largo del tiempo.

Los resultados del ensayo inicial realizado sobre la aleación de referencia, se corresponde en el diagrama de Nyquist con un semicírculo incompleto de radio mucho menor que los obtenidos en los sucesivos ensayos lo que indica que el tiempo de permanencia de la muestra en el medio tiene un efecto positivo al aumentar el radio del semicírculo directamente relacionado con la resistencia a la transferencia electrónica, esto es la resistencia a la corrosión.

Durante los dos primeros ensayos realizados, habiendo un intervalo de 15 días entre cada ensayo, se aprecia en la zona de frecuencias elevadas un semicírculo incompleto indicando que el proceso electroquímico está dominado por la transferencia de carga siendo los valores de las impedancias mucho mayores en el caso del segundo ensayo (curva roja), lo que indica que transcurridos 15 días desde el primer ensayo (curva negra) la probeta de referencia ha mejorado mucho su resistencia a la corrosión.

Transcurridos 29 días (tercer ensayo, curva azul) desde el primer ensayo realizado. se ve que el comportamiento es parecido al de los dos primeros ensayos, presentando un semicírculo incompleto en donde el proceso sigue dominado por la transferencia de carga, apreciándose valores de impedancias mayores, por lo tanto, continúa mejorando el comportamiento de la probeta con el transcurso de los días.

Al llegar al cuarto ensayo (curva verde), habiendo transcurrido 28 días desde el tercer ensayo, haciendo un total de 57 días desde el primer ensayo, se puede apreciar cómo a diferencia de antes, se produce un descenso de los valores del radio del semicírculo y de los valores de las impedancias real e imaginaria, indicando que el comportamiento ha empeorado con respecto al ensayo 2 y 3, pero sigue siendo mejor que el ensayo inicial. El proceso sigue estando dominado por la transferencia de carga y el semicírculo sigue estando incompleto.

Posteriormente, se puede ver como continúa disminuyendo los valores de las impedancias con los sucesivos ensayos, pero siguen siendo mayores respecto del ensayo inicial. El dominio del proceso sigue estando controlado por la transferencia de carga y el semicírculo sigue siendo incompleto. Entre el primer y el quinto ensayo han transcurrido un total de 72 días.

En el último ensayo, en el que ya han transcurrido 88 días, el proceso sigue estando dominado por la transferencia de carga, vuelve a poder verse un semicírculo incompleto y el valor de la resistencia a la transferencia electrónica es muy similar al de los ensayos 2 y 3. Se observa un aumento de los valores de las impedancias real e imaginaria siguiendo siendo mayores que las que había inicialmente, lo que indica que el contacto con el medio origina un efecto beneficioso en su resistencia a la corrosión.

Si representamos igualmente el diagrama de Bode comparando la evolución temporal para esta probeta el resultado es el que se muestra en la figura 7.17:

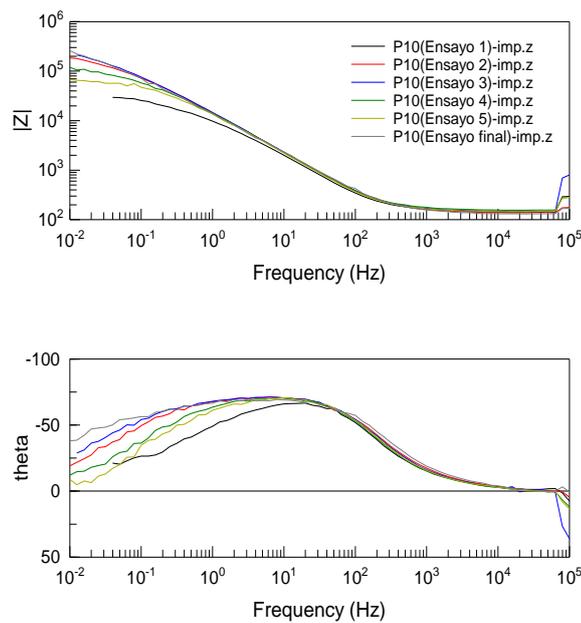


Figura 7.17: Diagrama de Bode de la probeta 10C de nuestra aleación Ti6Al4V de referencia. Evolución a lo largo del tiempo.

Como era de esperar observamos que la probeta de referencia en el primer ensayo es la que presenta un módulo de impedancias más bajo a partir de frecuencias de 0.5 Hz siendo para las frecuencias más bajas donde esta diferencia es más significativa.

Durante los dos primeros ensayos, apenas se observan diferencias visibles, se aprecia una pequeña diferencia en la zona de altas frecuencias en el diagrama de impedancias, en donde la resistencia es ligeramente superior en el primer ensayo (curva negra), según va disminuyendo la frecuencia las dos curvas son prácticamente iguales hasta llegar a un determinado valor de frecuencia en donde la resistencia es mayor para el segundo ensayo (curva roja).

En cuanto al diagrama de desfase puede verse que en todos los casos se observa el mismo comportamiento con un punto máximo que indica la presencia de una constante de tiempo. Las diferencias más notables se observan en el ensayo inicial y el segundo ensayo realizado a los quince días. En el ensayo inicial el ángulo de desfase máximo es menor y el valor máximo se alcanza en un rango de frecuencia ligeramente mayor.

Como se puede ver no se aprecian apenas cambios entre el ensayo 2 y el ensayo 3, el comportamiento durante todo el ensayo es prácticamente el mismo, presentando el ensayo 3 (curva azul) un ligero desfase superior a los otros dos ensayos en la región de bajas frecuencias y un módulo de impedancias ligeramente más alto.

El comportamiento en el cuarto ensayo (curva verde) se asemeja al de los ensayos anteriores (2 y 3) presentando un menor módulo y fase que estos para bajas frecuencias, pero presenta valores mayores que el primer ensayo.

En los siguientes casos el comportamiento sigue siendo muy parecido al de los anteriores ensayos.

Los resultados indican que las primeras exposiciones al medio de ensayo ensayos realizados a los 15 y 27 días son los que originan un mayor cambio y un efecto beneficioso, aumenta la resistencia a la transferencia electrónica, aumenta el módulo de impedancias y aumenta el ángulo de desfase, los cambios son más notables en el diagrama de Nyquist. A partir del cuarto ensayo el comportamiento empeora respecto a los ensayos anteriores y esa disminución de impedancia es cada vez menor tendiendo a la estabilización en los últimos ensayos. En todos los casos los ensayos muestran que el comportamiento del material expuesto a las condiciones de servicio es mejor que en estado de suministro.

Aleación de Titanio recubierta por PEO con Keronite

A continuación, analizamos el comportamiento de las muestras con revestimientos. Empezamos por analizar el comportamiento de la muestra con recubrimiento por PEO con electrolito tipo Keronite.

En primer lugar, se detalla en la figura 7.18 la evolución de las etapas de acondicionado previo a la realización de las impedancias correspondientes de los diferentes ensayos tras periodos de inmersión crecientes de la muestra revestida en el medio de ensayo.

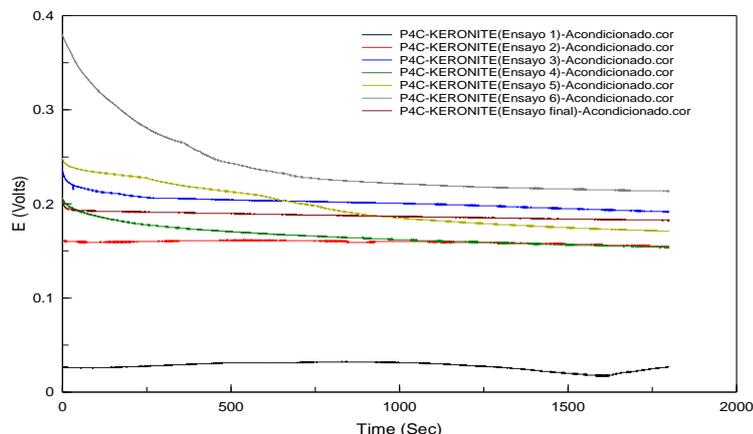


Figura 7.18: Evolución temporal de la etapa previa de acondicionado correspondiente a la probeta 4C de referencia revestida por PEO usando un electrolito tipo Keronite.

Podemos ver cómo tras la realización del primer ensayo el potencial de todos los ensayos es más noble del que poseía inicialmente, viendo una notoria distancia entre el primer y el resto de ensayos. Esto indica que el comportamiento en servicio de la muestra recubierta con Keronite es altamente satisfactorio desde el punto de vista termodinámico, hay un importante desplazamiento del potencial en dirección más noble a medida que el material está en contacto con el medio de ensayo.

En la figura 7.19 se muestra el diagrama de Nyquist correspondiente a la probeta 4C (revestida por Keronite) en el que vemos claramente que la impedancia real e imaginaria se han quintuplicado con respecto a la aleación de titanio de referencia.

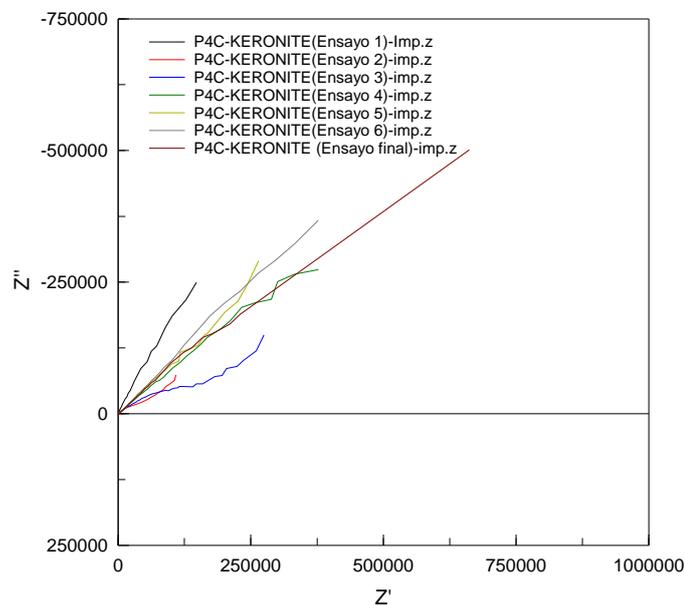


Figura 7.19: Diagrama de Nyquist de la probeta 4C de referencia recubierta por PEO usando un electrolito tipo Keronite. Evolución a lo largo del tiempo.

La morfología del diagrama de Nyquist experimenta un importante cambio con respecto a la muestra no recubierta. Hay un semicírculo pequeño en la zona de altas frecuencias seguido de un importante aumento de la impedancia real e imaginaria como consecuencia del revestimiento. En lo que respecta al efecto del tiempo de ensayo en contacto con el electrolito se observa en la figura 7.19 que no hay grandes cambios entre los primeros ensayos, pero a medida que aumenta el tiempo en contacto con el medio se produce un aumento de resistencia que denota que el material recubierto tiene un buen comportamiento en servicio a corto y largo plazo y un comportamiento más estable con el tiempo. Esta tendencia a la estabilidad puede verse mejor en los diagramas de Bode representados en la figura 7.20:

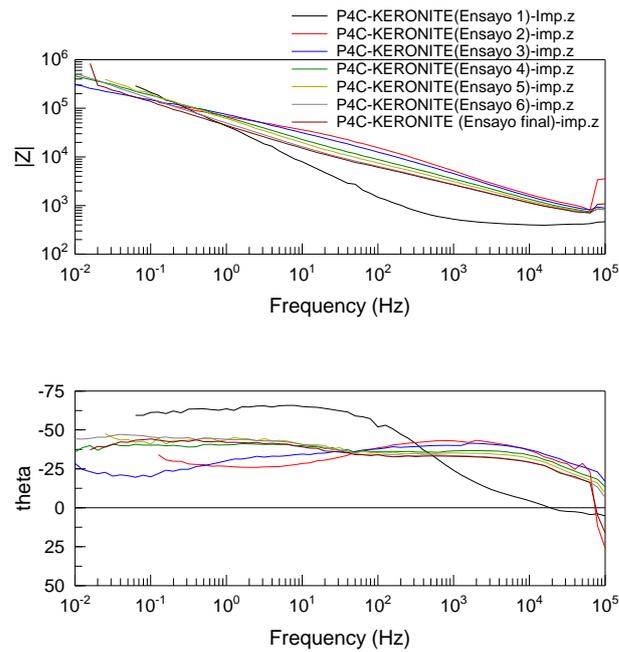


Figura 7.20: Diagrama de Bode de la probeta 4C de referencia revestida por PEO usando un electrolito tipo Keronite. Evolución a lo largo del tiempo.

Vemos esta tendencia a la estabilidad anteriormente descrita de mejor forma que con el diagrama de Nyquist, produciéndose tanto ligeros aumentos como ligeras caídas de los valores más representativos de los diagramas de bode. El módulo de impedancia es similar en todos los ensayos, y la evolución del ángulo de desfase con el tiempo es muy parecida para los primeros ensayos y experimenta un notable cambio para los ensayos en los que las muestras han sido expuestas más tiempo al medio de ensayo.

Si comparamos la probeta revestida con Keronite y la muestra de referencia, figuras 7.21 y 7.22, podemos ver como se mejora notoriamente las características resistentes de la misma, obteniendo valores mucho mayores no solo de impedancias, sino de su módulo y presentando unos valores de ángulo de desfase menores, tanto en el primero como al final de todos los ensayos realizados.

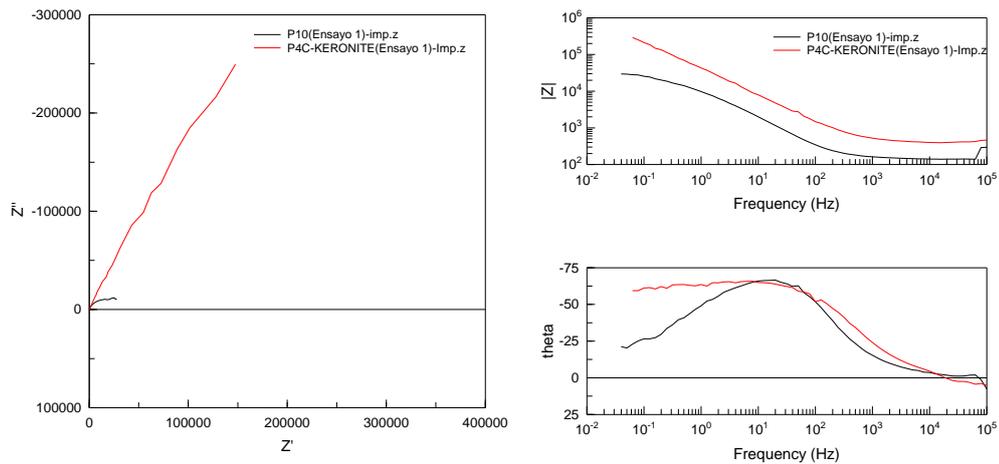


Figura 7.21: Diagrama de Nyquist y diagramas de bode comparativos entre la probeta 4C de referencia revestida por PEO usando un electrolito tipo Keronite y la probeta de referencia durante el primer ensayo.

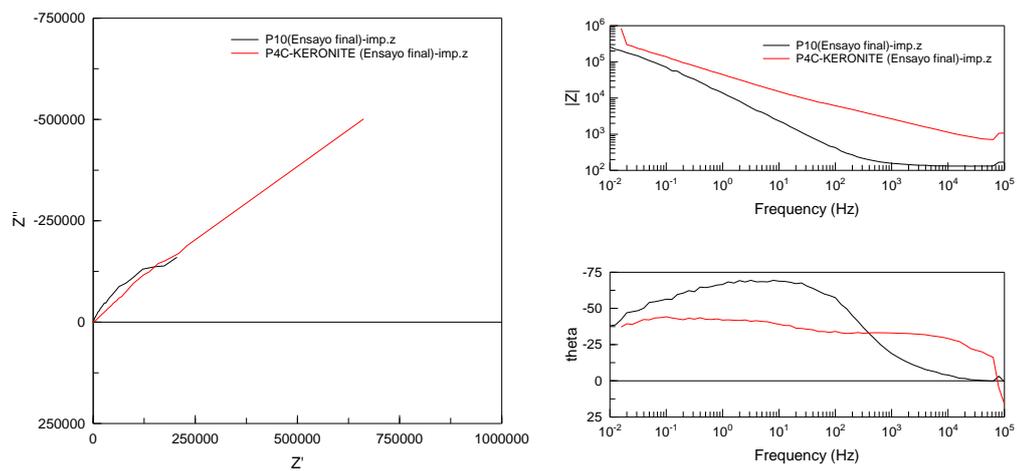


Figura 7.22: Diagrama de Nyquist y diagramas de bode comparativos entre la probeta 4C de referencia revestida por PEO usando un electrolito tipo Keronite y la probeta de referencia durante el último ensayo.

Aleación de Titanio recubierta por PEO con Tekniker Ca+P

Como paso previo al análisis de impedancias se adjunta la evolución de los acondicionados previos al ensayo de impedancias en la figura 7.23:

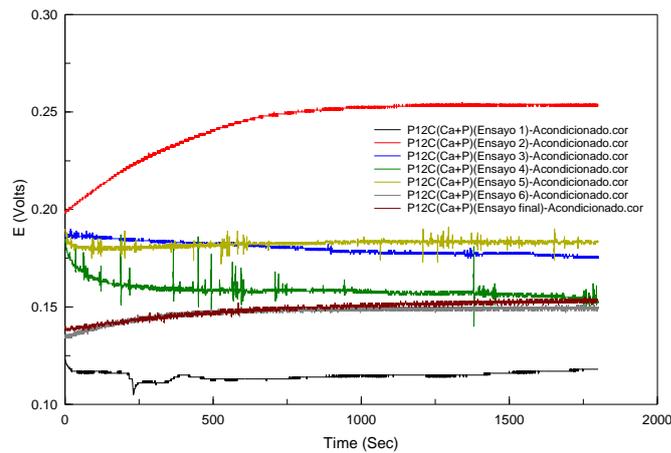


Figura 7.23: Evolución temporal de la etapa previa de acondicionado correspondiente a la probeta 12C de referencia revestida por PEO usando un electrolito rico en Ca+P.

Observamos que en este caso los potenciales son mucho más estables a medida que la muestra se expone al medio de ensayo, pero los valores de potencial no experimentan grandes cambios. Se observa que el potencial se desplaza en dirección más noble que el de partida tras 15 días de ensayo, pero posteriormente disminuye con el tiempo de ensayo, no obstante, todos los potenciales son más nobles que los registrados durante el primer ensayo.

En la figura 7.24 se muestra el diagrama de Nyquist correspondiente a la probeta 12C de referencia revestida por PEO usando un electrolito rico en Ca+P.

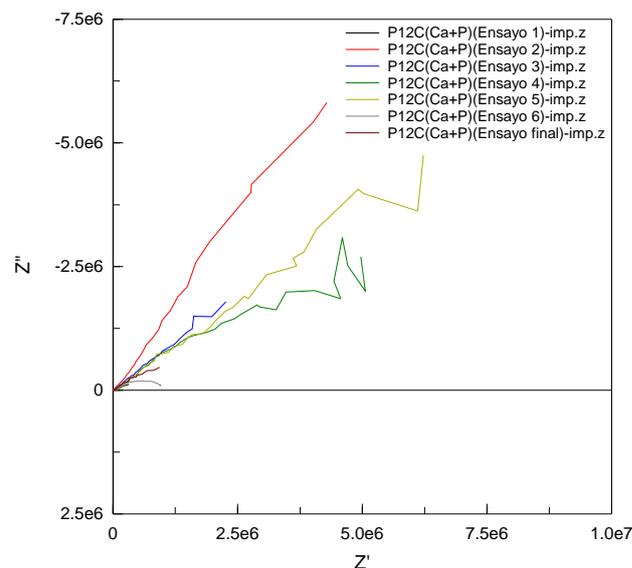


Figura 7.24: Diagrama de Nyquist de la probeta 12C de referencia revestida por PEO usando un electrolito rico en Ca+P. Evolución a lo largo del tiempo.

Una vez más el diagrama de Nyquist cambia de forma indicando que el recubrimiento modifica sustancialmente el comportamiento de la aleación de referencia a la vez que se observa un importante aumento de la impedancia real e imaginaria respecto al recubrimiento PEO con Keronite, este hecho es especialmente notable para la muestra en el ensayo inicial antes de ser expuesta a la acción del medio. En lo que respecta a la evolución del revestimiento con el tiempo de ensayo en la figura 7.24 podemos observar como en el primer ensayo se observa un semicírculo de menor radio que indica que sobre la superficie están ocurriendo un proceso de transferencia de electrones más fácil que una vez que el material se expone al medio. Son los ensayos con 15 y 30 días los que ya muestran un importante aumento de resistencia a la transferencia electrónica. Pero en los últimos ensayos se produce un cambio en la tendencia y se observa un semicírculo cuyo diámetro disminuye sensiblemente, pero sigue siendo mayor respecto al estado de partida.

Si representamos igualmente los diagramas de Bode, vemos que efectivamente la muestra con recubrimiento tiene un muy buen comportamiento inicial, con un módulo de impedancia muy alto que crece a medida que aumenta su exposición al medio de ensayo como podemos ver en la figura 7.25:

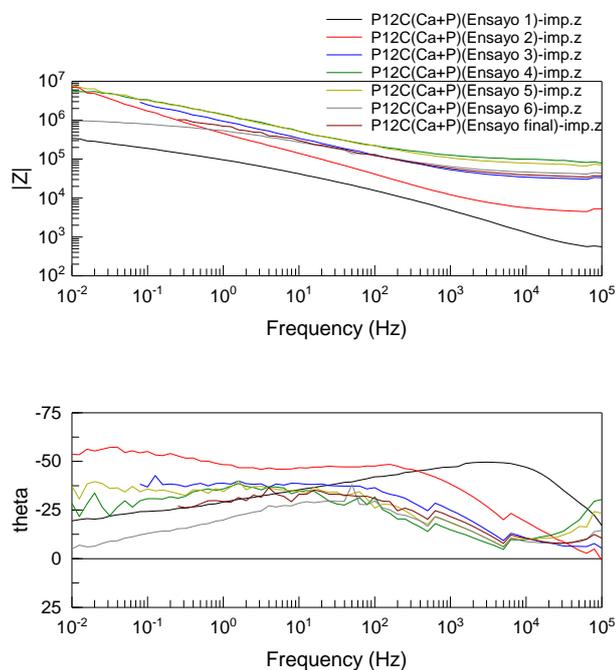


Figura 7.25: Diagrama de Bode de la probeta 12C de referencia revestida por PEO usando un electrolito rico en Ca+P. Evolución a lo largo del tiempo.

Si realizamos el estudio comparativo con la probeta de aleación de titanio de referencia tal y como vemos en la figura 7.26 y 7.27, podemos ver la gran diferencia entre las mismas indicando claramente un aumento significativo de la resistencia a la corrosión, como era de esperar. Podemos ver en el diagrama de Bode de ambas graficas como el módulo de impedancias es muy superior al de referencia junto con un desplazamiento muy importante del ángulo de fase máximo a valores de frecuencia más altos.

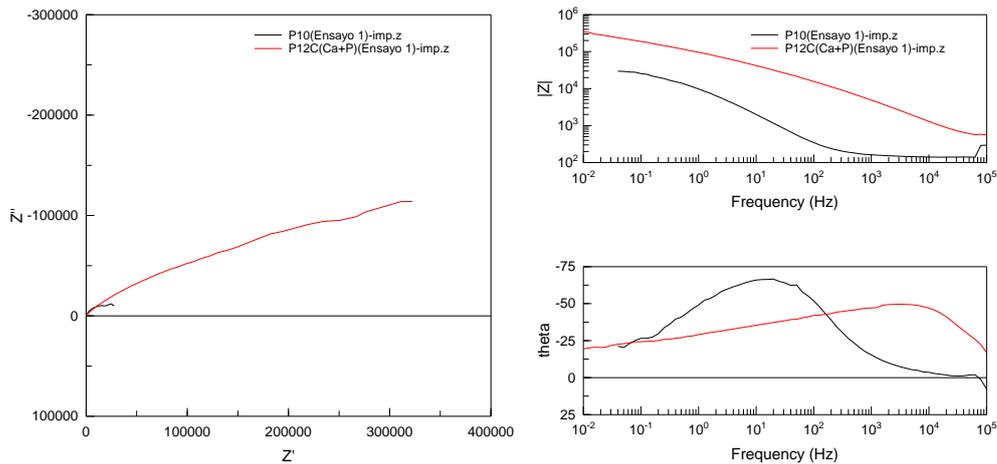


Figura 7.26: Diagrama de Nyquist y diagramas de bode comparativos entre la probeta 12C de referencia revestida por PEO usando un electrolito rico en Ca+P y la probeta de referencia durante el primer ensayo.

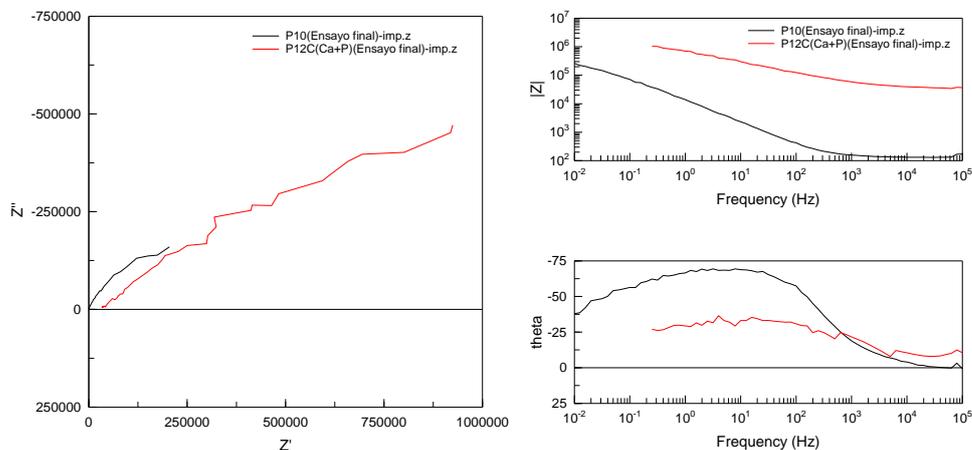


Figura 7.27: Diagrama de Nyquist y diagramas de bode comparativos entre la probeta 12C de referencia revestida por PEO usando un electrolito rico en Ca+P y la probeta de referencia durante el último ensayo.

Finalmente, si comparamos la probeta de referencia conjuntamente con los revestimientos, tal y como se aprecia en las figuras 7.28 y 7.29, apreciamos como las probetas revestidas por Tekniker en las cuales se utiliza un electrolito rico en calcio y fósforo son más resistentes que la revestidas por Keronite y

obviamente mucho más resistentes que las probetas de referencia sin ningún tipo de tratamiento. Presentando como se dijo anteriormente valores del módulo de impedancia mayores y menores valores de ángulo de desfase que además se desplazan a la zona de frecuencias más altas.

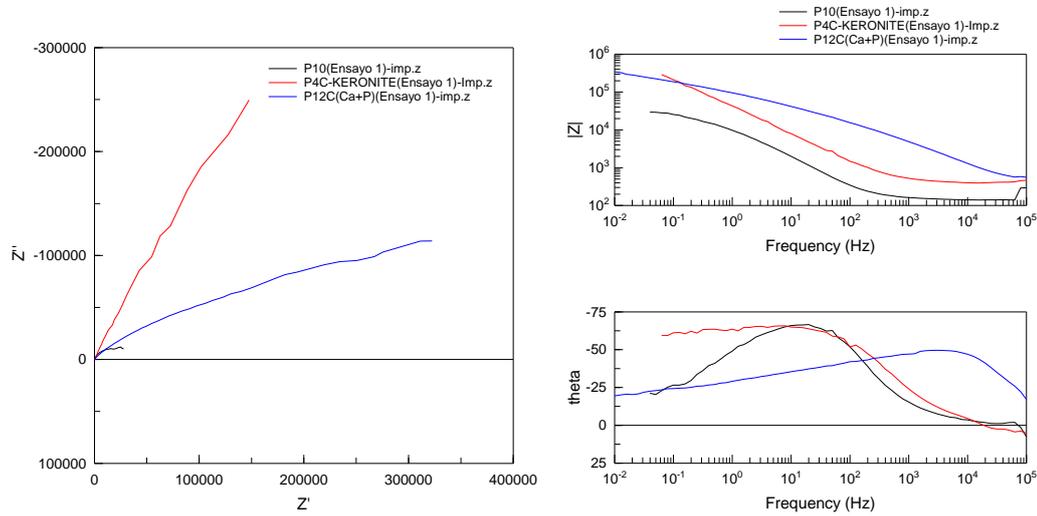


Figura 7.28: Diagrama de Nyquist y diagramas de bode comparativos entre la probeta 12C de referencia revestida por PEO usando un electrolito rico en Ca+P y la probeta 4C de referencia revestida por PEO usando un electrolito tipo Keronite junto con la probeta de referencia durante el primer ensayo.

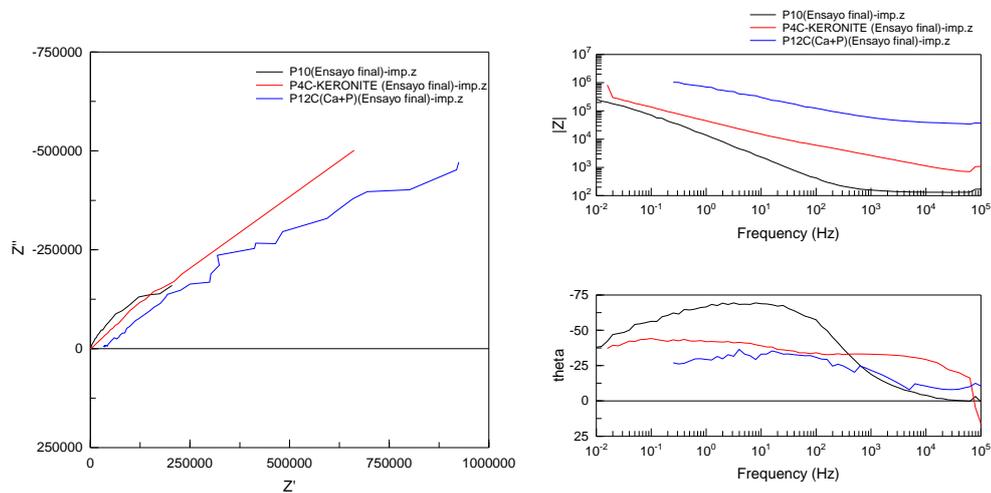


Figura 7.29 Diagrama de Nyquist y diagramas de bode comparativos entre la probeta 12C de referencia revestida por PEO usando un electrolito rico en Ca+P y la probeta 4C de referencia revestida por PEO usando un electrolito tipo Keronite junto con la probeta de referencia durante el último ensayo.

Aleación de Titanio tratada mediante Voltametría Cíclica (CV)

A continuación, se muestran los valores de los acondicionamientos realizados sobre la probeta tratada en el laboratorio mediante voltametría cíclica con objeto de crear una capa pasiva más continua y protectora sobre el material de referencia. En la figura 7.30 se adjuntan los acondicionamientos previos y se observa que en todos los casos el potencial se desplaza hacia valores más nobles a medida que se expone al medio de ensayo lo que es indicativo de un buen comportamiento en servicio:

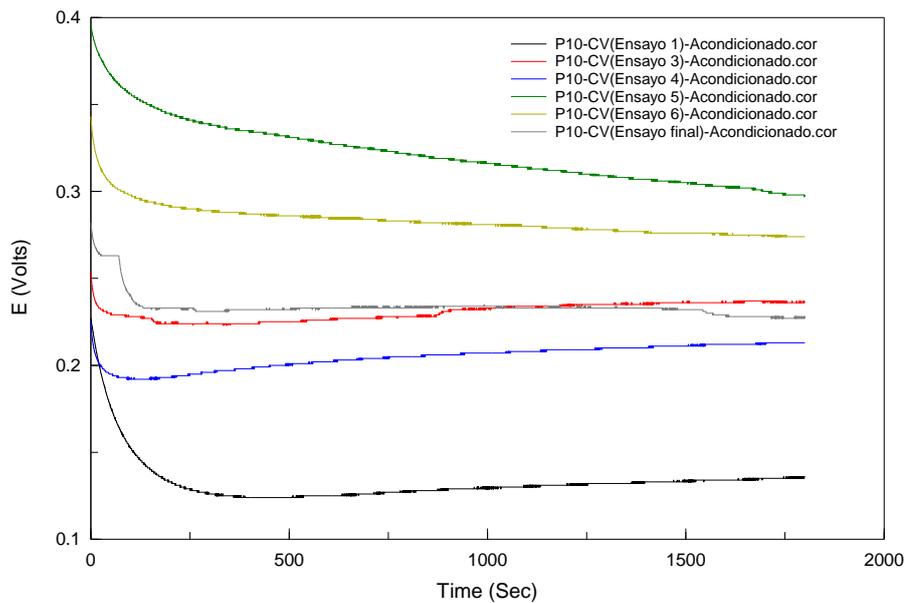


Figura 7.30: Evolución temporal de la etapa previa de acondicionamiento correspondiente a la probeta 10C tratada superficialmente mediante la técnica de voltametría cíclica (CV).

En la figura 7.31 se muestra el diagrama de Nyquist correspondiente a la probeta 10C tratada superficialmente mediante la técnica de voltametría cíclica (CV).

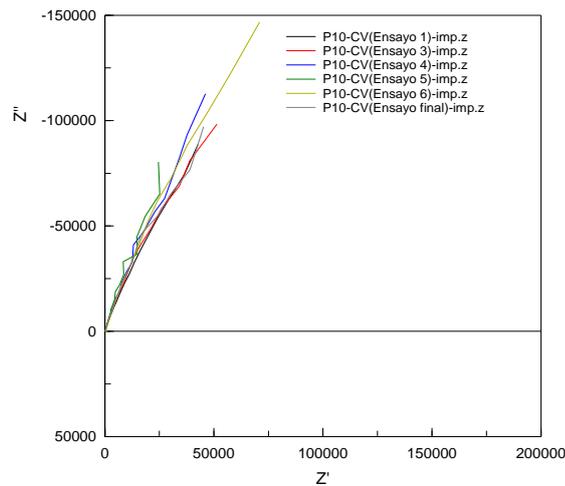


Figura 7.31: Diagrama de Nyquist de la probeta 10C tratada superficialmente mediante la técnica de voltametría cíclica (CV). Evolución a lo largo del tiempo.

Una vez más se observa un comportamiento diferente al observado en el material base y en los recubiertos por PEO. En este caso el diagrama muestra una línea curva que se inestabiliza en la región de bajas frecuencias. En lo que respecta a la influencia del tiempo de ensayo no se observan diferencias notables lo que indica que el comportamiento de la capa formada por voltametría cíclica es estable y no experimenta grandes cambios con la exposición al medio de ensayo.

Si representamos igualmente el diagrama de Bode comparando la evolución temporal para esta probeta el resultado es el que se muestra en la figura 7.32:

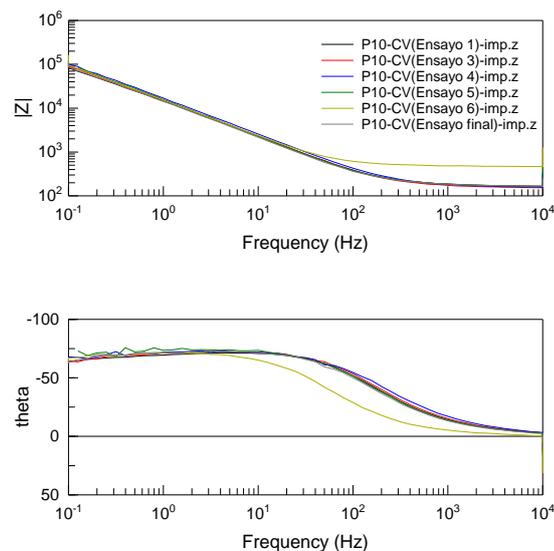


Figura 7.32: Diagrama de Bode de la probeta 10C tratada superficialmente mediante la técnica de voltametría cíclica (CV). Evolución a lo largo del tiempo.

En los diagramas de bode de la figura 7.32 puede apreciarse igualmente la escasa influencia del tiempo de ensayo en el comportamiento de la muestra que denota una vez más su estabilidad.

Si la comparamos con la probeta de referencia (figuras 7.33 y 7.34) podemos ver como que la capa creada por voltametría cíclica mejora el comportamiento, aunque el aumento del módulo de impedancia no es tan significativo como el observado en los recubrimientos realizados con PEO.

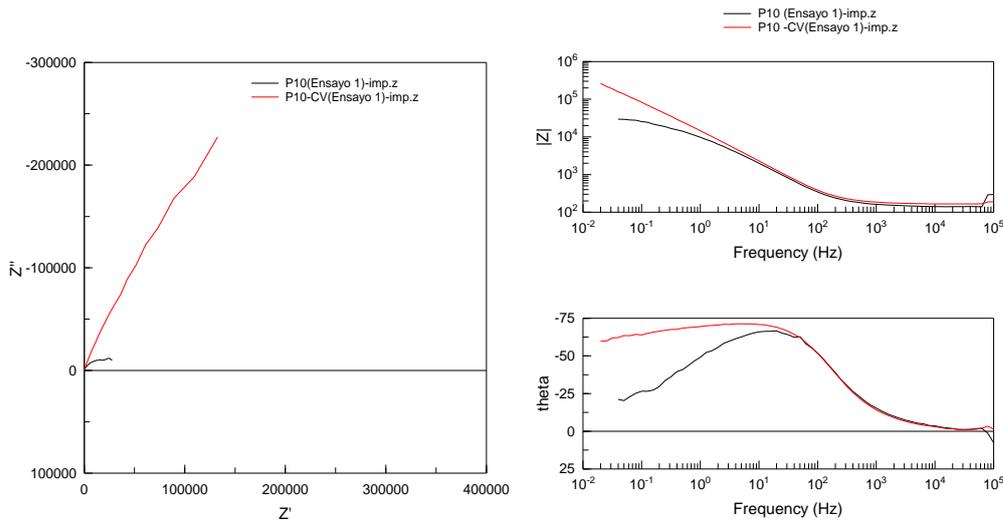


Figura 7.33: Diagrama de Nyquist y diagramas de bode comparativos entre de la probeta tratada superficialmente mediante la técnica de voltametría cíclica (CV) y la probeta de referencia durante el primer ensayo.

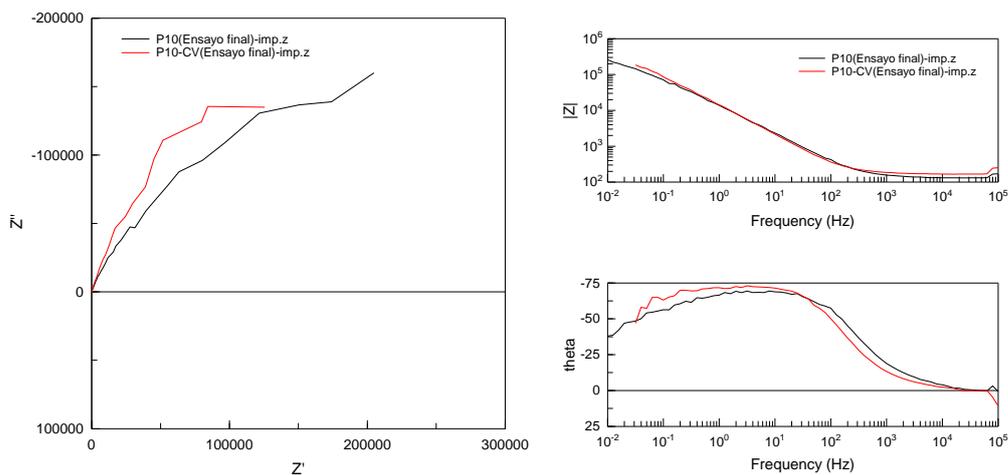


Figura 7.34: Diagrama de Nyquist y diagramas de bode comparativos entre de la probeta tratada superficialmente mediante la técnica de voltametría cíclica (CV) y la probeta de referencia durante el último ensayo.

Aleación de Titanio tratada mediante Oxidación anódica (Capa compacta)

La figura 7.35 muestra la evolución del potencial a circuito abierto de la probeta sometida al proceso de oxidación anódica con objeto de crear una capa pasiva continua y compacta. La muestra en el ensayo inicial no presenta un potencial muy estable y va siendo más estable a medida que se somete a la acción del medio agresivo.

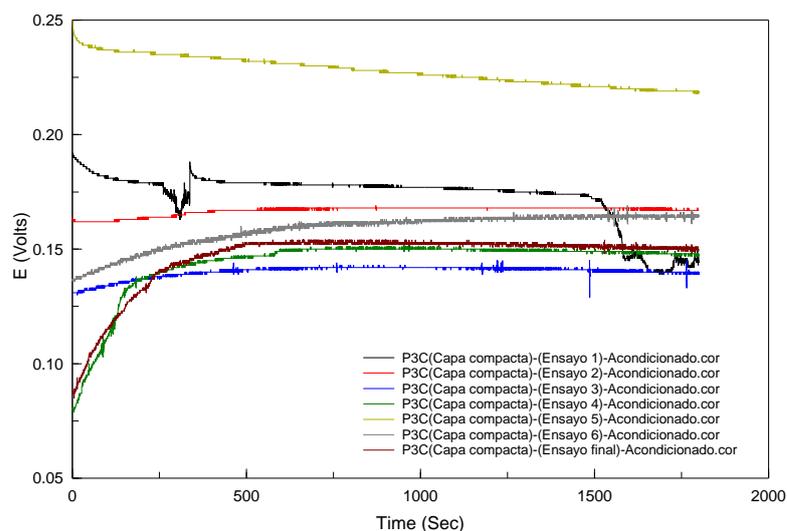


Figura 7.35: Evolución temporal de la etapa previa de acondicionado correspondiente a la probeta 3C tratada superficialmente mediante la técnica de oxidación anódica.

En la figura 7.36 se muestra el diagrama de Nyquist correspondiente a la probeta 10C tratada superficialmente mediante la técnica de oxidación anódica.

En todos los casos se observa un semicírculo mucho más cerrado y con menores valores de impedancia real e imaginaria que en los recubrimientos anteriores. En lo que respecta a la evolución del material con el tiempo no hay grandes variaciones, aunque se observa un efecto mucho más claro que en la probeta de voltametría cíclica, el semicírculo crece, pero las diferencias a partir del tercer ensayo son pequeñas. De hecho, se aprecia un cambio de tendencia, para los primeros ensayos el tiempo de ensayo aumenta el diámetro del semicírculo, pero en los últimos ensayos disminuye la resistencia a la transferencia electrónica y se obtienen valores muy parecidos a los que presenta el material de partida.

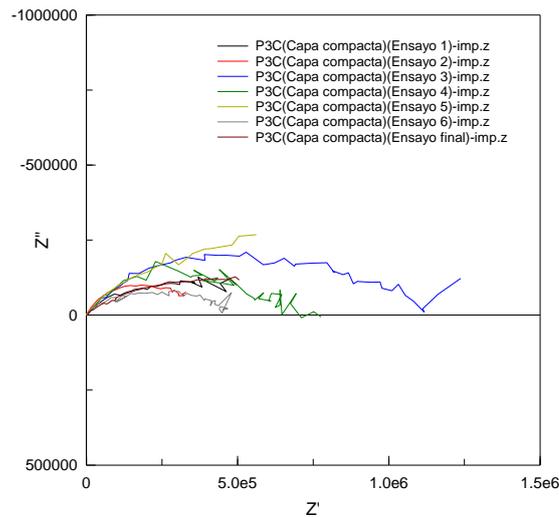


Figura 7.36: Diagrama de Nyquist de la probeta 3C tratada superficialmente mediante la técnica de oxidación anódica. Evolución a lo largo del tiempo.

Si representamos igualmente el diagrama de Bode comparando la evolución temporal para esta probeta el resultado es lo que puede verse en la figura 7.37:

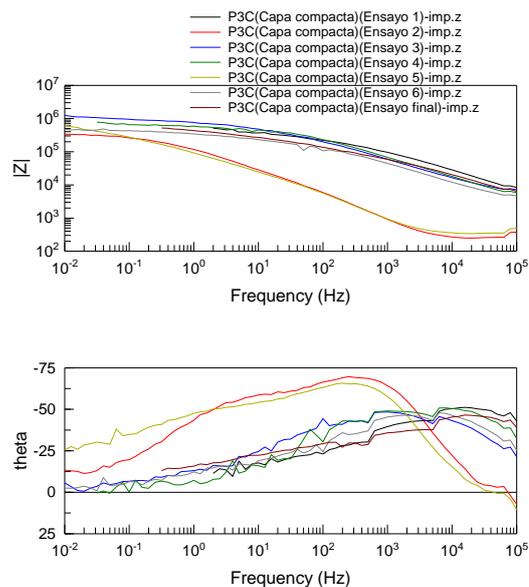


Figura 7.37: Diagrama de Bode de la probeta 3C tratada superficialmente mediante la técnica de oxidación. Evolución a lo largo del tiempo.

En los diagramas de Bode de la figura 7.37 puede verse lo mismo que en el diagrama de Nyquist, se aprecia un mayor efecto con el paso del tiempo de las características de nuestra probeta, pero a partir del tercer ensayo las diferencias son pequeñas. Se aprecia el aumento del módulo de la impedancia, así como la disminución del ángulo de desfase.

Si lo comparamos con la aleación de titanio de referencia se puede ver la mejora en el ensayo inicial, pero a medida que crece el tiempo las diferencias se van haciendo menores. Por ello se adjuntan las figuras 7.38 y 7.39 en donde se muestra la comparativa entre la muestra de referencia y la muestra sometida a tratamiento superficial de oxidación anódica, tanto en el primer ensayo como en el ensayo final, apreciándose un mejor comportamiento para la muestra recubierta en ambos casos, aunque en algunos ensayos intermedios el comportamiento es muy parecido.

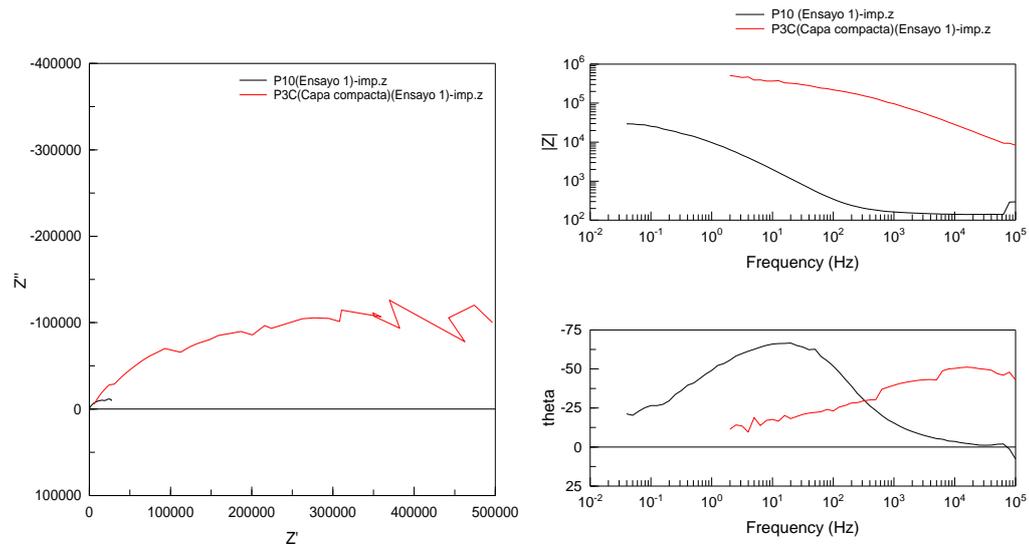


Figura 7.38: Diagrama de Nyquist y diagramas de bode comparativos entre de la probeta tratada superficialmente mediante la técnica de oxidación anódica y la probeta de referencia durante el primer ensayo.

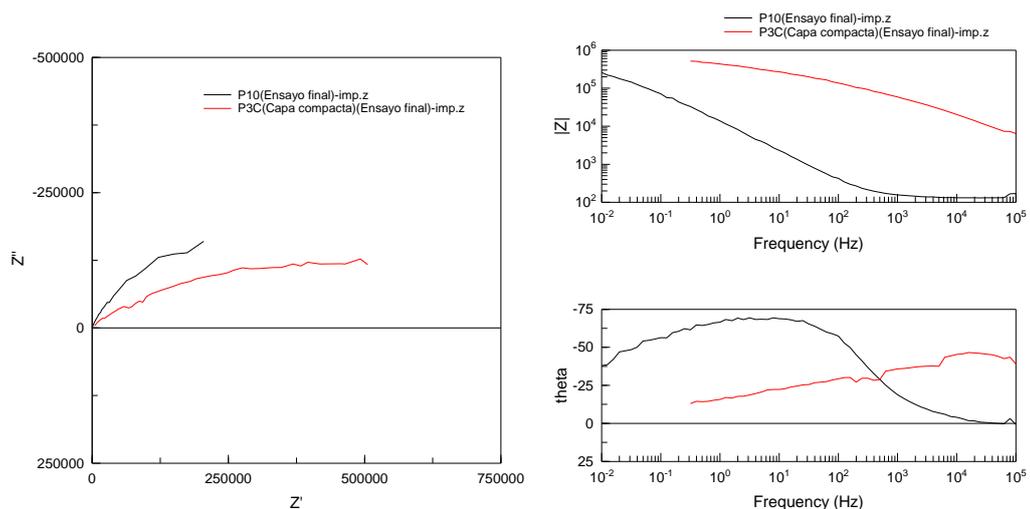


Figura 7.39: Diagrama de Nyquist y diagramas de bode comparativos entre de la probeta tratada superficialmente mediante la técnica de oxidación anódica y la probeta de referencia durante el último ensayo.

Aleación de Titanio tratada mediante Oxidación electroquímica (Nanotubos)

La figura 7.40 recoge la variación del potencial con el tiempo durante el proceso de acondicionamiento para los diferentes ensayos, la mayoría presentan un potencial más noble que el inicial, aunque en algunos casos el potencial registrado es similar o incluso algo más negativo que el observado en la primera exposición del material al medio de ensayo.

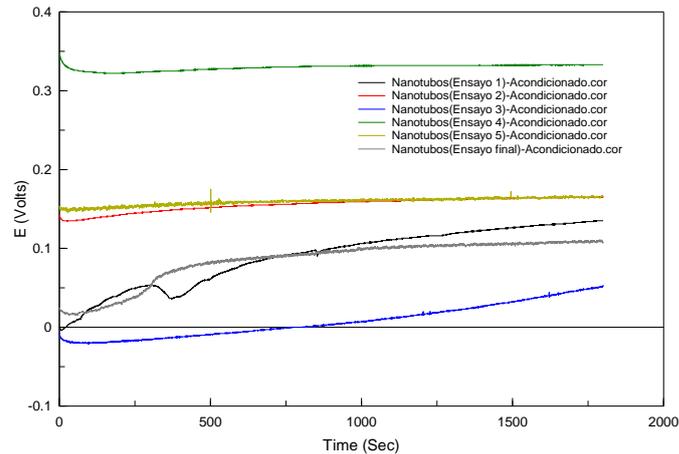


Figura 7.40: Evolución temporal de la etapa previa de acondicionado correspondiente a la probeta 10C tratada superficialmente mediante la técnica de oxidación electroquímica.

La figura 7.41 nos muestra el diagrama de Nyquist correspondiente a los diferentes ensayos, la exposición al medio durante los primeros 15 días apenas supone un cambio en el comportamiento de la aleación sobre la que se han formado nanotubos, es a partir del tercer ensayo donde se observa un importante aumento de la resistencia electrónica. Los cambios posteriores entre los diferentes ensayos no son muy significativos.

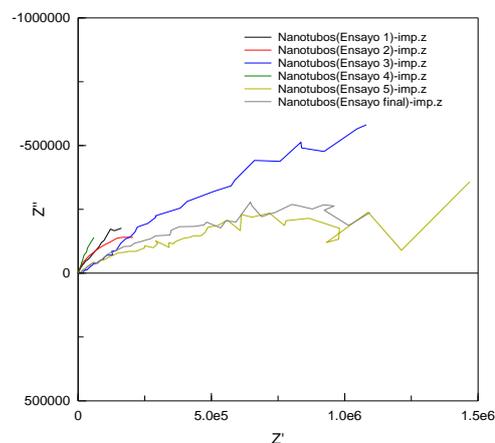


Figura 7.41: Diagrama de Nyquist de la probeta tratada superficialmente mediante la técnica de oxidación electroquímica. Evolución a lo largo del tiempo.

En el diagrama de Bode también podemos constatar que el tiempo supone un importante aumento del módulo de impedancias a partir del tercer ensayo lo que supone una mejora en el comportamiento de la aleación. También es a partir de este ensayo en el que también se observa un cambio significativo en la evolución del material con el tiempo de ensayo.

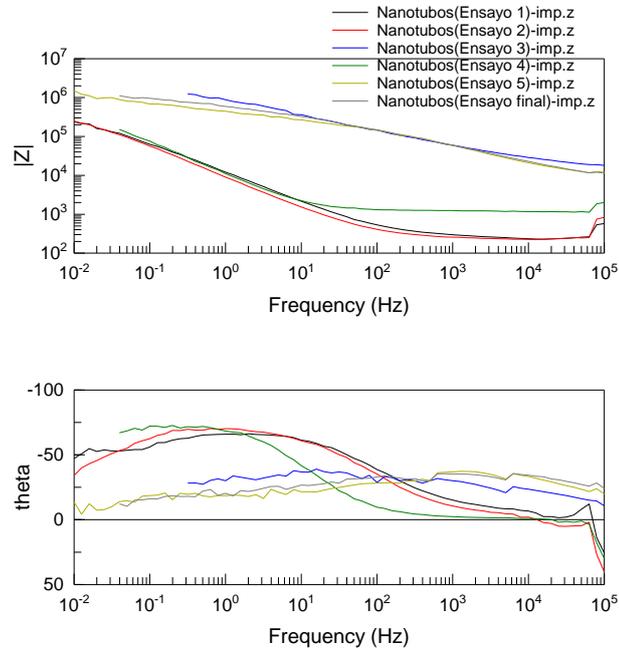


Figura 7.42: Diagrama de Bode de la probeta tratada superficialmente mediante la técnica de oxidación electroquímica. Evolución a lo largo del tiempo.

En lo que respecta al estudio comparativo con la aleación base en estado de partida la figura 7.43 nos muestra que tanto en el diagrama de Nyquist como en el diagrama de Bode hay un importante aumento de la resistencia electrónica y del módulo de impedancia lo que indica que la presencia de nanotubos mejora el comportamiento inicial del material.

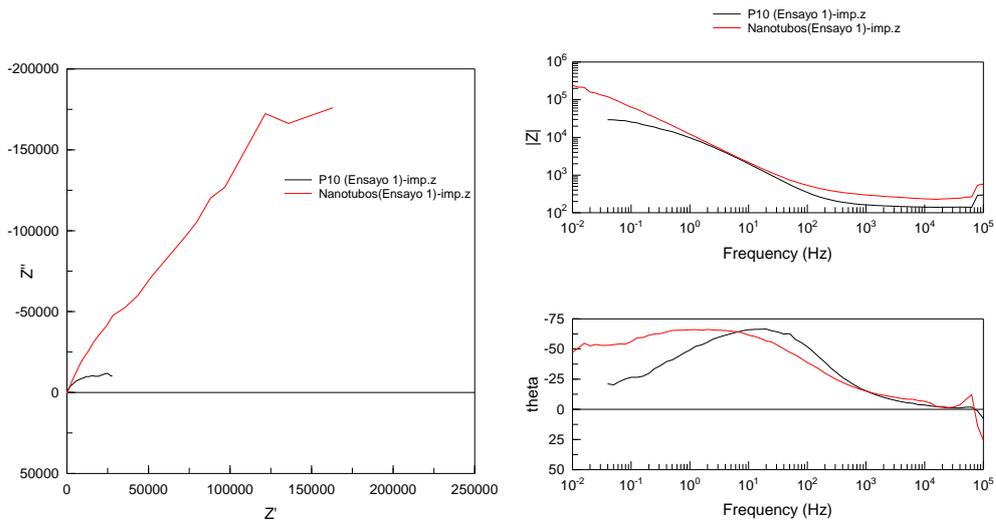


Figura 7.43: Diagrama de Nyquist y diagramas de bode comparativos entre de la probeta tratada superficialmente mediante la técnica de oxidación electroquímica y la probeta de referencia durante el primer ensayo.

El mismo efecto puede constatarse una vez que las muestras se ha sometido a 90 días de ensayo, la figura 7.44 revela un semicírculo mayor y un módulo de impedancias más elevado para la muestra con nanotubos, aunque las diferencias son menos significativas que en los recubrimientos mediante PEO.

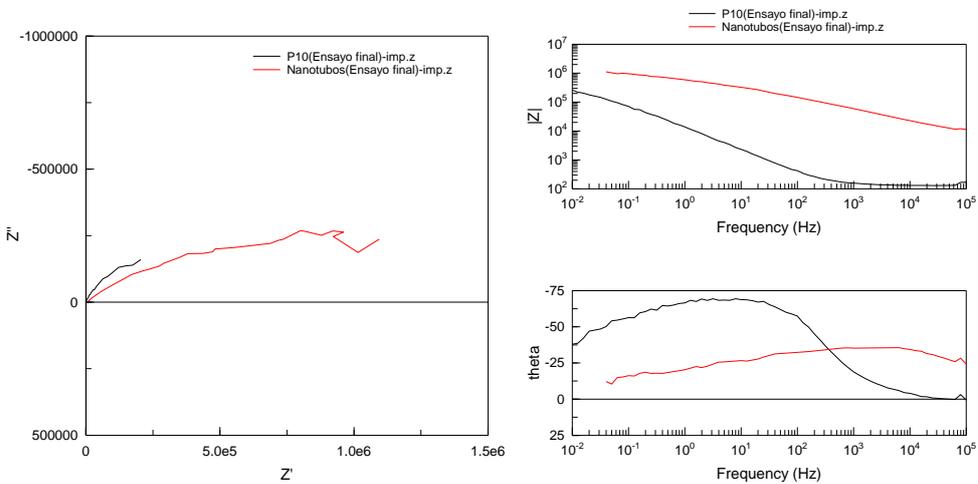


Figura 7.44: Diagrama de Nyquist y diagramas de bode comparativos entre de la probeta tratada superficialmente mediante la técnica de oxidación electroquímica y la probeta de referencia durante el último ensayo.

Comparativa de todas las muestras

Para concluir el análisis de los resultados de impedancias se analizan de forma conjunta todos los diagramas de Nyquist y de Bode de las muestras con revestimientos en comparación con la probeta de referencia tal y como se muestra a continuación en las figuras 7.46 y 7.47.

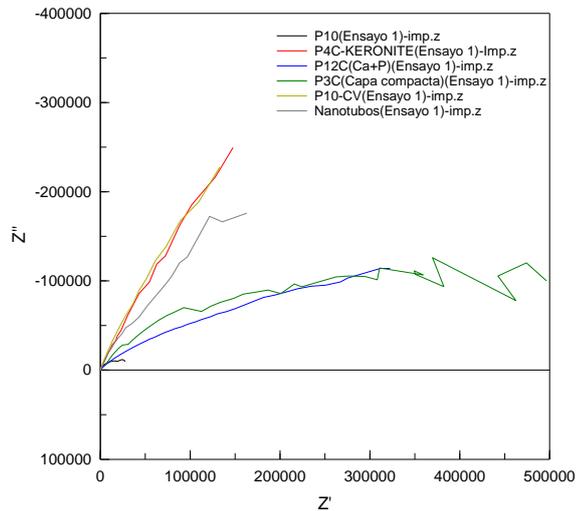


Figura 7.46: Diagramas de Nyquist para todas las muestras tras el primer ensayo realizado.

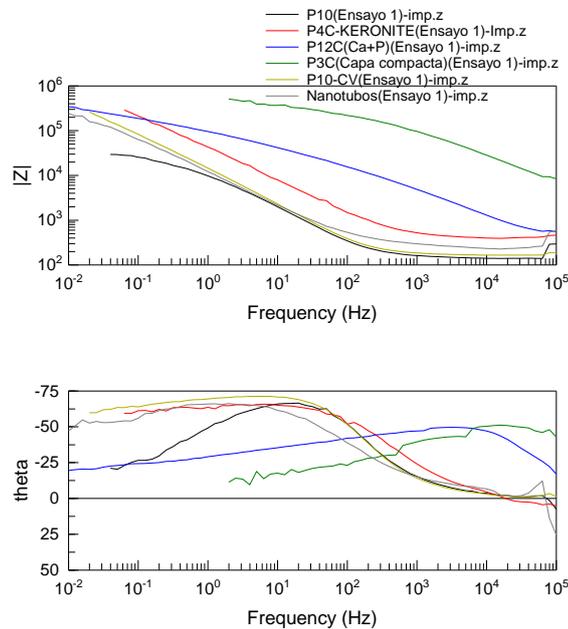


Figura 7.47: Diagramas de Bode para todas las muestras tras el primer ensayo realizado.

Todas las muestras revestidas tienen mejor comportamiento que el acero base en el primer ensayo, presentan mayor resistencia a la transferencia y mayor módulo de impedancia. Son los revestimientos realizados por PEO y con capa compacta los que permiten obtener mayores resistencias; las muestras oxidadas por voltametría cíclica y por oxidación anódica discontinua son las que se asemejan más al material de partida.

En lo que respecta al ensayo final, transcurridos aproximadamente 90 días en contacto con el medio se observa que todas las muestras recubiertas siguen teniendo mejor comportamiento que la probeta de referencia siendo el tratamiento por PEO con electrolito de Tekniker rico en Ca+P el que presenta mejor comportamiento y es la muestra oxidada por voltametría cíclica la que presentan menor diferencia con la aleación de referencia.

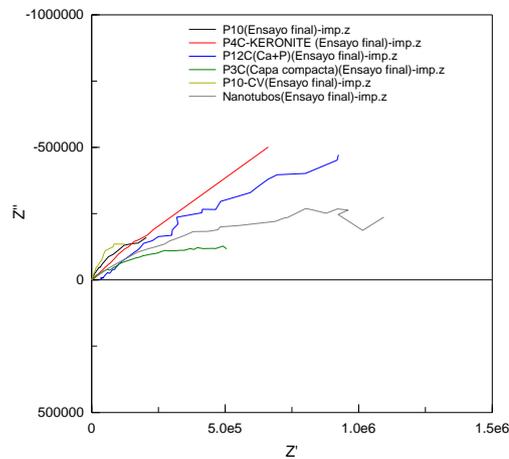


Figura 7.48: Diagramas de Nyquist para todas las muestras tras el último ensayo realizado.

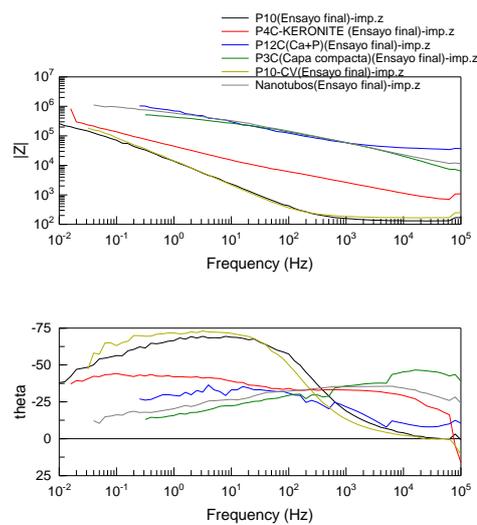


Figura 7.49: Diagramas de Bode para todas las muestras tras el primer último realizado.

Conclusiones

Los resultados obtenidos en el ensayo de impedancias indican que todos los revestimientos tipo óxido realizados sobre esta aleación tiene un efecto beneficioso en el comportamiento frente a la corrosión en saliva artificial al originar un aumento de la resistencia a la transferencia electrónica y del módulo de impedancias. Es el revestimiento tipo realizado mediante PEO realizado por Tekniker rico en Ca y P el que ha dado mejores resultados tanto en los ensayos iniciales como a lo largo del tiempo. Tanto el material de partida como las muestras revestidas mejoran su comportamiento a medida que se prolonga su exposición al medio de ensayo si bien es en los revestimientos mediante nanotubos en los que esta mejora es más evidente. Finalmente es el revestimiento generado por voltametría cíclica el que induce menores cambios con respecto al material de referencia tanto en el ensayo inicial como en los ensayos realizados tras sumergir las muestras al medio de ensayo.

Análisis de resultados mediante circuitos equivalentes

Para poder constatar cuantitativamente las observaciones anteriores se procede a analizar los resultados anteriores mediante el ajuste a circuito eléctricos equivalentes. Interpretar el espectro de impedancias requiere seleccionar un modelo eléctrico adecuado, denominado circuito equivalente, al que se ajusten los datos experimentales obtenidos.

A partir de ese circuito aproximado obtenemos valores de diferentes parámetros eléctricos que nos permiten obtener información cuantitativa sobre la resistencia de la disolución, resistencia a la polarización y la capacitancia de la doble capa compacta.

A altas frecuencias obtenemos información sobre la resistencia a la disolución y a bajas frecuencias información en lo referente a la cinética de la reacción de corrosión que es lo que verdaderamente nos importa.

A continuación, se muestran los circuitos equivalentes correspondientes al primer y último ensayo realizado para cada una de las muestras, con sus respectivos valores e interpretación de los mismos.

Aleación de Titanio de referencia Ti6Al4V

Ensayo inicial

El comportamiento del material de referencia durante el ensayo inicial se ajusta al circuito equivalente mostrado en la figura 7.50:

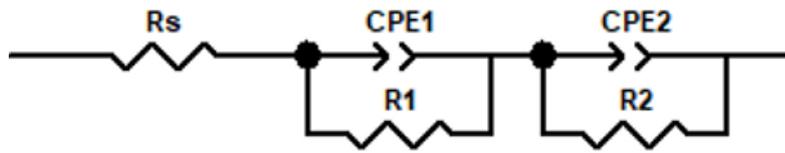


Figura 7.50: Circuito equivalente para la aleación Ti6Al4V de referencia durante el primer ensayo.

En el circuito descrito de la figura 7.50, R_s es la resistencia a la disolución, el primer R-CPE está asociado al proceso ocurrido a frecuencias intermedias y representa las características electroquímicas de la capa pasiva de protección., en donde el parámetro CPE1 representa su comportamiento capacitivo y el parámetro R1 representa la resistencia de esa capa pasiva protectora, por último, se encuentra el segundo R-CPE asociado al proceso de transferencia de carga que tiene lugar a bajas frecuencias en donde el parámetro CPE2 representa el comportamiento capacitivo no ideal de la doble capa y R2 representa la resistencia de transferencia de carga.

En la tabla 7.3 se adjuntan los valores obtenidos para cada uno de los parámetros del circuito, así como el error cometido en el ajuste.

| | Parámetros | | | | | | |
|-----------------------|------------|------------|--------|------|------------|--------|-------|
| | RS | CPE1-T | CPE1-P | R1 | CPE2-T | CPE2-P | R2 |
| Titanio de referencia | 141,7 | 3,4657E-05 | 1002 | 1614 | 2,3946E-05 | 0,7991 | 27177 |
| Error X^2 | 0,00098669 | | | | | | |

Tabla 7.3: Valores de los diferentes parámetros que integran el circuito para la aleación Ti6Al4V de referencia durante el primer ensayo.

Como puede apreciarse en la tabla 7.3 el error cometido es muy bajo indicativo de que el circuito escogido es el correcto.

Ensayo final

El comportamiento del material de referencia durante el último ensayo se ajusta al circuito equivalente mostrado en la figura 7.51:

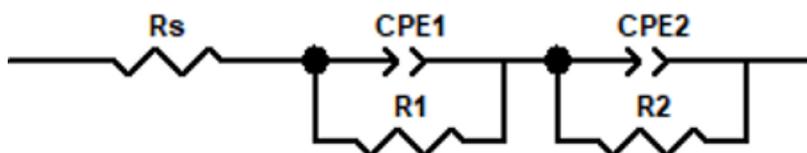


Figura 7.51: Circuito equivalente para la aleación Ti6Al4V de referencia durante el último ensayo.

En el circuito descrito en la figura 7.51, al igual que vimos en el ensayo inicial, el comportamiento se asemeja al mismo circuito, en donde R_s es la resistencia a la disolución, el primer R-CPE está asociado al proceso ocurrido a frecuencias intermedias y representa las características electroquímicas de la capa pasiva de protección, en donde el parámetro CPE1 representa su comportamiento capacitivo y el parámetro R_1 representa la resistencia de esa capa pasiva protectora, por último, el segundo R-CPE está asociado al proceso de transferencia de carga que tiene lugar a bajas frecuencias, en donde el parámetro CPE2 representa el comportamiento capacitivo no ideal de la doble capa y R_2 representa la resistencia de transferencia de carga.

En la tabla 7.4 se adjuntan los valores obtenidos para cada uno de los parámetros del circuito, así como el error cometido en el ajuste.

| | Parámetros | | | | | | |
|-----------------------|------------|------------|---------|------|------------|---------|-------|
| | RS | CPE1-T | CPE1-P | R1 | CPE2-T | CPE2-P | R2 |
| Titanio de referencia | 166,5 | 5,4231E-05 | 0,90148 | 4398 | 2,0064E-05 | 0,82946 | 53179 |
| Error X^2 | 0,00059561 | | | | | | |

Tabla 7.4: Valores de los diferentes elementos que integran el circuito para la aleación Ti6Al4V durante el primer ensayo.

Como puede apreciarse en la tabla 7.4 el error cometido es muy bajo indicativo de que el circuito escogido es el correcto, al igual que pasaba en el primer ensayo.

Comparando ambos circuitos, podemos ver en la tabla 7.5, como la resistencia a la disolución aumenta ligeramente con el paso del tiempo al igual que ocurre con la resistencia a la polarización, esto último es lo verdaderamente indicativo de la mejora de su comportamiento frente a la corrosión a medida que la muestra. También se observa que la mejora en la resistencia a la polarización viene acompañada de un importante aumento de la resistencia de la capa pasiva tras 90 días de exposición de la aleación a saliva artificial.

| | Resistencia a la disolución (RS) | Resistencia de la capa pasiva (R1) | Resistencia a la polarización (R2) |
|----------------|----------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| Ensayo inicial | 141,7 | 1614 | 27177 |
| Ensayo final | 166,5 | 4398 | 53179 |

Tabla 7.5: Comparativa de los elementos más significativos que integran el circuito para la aleación Ti6Al4V durante el primer y último ensayo.

Aleación de Titanio recubierta por PEO con Keronite

Ensayo inicial

El comportamiento del material revestido por Keronite durante el ensayo inicial se ajusta al circuito equivalente mostrado en la figura 7.52:

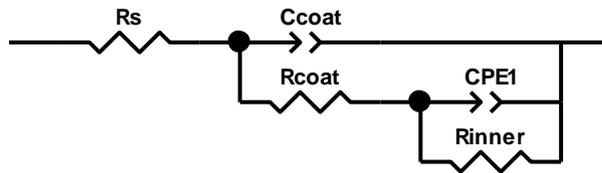


Figura 7.52: Circuito equivalente para la probeta 4C de referencia revestida mediante PEO usando un electrolito tipo Keronite durante el primer ensayo.

Vemos en la figura 7.52, como el circuito que mejor se ajusta es un circuito doble con dos constantes de tiempo que se encuentran en paralelo. En el circuito, R_s representa la resistencia de la solución, R_{coat} es la resistencia de la capa de revestimiento más externa y más porosa que está en contacto con el electrolito y C_{coat} es su capacitancia, R_{inner} es la resistencia de la capa de revestimiento de menor espesor más interna y continua que está en contacto con el metal base y $CPE1$ es su capacitancia.

En la tabla 7.6 se adjuntan los valores obtenidos para cada uno de los parámetros del circuito, así como el error cometido en el ajuste.

| | Parámetros | | | | | | |
|-------------|------------|----------------|----------------|------------|-------------|----------|----------|
| | R_s | CPE_{coat-T} | CPE_{coat-P} | R_{coat} | R_{inner} | $CPE1-P$ | $CPE1-T$ |
| Keronite | 287 | 2.72 E-6 | 0.43 | 1110.4 | 5.77 E10 | 0.78 | 4.56E-6 |
| Error X^2 | 0.0009 | | | | | | |

Tabla 7.6: Valores de los diferentes elementos que integran el circuito para la aleación de referencia revestida mediante PEO usando un electrolito tipo Keronite durante el primer ensayo.

Como puede apreciarse en la tabla 7.6 el error cometido es muy bajo indicativo de que el circuito escogido es el correcto. Se observa que la capa más externa es poco protectora y no es continua, lo que hace que los valores de resistencia y de coeficiente CPE-P sean bajos para la primera constante de tiempo. Por el contrario, la capa más interna es mucho más resistente y es mucho más homogénea y continua con valores de resistencia y de coeficiente CPE-P mucho más elevados.

Ensayo final

El comportamiento del material revestido con Keronite durante el último ensayo se ajusta al circuito equivalente mostrado en la figura 7.53:

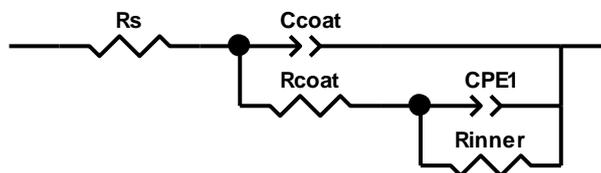


Figura 7.53: Circuito equivalente para la aleación Ti6Al4V revestida mediante PEO usando un electrolito tipo Keronite durante el último ensayo.

Como podemos ver en la figura 7.53, se ha escogido el mismo circuito para estudiar su evolución a lo largo del tiempo que se encuentra en contacto con el medio fisiológico.

A continuación, en la tabla 7.7 se muestran los valores de los diferentes elementos que integran el circuito.

| | Parámetros | | | | | | |
|----------------------|------------|-----------|-----------|-------|---------|--------|--------|
| | Rs | CPEcoat-T | CPEcoat-P | Rcoat | Rinner | CPE1-T | CPE1-P |
| Keronite | 523,7 | 1,19E-6 | 0.63 | 4047 | 2,49E19 | 8,4E-6 | 0,486 |
| Error X ² | 0,0002 | | | | | | |

Tabla 7.7: Valores de los diferentes elementos que integran el circuito para la aleación de referencia revestida mediante PEO usando un electrolito tipo Keronite durante el último ensayo.

Comparando los resultados de ambos ensayos, que se recogen en la tabla 7.8, podemos ver como la resistencia de la capa más externa aumenta con el tiempo de exposición y también se hace más continua como lo detecta el aumento de resistencia y CPE-P observados tras 90 días de exposición. También la capa interna mejora su resistencia lo que en definitiva se traduce en una mejora del comportamiento con el tiempo de ensayo.

| | Resistencia a la disolución (RS) | Resistencia de la capa externa (Rcoat) | Resistencia de la capa interna (Rinner) |
|----------------|----------------------------------|--|---|
| Ensayo inicial | 287 | 1110.4 | 5.77 E10 |
| Ensayo final | 523,7 | 4047 | 2,49E+19 |

Tabla 7.8: Comparativa de los elementos más significativos que integran el circuito para la aleación de referencia revestida mediante PEO usando un electrolito tipo Keronite durante el primer y último ensayo.

Decir también que la suma de los valores totales de resistencia son varios ordenes de magnitud mayores que los observados en la muestra sin

revestimiento tanto en el ensayo inicial como en el ensayo tras 90 días de exposición al medio lo que es indicativo del efecto beneficioso del revestimiento.

Aleación de Titanio recubierta por PEO con Tekniker Ca+P

Ensayo inicial

El comportamiento del material revestido por PEO con electrolito tipo Tekniker al que se ha adicionado Ca y P durante el ensayo inicial se ajusta convenientemente al circuito equivalente mostrado en la figura 7.54:

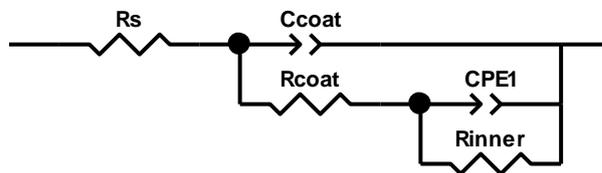


Figura 7.54: Circuito equivalente para la aleación de referencia recubierta mediante PEO usando un electrolito rico en calcio y fósforo durante el primer ensayo.

Al igual que ocurría en la probeta de referencia recubierta mediante PEO utilizando un electrolito tipo Keronite, el comportamiento se ajusta al mismo tipo de circuito descrito en la figura 7.54, en donde R_s representa la resistencia de la solución, R_{coat} es la resistencia de la capa de revestimiento más externa y más porosa que está en contacto con el electrolito y C_{coat} es su capacitancia, R_{inner} es la resistencia de la capa de revestimiento de menor espesor más interna y continua que está en contacto con el metal base y $CPE1$ es su capacitancia.

En la tabla 7.9 se adjuntan los valores obtenidos para cada uno de los elementos del circuito, así como el error cometido en el ajuste.

| | Parámetros | | | | | | |
|-------------|------------|----------------|----------------|------------|-------------|-----------|----------|
| | R_s | CPE_{coat-T} | CPE_{coat-P} | R_{coat} | R_{inner} | $CPE1-T$ | $CPE1-P$ |
| Ca+P | 420,4 | 1,3492e-7 | 0,78808 | 1466 | 681460 | 4,6551e-6 | 0,36342 |
| Error X^2 | 0,00076218 | | | | | | |

Tabla 7.9: Valores de los diferentes elementos que integran el circuito para la aleación de referencia recubierta mediante PEO usando un electrolito rico en calcio y fósforo durante el primer ensayo.

Como puede apreciarse en la tabla 7.9 el error cometido es muy bajo indicativo de que el circuito escogido es el correcto. Al igual que ocurría con el revestimiento anterior, la capa más externa es más porosa y menos protectora mientras que la capa más interna tiene una resistencia mucho mayor. Comparando con el revestimiento de Keronite para este mismo ensayo inicial se observa que este tiene una capa interna con resistencia claramente superior.

Ensayo final

El comportamiento del material revestido por Tekniker durante el ensayo final se ajusta al circuito equivalente mostrado en la figura 7.55:

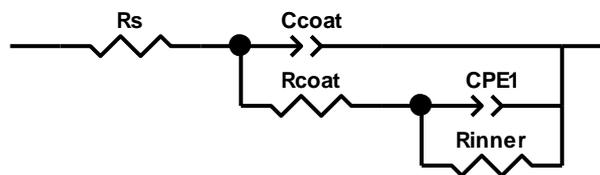


Figura 7.55: Circuito equivalente para la aleación Ti6Al4V revestida por Tekniker durante el último ensayo.

En la tabla 7.10 se adjuntan los valores obtenidos para cada uno de los elementos del circuito, así como el error cometido en el ajuste.

| | Parámetros | | | | | | |
|----------------------|------------|-----------|-----------|-------|-----------|---------|-----------|
| | Rs | CPEcoat-T | CPEcoat-P | Rcoat | Rinner | CPE1-T | CPE1-P |
| Ca+P | 945 | 6.6792E-7 | 0.2359 | 35243 | 1.8263E-7 | 0.56382 | 1.000E+20 |
| Error X ² | 0.003 | | | | | | |

Tabla 7.10: Valores de los diferentes elementos que integran el circuito para la aleación de referencia revestida mediante PEO usando un electrolito rico en calcio y fosforo durante el último ensayo.

Como puede apreciarse en la tabla 7.10 el error cometido es muy bajo indicativo de que el circuito escogido es el correcto.

Comparando ambos circuitos, tal y como se observa en la tabla 7.11, podemos apreciar cómo se produce un aumento muy importante tanto de la resistencia de la capa de revestimiento más externa y porosa como de la capa interna indicando que la exposición al medio de ensayo mejora el comportamiento en servicio. Esta mejora es superior a la observada en la probeta con Keronite de modo que tras 90 días de exposición es este material revestido con Ca y P el que presenta valores de resistencia muy similares o incluso mayores que el revestimiento con Keronite.

| | Resistencia a la disolución (RS) | Resistencia de la capa externa (Rcoat) | Resistencia de la capa interna (Rinner) |
|----------------|----------------------------------|--|---|
| Ensayo inicial | 420,4 | 1466 | 681460 |
| Ensayo final | 945 | 35243 | 1E+20 |

Tabla 7.11: Comparativa de los elementos más significativos que integran el circuito para la aleación de referencia revestida mediante PEO usando un electrolito rico en calcio y fósforo durante el primer y último ensayo.

Aleación de Titanio tratada mediante Voltametría Cíclica (CV)

Ensayo inicial

El comportamiento del material tratado superficialmente mediante la técnica de voltametría cíclica durante el ensayo inicial se ajusta al circuito equivalente mostrado en la figura 7.56:

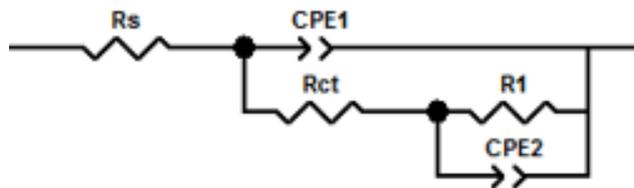


Figura 7.56: Circuito equivalente para la aleación de referencia tratada superficialmente por la técnica de voltametría cíclica (CV) durante el primer ensayo.

En el circuito descrito en la figura 7.56, R_s es la resistencia a la disolución, el primer R-CPE está asociado al proceso ocurrido a frecuencias intermedias y representa las características electroquímicas de la capa pasiva de protección, en donde el parámetro CPE1 representa su comportamiento capacitivo y el parámetro R_{ct} representa la resistencia de esa capa pasiva protectora, por último, el segundo R-CPE está asociado al proceso de transferencia de carga que tiene lugar a bajas frecuencias, en donde el parámetro CPE2 representa el comportamiento capacitivo no ideal de la doble capa y R_1 representa la resistencia de transferencia de carga.

En la tabla 7.12 se adjuntan los valores obtenidos para cada uno de los elementos del circuito, así como el error cometido en el ajuste.

| | Parámetros | | | | | | |
|----------------------|------------|-----------|---------|-------|------|-----------|---------|
| | Rs | CPE1-T | CPE1-P | Rct | R1 | CPE2-T | CPE2-P |
| CV | 167,6 | 1,1573E-5 | 0,86486 | 22,15 | 1E20 | 6,3079E-6 | 0,45266 |
| Error X ² | 0,00073687 | | | | | | |

Tabla 7.12: Valores de los diferentes elementos que integran el circuito para la aleación de referencia tratada superficialmente por la técnica de voltametría cíclica (CV) durante el primer ensayo.

Como puede apreciarse en la tabla 7.12 el error cometido es muy bajo indicativo de que el circuito escogido es el correcto.

Ensayo final

El comportamiento del material tratado superficialmente mediante la técnica de voltametría cíclica durante el ensayo final se ajusta al circuito equivalente mostrado en la figura 7.57:

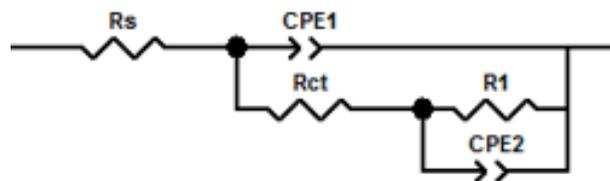


Figura 7.57: Circuito equivalente para la aleación de referencia tratada superficialmente por la técnica de voltametría cíclica (CV) durante el último ensayo.

En la tabla 7.13 se adjuntan los valores obtenidos para cada uno de los elementos del circuito, así como el error cometido en el ajuste.

| | Parámetros | | | | | | |
|----------------------|------------|-----------|--------|--------|-----------|-----------|--------|
| | Rs | CPE1-T | CPE1-P | Rct | R1 | CPE2-T | CPE2-P |
| CV | 169,1 | 1,3754E-5 | 0,8542 | 121040 | 3,394E+19 | 4,4552E-6 | 0,7712 |
| Error X ² | 0,00084217 | | | | | | |

Tabla 7.13: Valores de los diferentes elementos que integran el circuito para la aleación de referencia tratada superficialmente por la técnica de voltametría cíclica (CV) durante el último ensayo.

Comparando ambos circuitos en la tabla 7.14, puede verse como la resistencia a la disolución apenas ha variado, apreciándose un muy ligero aumento, comportamiento contrario si observamos la comparativa entre la resistencia de la capa pasiva, en donde se observa un aumento considerable. En cuanto a la resistencia de transferencia de carga podemos ver cómo ha disminuido con el paso del tiempo.

| | Resistencia a la disolución (RS) | Resistencia de la capa pasiva (Rct) | Resistencia de transferencia de carga (R1) |
|----------------|----------------------------------|-------------------------------------|--|
| Ensayo inicial | 167,6 | 22,15 | 1E20 |
| Ensayo final | 169,1 | 121040 | 3,394E+19 |

Tabla 7.14: Comparativa de los elementos más significativos que integran el circuito para la aleación de referencia tratada superficialmente mediante la técnica de voltametría cíclica durante el primer y último ensayo.

Aleación de Titanio tratada mediante Oxidación anódica (Capa compacta)

Ensayo inicial

El comportamiento del material tratado superficialmente mediante la técnica de oxidación anódica durante el ensayo inicial se ajusta al circuito equivalente mostrado en la figura 7.58:

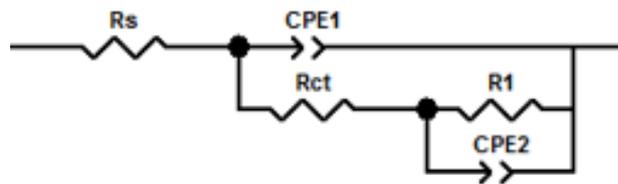


Figura 7.58: Circuito equivalente para la aleación Ti6Al4V tratada superficialmente por la técnica de oxidación anódica durante el primer ensayo.

En la figura 7.58 vemos que podemos ajustar el comportamiento de la probeta al mismo circuito que vimos en el caso de la probeta de voltametría cíclica, en donde R_s es la resistencia a la disolución, el primer R-CPE está asociado al proceso ocurrido a frecuencias intermedias y representa las características electroquímicas de la capa pasiva de protección, en donde el parámetro $CPE1$ representa su comportamiento capacitivo y el parámetro R_{ct} representa la resistencia de esa capa pasiva protectora, por último, el segundo R-CPE está asociado al proceso de transferencia de carga que tiene lugar a bajas frecuencias, en donde el parámetro $CPE2$ representa el comportamiento capacitivo no ideal de la doble capa y R_1 representa la resistencia de transferencia de carga.

En la tabla 7.15 se adjuntan los valores obtenidos para cada uno de los parámetros del circuito, así como el error cometido en el ajuste.

| | Parámetros | | | | | | |
|----------------------|------------|----------|--------|--------|-----------|-----------|--------|
| | Rs | CPE1-T | CPE1-P | Rct | R1 | CPE2-T | CPE2-P |
| Capa compacta | 200 | 3,614E-8 | 0,6145 | 156450 | 8,472E+19 | 1,7763E-6 | 0,1783 |
| Error X ² | 0,0038532 | | | | | | |

Tabla 7.15: Valores de los diferentes elementos que integran el circuito para la aleación de referencia tratada superficialmente por la técnica de oxidación anódica durante el primer ensayo.

Ensayo final

El comportamiento del material tratado superficialmente mediante la técnica de grabado ácido durante el ensayo inicial se ajusta al circuito equivalente mostrado en la figura 7.59:

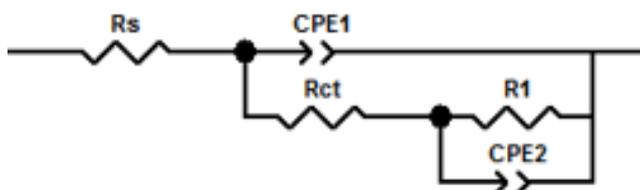


Figura 7.59: Circuito equivalente para la aleación Ti6Al4V tratada superficialmente por la técnica de oxidación anódica durante el último ensayo.

En la tabla 7.16 se adjuntan los valores obtenidos para cada uno de los elementos del circuito, así como el error cometido en el ajuste.

| | Parámetros | | | | | | |
|----------------------|------------|-----------|---------|-------|--------|-----------|---------|
| | Rs | CPE1-T | CPE1-P | Rct | R1 | CPE2-T | CPE2-P |
| Capa compacta | 200 | 6,8685E-8 | 0,58185 | 89595 | 697740 | 6,7343E-7 | 0,36232 |
| Error X ² | 0,0020598 | | | | | | |

Tabla 7.16: Valores de los diferentes elementos que integran el circuito para la aleación de referencia tratada superficialmente por la técnica de oxidación anódica durante el último ensayo.

Comparando ambos circuitos puede verse en la tabla 7.17 como el comportamiento a lo largo del tiempo ha empeorado considerablemente con el tiempo, pero aun así se sigue comportando mejor que la muestra de referencia.

| | Resistencia a la disolución (RS) | Resistencia de la capa pasiva (Rct) | Resistencia de transferencia de carga (R1) |
|----------------|----------------------------------|-------------------------------------|--|
| Ensayo inicial | 200 | 156450 | 8,472E+19 |
| Ensayo final | 200 | 89595 | 697740 |

Tabla 7.17: Comparativa de los elementos más significativos que integran el circuito para la aleación de referencia tratada superficialmente mediante la técnica de oxidación anódica durante el primer y último ensayo.

Aleación de Titanio tratada mediante Oxidación electroquímica (Nanotubos)

Ensayo inicial

El comportamiento del material tratado superficialmente mediante la técnica de oxidación electroquímica durante el ensayo inicial se ajusta al circuito equivalente mostrado en la figura 7.60:

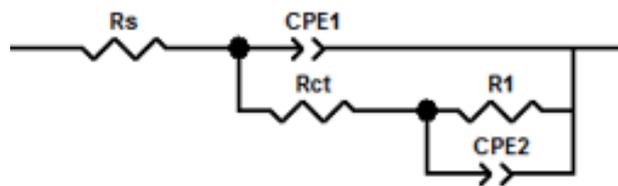


Figura 7.60: Circuito equivalente para la aleación de referencia tratada superficialmente por la técnica de oxidación electroquímica durante el primer ensayo.

En la figura 7.60 vemos que podemos ajustar el comportamiento de la probeta al mismo circuito que vimos en el caso de los tratamientos superficiales anteriormente descritos, en donde R_s es la resistencia a la disolución, el primer R-CPE está asociado al proceso ocurrido a frecuencias intermedias y representa las características electroquímicas de la capa pasiva de protección, en donde el parámetro CPE1 representa su comportamiento capacitivo y el parámetro R_{ct} representa la resistencia de esa capa pasiva protectora, por último, el segundo R-CPE está asociado al proceso de transferencia de carga que tiene lugar a bajas frecuencias, en donde el parámetro CPE2 representa el comportamiento capacitivo no ideal de la doble capa y R_1 representa la resistencia de transferencia de carga.

En la tabla 7.18 se adjuntan los valores obtenidos para cada uno de los elementos del circuito, así como el error cometido en el ajuste.

| | Parámetros | | | | | | |
|----------------------|------------|-----------|--------|-------|--------|-----------|--------|
| | Rs | CPE1-T | CPE1-P | Rct | R1 | CPE2-T | CPE2-P |
| Nanotubos | 222,2 | 5,3201E-6 | 0,7971 | 153,5 | 277990 | 1,4402E-5 | 0,7641 |
| Error X ² | 0,00028268 | | | | | | |

Tabla 7.18: Valores de los diferentes elementos que integran el circuito para la aleación de referencia tratada superficialmente por la técnica de oxidación electroquímica durante el primer ensayo.

Ensayo final

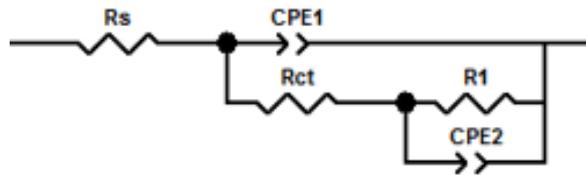


Figura 7.61: Circuito equivalente para la aleación Ti6Al4V tratada superficialmente por la técnica de oxidación electroquímica durante el último ensayo.

En la tabla 7.19 se adjuntan los valores obtenidos para cada uno de los elementos del circuito, así como el error cometido en el ajuste.

| | Parámetros | | | | | | |
|----------------------|------------|-----------|---------|------|---------|-----------|--------|
| | Rs | CPE1-T | CPE1-P | Rct | R1 | CPE2-T | CPE2-P |
| Nanotubos | 222.2 | 6,4532E-7 | 0,26927 | 7749 | 2,123E6 | 8,0127E-8 | 0,5591 |
| Error X ² | 0,00077642 | | | | | | |

Tabla 7.19: Valores de los diferentes elementos que integran el circuito para la aleación de referencia tratada superficialmente por la técnica de oxidación electroquímica durante el primer ensayo.

Comparando ambos circuitos puede verse en la tabla 7.20 como el comportamiento a lo largo del tiempo ha mejorado considerablemente con el tiempo.

| | Resistencia a la disolución (RS) | Resistencia de la capa pasiva (Rct) | Resistencia de transferencia de carga (R1) |
|----------------|----------------------------------|-------------------------------------|--|
| Ensayo inicial | 222.2 | 153,5 | 277990 |
| Ensayo final | 222.2 | 7749 | 2,123E6 |

Tabla 7.20: Comparativa de los elementos más significativos que integran el circuito para la aleación de referencia tratada superficialmente mediante la técnica de oxidación electroquímica durante el primer y último ensayo.

Para sacar unas mejores conclusiones en lo que respecta a los tratamientos superficiales se detallara en las tablas 7.21 y 7.22 los diferentes valores de los

principales elementos que nos describen el comportamiento de los circuitos, para visualizar cuál de ellos es el que mejor comportamiento presenta.

| | Ensayo Inicial | | |
|---------------|----------------------------------|-------------------------------------|--|
| | Resistencia a la disolución (RS) | Resistencia de la capa pasiva (Rct) | Resistencia de transferencia de carga (R1) |
| CV | 167,6 | 22,15 | 1,00E+20 |
| Capa compacta | 200 | 156450 | 8,47E+19 |
| Nanotubos | 222,4 | 153,5 | 277990 |

Tabla 7.21: Comparativa de los elementos más significativos que integran el circuito para los diferentes tratamientos superficiales realizados a nuestra aleación de referencia durante el primer ensayo.

| | Ensayo final | | |
|---------------|----------------------------------|-------------------------------------|--|
| | Resistencia a la disolución (RS) | Resistencia de la capa pasiva (Rct) | Resistencia de transferencia de carga (R1) |
| CV | 169,1 | 121040 | 3,39E+19 |
| Capa compacta | 200 | 89595 | 697740 |
| Nanotubos | 222.2 | 7749 | 2,12E+06 |

Tabla 7.22: Comparativa de los elementos más significativos que integran el circuito para los diferentes tratamientos superficiales realizados a nuestra aleación de referencia durante el último ensayo.

Los resultados obtenidos mediante el análisis de circuitos equivalentes muestran que los revestimientos por PEO son los que originan una resistencia mayor y menores valores de capacitancia, indicando un mejor comportamiento frente a la corrosión. Respecto de los ensayos realizados en el laboratorio mediante técnicas electroquímicas, es el revestimiento mediante capa compacta el que mejora más significativamente el comportamiento del material de referencia en los ensayos iniciales. Sin embargo, tras la exposición de 90 días es el material recubierto mediante voltametría cíclica el que presenta mayor resistencia tanto en la capa pasiva como en la transferencia electrónica.

7.2.2. ENSAYO DE POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO (OCP)

Este tipo de ensayo nos permite conocer el comportamiento frente a la corrosión de nuestras muestras desde el punto de vista termodinámico; esto es la susceptibilidad de las muestras en el medio de ensayo, pero no indica su comportamiento cinético, esto es la velocidad de corrosión. Se ha analizado el

comportamiento de cada una de las muestras por separado viendo cómo ha evolucionado la curva de potencial a circuito abierto a lo largo del tiempo, por ello se ha comparado el primer ensayo realizado con el último de ellos, debido a que si lo hacíamos en cada uno de los ensayos nos las probetas acabarían dañándose. Así mismo, se ha comparado en una sola gráfica el comportamiento electroquímico de todas las muestras juntas, viendo cuál de todas es la que tiene mejor comportamiento. El tiempo de ensayo durante el que se lleva a cabo el registro del potencial se fijó en 3600 segundos.

Aleación de Titanio de referencia Ti6Al4V

La figura 7.62 nos muestra la evolución de los potenciales en el primer y último ensayo de la muestra de referencia.

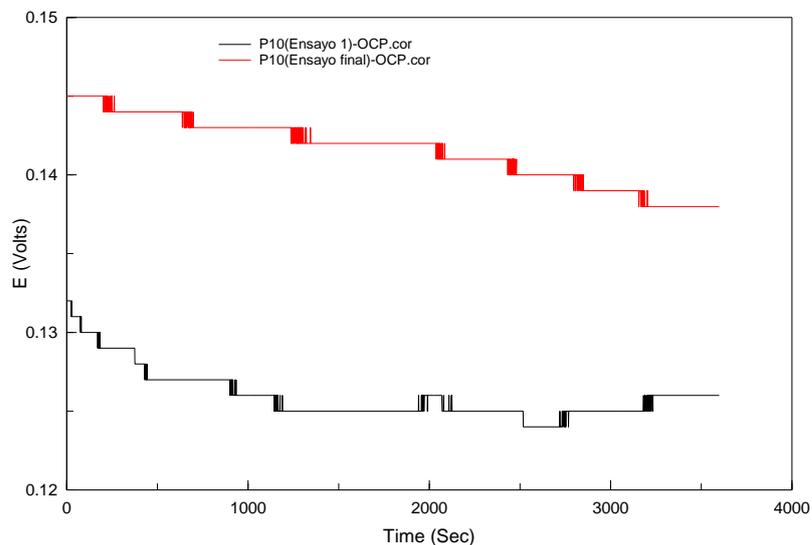


Figura 7.62: Curvas de potencial a circuito abierto de la Probeta 10 de nuestra aleación Ti6Al4V de referencia.

Podemos apreciar en la figura 7.62 como en el primer ensayo que realizamos, curva negra, presenta una cierta disolución inicial, es decir, el potencial va disminuyendo con el tiempo alcanzando una cierta estabilización a partir de los 1000 segundos. En el ensayo final, curva roja, se muestran signos de disolución desde el inicio hasta el final de la misma, con un potencial de valor más elevado que en el ensayo inicial, indicando que presenta un potencial más noble y constante. Esto es indicativo de que el material de referencia a medida que transcurre el tiempo tiene una menor susceptibilidad a la corrosión desde el punto de vista termodinámico, lo que se explica por la formación de una capa pasiva estable en el medio de disolución.

Aleación de Titanio recubierta por PEO con Keronite

La figura 7.63 nos muestra la evolución de los potenciales en el primer y último ensayo de la muestra de referencia revestida por Tekniker utilizando un electrolito tipo Keronite.

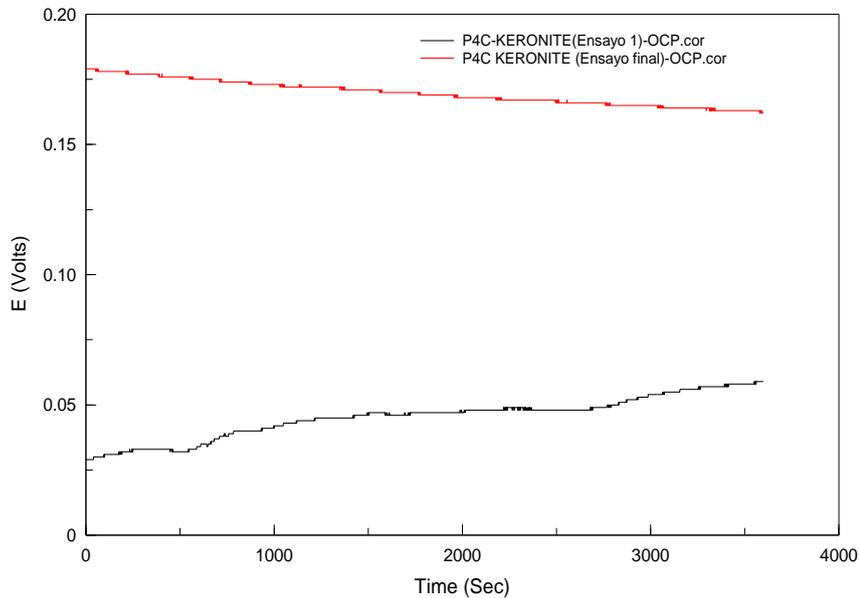


Figura 7.63: Curvas de potencial a circuito abierto de la Probeta 4C de referencia revestida por Tekniker utilizando un electrolito tipo Keronite.

En relativo a la probeta revestida por Tekniker utilizando un electrolito tipo Keronite podemos ver en la figura 7.63 como en el primer ensayo realizado, curva negra, el potencial aumenta inicialmente, teniendo pequeños intervalos de estabilización, en los que finalizados éstos la tendencia es continuar aumentando. Comportamiento contrario al mostrado en el último ensayo, curva roja, aquí parece apreciarse una caída baja pero progresiva, esto es que el material se va pasivando en el tiempo. Comparando el potencial de ambos podemos ver como en el ensayo final el potencial es más noble del que presentaba inicialmente. De nuevo, como también ocurría con la probeta de referencia el paso del tiempo genera capas pasivas más resistentes, en este caso el desplazamiento del potencial en dirección anódica es mucho más noble que en la muestra de referencia.

Aleación de Titanio recubierta por PEO con Tekniker Ca+P

La figura 7.64 nos muestra la evolución de los potenciales en el primer y último ensayo de la muestra de referencia revestida por Tekniker utilizando un electrolito rico en calcio y fósforo.

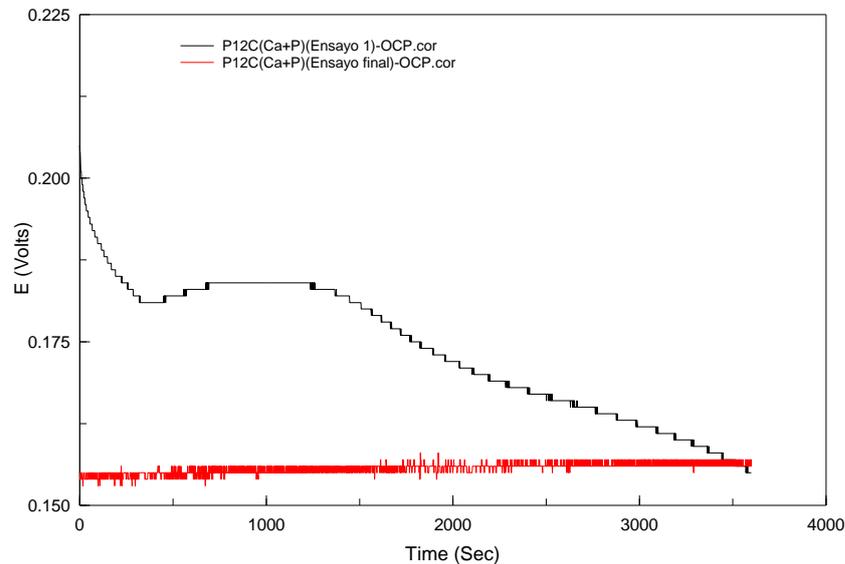


Figura 7.64: Curvas de potencial a circuito abierto de la Probeta 12C de referencia revestida por Tekniker utilizando un electrolito rico en calcio y fosforo.

Podemos apreciar en la figura 7.64 como en el primer ensayo realizado, curva negra, el potencial va disminuyendo con el tiempo hasta estabilizarse aproximadamente a partir de los 750 segundos, durante un intervalo de tiempo corto en el que una vez finalizado el potencial va progresivamente cayendo. En cambio, en el ensayo final, curva roja, se aprecia un ligero aumento de potencial siendo prácticamente constante durante todo el ensayo.

Si comparamos ambos potenciales, podemos ver que la curva roja tiene un potencial más activo que el que tenía inicialmente, es menos noble de lo que era inicialmente.

El comportamiento de este recubrimiento es diferente del observado en el material de referencia, en este caso la muestra de partida ya presentaba un potencial muy positivo, muy catódico lo que explica que la evolución con el tiempo haya sido diferente a la observada en casos anteriores. En cualquier caso, el desplazamiento del potencial con el tiempo en dirección catódica es pequeño y el material tras el transcurso de 87 días de ensayo sigue mostrando un potencial muy noble.

Aleación de Titanio tratada mediante la técnica de Voltametría Cíclica (CV)

La figura 7.65 nos muestra la evolución de los potenciales en el primer y último ensayo de la muestra de referencia tratada superficialmente mediante la técnica de voltametría cíclica.

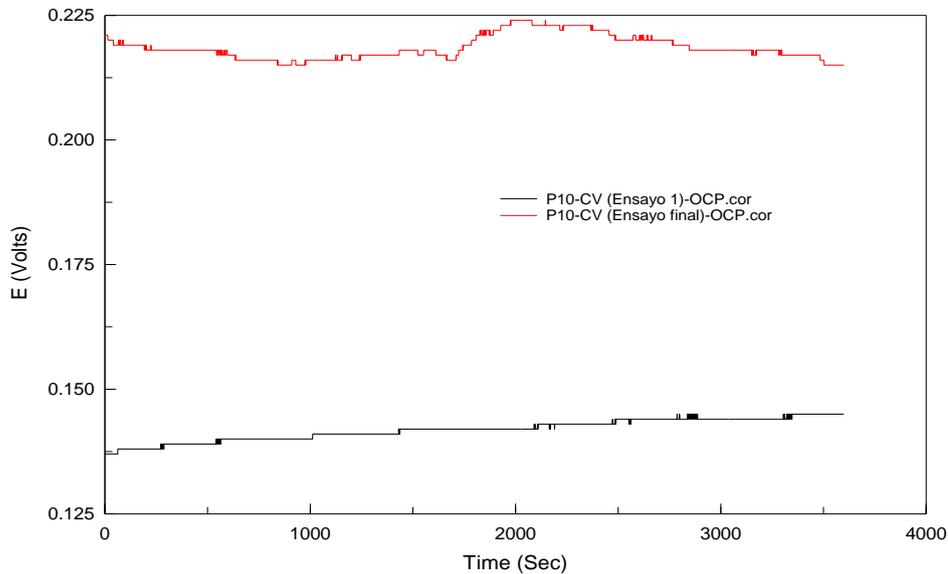


Figura 7.65: Curvas de potencial a circuito abierto de la Probeta 10 de referencia tratada superficialmente mediante la técnica de voltametría cíclica (CV).

Para esta muestra podemos observar como en el primer ensayo que realizamos, curva negra, el potencial aumenta ligeramente con el tiempo, al contrario que ocurriría en la muestra de referencia alcanzando finalmente un valor prácticamente constante. Esto nos indica que durante el primer ensayo el material se está pasivando y formando capas pasivas más estables.

Por el contrario, en el último ensayo realizado, curva roja, podemos ver como inicialmente se observa una ligera disminución del potencial con el tiempo, haciéndose constante con el paso del tiempo, pero más o menos para un tiempo de unos 1700 segundos aumenta un poco para volver a caer ligeramente en la etapa final del ensayo.

En el ensayo final vemos como la probeta tiene un potencial más noble que el que tenía inicialmente, como ya se ha observado en el material de referencia, esto indica una vez más que a través de la capa de óxido generada por voltametría cíclica se está produciendo la disolución del material y en la evolución con el tiempo se están creando capas más compactas y resistentes a la corrosión.

Aleación de Titanio tratada mediante Oxidación anódica (Capa compacta)

La figura 7.66 nos muestra la evolución de los potenciales en el primer y último ensayo de la muestra de referencia tratada superficialmente mediante la técnica de oxidación anódica creando una capa compacta.

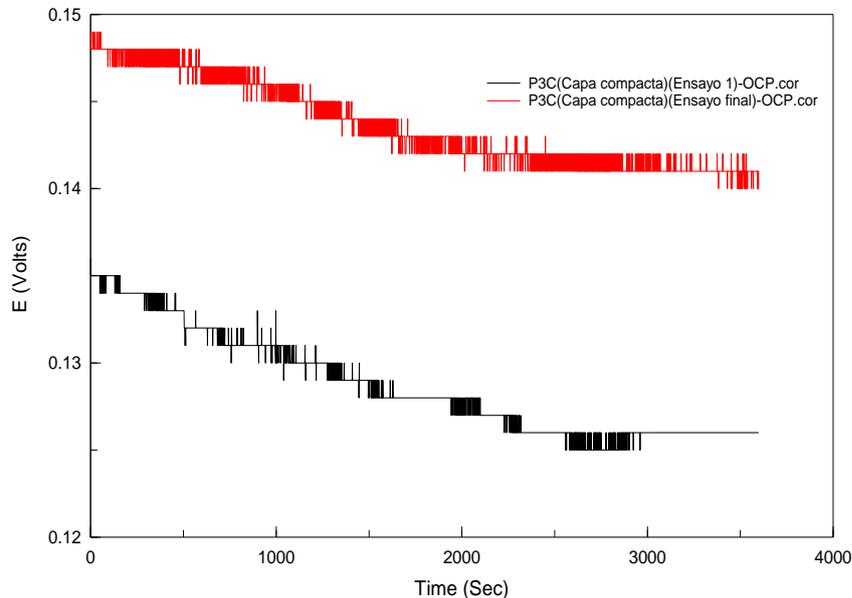


Figura 7.66: Curvas de potencial a circuito abierto de la Probeta 3C de referencia tratada superficialmente mediante la técnica de oxidación anódica creando una capa compacta.

En la figura 7.66 puede apreciarse de manera más clara como se produce la caída de potencial tanto en el primer ensayo (curva negra), como en el ensayo final (curva roja), alcanzando la estabilización a partir de los 2200 segundos en ambas curvas, aunque las diferencias son muy pequeñas teniendo en cuenta la escala. En cualquier caso, los materiales experimentan disolución durante el ensayo a circuito abierto.

Comparando el potencial, la probeta, al final de todos los ensayos realizados, podemos ver, que el potencial que presenta, es más noble que el que tenía inicialmente, lo que indica que, aunque las diferencias no son muy grandes el tiempo tiene un efecto positivo también en este tipo de tratamiento superficial.

Aleación de Titanio tratada mediante Oxidación electroquímica (Nanotubos)

Finalmente, en la figura 7.67 observamos la evolución de los potenciales en el primer y último ensayo de la muestra de referencia tratada superficialmente mediante la técnica de oxidación electroquímica en electrolitos que presentan iones flúor creando una capa compacta.

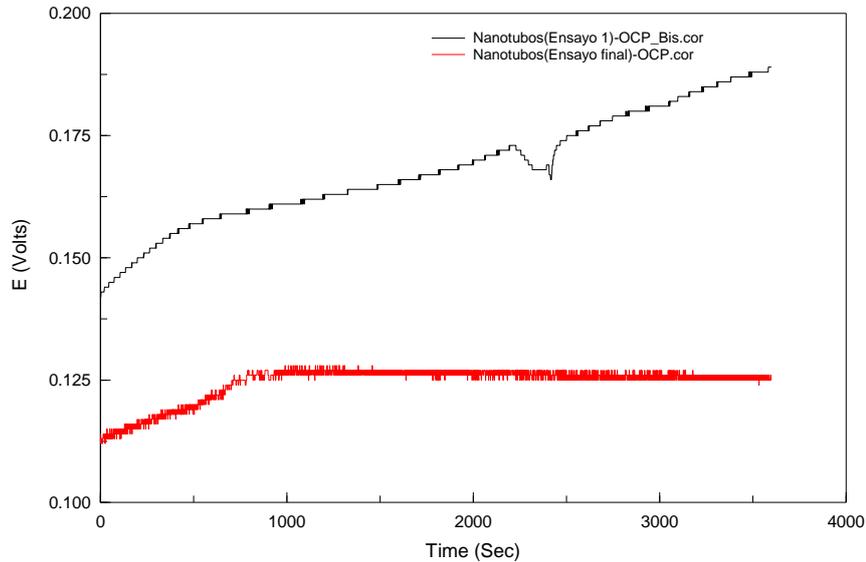


Figura 7.67: Curvas de potencial a circuito abierto de la probeta de referencia tratada superficialmente mediante la técnica de oxidación electroquímica en electrolitos que presentan iones flúor creando nanotubos.

Puede apreciarse como se produce un aumento de potencial tanto en el primer ensayo (curva negra), produciéndose una ligera caída a partir de los 2200 segundos de poca duración, para continuar aumentando ligeramente hasta el fin del ensayo, esto indica que durante el ensayo el material sigue experimentando una pasividad mayor.

En el ensayo final (curva roja), se aprecia el ligero aumento del potencial alcanzando la estabilización a partir de los 1000 segundos, el comportamiento es muy parecido al del ensayo inicial.

Al final de todos los ensayos realizados sobre la misma, podemos ver que el potencial que presenta es menos noble que el que tenía inicialmente, aunque las diferencias no son muy significativas.

Comparativa de todas las muestras

A continuación, vamos a realizar un estudio comparativo de las distintas muestras ensayadas con sus diferentes revestimientos y tratamientos. En primer lugar, analizamos los resultados realizados sobre las probetas iniciales y en segundo lugar sobre las probetas que han sido expuestas al medio de ensayo en una media de unos 89 días.

Ensayo inicial

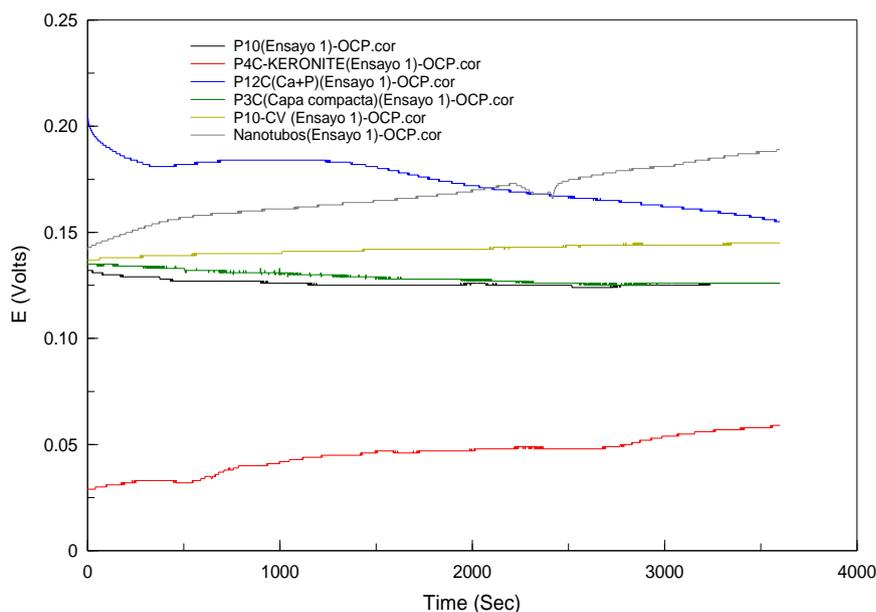


Figura 7.68: Curvas de potencial a circuito abierto para todas las muestras tras el primer ensayo realizado.

Se observa con excepción de la muestra con revestimiento de Keronite como el resto de muestras tienen de partida un potencial más noble que la probeta de referencia. Es la muestra tratada con PEO por Tekniker con revestimiento rico en calcio y fósforo la que tiene un potencial más noble.

Ensayo final

En lo que respecta al estudio comparativo de las muestras tras ser sometidas a 89 días de permanencia en el medio de ensayo, la figura 7.69 nos indica que la muestra oxidada por voltametría cíclica y la de revestimiento de PEO por Tekniker son las de comportamiento más noble mientras que la de la capa compacta es similar e incluso la probeta revestida con nanotubos tiene potencial incluso más negativo que la probeta de referencia.

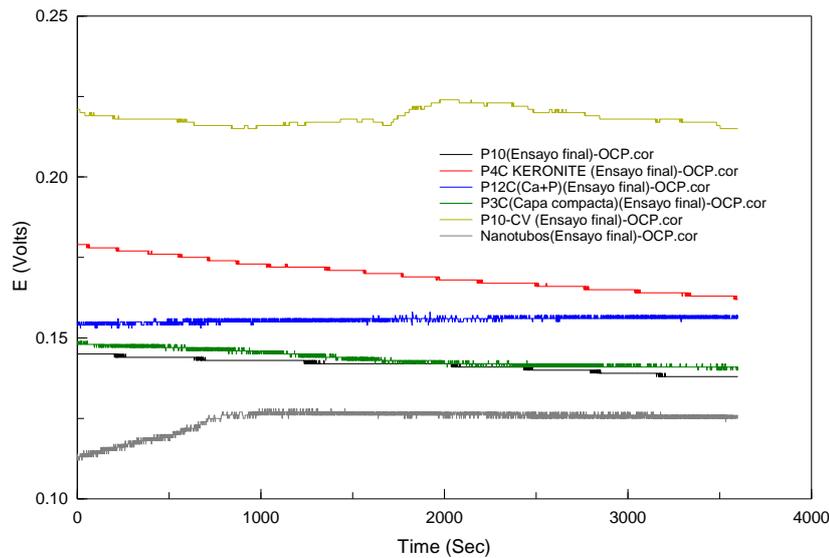


Figura 7.69: Curvas de potencial a circuito abierto para todas las muestras tras el último ensayo realizado.

Para tratar de extraer más fácilmente conclusiones sobre este ensayo, tanto para el primer ensayo como en el ensayo final, se comparará primeramente la muestra de referencia con los revestimientos realizados, a continuación, se comparará de nuevo la de referencia con los tratamientos superficiales realizados en el laboratorio, para finalizar analizando el conjunto global y sacar la conclusión de cuál es el tratamiento que ha supuesto la mejora de las propiedades de la misma.

Como hemos comentado anteriormente, si analizamos en primer lugar las probetas revestidas para el primer ensayo, en la figura 7.70 puede observarse con claridad como la probeta 12C revestida por Tekniker rica en calcio y fósforo presenta un comportamiento más noble, es decir, es la que presenta el mayor potencial de corrosión durante todo el ensayo transcurrido. Llama la atención el comportamiento de la muestra revestida por Tekniker utilizando un electrolito tipo Keronite, ya que es la que presenta un potencial claramente desplazado en dirección catódica.

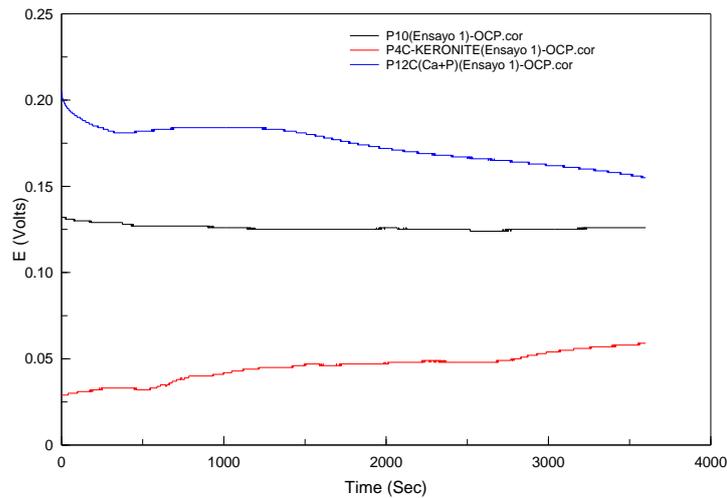


Figura 7.70: Curvas de potencial a circuito abierto para la muestra de referencia y las muestras revestidas tras el primer ensayo realizado.

Si nos fijamos en las probetas que han sido tratadas superficialmente durante el primer ensayo, tal y como podemos ver en la figura 7.71, la sometida a oxidación electroquímica creando nanotubos, es la que mejor comportamiento tiene, presentando un potencial de corrosión más noble durante el ensayo. La siguiente mejor sería la probeta sometida a la técnica de voltametría cíclica, quedando en último lugar la probeta sometida a la técnica de oxidación anódica, en la que se puede ver como el comportamiento es prácticamente similar a la de referencia, pero ligeramente mejor.

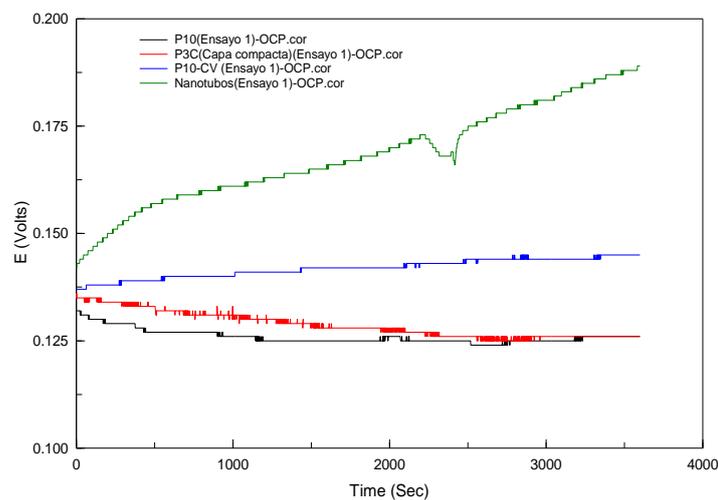


Figura 7.71: Curvas de potencial a circuito abierto para la muestra de referencia y las muestras tratadas superficialmente tras el primer ensayo realizado.

En cuanto al ensayo final, si analizamos en primer lugar a las probetas revestidas, en la figura 7.72 vemos cómo el recubrimiento PEO con Keronite presenta un potencial de corrosión que disminuye con el paso del tiempo, en cambio en el recubrimiento PEO Tekniker con Ca+ P, vemos como el potencial de corrosión va aumentando con el tiempo, por tanto, es de las probetas revestidas la que mejor se comporta, estando ambas por encima del potencial presentado por la muestra de referencia.

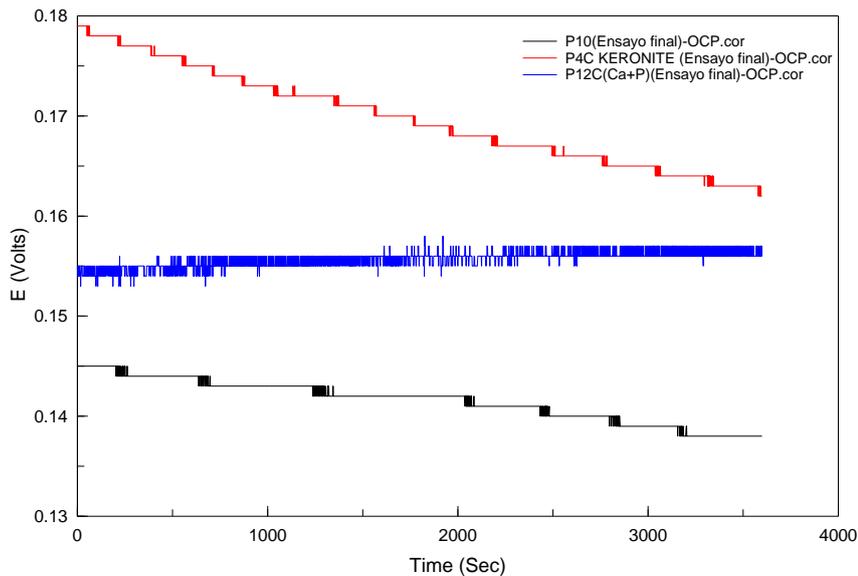


Figura 7.72: Curvas de potencial a circuito abierto para la muestra de referencia y las muestras revestidas tras el último ensayo realizado.

En cuanto a las probetas tratadas superficialmente en el laboratorio observamos que es el ensayo mediante voltametría cíclica el que tras la exposición del material al medio de estudio presenta un potencial considerablemente más noble que el resto tal y como podemos ver en la figura 7.73.

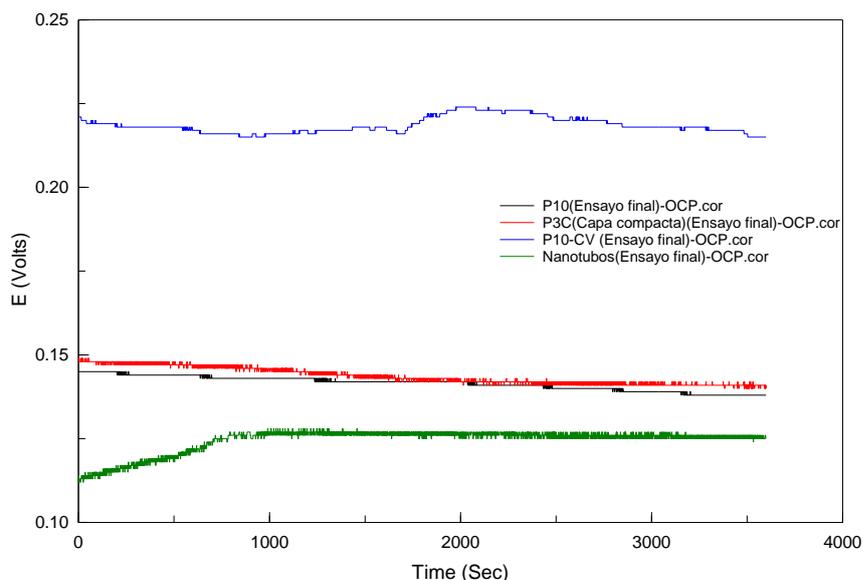


Figura 7.73: Curvas de potencial a circuito abierto para la muestra de referencia y las muestras tratadas superficialmente tras el último ensayo realizado.

Conclusiones

Los resultados obtenidos muestran una buena correlación con las conclusiones obtenidas del ensayo de impedancias. Son los revestimientos realizados mediante electro oxidación por plasma los que originan potenciales más nobles tanto en los ensayos iniciales como en los ensayos una vez expuestos los materiales al medio. Respecto a la influencia del electrolito, inicialmente el revestimiento con electrolito tipo Keronite es el que presenta un potencial más noble mientras que después a largo plazo el mejor comportamiento desde el punto de vista termodinámico corresponde al revestimiento con electrolito tipo Keronite rico en Ca y P.

7.2.3. ENSAYO DE POLARIZACIÓN ANÓDICA (PA)

En este apartado se mostrará la evolución a lo largo del tiempo de las curvas de polarización anódica para cada una de las muestras utilizadas, así como una comparación final en el que se mostrara en una sola grafica todas las curvas de polarización para poder apreciar el comportamiento frente a la corrosión de cada una de las muestras y poder ver cuál es la que presenta mejor comportamiento anódico en saliva artificial. Las curvas solamente han sido obtenidas en el primer y último ensayo debido a que como hemos comentado anteriormente, si se realizaran en cada uno de ellos las probetas podrían experimentar procesos de corrosion localizada que luego invalidarían los resultados finales.

Las curvas que se mostrarán de manera gráfica presentan todas la misma morfología. Se apreciará una primera zona en la que el potencial avanza en sentido catódico hasta que se alcanza una determinada densidad de corriente, denominada densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) y el potencial de corrosión (E_{corr}) a partir de la cual se invierte el sentido de la curva, avanzando el potencial en sentido anódico. Distinguiremos por tanto dos ramas distintas, una rama inferior denominada rama catódica, y una rama superior denominada rama anódica.

Si lo vemos de otra manera, distinguimos un primer tramo en el cual se aprecia como la densidad de corriente va disminuyendo hasta alcanza un cierto valor de potencial, denominado potencial de corrosión (E_{corr}), a partir del cual se invierte el sentido de la curva produciéndose un incremento de la densidad de corriente.

Distinguiremos por tanto dos ramas distintas, una rama inferior denominada rama catódica, y una rama superior denominada rama anódica. A partir del potencial de corrosión la densidad de corriente va aumentando, en lo que denominamos zona de disolución, hasta que alcanza una región en la que la densidad de corriente permanece más estable, al menos aumenta a menor ritmo sin que se observe prácticamente en ningún caso un potencial de transpasividad o rotura de la capa pasiva, lo que indica que todos los materiales son resistentes a procesos de corrosión localizada en este medio.

Aleación de Titanio de referencia Ti6Al4V

En la figura 7.74 se muestran las curvas de polarización registradas en medio fisiológico de saliva artificial para la probeta número 10 (Titanio de referencia).

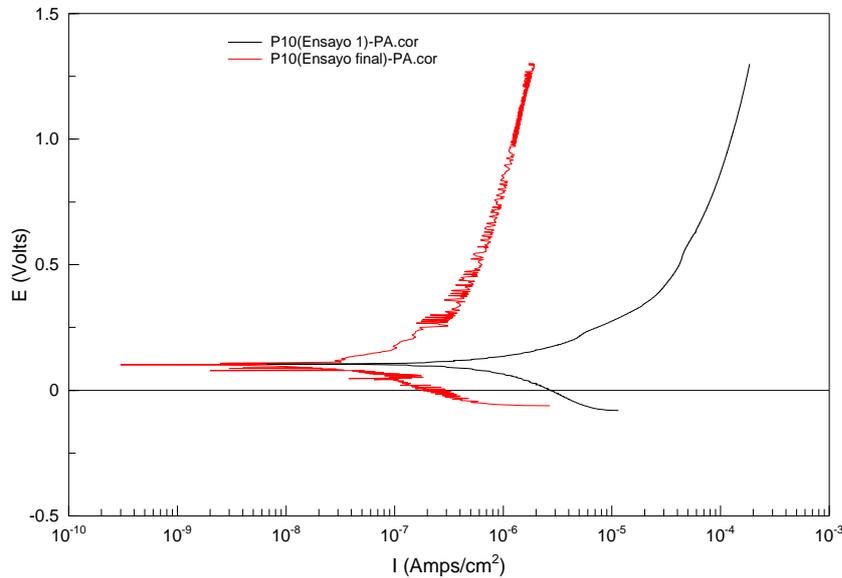


Figura 7.74: Polarización anódica en saliva artificial para la probeta 10 de nuestra aleación Ti6Al4V de referencia.

Tal y como hemos comentado previamente, podemos observar en la gráfica como una vez que se ha alcanzado el potencial de corrosión, la densidad de corriente aumenta a medida que el potencial se incrementa, hasta alcanzar un valor más o menos constante que se mantiene hasta la finalización del ensayo.

En buena correlación con el ensayo de potencial a circuito abierto, se observa que la curva roja correspondiente al ensayo final, posee un potencial de corrosión un poco más noble que el que tenía en el primer ensayo realizado, así como una densidad de corriente menor durante la etapa de barrido, esto indica que el titanio de referencia tiene tanto termodinámicamente como cinéticamente mejor comportamiento una vez que se expone al medio lo que indica que sobre él se forman capas pasivas estables que lo protegen de un ulterior ataque.

Se puede apreciar también que la morfología de la cueva de polarización anódica es muy parecida en los dos ensayos, pero en la curva roja, el desplazamiento hacia densidades de corriente más bajas que ha tenido lugar como consecuencia de la exposición del metal al medio durante 88 días es muy notable, más de un orden de magnitud.

Aleación de Titanio recubierta por PEO con Keronite

En la figura 7.75 se muestra las curvas de polarización registradas en medio fisiológico de saliva artificial para la probeta número 4C revestida mediante tratamiento PEO utilizando como electrolito tipo Keronite.

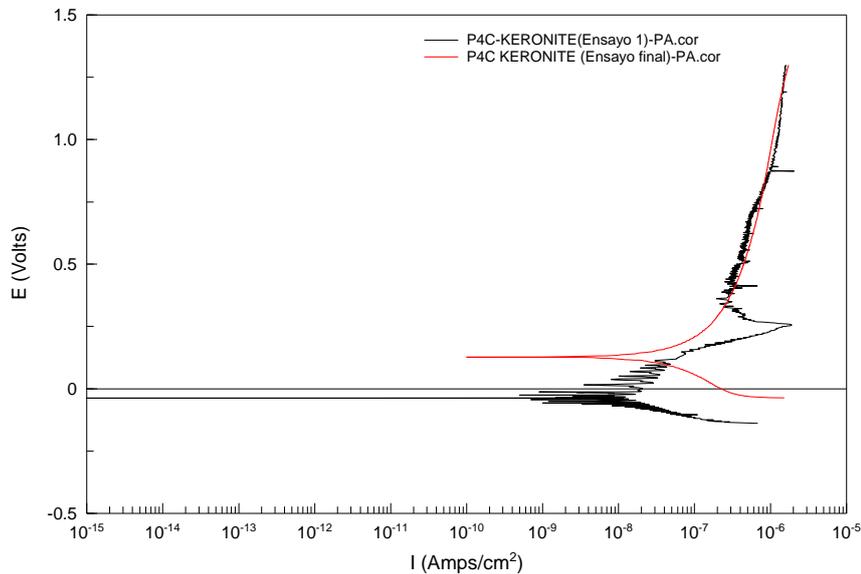


Figura 7.75: Polarización anódica en saliva artificial para la probeta 4C de referencia revestida mediante la técnica PEO usando un electrolito tipo Keronite.

Podemos ver como la curva roja correspondiente al ensayo final, trascurridos 92 días, posee un potencial de corrosión mucho más noble que el que tenía en el primer ensayo realizado, esto ya se ha observado también en el ensayo anterior. Desde el punto de vista cinético se aprecia una densidad de corriente parecida a la que tenía inicialmente la probeta antes de ser expuesta al medio de estudio, ligeramente mayor que la que tenía inicialmente, alcanzando prácticamente el mismo valor de densidad de corriente al finalizar el ensayo.

Aleación de Titanio recubierta por PEO con Tekniker Ca+P

En la figura 7.75 se muestra las curvas de polarización registradas en medio fisiológico de saliva artificial para la probeta número 12C revestida usando un tratamiento PEO con un electrolito rico en calcio y fósforo.

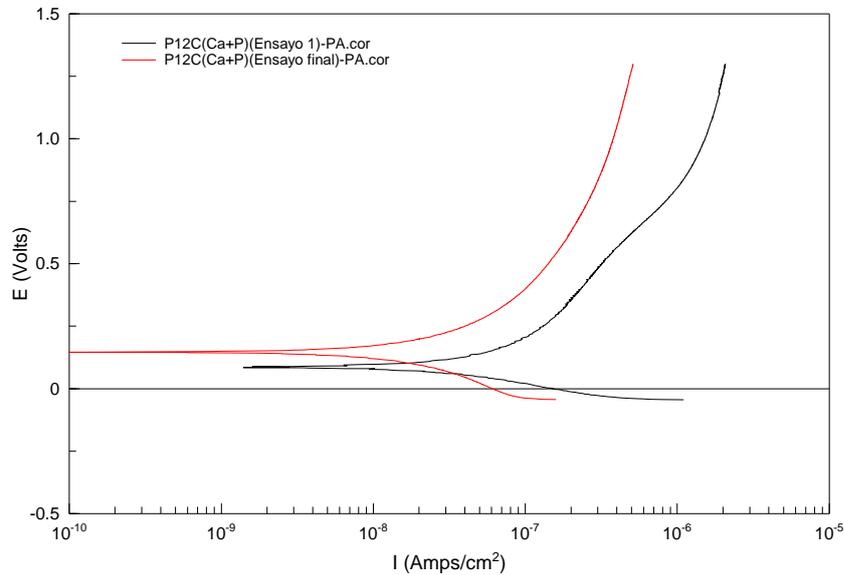


Figura 7.76: Polarización anódica en saliva artificial para la probeta 12C de referencia revestida mediante la técnica PEO usando un electrolito rico en Ca+P.

Al igual que en las muestras anteriores la inmersión de la muestra en el medio de ensayo tiene un efecto positivo tanto termodinámicamente como cinéticamente, podemos ver como la curva roja correspondiente al ensayo final, transcurridos 87 días, posee un potencial de corrosión ligeramente más noble que el que tenía en el primer ensayo realizado, sin embargo, en este caso tras la exposición se observa una densidad de corriente mayor que la que tenía inicialmente. Se aprecia un desplazamiento claro de la curva roja hacia densidades de corriente más bajas que indicarían que la exposición al medio de ensayo disminuye la velocidad de corrosión.

Aleación de Titanio tratada mediante Voltametría Cíclica (CV)

En la figura 7.77 se muestra las curvas de polarización registradas en medio fisiológico de saliva artificial para la probeta número 10-CV a la cual se la realizó un ensayo de voltametría cíclica con objeto de favorecer la formación de una capa pasiva estable sobre la superficie de referencia.

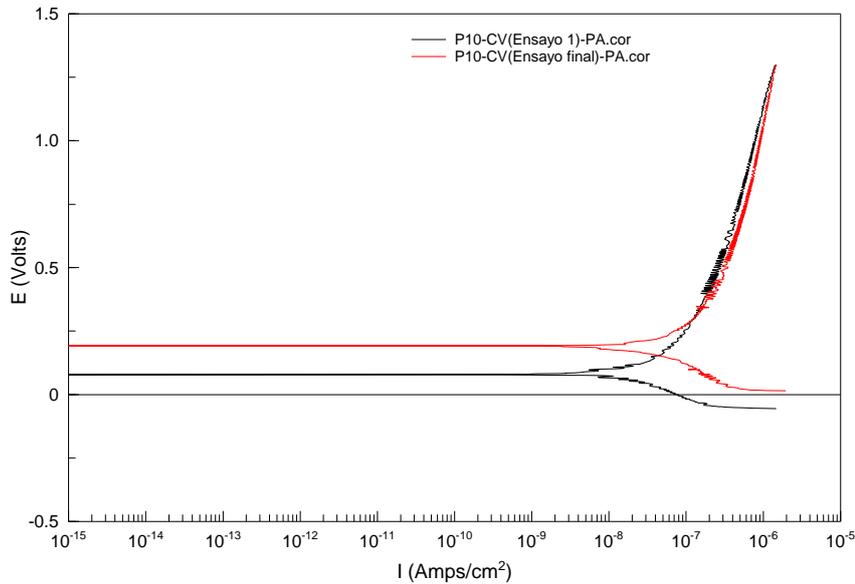


Figura 7.77: Polarización anódica en saliva artificial para la probeta 10 de referencia tratada superficialmente mediante la técnica de voltametría cíclica (CV).

En este caso la evolución del material con el tiempo es menos importante que en las muestras anteriores, podemos ver como la curva roja correspondiente al ensayo final, posee un potencial de corrosión más noble que el que tenía en el primer ensayo realizado, así como una densidad de corriente ligeramente mayor que la que tenía inicialmente, alcanzando prácticamente el mismo valor de densidad de corriente al finalizar el ensayo.

Aleación de Titanio tratada mediante Oxidación anódica (Capa Compacta)

En la figura 7.78 se muestra las curvas de polarización registradas en medio fisiológico de saliva artificial para la probeta número 3C a la cual se le ha realizado un tratamiento superficial para crear una capa pasiva de óxido compacta mediante disolución anódica.

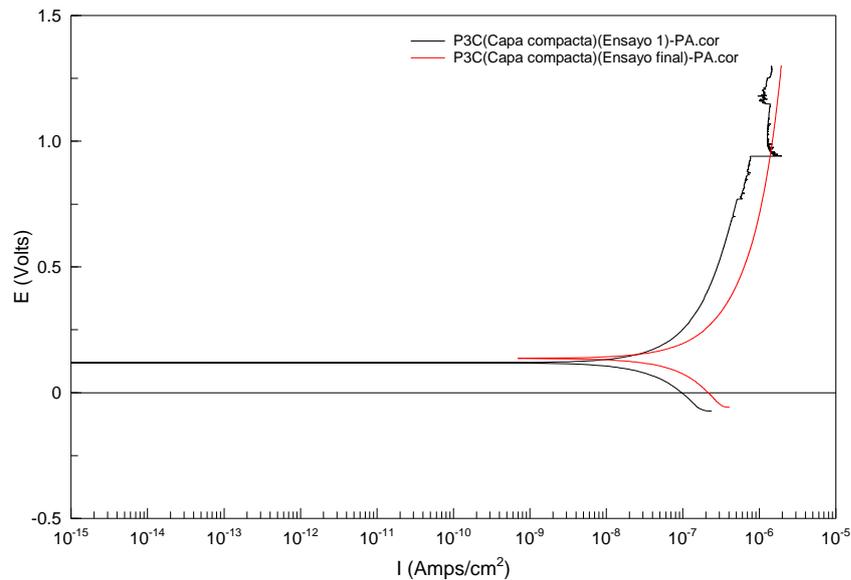


Figura 7.78: Polarización anódica en saliva artificial para la probeta 3C de referencia tratada superficialmente mediante la técnica de oxidación anódica creando una capa compacta.

En este caso en la comparativa entre el ensayo inicial y el realizado transcurridos 88 días, la curva roja correspondiente al ensayo final, posee un potencial de corrosión ligeramente más noble que el que tenía en el primer ensayo realizado, así como una densidad de corriente mayor que la que tenía inicialmente.

Aleación de Titanio tratada mediante Oxidación electroquímica (Nanotubos)

En la figura 7.79 se muestra las curvas de polarización registradas en medio fisiológico de saliva artificial para la probeta número 10C a la cual se le ha realizado un tratamiento superficial para crear sobre su superficie mediante disolución anódica localizada óxidos en forma de nanotubos.

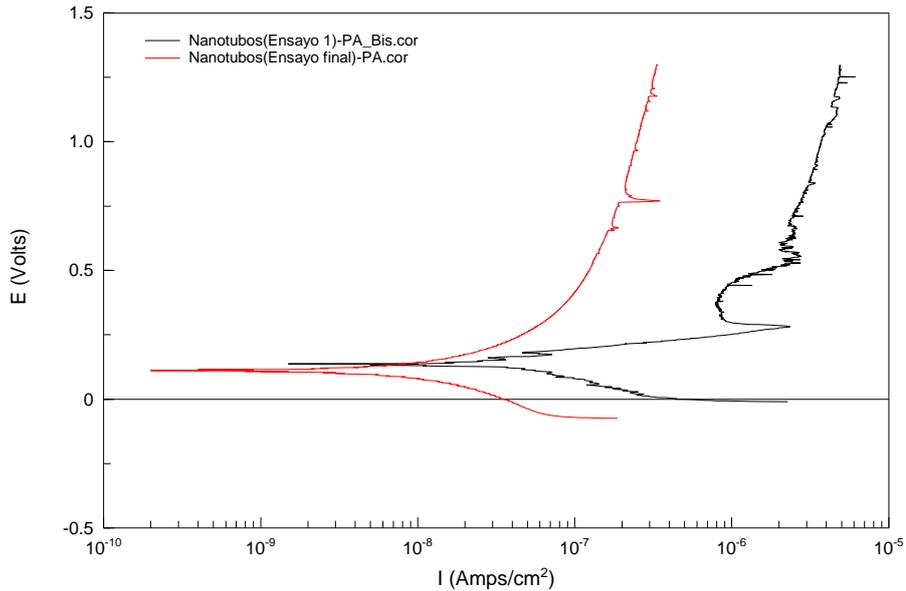


Figura 7.79: Polarización anódica en saliva artificial para la probeta Nanotubos.

En este caso las diferencias más significativas están en las densidades de corriente. La curva roja correspondiente al ensayo final presenta un potencial de corrosión ligeramente menos noble que el que tenía en el primer ensayo realizado, pero su densidad de corriente es notablemente menor que la que tenía inicialmente en todos los tramos de la curva de polarización anódica.

Comparativa de todas las muestras

Finalmente, con objeto de determinar los revestimientos que tienen un efecto más beneficioso en el comportamiento anódico de esta aleación analizamos de forma conjunta las curvas de polarización registradas en todos los materiales tanto en estado de partida como cuando han sido expuestos al medio de ensayo.

Ensayo inicial

La figura 7.80 nos muestra que en la situación de partida en general todos los materiales recubiertos presentan mejor comportamiento anódico siendo el revestimiento con PEO realizado con electrolito Tekniker rico en P y Ca el que presenta mejor comportamiento con un potencial más noble y con densidad de corriente más de aproximadamente un orden de magnitud menor que la probeta de referencia.

Respecto al resto de recubrimientos se observa que como ya se apreció en el ensayo de potencial a circuito abierto la muestra con revestimiento por PEO, pero con electrolito de Keronite tiene inicialmente un potencial mucho más bajo, pero también la velocidad de corrosión es mucho menor que en el titanio de referencia. Sólo la muestra con revestimiento de óxido a base de nanotubos es la que pese a tener un potencial más noble que el material de referencia, su densidad de corriente es muy parecida.

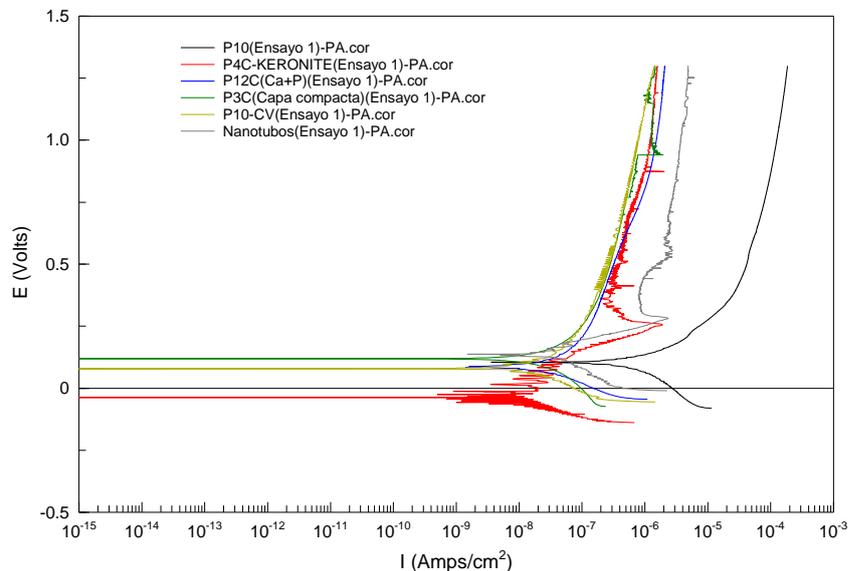


Figura 7.80: Curvas de polarización anódica para todas las muestras tras el primer ensayo realizado.

Ensayo final

La figura 7.81 revela el comportamiento de las muestras anteriores una vez que se han sometido al medio corrosivo durante aproximadamente 89 días.

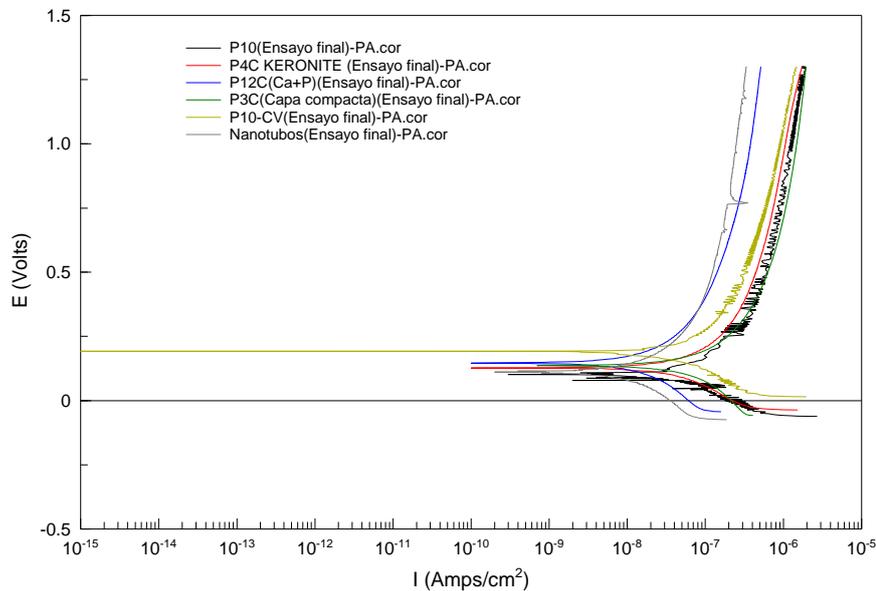


Figura 7.81: Curvas de polarización anódica para todas las muestras tras realizar el último ensayo.

Se aprecia que en todos los casos las muestras recubiertas tienen mejor comportamiento anódico que el material de referencia, pero las diferencias son menos notables que algunas de las observadas en los materiales de partida.

Para tratar de extraer mejor la parte de conclusiones, tanto para el primer ensayo como en el ensayo final, se comparará primeramente la muestra de referencia con los revestimientos realizados, a continuación, se comparará de nuevo la de referencia con los tratamientos superficiales realizados en el laboratorio, para finalizar analizando el conjunto global y sacar la conclusión de cuál es el tratamiento que ha supuesto la mejora de las propiedades de la misma.

Como hemos comentado anteriormente, si analizamos en primer lugar las probetas revestidas para el primer ensayo, en la figura 7.82 puede observarse con claridad como la probeta 12C revestida por Tekniker en la que se ha utilizado un electrolito rico en calcio y fósforo es la que mejor comportamiento presenta, que, aunque como podemos ver, presenta un potencial ligeramente menos noble que la muestra de referencia, pero mayor que la del recubrimiento PEO con Keronite, con una intensidad de corriente menor que la muestra de referencia.

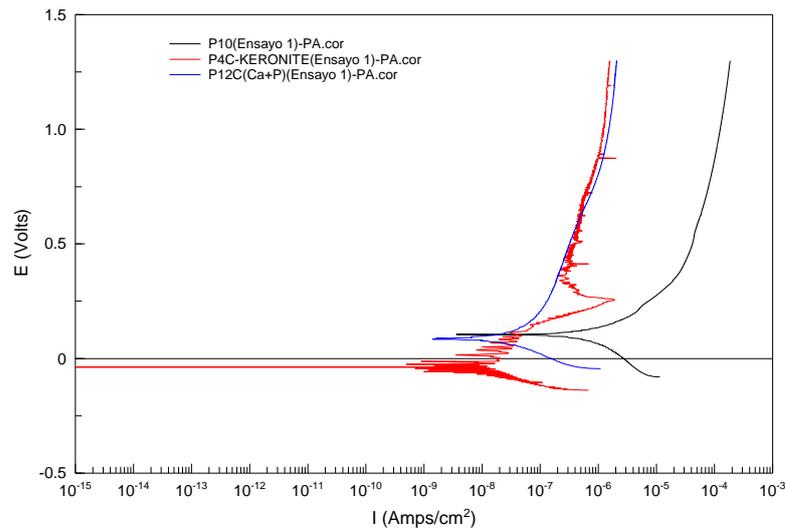


Figura 7.82: Curvas de polarización anódica para la muestra de referencia y las dos muestras revestidas tras el primer ensayo realizado.

Para el resto de tratamientos superficiales realizados, todos han mejorado la respuesta respecto a la aleación de referencia y es la probeta sometida a oxidación electroquímica discontinua (Nanotubos), la que presenta un potencial de corrosión más noble, pero son las probetas revestidas con capas más compactas las que tienen de partida menores densidades de corriente en las diferentes zonas de la curva anódica tal y como podemos ver en la figura 7.83:

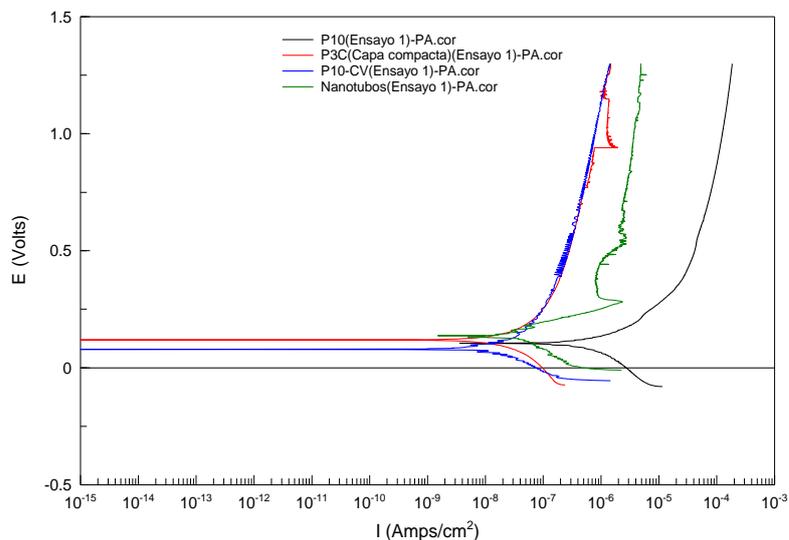


Figura 7.83: Curvas de polarización anódica para la muestra de referencia y las tres muestras tratadas superficialmente tras el primer ensayo realizado.

En cuanto al ensayo final, esto es una vez que han sido expuestas al medio durante una media de 89 días, si analizamos en primer lugar a las probetas revestidas, en la figura 7.84 puede observarse con claridad como la probeta 12C revestida por Tekniker en la que se ha utilizado un electrolito rico en calcio y fósforo sigue siendo la que mejor comportamiento presenta, siendo su potencial de corrosión el más noble y presentando una menor intensidad de corriente.

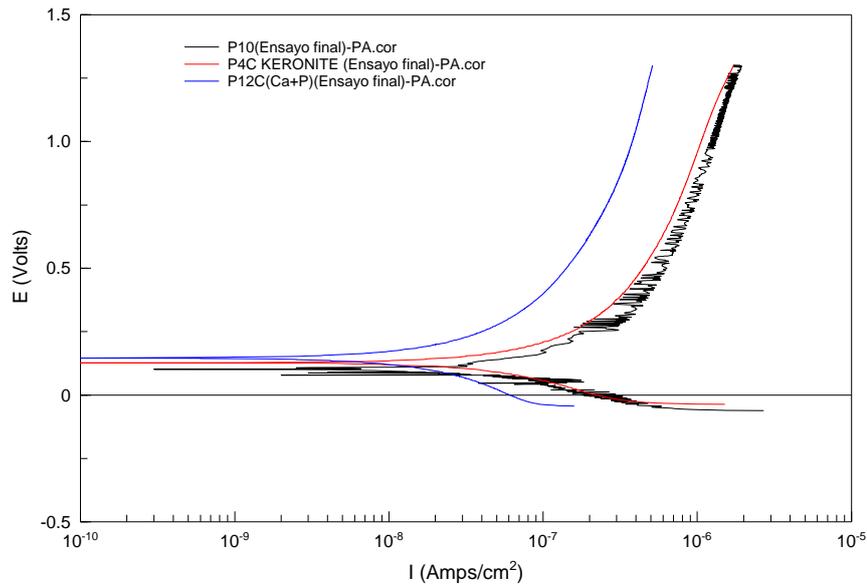


Figura 7.84: Curvas de polarización anódica para la muestra de referencia y las dos muestras revestidas tras el último ensayo realizado.

Para el caso de los tratamientos superficiales realizados en el laboratorio, la probeta sometida a oxidación electroquímica discontinua (Nanotubos), es de nuevo la que mejor se comporta respecto del titanio de referencia, ya que, aunque es la que presenta un potencial de corrosión ligeramente menos noble, la densidad de corriente es menor durante todo el barrido anódico y por lo tanto menor es su velocidad de corrosión. En cambio, la probeta tratada superficialmente mediante la técnica de voltametría cíclica (curva azul), es la que presenta un comportamiento más noble, pero presenta mayor densidad de corrosión que las otras; aunque en todos los casos los tratamientos de oxidación son recomendables desde el punto de vista del comportamiento anódico de la aleación.

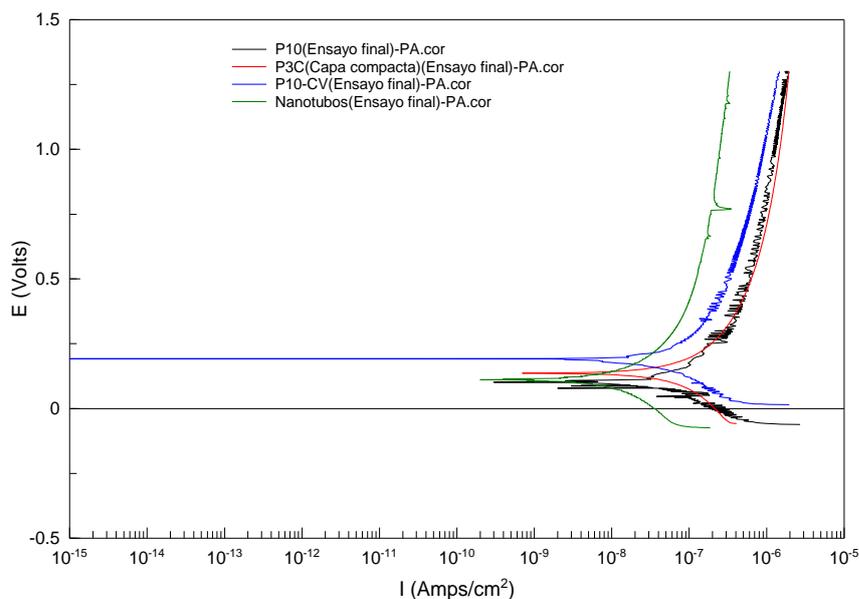


Figura 7.85: Curvas de polarización anódica para la muestra de referencia y las tres muestras tratadas superficiales tras el último ensayo realizado.

Analizando el conjunto, en los materiales de partida hemos podido ver claramente como la que mejor comportamiento frente a la corrosión ha presentado es la probeta revestida por PEO con electrolito de Tekniker, rico en calcio y fosforo. Tras el transcurso del tiempo de exposición, esta muestra y la sometida a tratamiento superficial de oxidación anódica en electrolitos que presentan iones flúor y originan capas discontinuas con formación de nanotubos son las que menores densidades de corriente presentan, pero la primera es la que presenta un comportamiento más noble que ésta, con lo cual, tras el transcurso de los ensayos, la probeta revestida por Tekniker sigue siendo la que mejor comportamiento frente a la corrosión presenta tanto en la situación de partida como en su evolución con el tiempo de ensayo en condiciones de servicio.

Para completar este estudio se analizaron las curvas de polarización anódica mediante análisis de Tafel con objeto de obtener datos cuantitativos de (E_{corr}), (i_{corr}) de las diferentes muestras tanto en la situación de partida como tras su comportamiento en servicio. También a efectos comparativos se ha determinado la densidad de corriente dentro del rango de pasividad a un potencial constante que se ha seleccionado a 0.75V.

| MATERIAL | Ensayo | Ecorr (mV) | Icorr (μA) | Ipas (μA) |
|---------------------|---------|------------|-------------------------|------------------------|
| Referencia | Inicial | 105 | 1.48 | 61.3 |
| | Final | 156 | 3.65 | 8.6 |
| PEO Tecniker Ca+P | Inicial | 162 | $4.4 \cdot 10^{-4}$ | 0.018 |
| | Final | 146 | $6.0 \cdot 10^{-3}$ | 0.20 |
| PEO Keronite | Inicial | 115 | 0.19 | 1.9 |
| | Final | 127 | 0.03 | 0.62 |
| Voltametría Cíclica | Inicial | 80.5 | 0.02 | 0.41 |
| | Final | 191 | 0.04 | 0.47 |
| Capa Compacta | Inicial | 119 | 0.017 | 0.39 |
| | Final | 136 | 0.12 | 0.89 |
| Nanotubos | Inicial | 137 | 0.009 | 2.5 |
| | Final | 111 | 0.018 | 0.015 |

Tabla 7.23: Datos obtenidos de los ensayos de corrosión mediante el análisis de Tafel para cada una de las muestras.

Los resultados corroboran las apreciaciones cualitativas realizadas anteriormente. Todos los revestimientos tienen un efecto positivo tanto a corto como a largo plazo. En todos los casos tanto las densidades de corriente de corrosión como las densidades de corriente pasivas alcanzan valores máximos para la aleación de referencia sin revestimiento.

De todos los revestimientos es el revestimiento PEO con electrolito de Tekniker rico en Ca+P el que muestra menores densidades de corriente que son especialmente bajas en la situación de partida. Con la exposición al medio de ensayo se observa un peor comportamiento si bien a pesar de ello es esta muestra revestida la que sigue presentando los valores de densidad de corriente mínimos también en los ensayos finales.

Respecto a las muestras revestidas con capas superficiales en el laboratorio, todas ellas mejoran el comportamiento en servicio de la aleación base, pero su evolución con el tiempo es diferente de unas a otras. La muestra con óxidos discontinuos (nanotubos) experimenta una sensible disminución de corriente con el comportamiento en servicio de modo que en el ensayo final muestra mejor comportamiento que las recubiertas por voltametría cíclica y por

oxidación anódica con capa más continua. Esta última experimenta un ligero aumento de densidad de corriente a circuito abierto y de pasivación tras la exposición al medio mientras que en la muestra oxidada por voltametría cíclica el efecto del tiempo de ensayo es prácticamente nulo.

Conclusiones

La utilización de revestimientos usando electrolitos ricos en calcio y fosforo, hace que se disminuya la velocidad de corrosión considerablemente, presentando un mejor comportamiento que el revestimiento de Keronite y que el resto de tratamientos superficiales realizados, siendo este revestimiento el mejor candidato a la hora de utilizarla en el ámbito de la implantología dental, si bien todos los revestimientos mejoran el comportamiento anódico de la aleación base de titanio.

7.3. RESULTADOS DE LOS ENSAYOS DE TRIBOCORROSIÓN

7.3.1. ENSAYO DE TRIBOCORROSIÓN A CIRCUITO ABIERTO (OCP)

7.3.1.1. Curvas de potencial a circuito abierto

En este apartado se presentan los resultados del ensayo de corrosión a circuito abierto en medio fisiológico en saliva artificial realizado durante un tiempo total de 7200 segundos, de los cuales los primeros 1800 segundos el ensayo se encuentra a circuito abierto en donde el brazo está levantado, posteriormente se baja el brazo durante 3600 segundos hasta alcanzar la cifra de 5400 segundos donde se vuelve a levantar el brazo y finalmente 1800 segundos a circuito abierto hasta alcanzar los 7200 segundos finales del ensayo.

Durante la duración del ensayo se han registrado en el potencióstato los datos del potencial de corrosión conjuntamente con los datos del coeficiente de fricción que no suministra el tribómetro.

Se comentarán por tanto 3 zonas de las curvas obtenidas que comprenden las 3 fases del ensayo:

- Brazo levantado
- Brazo bajado
- Brazo levantado

Aleación de Titanio de referencia Ti6Al4V

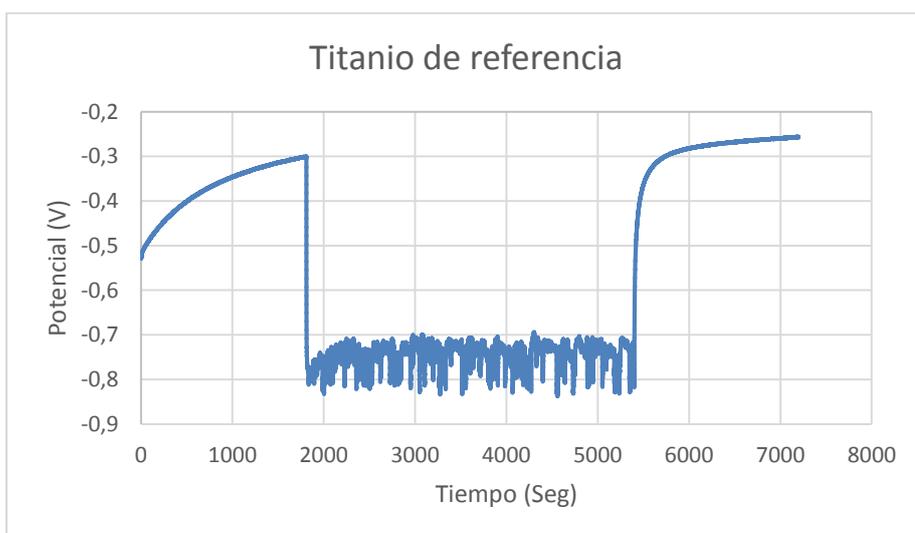


Figura 7.86: Registro del potencial a circuito abierto para el titanio de referencia.

En la figura 7.86 podemos ver la evolución del potencial a circuito abierto antes, durante y después de finalizar el deslizamiento que realiza la bola de alúmina sobre la superficie de nuestra probeta ensayada.

Podemos ver que antes de iniciar el deslizamiento, el potencial a circuito abierto registrado es el característico de un material que se encuentra en su estado pasivo, debido a la protección que le da la capa pasiva formada sobre la superficie de la probeta, proporcionándole cada vez más un carácter positivo, como podemos observar debido a que el potencial va aumentando.

Posteriormente al bajarse el brazo del tribómetro a un tiempo de 1800 segundos y entrar en contacto la bola de alúmina con la superficie de la probeta, vemos como el potencial cae de manera abrupta de forma instantánea hacia el lado catódico debido a que se rompe la capa pasiva, es decir que se vuelve activo, ya que el potencial a circuito abierto de un material que se encuentra en estado activo es más negativo que si se encuentra en estado pasivo, tal y como puede verse en la figura mostrada anteriormente.

Al terminar el deslizamiento a los 5400 segundos, vemos como los valores de potencial aumentan, vuelve a formarse la capa pasiva, pero no consigue llegar a los valores registrados antes de bajar el brazo del tribómetro y que comenzara el deslizamiento.

Si hacemos zoom a la zona en la cual el material se encuentra en estado activo obtenemos la figura 7.87:

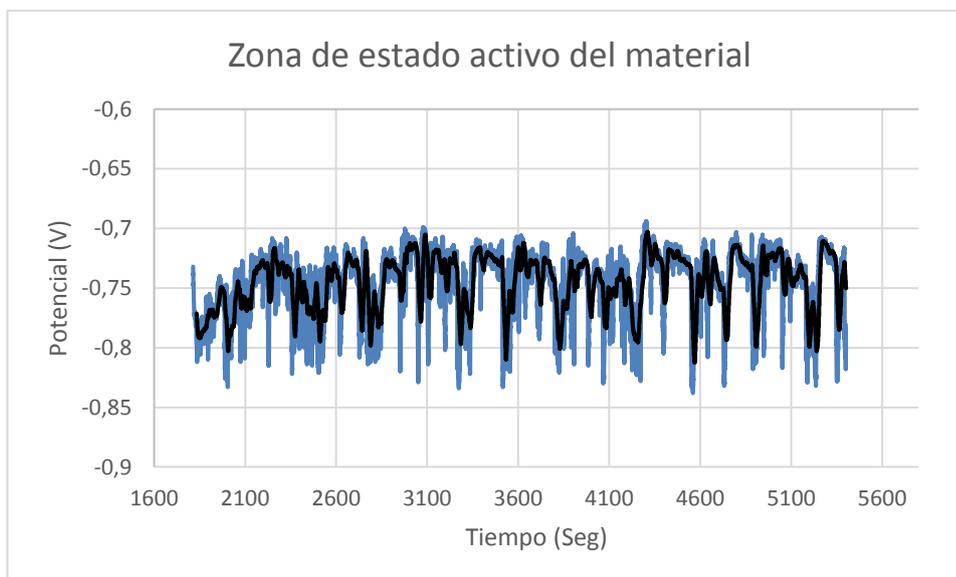


Figura 7.87: Registro del potencial en la zona activa del material.

El valor medio del potencial en la zona activa es de $-0,74$ V tal y como se ve en la figura 7.87.

Aleación de Titanio recubierta por PEO con KERONITE

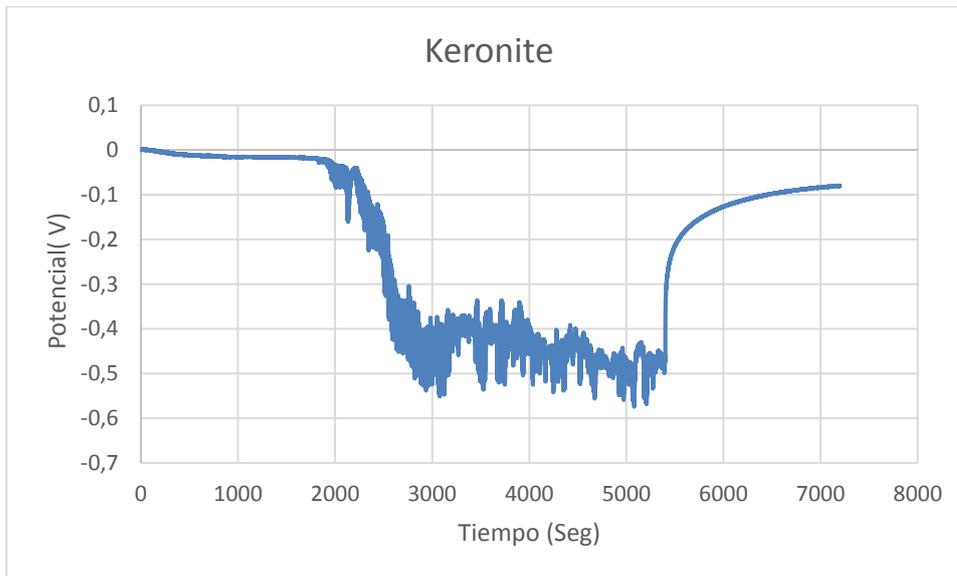


Figura 7.88: Registro del potencial a circuito abierto para la aleación de Titanio recubierta por PEO con Keronite.

En la figura 7.88 podemos ver la evolución del potencial a circuito abierto antes, durante y después de finalizar el deslizamiento que realiza la bola de alúmina sobre la superficie de nuestra probeta ensayada.

Podemos ver que antes de iniciar el deslizamiento, el potencial a circuito abierto registrado es el característico de un material que se encuentra en su estado pasivo, debido a la protección que le da la capa pasiva formada sobre la superficie de la probeta, proporcionándole un carácter positivo, el potencial es mucho más positivo que en el titanio de referencia lo que indica que el material es más resistente termodinámicamente a circuito abierto.

Posteriormente al bajar el brazo del tribómetro a un tiempo de 1800 segundos y entrar en contacto la bola de alúmina con la superficie de la probeta, vemos como el potencial no cae de manera abrupta al romperse la capa pasiva de forma instantánea hacia el lado catódico tal y como ocurría en la probeta de referencia y adquirir un estado activo, sino que tarda más tiempo y lo hace de manera progresiva. Al terminar el deslizamiento a los 5400 segundos, vemos como los valores de potencial aumentan, vuelve a formarse la capa pasiva, pero no consigue llegar a los valores registrados antes de bajar el brazo del tribómetro y que comenzara el deslizamiento.

Si hacemos zoom a la zona en la cual el brazo se encuentra ejerciendo presión en la superficie de nuestra probeta, podemos ver que el potencial no cae abruptamente como en el caso de la probeta de referencia, sino que tarda un tiempo en romper la capa pasiva, tal y como podemos ver en la figura 7.89:

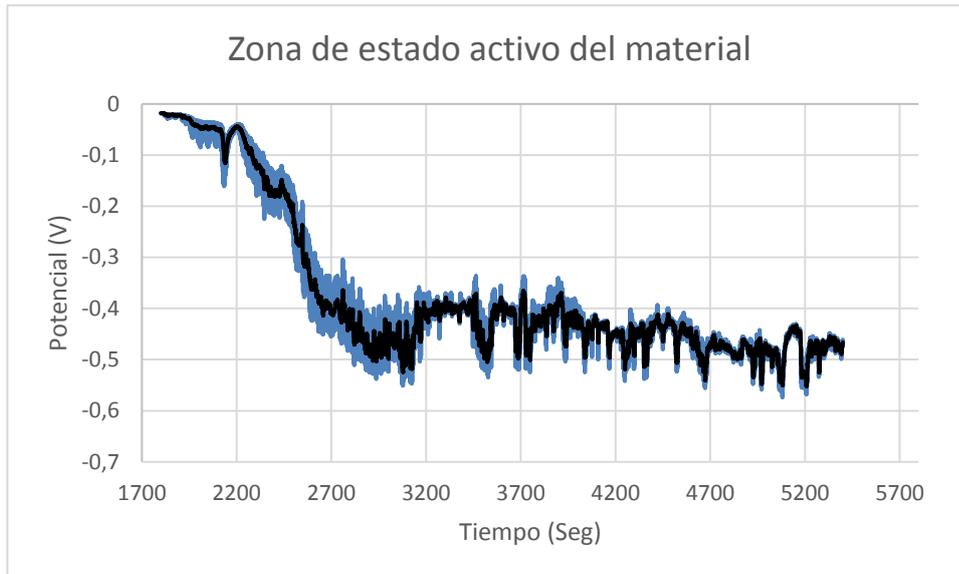


Figura 7.89: Registro del potencial en la zona activa del material para la aleación de Titanio recubierta por PEO con Keronite.

La media obtenida para el tramo registrado en la figura 7.89 ha sido de -0,37 V.

Haciendo un poco más de zoom a la figura 7.89 y lo representamos en la figura 7.90 puede verse más claro como tarda en bajar el potencial hacia la zona activa.

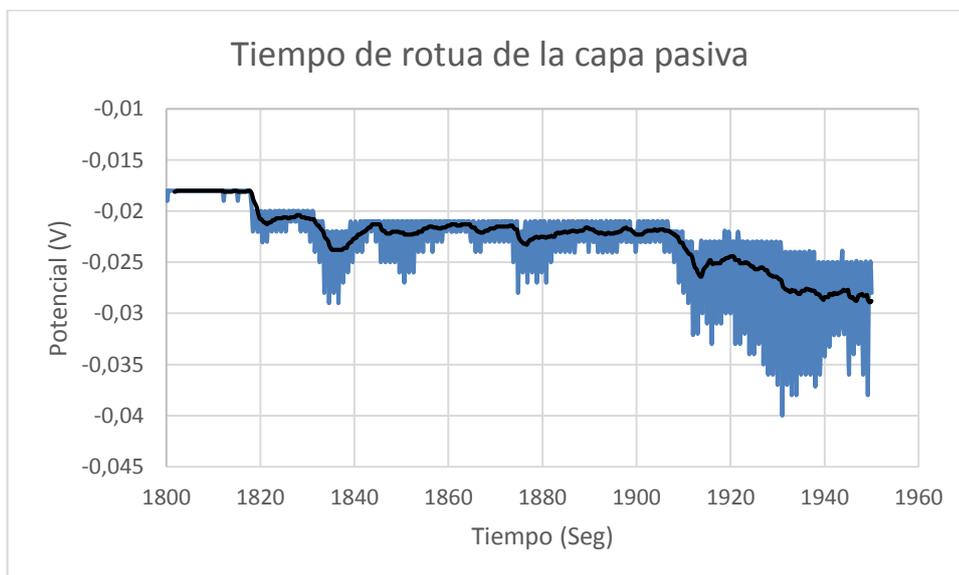


Figura 7.90: Tiempo de rotura de la capa pasiva para la aleación de Titanio recubierta por PEO con Keronite.

Los potenciales tanto en la zona de desgaste como en la etapa de recuperación son mucho más nobles que los observados durante el desgaste de la probeta de titanio de referencia.

Aleación de Titanio recubierta por PEO con Tekniker Ca+P

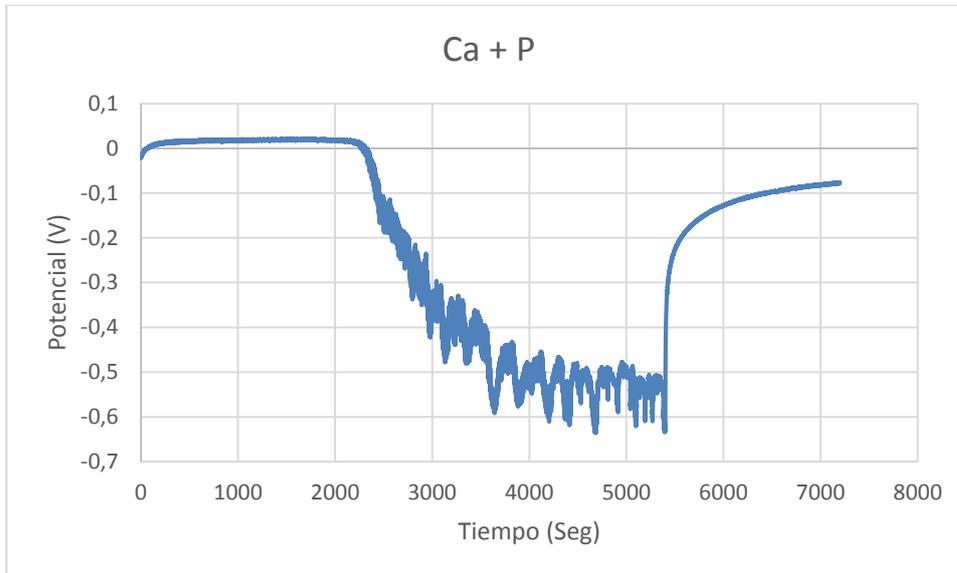


Figura 7.91: Registro del potencial a circuito abierto para la aleación de Titanio recubierta por PEO con Tekniker Ca+P.

En la figura 7.91 podemos ver la evolución del potencial a circuito abierto antes, durante y después de finalizar el deslizamiento que realiza la bola de alúmina sobre la superficie de nuestra probeta ensayada.

Podemos ver que antes de iniciar el deslizamiento, el potencial a circuito abierto registrado es el característico de un material que se encuentra en su estado pasivo, debido a la protección que le da la capa pasiva formada sobre la superficie de la probeta, proporcionándole un carácter positivo. El potencial es similar al observado sobre la probeta recubierta por PEO con Keronite.

Posteriormente al bajarse el brazo del tribómetro a un tiempo de 1800 segundos y entrar en contacto la bola de alúmina con la superficie de la probeta, vemos como el potencial no cae de manera abrupta al romperse la capa pasiva de forma instantánea hacia el lado catódico tal y como ocurría en la probeta de referencia y adquirir un estado activo, sino que tarda más tiempo. Al terminar el deslizamiento a los 5400 segundos, vemos como los valores de potencial aumentan, vuelve a formarse la capa pasiva, pero no consigue llegar a los valores registrados antes de bajar el brazo del tribómetro y que comenzara el deslizamiento.

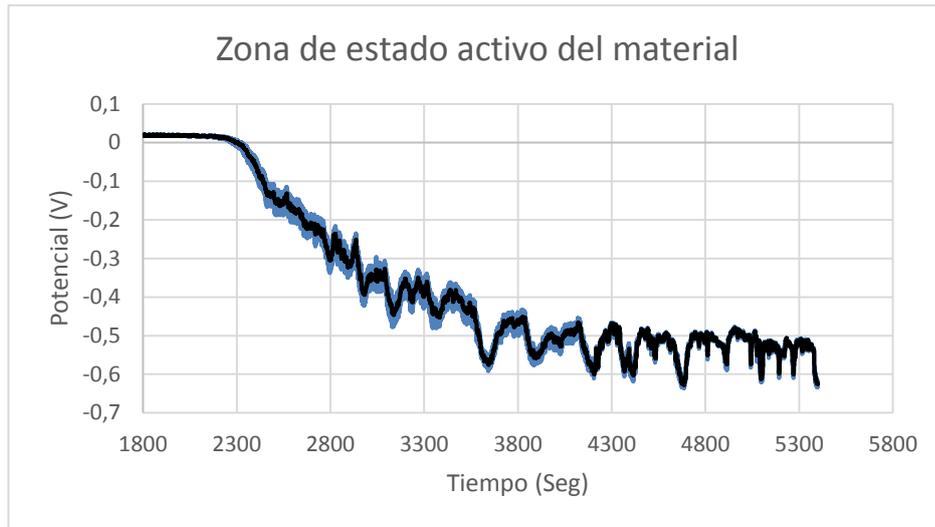


Figura 7.92: Registro del potencial en la zona activa del material para la probeta de aleación de Titanio recubierta por PEO con Tekniker Ca+P.

La media obtenida para el tramo registrado en la figura 7.92 ha sido de -0,36 V.

Al igual que ocurría con el revestimiento de Keronite convencional los potenciales en las diferentes fases del ensayo son mucho más nobles que en la probeta de referencia y muy similares para los dos revestimientos.

Analizamos a continuación con algo más de detalle la diferencia entre los dos recubrimientos realizados con PEO. Para ello al igual que hicimos con la probeta de aleación de Titanio recubierta por PEO con Keronite representamos en la figura 7.93 el tiempo que tarda en romperse la capa pasiva en la probeta de aleación de Titanio recubierta por PEO con Tekniker Ca+P.

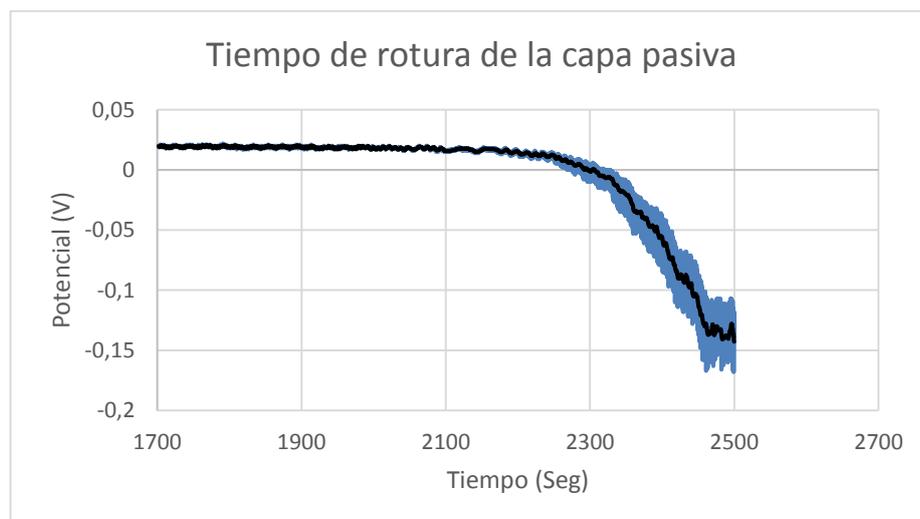


Figura 7.93: Tiempo de rotura de la capa pasiva para la probeta de aleación de Titanio recubierta por PEO con Tekniker Ca+P.

Si comparamos el tiempo que tarda en caer el potencial hacia la zona activa en las dos probetas revestidas se puede ver que la probeta de calcio-fosforo aguanta más. [Figura 7.94]

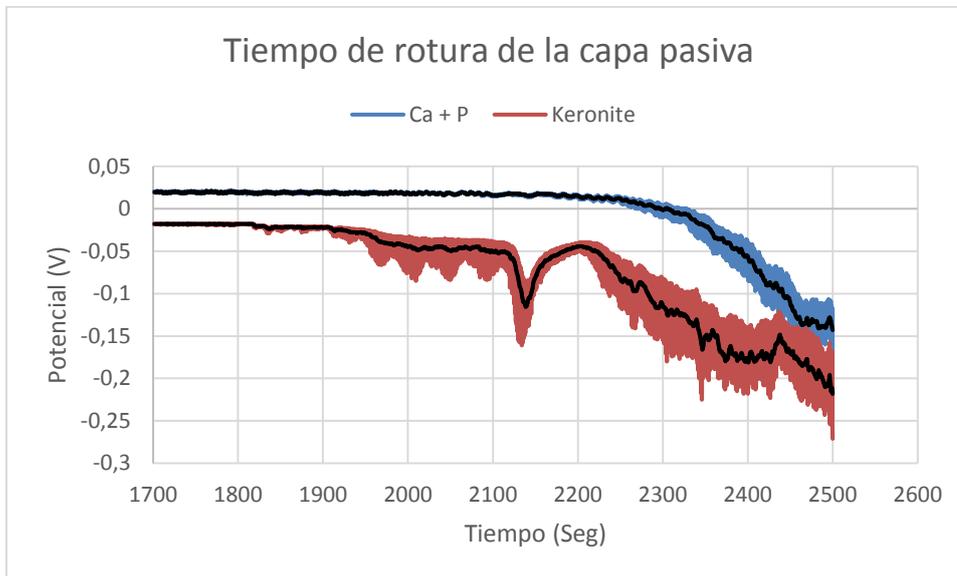


Figura 7.94: Comparación del tiempo de rotura de la capa pasiva en las probetas recubiertas.

COMPARATIVA

Para finalizar este apartado se llevará a cabo la comparación de las curvas de potencial a circuito abierto para las tres muestras ensayadas, para ello se representará en la figura 7.95 las tres curvas para poder ver cuál es la que presenta mejor comportamiento frente a los procesos combinados de corrosión y desgaste en saliva artificial.

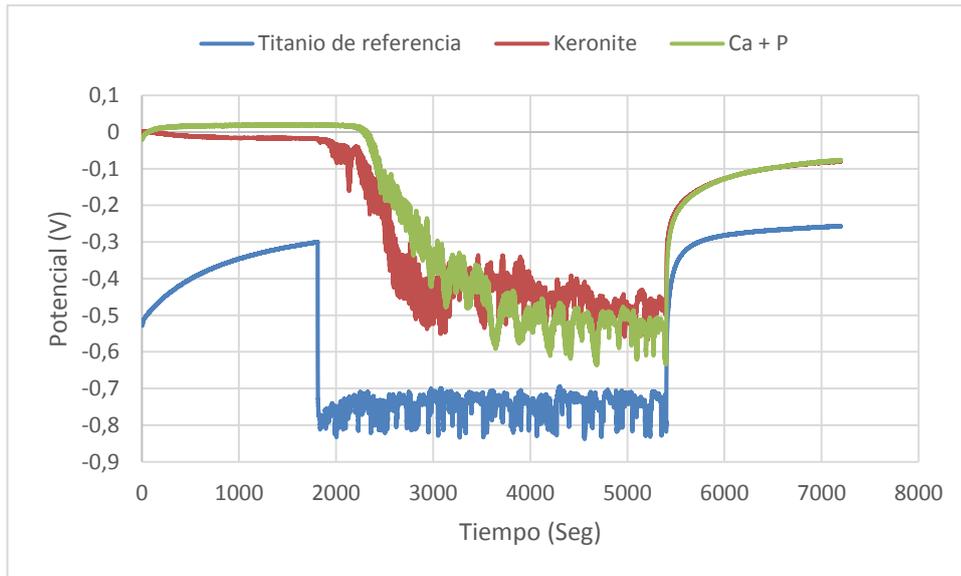


Figura 7.95: Comparación curvas de potencial.

Podemos apreciar en la figura 7.95 que las probetas revestidas tienen un comportamiento mucho mejor que el titanio de referencia, en cuanto a las muestras revestidas las dos tienen un comportamiento muy bueno si bien la probeta calcio-fosforo es la que presenta un comportamiento más noble, es decir, que es la que presenta un potencial de corrosión mayor durante al menos las primeras fases del ensayo, por tanto, podemos concluir que se comporta mejor en estas condiciones de ensayo.

7.3.1.2. Curvas del coeficiente de fricción

Aleación de Titanio de referencia Ti6Al4V

En la figura 7.96 podemos ver la evolución del coeficiente de fricción durante el ensayo a circuito abierto para el titanio de referencia.

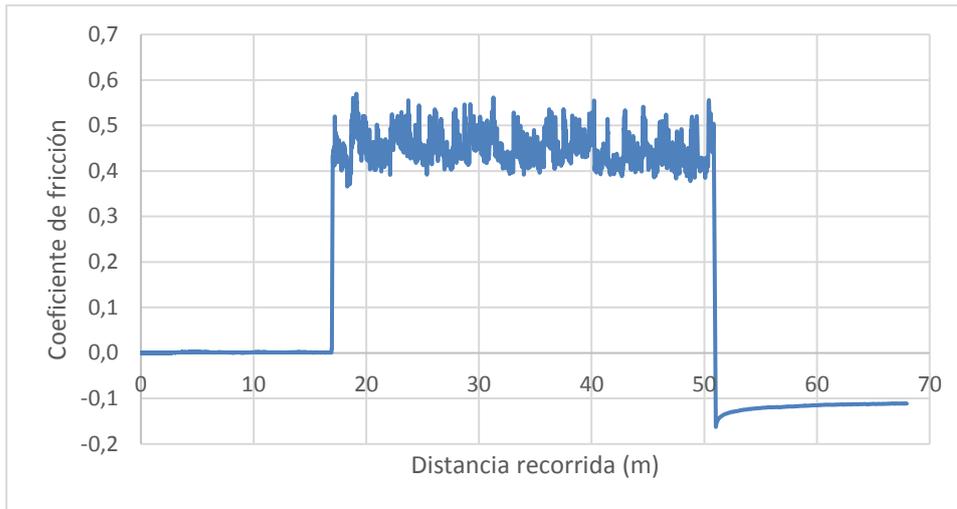


Figura 7.96: Registro del coeficiente de fricción para la aleación de Titanio Ti6Al4V de referencia.

Como es lógico cuando comienza el ensayo el valor del coeficiente de fricción es nulo ya que el brazo del tribómetro no está realizando ninguna fuerza sobre la superficie. Es a partir de los 17 metros aproximadamente, que es la distancia recorrida en los primeros 1800 segundos, cuando se baja el brazo y se empieza a ver cómo se van generando los valores reales del coeficiente de fricción hasta una distancia de unos 51 metros aproximadamente, equivalente a 5400 segundos en los que de nuevo se levanta el brazo del tribómetro.

Si hacemos zoom a la zona donde el coeficiente de fricción tiene validez, y lo representamos en la figura 7.97, podemos ver entre que valores oscila y poder obtener el valor medio del coeficiente de fricción:

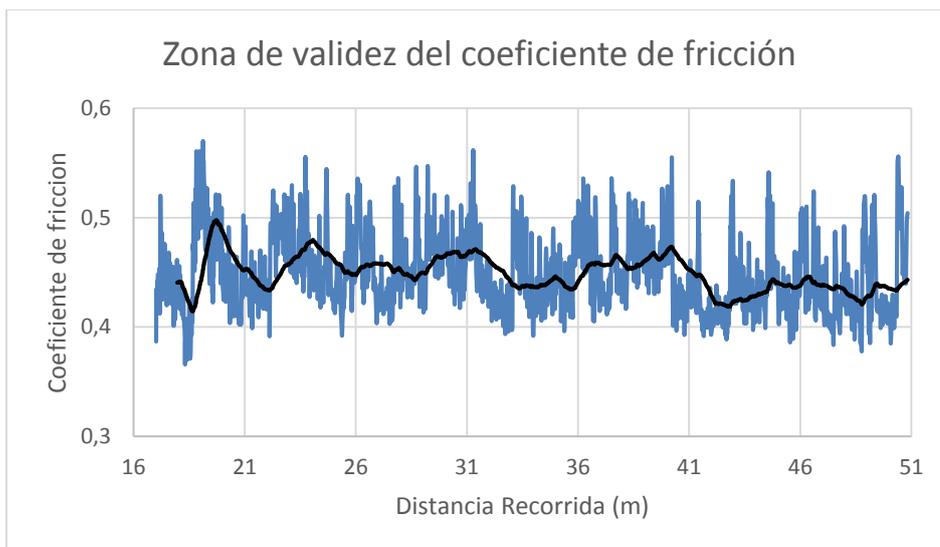


Figura 7.97: Registro del coeficiente de fricción para la aleación de Titanio Ti6Al4V de referencia en la zona en la cual se encuentra el brazo ejerciendo la fuerza.

Podemos ver como el coeficiente de fricción es prácticamente constante durante todo el ensayo alcanzando un valor medio de 0,45.

Aleación de Titanio recubierta por PEO con Keronite

Podemos ver en la figura 7.98 como el uso del revestimiento proporcionado por la empresa Keronite Ltd tiene un menor coeficiente de fricción que el que presentaba el titanio de referencia, esto sugiere que presenta una menor fricción. Cabe destacar que el hecho de que aumente el coeficiente de fricción no significa peor comportamiento tribológico y a la inversa. Vemos como al principio el coeficiente de fricción va aumentando para finalmente hacerse prácticamente constante.

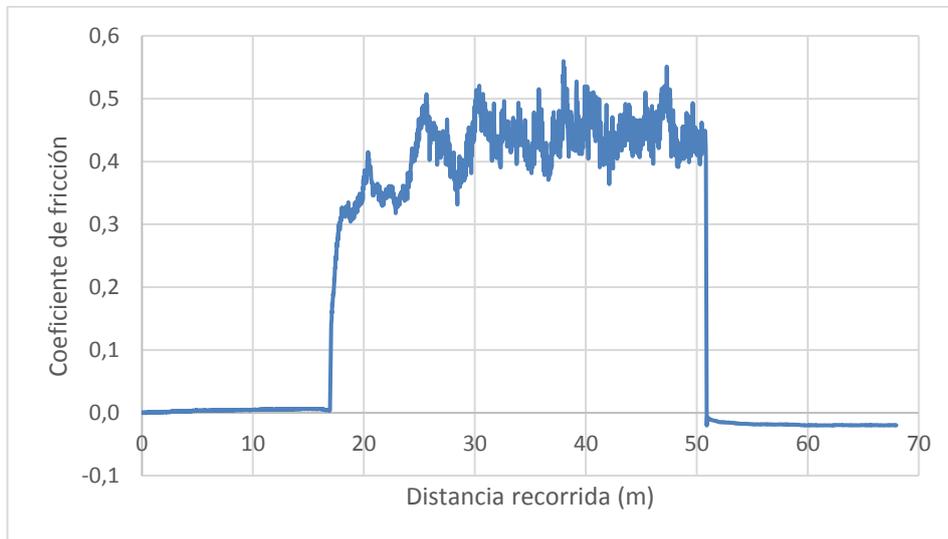


Figura 7.98: Registro del coeficiente de fricción para la aleación de Titanio recubierta por PEO con Keronite.

Si hacemos zoom a la zona donde el coeficiente de fricción tiene validez, y lo representamos en la figura 7.99, podemos ver entre que valores oscila y poder obtener el valor medio del coeficiente de fricción.

Los detritus que se desprenden son los responsables de estas alteraciones.

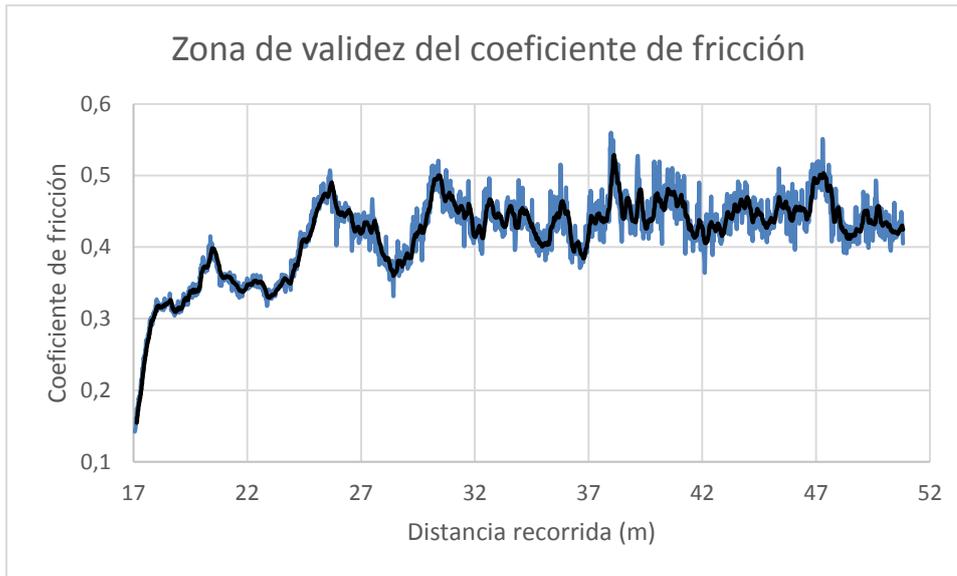


Figura 7.99: Registro del coeficiente de fricción para la aleación de Titanio recubierta por PEO con Keronite en la zona en la cual se encuentra el brazo ejerciendo la fuerza.

Podemos ver como el coeficiente de fricción va aumentando para hacerse luego prácticamente constante y podemos diferenciar dos regiones, una cuando el revestimiento está protegiendo a la superficie de titanio de la fricción y otra cuando ese revestimiento se ha eliminado y está en pleno contacto con la superficie de titanio. Si determinamos el valor medio del coeficiente de fricción durante el periodo en el cual el brazo está bajado, cuyo valor es de 0,4, vemos que es inferior al obtenido en el ensayo en el que se ha ensayado la probeta de titanio de referencia.

Aleación de Titanio recubierta por PEO con Tekniker Ca+P

Podemos ver en la figura 7.100 como el uso del revestimiento con electrolito rico en calcio y fósforo empleado por la empresa Tekniker, tiene un menor coeficiente de fricción que el que presentaba el titanio de referencia. Vemos como al principio el coeficiente de fricción va aumentando para finalmente hacerse prácticamente constante.

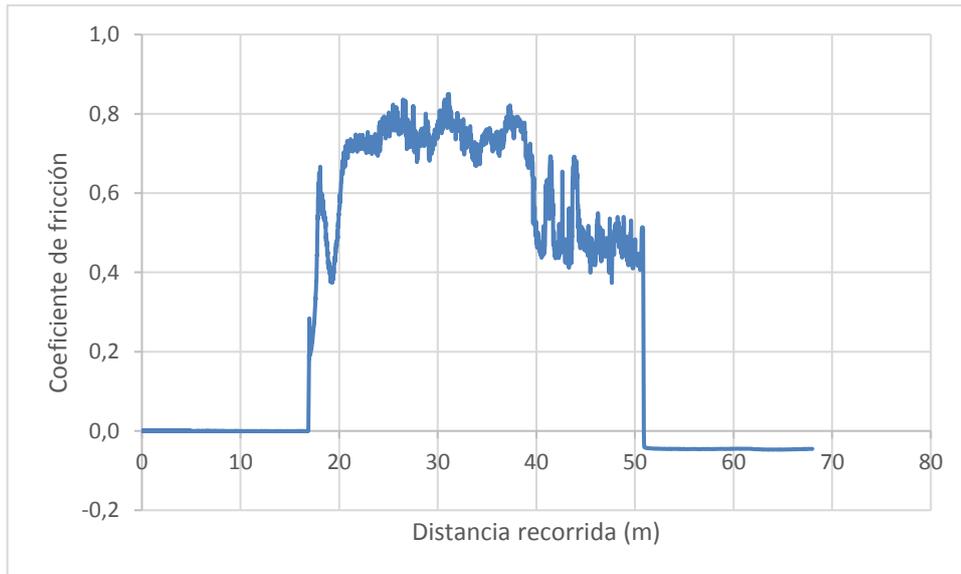


Figura 7.100: Registro del coeficiente de fricción para la aleación de Titanio recubierta por PEO con Tekniker Ca+P.

Si hacemos zoom a la zona donde el coeficiente de fricción tiene validez, y lo representamos en la figura 7.101, podemos ver entre que valores oscila y poder obtener el valor medio del coeficiente de fricción:

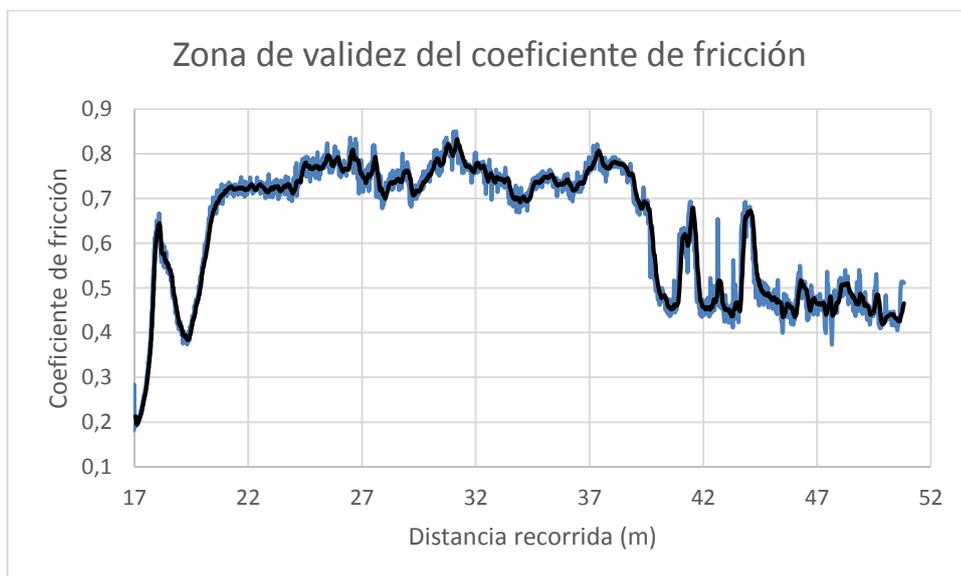


Figura 7.101: Registro del coeficiente de fricción para la aleación de Titanio recubierta por PEO con Tekniker Ca+P en la zona en la cual se encuentra el brazo ejerciendo la fuerza.

Podemos ver como el coeficiente de fricción tiene un registro mucho más variable que en las otras dos muestras, observamos una fuerte oscilación inicial seguida de un fuerte aumento para llegar a un valor prácticamente constante- A diferencia de los resultados en las otras muestras podemos

diferenciar una segunda fase en la que el coeficiente de fricción es mucho menor que nos hace suponer que corresponde a la fase en la que la bola de alúmina está en contacto con el material base. Por tanto, distinguimos dos zonas de comportamiento diferente, una cuando el revestimiento está protegiendo a la superficie de titanio de la fricción y otra cuando ese revestimiento se ha eliminado y está en pleno contacto con la superficie de titanio. Si determinamos el valor medio del coeficiente de fricción durante el periodo en el cual el brazo está bajado, cuyo valor es de 0,61, vemos que es superior al obtenido en el ensayo en el que se ha ensayado la probeta de titanio de referencia y en el de la probeta de keronite. Presenta claramente mayor fricción, aunque esto no necesariamente implica peor comportamiento tribológico, para conocer esto debemos analizar la resistencia al desgaste.

Comparativa

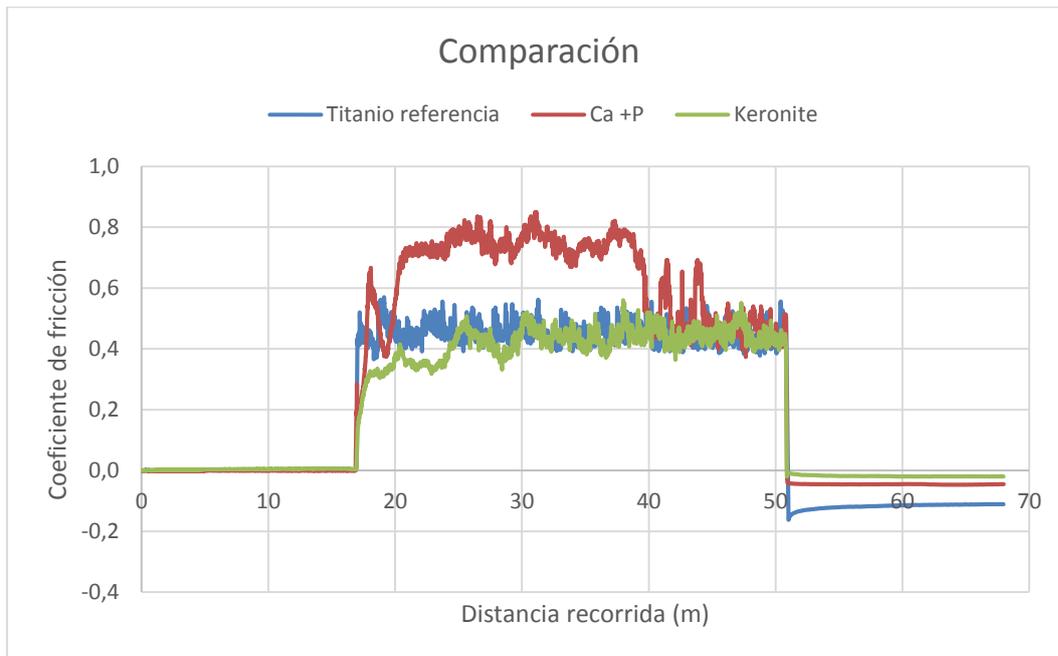


Figura 7.102: Comparativa del registro del coeficiente de fricción para las diferentes probetas estudiadas.

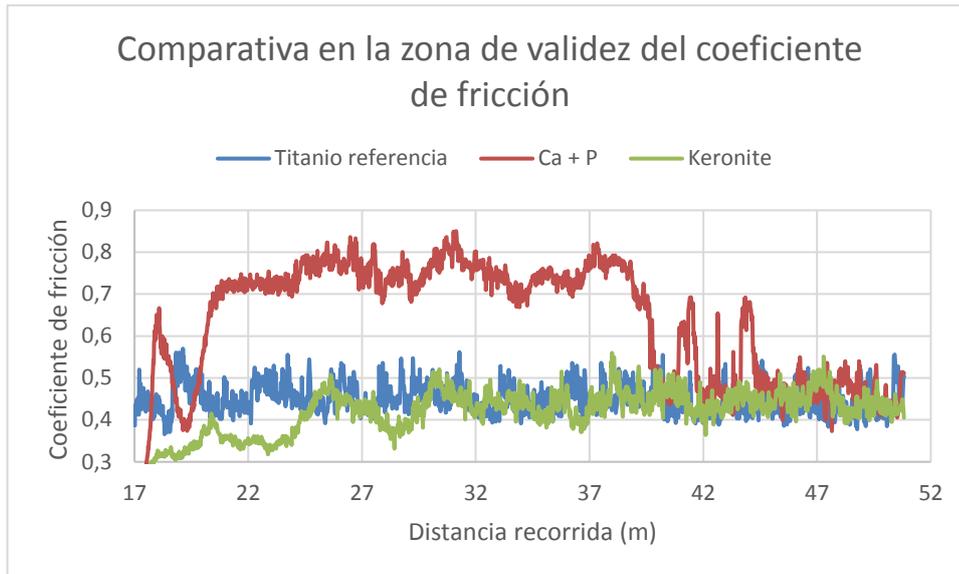


Figura 7.103: Comparativa del registro del coeficiente de fricción para las diferentes probetas estudiadas.

7.3.1.3. Perdida en peso

Como se comentó anteriormente para realizar este apartado se procede a realizar el pesado inicial y final de las probetas a ensayar. Las variaciones tan pequeñas de los resultados obtenidos han reflejado que apenas ha existido pérdida en peso en los ensayos realizados, indicativo de que las probetas obtenidas por el proceso de pulvimetalurgia no dan buenos resultados en los ensayos de tribocorrosión. Esto es lógico ya que la presencia de poros hace que se llenen de detritus en las primeras fases del ensayo que no se pueden eliminar durante el proceso de limpieza y por ello el peso final es superior al inicial a pesar del desgaste.

7.3.1.4. Volumen desgastado

Para concluir con los resultados obtenidos en el ensayo de tribocorrosión, a continuación, en la figura 7.18 se muestra el volumen que se ha desgastado durante la realización del ensayo.

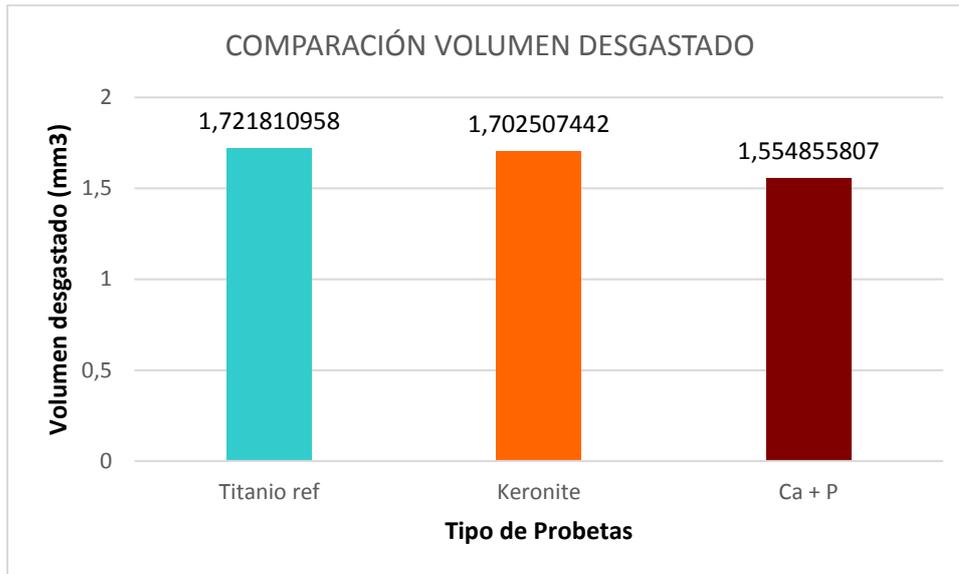


Figura 7.104: Volumen desgastado en mm³ por cada probeta en el ensayo de tribocorrosión de polarización anódica.

Como puede apreciarse, en la figura 7.104, la probeta en la cual se ha utilizado un electrolito de calcio-fosforo para realizar el revestimiento es la que ha tenido un menor volumen de desgaste, con lo cual podemos concluir que es la que mejor se comporta frente al desgaste. Así mismo también se ha podido comprobar como la probeta revestida con Keronite ha tenido un menor volumen desgastado que la de referencia, por lo tanto, se comporta mejor frente al desgaste que ésta, que también era lo que se esperaba.

Por tanto, podemos concluir que en todos los casos los revestimientos realizados mediante oxidación por plasma dan lugar a un mejor comportamiento tribocorrosivo en saliva artificial con respecto al titanio de referencia. Se observan potenciales más nobles, menor caída de potencial, mayores coeficientes de fricción, menores pérdidas de volumen que en la aleación sin revestir. Respecto al electrolito el tipo Tekniker enriquecido en fósforo y calcio es el que proporciona el mejor comportamiento tribocorrosivo.

7.4. RESULTADOS DE LOS ENSAYOS DE BIOCOMPATIBILIDAD

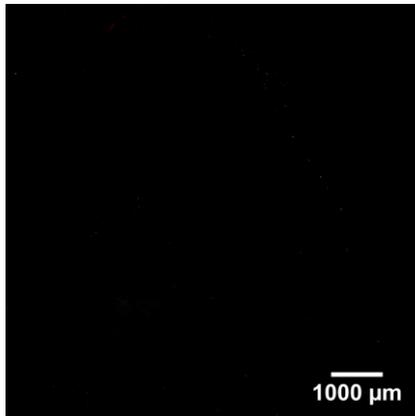
En este apartado se presentarán los resultados de los ensayos de biocompatibilidad de la aleación de Titanio de referencia Ti6Al4V, así como de los dos revestimientos con los que se ha estado trabajando.

Se determinará por tanto cuál de las muestras es la que mejor comportamiento biológico presenta y por lo tanto la mejor candidata a la hora de utilizarla en el ámbito de la implantología dental.

A continuación, se presentarán una serie de imágenes resultado de los ensayos de biocompatibilidad realizados siguiendo el protocolo establecido en el apartado 6.7.3, para ello nos apoyaremos de la distribución de cada una de las muestras en los pocillos de la placa de cultivo que podíamos ver en la figura 6.77 de ese mismo apartado. Posteriormente en la sección de conclusiones, se explicarán los resultados obtenidos al analizar estas imágenes.

Aleación de Titanio de referencia Ti6Al4V

Posición A1



Posición B1

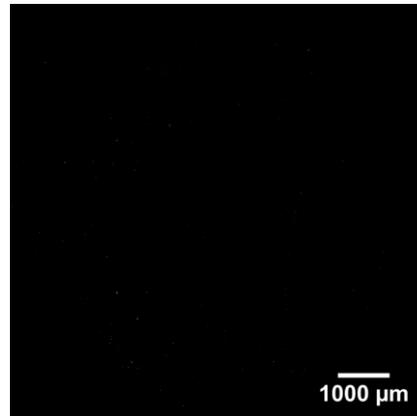


Figura 7.105: Resultado del ensayo L/D para la aleación de Titanio de referencia Ti6Al4V. Muestras en las posiciones A1 (Izquierda) y B1 (Derecha).

Posición C1

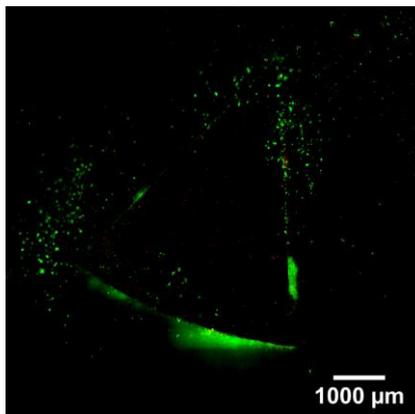


Figura 7.106: Resultado del ensayo L/D para la aleación de Titanio de referencia Ti6Al4V. Muestras en la posición C1.

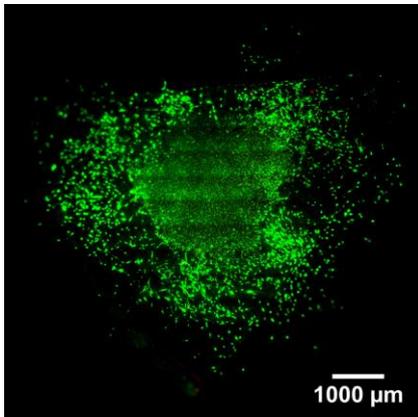
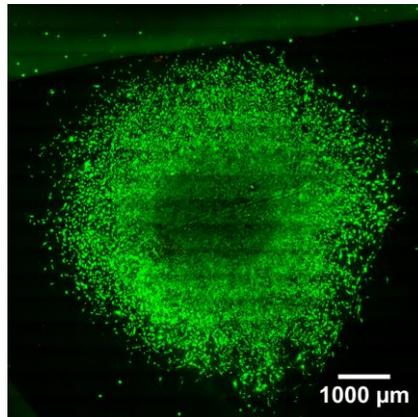
Aleación de Titanio recubierta por PEO con Ca+P**Posición A2****Posición B2**

Figura 7.107: Resultado del ensayo L/D para la aleación de Titanio recubierta por PEO con Tekniker Ca+P. Muestras en las posiciones A2 (Izquierda) y B2 (Derecha).

Si ampliamos, por ejemplo, la imagen 7.107 correspondiente a la posición A2 de la muestra en el pocillo obtenemos la figura 7.108:

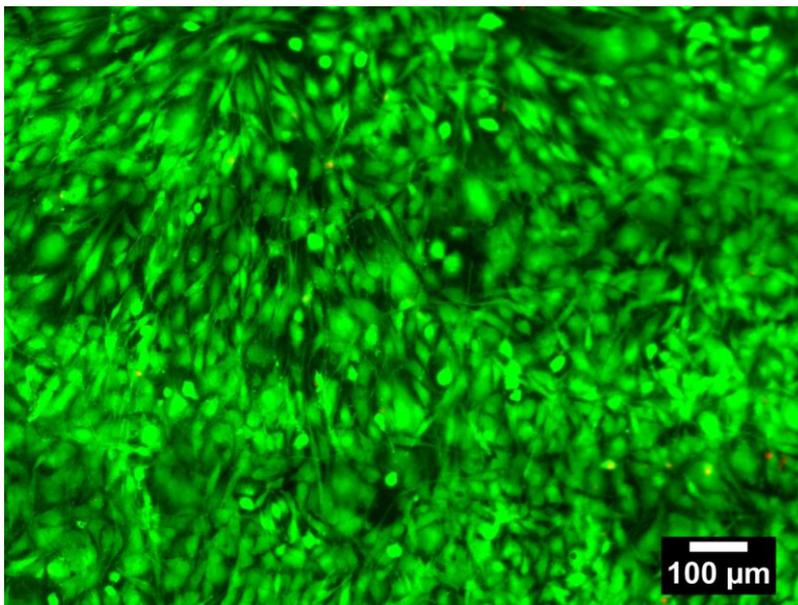


Figura 7.108: Resultado del ensayo L/D para la aleación de Titanio recubierta por PEO con Tekniker Ca+P. Muestra en la posición A2 ampliada.

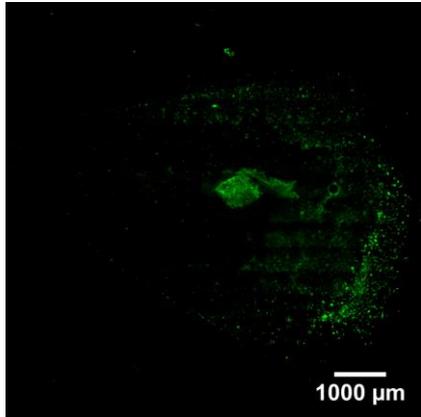
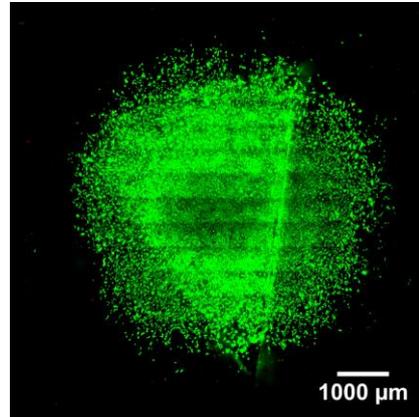
Aleación de Titanio recubierta por PEO con Tekniker Keronite**Posición A3****Posición B3**

Figura 7.109: Resultado del ensayo L/D para la aleación de Titanio recubierta por PEO con Keronite. Muestras en las posiciones A3 (Izquierda) y B3 (Derecha).

Si ampliamos, la figura 7.109 correspondiente a la posición B3 de la muestra en el pocillo obtenemos la figura 7.110:

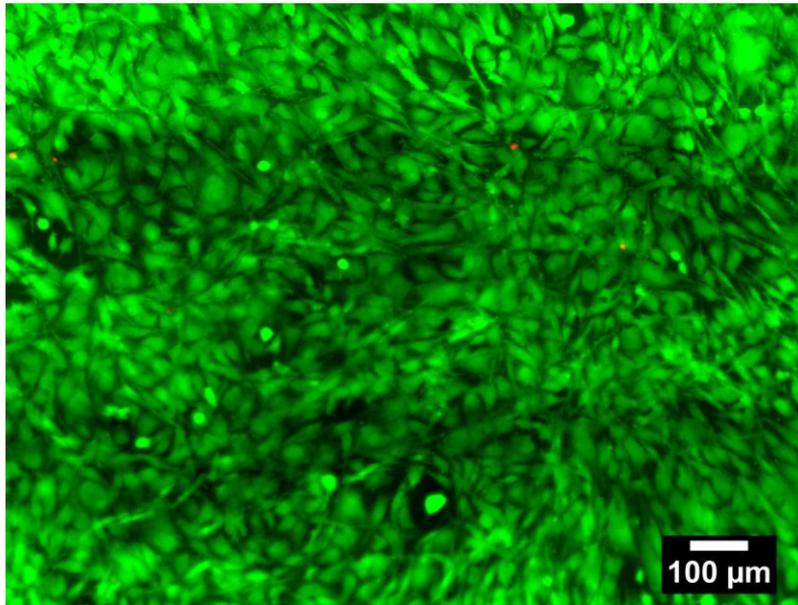


Figura 7.110: Resultado del ensayo L/D para la aleación de Titanio recubierta por PEO Keronite. Muestra en la posición B2 ampliada.

Conclusiones

Las células se adhieren mejor a las superficies de aleación de Titanio recubiertas, probablemente por la rugosidad que éstas presentan, y esto hace que en las muestras de aleación de Titanio de referencia Ti6Al4V sea más difícil encontrar las células adheridas al hacer la tinción, por eso se ven negras las dos imágenes de la figura 7.105, ya que, en el proceso de cambios de medio, lavados antes de la tinción, etc., las células se van de la superficie. Por ello podemos concluir que los recubrimientos son cito compatibles, siendo la muestra de aleación de titanio recubierta por PEO con Keronite la que mejor comportamiento presenta, al poder apreciarse una mayor fluorescencia, así como una mayor concentración de células en la superficie de la misma.

8. Conclusiones

8. CONCLUSIONES

- 1) La aleación de titanio utilizada en este trabajo Ti6Al4V es una aleación bifásica, compuesto por una matriz de fase α con fase β retenida. Presenta una microestructura tipo mil-annealed, formada por granos equiaxiales de α y β intergranular, en donde se pueden observar poros de tamaño reducido y de alto grado de esfericidad distribuidos homogéneamente por la matriz metálica. El porcentaje de porosidad se sitúa aproximadamente entorno a un 5%. La fase α presenta una estructura hexagonal compacta, mientras que β presenta una estructura cúbica centrada en el cuerpo.
- 2) Se han realizado con éxito diferentes tipos de revestimientos superficiales sobre la aleación mediante técnicas electroquímicas en el laboratorio: voltametría cíclica, oxidación anódica formación de nanotubos y oxidación anódica con formación de capa compacta. Así mismo se ha realizado recubrimientos externos mediante PEO en un laboratorio externo utilizando dos electrolitos diferentes.
- 3) Los ensayos de espectroscopía de impedancias electroquímica realizados indican que todos los revestimientos tipo óxido realizados sobre esta aleación tiene un efecto beneficioso en el comportamiento frente a la corrosión en saliva artificial al originar un aumento de la resistencia a la transferencia electrónica y del módulo de impedancias. En cuanto a las diferencias entre estos revestimientos, el creado mediante PEO realizado por Tekniker rico en Ca y P es el que ha dado mejores resultados tanto en los ensayos iniciales como en los ensayos a elevados tiempos de exposición (90días). Tanto el material de partida como las muestras revestidas mejoran su comportamiento a medida que se prolonga su exposición al medio de ensayo si bien es en los revestimientos mediante nanotubos en los que esta mejora es más evidente. Finalmente es el revestimiento generado por voltametría cíclica el que induce menores cambios con respecto al material de referencia tanto en el ensayo inicial como en los ensayos realizados tras sumergir las muestras al medio de ensayo.
- 4) Los ensayos electroquímicos a circuito abierto coinciden en señalar que son los revestimientos realizados mediante PEO los que originan potenciales más nobles tanto en los ensayos iniciales como en los ensayos una vez expuestos los materiales al medio durante aproximadamente 90 días. Respecto a la influencia del electrolito, inicialmente el revestimiento con electrolito tipo Keronite es el que presenta un potencial más noble mientras que después a largo plazo el mejor comportamiento desde el punto de vista termodinámico corresponde al revestimiento con electrolito tipo Tekniker rico en Ca y P.

- 5) Los resultados obtenidos mediante el análisis de circuitos equivalentes muestran que los revestimientos por PEO son los que originan una resistencia mayor y menores valores de capacitancia, indicando un mejor comportamiento frente a la corrosión. Respecto de los ensayos realizados en el laboratorio mediante técnicas electroquímicas, es el revestimiento mediante capa compacta el que mejora más significativamente el comportamiento del material de referencia en los ensayos iniciales. Sin embargo, tras la exposición de 90 días es el material recubierto mediante voltametría cíclica el que presenta mayor resistencia tanto en la capa pasiva como en la transferencia electrónica.
- 6) Los resultados obtenidos en los ensayos de polarización anódica reflejan que la utilización de los revestimientos PEO tipo Tekniker usando electrolitos ricos en calcio y fósforo, son los que dan lugar a una disminución importante de la velocidad de corrosión, presentando un mejor comportamiento incluso que el revestimiento de Keronite y que el resto de tratamientos superficiales realizados, siendo este revestimiento el mejor candidato a la hora de utilizarlo en el ámbito de la implantología dental, si bien todos los revestimientos mejoran el comportamiento anódico de la aleación base de titanio de referencia.
- 7) Los ensayos de tribocorrosión reflejan que los revestimientos realizados mediante PEO dan lugar a una importante mejora en el comportamiento tribocorrosivo en saliva artificial con respecto al titanio de referencia. Se observan potenciales más nobles, menor caída de potencial en condiciones de desgaste, mayores coeficientes de fricción y menores pérdidas de volumen que en la aleación sin revestir. Respecto al electrolito, el tipo Tekniker enriquecido en fósforo y calcio es el que proporciona el mejor comportamiento frente a los procesos combinados de corrosión y desgaste.
- 8) Los ensayos de biocompatibilidad reflejan que las células se adhieren mejor a las superficies de aleación de titanio recubiertas, y es en las muestras de aleación de titanio de referencia Ti6Al4V donde es más difícil encontrar las células adheridas al hacer la tinción. Podemos concluir que los recubrimientos son citocompatibles, siendo la muestra de aleación de titanio recubierta por PEO con Keronite la que mejor comportamiento presenta, al poder apreciarse una mayor fluorescencia, así como una mayor concentración de células en la superficie de la misma.
- 9) Finalmente concluir que los revestimientos realizados mediante PEO sobre aleaciones de titanio pulvimetalúrgico son una interesante vía para mejorar el comportamiento frente a la corrosión, frente a los procesos tribológicos a la vez que se mejora la biocompatibilidad siendo por tanto especialmente recomendables para su utilización en biomateriales.

9. Bibliografía

9. BIBLIOGRAFÍA

Libros y artículos científicos consultados

- [1] P.G. Esteban, Leandro Bolzoni, Elisa María Ruiz Navas, Elena Gordo Odériz. "Introducción al procesado pulvimetalúrgico del titanio". Revista de metalurgia, Vol 47 No 2, 2011.
- [2] G. Crowley, Adv. Mater. Process. Vol 161, No 11, pp 25-27. 2003.
- [3] Grant Crowley. "HOW TO EXTRACT LOW-COST TITANIUM". International Titanium Powder LLC Lockport, Illinois. ADVANCED MATERIALS & PROCESSES. NOVEMBER 2003.
- [4] William D. Callister, David G. Rethwisch. "Ciencia e ingeniería de materiales". 2ª edición. 2015.
- [5] Park. J.R. "Bionutrients Science and Engineering". Plenum Press Ed. 1993.
- [6] Williams. D.F. "Biocompatibility of implant materials". Sector Publishing Limited. London. 1976.
- [7] M. R. Shanabarger. "Comparative study of the initial oxidation behavior of a series of titanium-aluminium alloys". Applied Surface Science. Vol 134. 1998.
- [8] Polmear. I.J. "Light alloys: Metallurgy of the light metals". Edward Arnold. 2ª edición. 1989.
- [9] García Poggio. J.A. Tarín. P. y Suarez/. E. "Estudio de las transformaciones estructurales de diversas aleaciones de titanio". VI Asamblea General del CENIM. Madrid 1985.
- [10] G. Lütjering, J. C. Williams, Titanium, Springer, 2003.
- [11] Carlos Mario Garzón, Edna Consuelo Corredor, José Edgar Alfonso. "Characterization of adherence for Ti6Al4V films RF magnetron sputter grown on stainless steels". Vol 81 No 185, pp 175-181, June 2014.
- [12] F.J. GIL, A. CRESPO, J.M. MANERO, D. RODRIGUEZ Y J.A. PLANELL. "Mejora de la resistencia al desgaste de titanio y sus aleaciones utilizados para prótesis articulares". Biomecánica, Vol 10, No 2, pp. 20-37, 2002.
- [14] Alberto Ugaz Lock e Isabel Díaz Tang. "Principios de las técnicas electroquímicas en estudios de procesos de corrosión". Revista de Química. Vol. II. NO I. Junio de 1988.

- [17] Ruiz, J.M., Torralba, J.M. "Corrosion test methods study for p/m austenitic stainless steels". Science and technology of sintering. 1987.
- [18] Joan Lario-Femenía*, Angélica Amigó-Mata, Ángel Vicente-Escuder, Francisco Segovia-López, Vicente Amigó-Borrás "Desarrollo de las aleaciones de titanio y tratamientos superficiales para incrementar la vida útil de los implantes". Revista de metalurgia, Vol 52, No 4, 2016.
- [19] Mitsuo Niinomi. "Metals for Biomedical Devices". Woodhead Publishing. 2010.
- [20] Cremasco, A., Osório, W.R., Freire, C.M., Garcia, A., Caram, R. "Electrochemical corrosion behavior of a Ti-35Nb alloy for medical prostheses. Electrochim". Acta 53, No14, pp 4867-4874. 2008.
- [21] Matthew Siniawski. "Abrasive wear of boron carbide (B₄C) coatings". World Tribology Congress III. September 12-16, 2005.
- [23] José Luis Vázquez Gutiérrez. "Empleo de la técnica de espectroscopía de impedancias electroquímicas para la caracterización de biomateriales. Aplicación a una aleación biomédica de co-cr-mo." Tesis de Máster. Diciembre 2007.
- [25] J.M. Guilermány, M. Torrel, S. Dosta y J.R. Miguel. "Caracterización de las propiedades de resistencia a la oxidación y desgaste de recubrimientos de proyección térmica de alta velocidad para la protección de incineradoras de residuos sólidos urbanos" Revista de metalurgia, Vol 44, No 4, pp 317-325, Julio-agosto 2008.
- [26] Diego Colombo. "Comportamiento mecánico de ADI tratada superficialmente mediante la aplicación de recubrimientos PVD de baja temperatura". Tesis Doctoral. Marzo 2013.
- [27] F.J. GIL Y J.A. PLANELL. "Aplicaciones biomédicas del titanio y sus aleaciones". Biomecánica, vol. 1, núm. 1, 1993.
- [28] Sáenz Ramírez, Alejandro. "Biomateriales". Tecnología en Marcha. Vol. 17 No 1. 2004
- [29] Andrés O. Garzón Nelly O. Aguirre Jhon J. Olaya. "Estado del arte en biocompatibilidad de recubrimientos". Diciembre 2012.
- [30] Andrés Hidalgo Pla. "Estudio de los mecanismos de tribocorrosión de aleaciones biomédicas bajo condiciones electroquímicas controladas en fluidos fisiológicos". Trabajo de fin de Master. Septiembre 2016.

- [31] S.Fouvry, V.Fridrici, C.Langlade, Ph.Kapsa, L.Vincent “Palliatives in fretting: A dynamical approach”. Tribology International. Volume 39, Issue 10, October 2006.
- [32] S. Mischler and G. Pax, “Tribological behaviour of titanium sliding against bone,” European Cells and Materials, vol. 3, no. 1, pp. 28–29, 2002.
- [33] S. Barril, S. Mischler, and D. Landolt, “Influence of fretting regimes on the tribocorrosion behaviour of Ti6Al4V in 0.9 wt % sodium chloride solution,” Wear, vol. 256, no. 9-10, pp. 963–972, 2004.
- [34] A. C. Vieira, L. A. Rocha, E. Ariza, J. R. Gomes, and J.-P. Celis, “Repassivation of commercially pure Ti in different saliva solutions under tribocorrosion condition,” in Proceedings of the European Corrosion Congress (EUROCORR '05), pp. 1–10, Lisbon, Portugal, September 2005.
- [35] L. A. Rocha, A. R. Ribeiro, A. C. Vieira, E. Ariza, J. R. Gomes, and J.-P. Celis, “Tribocorrosion studies on commercially pure titanium for dental applications,” in Proceedings of the European Corrosion Congress (EUROCORR '05), Lisbon, Portugal, September 2005.
- [36] C. Aparicio Bádenas. “Comportamiento electroquímico y determinación de las tensiones residuales del Ti c.p granallado”. Tesis Final. 2005.
- [37] Ratner, Hoffman, Schoen y Lemons. “Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine”. 3rd Edition, Academic Press. 2013.
- [38] Hamilton Copete López. “Biomateriales: calidad de vida”. REVISTA VIRTUAL PRO. No 162, Julio 2015.

Páginas web consultadas

- [13] Fundación Tekniker. Electro oxidación por plasma. Éibar (España). Junio de 2012. Recuperado de: <http://www.tekniker.es/>
- [15] Citlalli Gaona-Tiburcio, Facundo Almeraya-Calderón y Alberto Martínez-Villafañe. Estudio de corrosión bajo tensión en los aceros inoxidables 17-4PH y 17-7PH en presencia de NaCl y NaOH (20%) a 90 °C. Rev.Metal. Madrid 36 (2000). Páginas 79-87. Recuperado de: <http://revistademetalurgia.revistas.csic.es/index.php/revistademetalurgia>
- [16] Alberto Rey Ruiz. Estudio de la corrosión electroquímica en los bronce de aluminio con níquel (NAB). Santander, febrero de 2014. Recuperado de: <https://repositorio.unican.es/xmlui/>
- [22] Expansión. España-Pirámide de población. Unidad Editorial Información Económica S.L. Valencia (2016) Recuperado de: <http://www.expansion.com/>

[24] Juan Mendoza Flores, Rubén Duran Romero, Joan Genescá Llongueras. Espectroscopía de impedancia electroquímica en corrosión. México (2011) Recuperado de <http://depa.fquim.unam.mx/>

10. Anexos

10. ANEXOS

10.1. Microestructura final

Aleación de Titanio de referencia Ti6Al4V

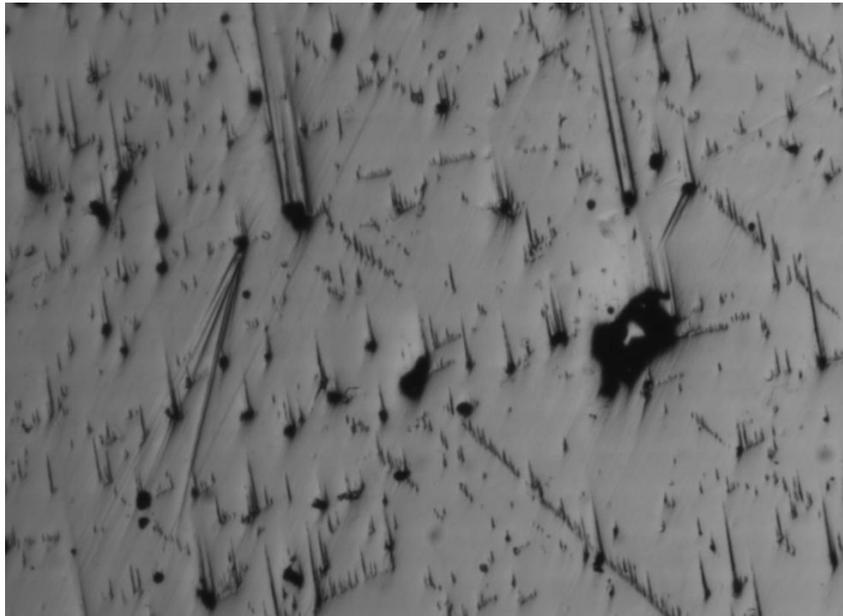


Figura 10.70: Estado superficial a 50 aumentos de la probeta 10C tras la realización de los ensayos de corrosión. Observación de la aparición de picaduras.

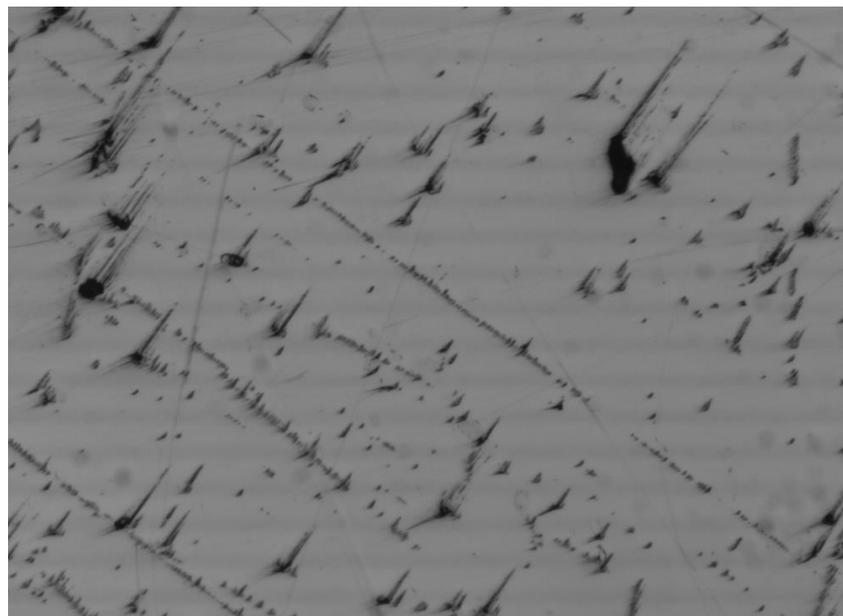


Figura 10.71: Estado superficial a 100 aumentos de la probeta 10C tras la realización de los ensayos de corrosión. Observación de la aparición de picaduras.

Aleación de Titanio recubierta por PEO con Keronite



Figura 10.72: Estado superficial a 50 aumentos de la probeta revestida por Keronite tras la realización de los ensayos de corrosión.

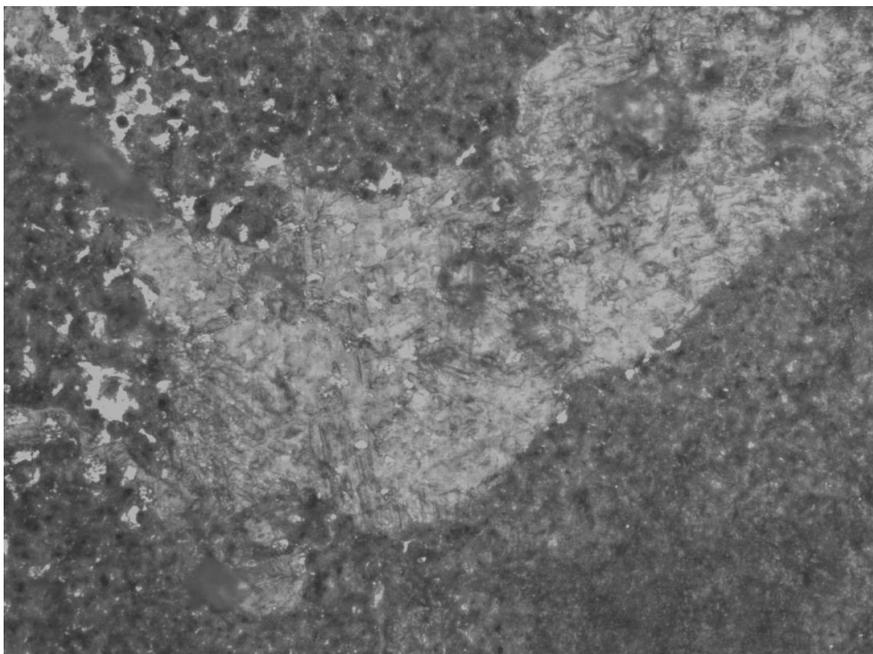


Figura 10.73: Estado superficial a 100 aumentos de la probeta revestida por Keronite tras la realización de los ensayos de corrosión.

Aleación de Titanio recubierta por PEO con Tekniker Ca+P

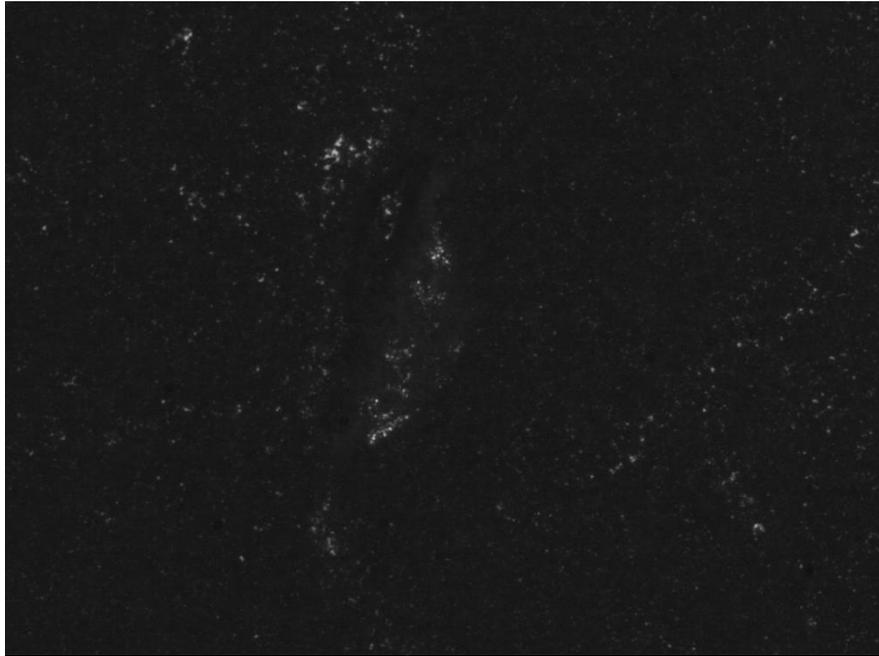


Figura 10.74: Estado superficial a 50 aumentos de la probeta revestida por Tekniker tras la realización de los ensayos de corrosión.

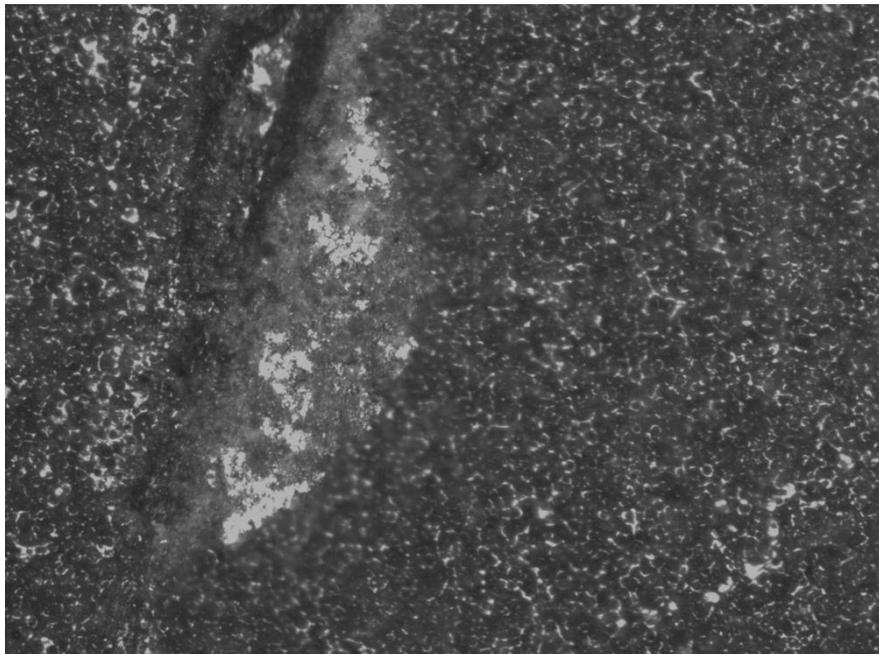


Figura 10.75: Estado superficial a 100 aumentos de la probeta revestida por Tekniker tras la realización de los ensayos de corrosión.

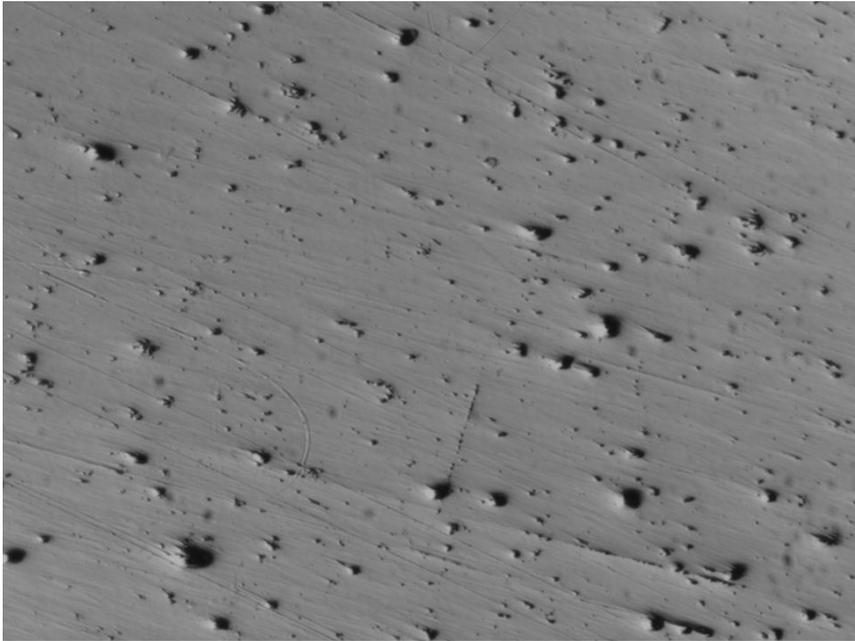
Aleación de Titanio tratada mediante Voltametría Cíclica (CV)

Figura 10.76: Estado superficial a 50 aumentos de la probeta tratada superficialmente mediante la técnica de voltametría cíclica tras la realización de los ensayos de corrosión.

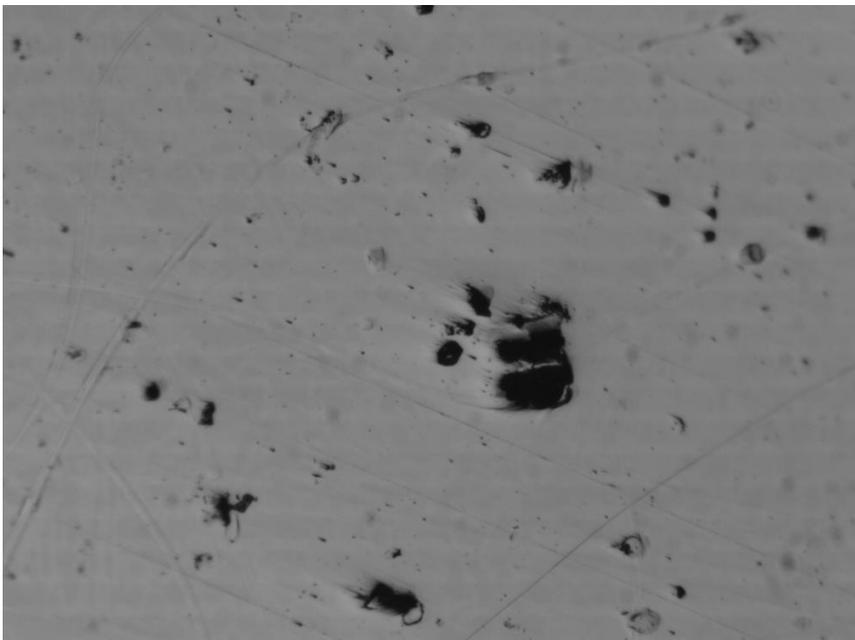


Figura 10.77: Estado superficial a 100 aumentos de la probeta tratada superficialmente mediante la técnica de voltametría cíclica tras la realización de los ensayos de corrosión.

Aleación de Titanio tratada mediante Oxidación anódica (Capa compacta)



Figura 10.78: Estado superficial a 50 aumentos de la probeta tratada superficialmente mediante la técnica de oxidación anódica tras la realización de los ensayos de corrosión.



Figura 10.79: Estado superficial a 100 aumentos de la probeta tratada superficialmente mediante la técnica de oxidación anódica tras la realización de los ensayos de corrosión.

Aleación de Titanio tratada mediante Oxidación electroquímica (Nanotubos)



Figura 10.80: Estado superficial a 50 aumentos de la probeta tratada superficialmente mediante la técnica de oxidación electroquímica tras la realización de los ensayos de corrosión.

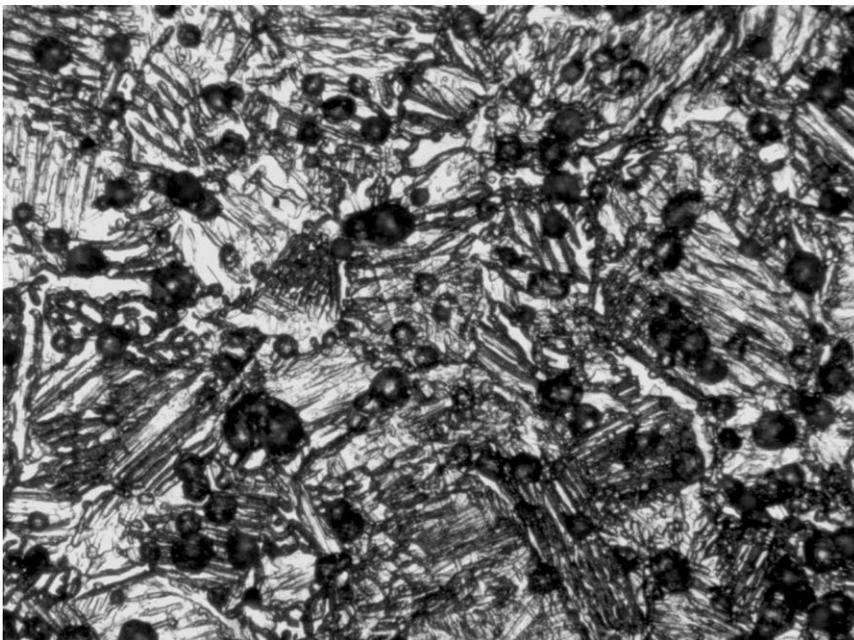


Figura 10.81: Estado superficial a 100 aumentos de la probeta tratada superficialmente mediante la técnica de oxidación electroquímica tras la realización de los ensayos de corrosión.

