



República Bolivariana de Venezuela
Universidad de Los Andes
Facultad de Ciencias
Departamento de Química
Laboratorio de Electroquímica



**“Evaluación electroquímica de óxidos
superficiales generados potencioestáticamente en
medio ácido sobre superficies de Titanio y Ti6Al4V
de uso biomédico”**

Br. Rominger Atilio Contreras Guerrero

Tutor: Prof. Enrique Millán

Co-tutor: Prof. Marcos Rodríguez

Mérida, Venezuela-2019

Índice

Capítulo I

Introducción

1. Aspectos generales	10
2. Titanio comercialmente puro (Ti c.p.) y aleación de titanio Ti6Al4V.	11
2.1 Titanio comercialmente puro.	11
2.2 Aleación de Ti6Al4V.	13
3. Usos y aplicaciones biomédicas del Ti6Al4V y Titanio	15
4. Anodizado	22
4.1 Anodizado del titanio.	25

Capítulo II

Hipótesis	33
Objetivos	33
Parte experimental	33
1. Reactivos y solventes.	33
2. Materiales y equipos.	34
3. Procedimiento experimental.	39
3.1. Tratamiento superficial de los electrodos previo al proceso de anodizado.	39
3.2. Modificación superficial de los electrodos de titanio mediante el proceso de anodizado.	41

3.3. Caracterización superficial de los electrodos de trabajo modificados. -----	43
3.3.1. Técnicas electroquímicas. -----	43
4. Técnicas experimentales. -----	45
4.1 Potencial de circuito abierto. -----	45
4.2 Voltamperometría lineal y cíclica.-----	45
4.2.1 Curva de polarización. -----	47
4.2.1.1 Análisis de Tafel.-----	48
4.3 Espectroscopia de impedancia electroquímica.-----	49
4.4 Perfilometría-----	62

Capítulo III

2. Caracterización electroquímica del titanio en medio ácido

2.1. Voltamperometría cíclica-----	65
2.2. Potencial de circuito abierto-----	70
2.3. Curva de polarización-----	74
2.4. Tafel-----	76
2.5. Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)-----	79

Capítulo IV

1. Estudios electroquímicos de los tratamientos superficiales

1.1. Voltametría cíclica-----	87
1.2. Potencial de circuito abierto-----	90
1.3. Curva de polarización-----	93
1.4. Tafel-----	98
1.5. Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)-----	101

Capítulo V

1. Estudios de caracterización superficial-----	106
2. Caracterización superficial mediante perfilometría-----	109

Capítulo VI

Conclusiones-----	116
Recomendaciones-----	117
Anexos-----	119
Referencia -----	152

www.bdigital.ula.ve

Dedicatoria

El presente trabajo de investigación lo dedico a Dios, por ser el inspirador y darme fuerza para continuar en este proceso de obtener uno de mis principales deseos.

A mis padres y mi abuela, por todo el amor, la paciencia, la comprensión, el trabajo y sacrificio en todos estos años, gracias a ustedes he logrado llegar hasta aquí y convertirme en lo que soy hoy en día, ha sido un orgullo y un privilegio de ser su hijo, estaré eternamente agradecido por enseñarme que la humildad y dedicación es la clave para alcanzar el éxito en la vida.

A mi gran amor Luisana García, quien con su amor me ha dado esperanzas y fuerzas en cada momento difícil a lo largo de esta carrera, logrando siempre luchar contra las adversidades con tu apoyo incondicional.

A mis hermanas, Corina y Anghely, quien aun así desde lejos me han brindado todo su apoyo y ánimos para nunca renunciar y poder seguir adelante en cada momento difícil; así como a mi tío el Dr. Atilio Guerrero, quien aun en la distancia ha sido muy importante en mi proceso de formación académica, gracias por todo el apoyo brindado a lo largo de esta carrera y por estar pendiente de mi en cada momento, que Dios los bendiga.

A mi gran amigo Luis Barrientos, quien ha sido como un hermano para mí, y ha estado a mi lado durante de 20 años de formación desde el preescolar hasta este momento, así como mis amigos desde el inicio de la carrera, Jerica Montilla, Valeria Boide, Eibber García, Rubén Sánchez, quienes han estado conmigo desde el inicio de esta hermosa carrera y saben lo difícil que es el camino pero sabemos que la satisfacción al alcanzar la meta es muy grande, de verdad muchas gracias por pertenecer siempre a mi lado durante todo este proceso de formación académica.

A todos los compañeros de esta carrera que se fueron aportando grandes momentos de aprendizaje y experiencia a lo largo de esta carrera. Así como al grupo de electroquímica de la facultad de ciencias por el apoyo, la enseñanza que me brindaron en el proceso de esta investigación, en especial a los profesores Yris Martínez, Ricardo Hernández, Luigi Manfredy, y Pedro Navarro, así como al técnico Alexander Ruiz .

A mi tutor el Prof. Enrique Millán, quien gracias a su paciencia, dedicación y compromiso ha sido una pieza fundamental en mi proceso de formación como profesional.

A mi cotutor, Prof. Marcos Rodríguez, por brindarme la oportunidad de realizar esta investigación.

Así como a mí jurado el, Prof. Pedro Rodríguez y el Prof. Andrés Mora, por su compromiso, sus conocimientos aportados y total disposición para el desarrollo de esta investigación.

Al Centro de Innovación Tecnológica, en especial al Mg. Jesús Chacón y al Lic. Néstor Ruiz, quienes estuvieron dispuestos en todo momento a colaborar para ayudarme a alcanzar todos mis objetivos.

A la ilustre Universidad de Los Andes, por brindarme la oportunidad de formarme académicamente en sus instalaciones.

Quiero culminar citando una frase de una de las grandes mentes científicas que mundo:

“Nada en la vida es para ser temido, es sólo para ser comprendido. Ahora es el momento de entender más, de modo que podamos temer menos.”

Marie Curie

www.bdigital.ula.ve

Resumen

El titanio y sus aleaciones tienen la capacidad de reaccionar espontáneamente con el oxígeno presente en la atmósfera para formar una capa de óxido en su superficie. Este óxido superficial que se forma en las piezas de fijación externa, es muy importante, ya que le proporciona mayores características de protección a dicha pieza, por lo que el Centro de Investigación Tecnológica de la Universidad de Los Andes, modifica superficialmente las piezas fabricadas de titanio y Ti6Al4V de uso biomédico por el método del anodizado en ácido sulfúrico al 18%. Este proceso de anodizado logra mejorar las propiedades de resistencia a la oxidación del material, debido a la formación de una capa de dióxido de titanio de mayor espesor que la generada espontáneamente, dándole una mayor estabilidad ante diferentes entornos agresivos, y debido al interés del CITEC en incorporar nuevos protocolos de control de calidad en el proceso de anodizado, se han llevado a cabo estudios electroquímicos a las piezas en este medio, como lo son la voltamperometría cíclica, el potencial de circuito abierto, la curva de polarización y la espectroscopia de impedancia electroquímica, así como se realizó una caracterización superficial empleando las medidas de rugosidad y la microscopia óptica.

Los resultados obtenidos para el análisis de las superficies de titanio sumergidas en ácido sulfúrico indican que gracias a técnica del PCA y de la voltamperometría cíclica se puede demostrar que el proceso de formación del óxido superficial se lleva a cabo por procesos similares en ambas superficies, a su vez los análisis de EIS indican que las capas de óxidos formados sobre las superficies de titanio debe tener una estructura mixta, mientras que se obtuvieron velocidades de corrosión más bajas en la aleación que en el Ticp.

Mientras que de los análisis electroquímicos cuando las superficies son previamente decapadas al proceso de anodizado podemos destacar gracias a la voltamperometría cíclica y el PCA que el óxido que se genera mediante este tratamiento es mucho más estable que el óxido que se genera cuando anodizamos sin decapar la superficie, mientras que la EIS indica que el tipo de óxido que se genera sobre las superficies de titanio cuando se anodiza es del tipo mixto, destacando que se obtienen velocidades de corrosión mucho menores cuando estas superficies son previamente decapadas al proceso de anodizado.

www.bdigital.ula.ve

Capítulo I

Introducción

Introducción

1. Aspectos generales:

El titanio es un material estructural muy importante debido a su baja densidad, buena capacidad de resistir altas temperaturas y, lo más resaltante, es que posee una excelente resistencia a la corrosión. El titanio tiene una resistencia a la tracción similar a la reportada para los aceros 316^[1] y 316L^[2], pero presenta la ventaja de ser un 45% más ligero, esto lo hace un material adecuado para ser utilizado en la fabricación de implantes médicos y en aplicaciones biomédicas, a su vez es el doble de fuerte que el aluminio y solo un 60% más pesado que él^[3,4]. El titanio muestra una alta reactividad con el oxígeno y el agua, formando en su superficie un óxido delgado, compacto, fuertemente adherente y altamente insoluble; logrando proteger al metal de la oxidación^[4].

A nivel biomédico, el estudio de la superficie del titanio es de gran importancia ya que se forma una capa de óxido delgada (3-8nm) de manera espontánea, aunque esta superficie puede llegar a oxidarse con el tiempo y liberar iones en el organismo humano, por lo tanto, el titanio y sus aleaciones requieren de una capa de óxido más estable para ser biocompatible^[5]. La formación de ésta capa de óxido ha requerido del estudio de diferentes métodos de modificación superficial, ya sea mediante técnicas físicas, químicas y mecánicas; éstos procesos tienen como finalidad adicional el inducir una topografía y rugosidad específica sobre las superficies de las piezas de titanio. Entre los métodos físicos se han reportado: la deposición física en fase vapor (PVD) y la interdifusión^[6]; mientras que los métodos mecánicos implican el uso de maquinado, pulido y el arenado, y entre los métodos químicos se han reportado el anodizado, la deposición química en fase de vapor (CVD), la electrodeposición, el electropulido y la deposición por láser^[5-7].

Independientemente del método de modificación superficial, el acabado puede llegar a ser rugoso o liso, por lo que su aplicación en el área biomédica dependerá de las exigencias propias para cada aplicación en particular^[8,9].

En esta investigación se propone estudiar, mediante técnicas electroquímicas, los óxidos superficiales generados potencioestáticamente por la técnica electroquímica de anodizado, en un medio ácido y sobre las superficies de titanio y la aleación de Ti6Al4V,

ambas de uso biomédico y empleadas por el Centro de Innovación Tecnológica de la Universidad de Los Andes (CITEC-ULA) en la fabricación de implantes y equipos de fijación externa.

2. Titanio comercialmente puro (Ti c.p.) y aleación de titanio Ti6Al4V.

2.1 Titanio comercialmente puro.

El titanio es un metal que presenta una transformación alotrópica (figura 1) a la temperatura de 882°C, obteniéndose una estructura hexagonal compacta (HC) denominada fase α a temperaturas inferiores a 882°C y presentando una estructura cúbica centrada en el cuerpo (CCC), denominada fase β , cuando la transformación alotrópica se produce a temperaturas superiores a los 882°C. También puede llegar a presentarse una estructura de fase α' producto del enfriamiento brusco de la fase tipo β [10]. Algunas de estas estructuras las observamos en la figura 2.

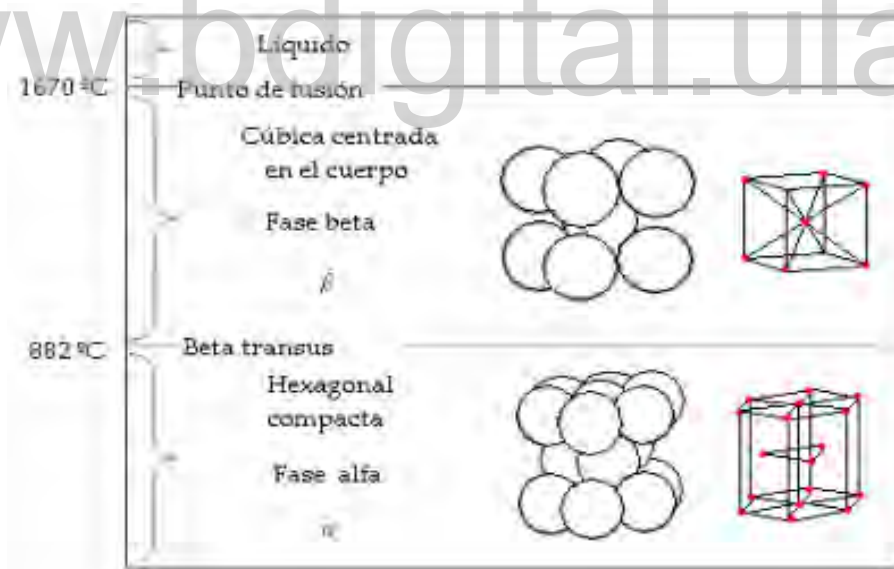
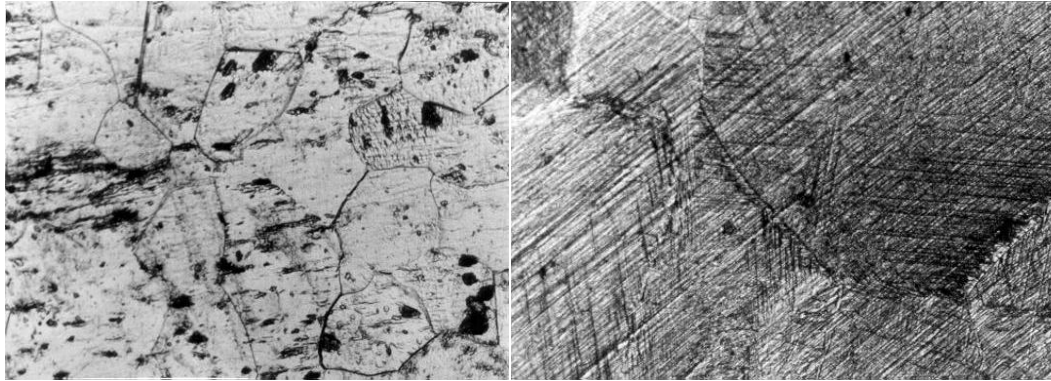


Figura 1. Alotropía del titanio [11].



(a)

(b)

Figura 2. Titanio comercialmente puro con estructura de fase (a) α y (b) α' ^[10].

Debido a sus propiedades físicas y químicas, el titanio es usado en una amplia gama de aplicaciones como lo son: en la industria aeroespacial, en estructuras aéreas, en la explotación petrolera, etc.^[12]. Algunas de sus propiedades fisicoquímicas son reportadas en la tabla 1:

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas del titanio^[3,4].

Número atómico	22
Masa atómico	47,867 uma
Punto de Fusión	1670 °C
Punto de Ebullición	3287 °C
Densidad	4,51 g.cm ⁻³
Solubilidad en ácidos	HCl en caliente, HF
Estructura cristalina (T < 882 °C)	Hexagonal compacta (α)
Estructura cristalina (T > 882 °C)	Cubica centrada en el cuerpo (β)
Resistividad específica	3x10 ⁻⁶ Ω .cm a 20°C
Temperatura de la superconductividad	0,53 K
Conductividad térmica (W/mK)	19,2

El titanio comercialmente puro se encuentra en cuatro tipos o grados y sus propiedades dependen del contenido de impurezas que posea (oxígeno, nitrógeno, hidrógeno,

carbono y hierro) ^[13]. El titanio a emplear en esta investigación es de grado 2 y algunas de sus propiedades (mecánicas y químicas) y composición de los diferentes tipos de titanio comercialmente puro, se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Composición química y propiedades mecánicas de los diferentes tipos de Titanio comercialmente puro ^[12-13].

	Grado 1	Grado 2	Grado 3	Grado 4
% Nitrógeno (máx.).	0,03	0,03	0,05	0,05
% Carbono (máx.).	0,10	0,10	0,10	0,10
% Hidrógeno (máx.).	0,013	0,013	0,13	0,13
% Hierro (máx.).	0,20	0,3	0,30	0,5
% Oxígeno (máx.).	0,18	0,25	0,35	0,4
% Titanio (máx.).	balance	balance	Balance	balance
Resistencia máxima (MPa)	240	345	450	550
Limite elástico 0,2% (MPa)	170	275	380	483
Alargamiento (%)	24	20	18	15
Reducción de área (%)	30	30	30	25

2.2 Aleación de Ti6Al4V.

El titanio presenta diferentes aleaciones las cuales se clasifican en: aleaciones del **tipo alfa**, las cuales muestran una estructura cristalina hexagonal compacta y son estables a temperaturas inferiores a los 300°C, siendo estabilizadas por elementos aleantes como el aluminio, carbono, oxígeno, nitrógeno, estaño o galio ^[12]. Las **aleaciones beta** presentan una estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo, siendo estabilizadas por elementos aleantes como el molibdeno, vanadio, tantalio, niobio, manganeso, hierro, cromo, cobalto, níquel, cobre. Las **aleaciones alfa-beta** consisten en una microestructura que presenta una mezcla

entre las fases alfa y beta ($\alpha+\beta$), entre los que se encuentra la aleación de Ti6Al4V ^[12-13]. En el caso particular de esta aleación, la misma se considera del tipo α - β debido a que posee un estabilizador α (aluminio) y un estabilizador β (vanadio). Está formada por un 90% titanio, 6% de aluminio y un 4% de vanadio en masa. Esta aleación de titanio es la más utilizada para aplicaciones biomédicas, debido a sus excelentes propiedades mecánicas, biocompatibilidad y gran resistencia a la corrosión, dado a su capacidad de soportar el ataque de ácidos (inorgánicos y la mayoría de los orgánicos) y que sus propiedades se pueden modificar por un tratamiento térmico ^[14, 15].

La aleación de Ti6Al4V presenta ventajas frente al titanio comercialmente puro y otros materiales (ver tabla 3), producto de su baja densidad, mayor límite elástico, resistencia a la tracción y resistencia a la corrosión, además que posee una excelente biocompatibilidad ^[12, 16, 17].

Tabla 3. Comparación de algunas propiedades del Ti6Al4V versus otras aleaciones metálicas ^[12].

Propiedad	Ti6Al4V	Titanio	Acero 1020	Acero inoxidable 18-8	Aleación de aluminio 7075
Estructura	HCP	HCP	BCC	FCC	FCC
Peso específico (g/cm ³)	4,40	4,42	7,74	7,75	2,77
Resistencia (MPa)	860-965	550	344	620	570
Módulo de Young (GPa)	117,21	110,32	206,84	206,84	68,94
Punto de Fusión (°C)	1648	1760	1427	1427	660
Coefficiente de expansión térmica (°Cx10 ⁻⁶)	8	5	6,6	9	13

3 Usos y aplicaciones biomédicas del Ti6Al4V y Titanio

El titanio comercialmente puro y la aleación de Ti6Al4V cumplen con los requisitos necesarios para ser utilizado como un biomaterial, los cuales implican ^[17]:

- Ser biocompatible: debe ser aceptado por el organismo, sin provocar que éste desarrolle rechazo alguno del implante.
- Ser químicamente estable: no debe presentar degradación en el tiempo y ser inerte.
- Tener resistencia mecánica adecuada.
- Tener un tiempo de fatiga compatible con las necesidades de su uso y tener una densidad y peso apropiados para su aplicación.
- Tener un diseño de ingeniería adaptable de modo que el tamaño y la forma del implante sean acorde a su finalidad.

Estos biomateriales metálicos son los más usados en medicina, gracias a su propiedad superficial de formar espontáneamente una capa de óxido estable e inerte (capa protectora)^[18]. Esta capa de óxido va creciendo con el tiempo espontáneamente protegiendo a la superficie de los ataques químicos producidos por el ambiente biológico del cuerpo humano y evitando la liberación de los elementos aleantes al entorno fisiológico^[19]. Además, debido a la fuerte afinidad del titanio por el oxígeno, éste consigue reparar las rupturas que pueda sufrir la capa casi al instante en cualquier entorno con oxígeno o con un rastro de humedad^[20]. Por ello la formación del óxido de titanio hace que el metal disminuya la reacción que tiene con el medio corrosivo, a esto se le denomina pasividad y se define como la pérdida de reactividad química o electroquímica que experimentan ciertos metales y aleaciones bajo condiciones ambientales particulares, a fin de formar una capa protectora sobre la superficie del metal^[20, 21].

El titanio puro y la aleación de Ti6Al4V son usados ampliamente como dispositivos biomédicos para reemplazar el tejido duro, a modo de implante artificial (ver figuras 4 y 5), abarcando desde un diente artificial, implante de articulación de cadera y válvula cardiaca artificial hasta un implante de osteosíntesis^[22].

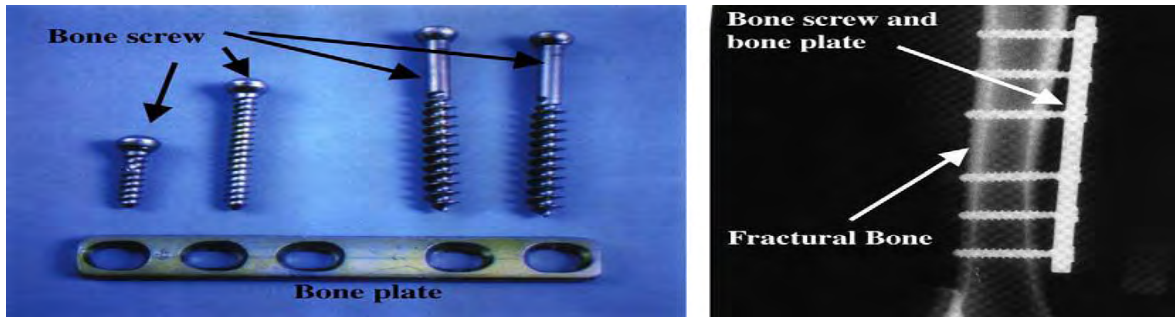


Figura 4. Tornillo óseo y placa ósea hecha de Ti. (Implante ortopédico)^[22].



Figura 5. (a) Diente artificial (Implante dental), (b) Válvula cardiaca artificial (Implante cardiovascular)^[22].

Estos materiales son utilizados en la elaboración de fijadores externos, los cuales son aparatos ortopédicos versátiles situados fuera de la piel, que estabilizan los fragmentos de los huesos mediante la utilización de tornillos, clavos o agujas, barras o tubos que conectan dichos clavos y tornillos dándole rigidez al fijador, estos dispositivos se emplean para la restauración y reparación del hueso y sus funciones^[23-25].

Los fijadores externos han demostrado poseer gran eficacia para contrarrestar las fuerzas mecánicas que se pueden producir en el foco de la fractura. Estos aparatos constituyen una forma eficaz versátil y práctica para tratar fracturas exceptuando fracturas articulares^[26].

Los fijadores externos se forman con tres elementos básicamente^[23]:

- Clavos: penetran fragmentos óseos
- Barras: conectan los clavos y dan rigidez

- Tornillos o rótulas: unen barras a los clavos.

Debido a los eventos ocurridos en la segunda guerra mundial se introdujeron aleaciones de titanio en la fabricación de implantes de fijación externa, gracias a su biocompatibilidad y sus propiedades mecánicas^[27]. En las figuras 6 y 7 se pueden observar algunos tipos de fijación externa en el hueso humano.

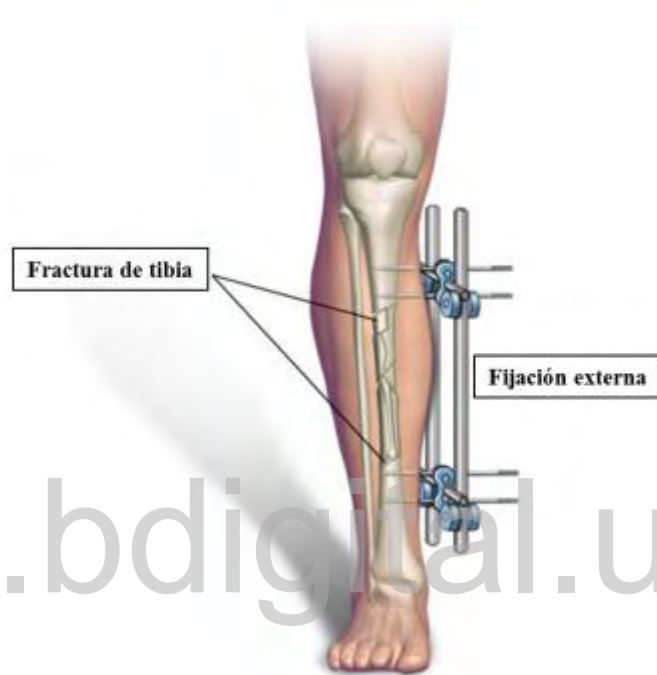


Figura 6. Representación esquemática de un sistema de fijación externa aplicado para estabilizar una fractura de tibia^[28].

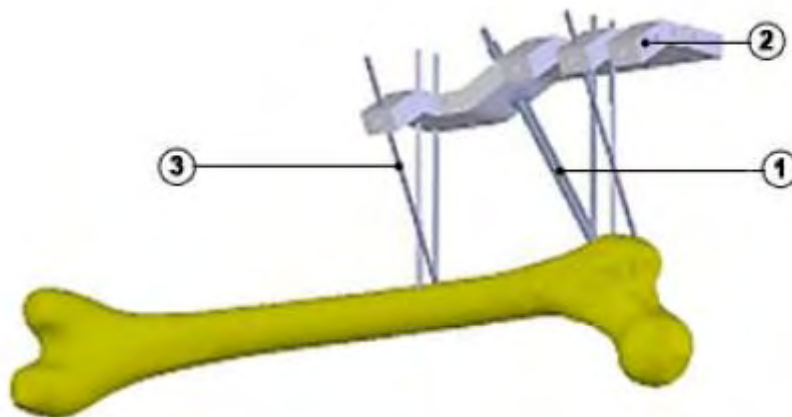


Figura 7. Modelo geométrico del fémur ensamblado con un fijador externo de 6 varillas^[25].

A pesar de la estabilidad mecánica del titanio y su aleación éstas pueden llegar a sufrir procesos corrosivos. Se puede definir la corrosión como la oxidación de un metal debido a un proceso químico o electroquímico en el medio que lo rodea^[29, 30], y ocurre debido a que con el tiempo los materiales tratan de alcanzar su estado natural y su estabilidad termodinámica^[31].

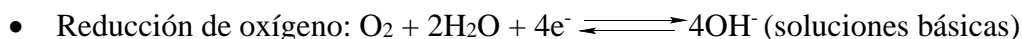
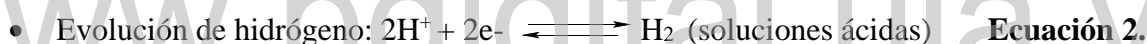
En los procesos de corrosión se encuentran involucradas las reacciones de oxidación-reducción; para que éste proceso ocurra es necesario contar con unos electrodos, los cuales se conocen como ánodo (es el material que experimenta la oxidación) y cátodo (es el material que experimenta la reducción) y un medio electrolito (es el medio conductor) adecuado^[30,31].

Las reacciones principales involucradas en el proceso de corrosión son:

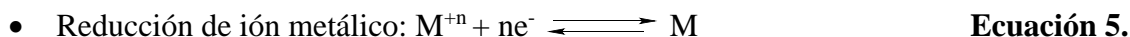
Reacción anódica:



Posibles reacciones catódicas en medio acuoso:



Ecuación 4.



La susceptibilidad o resistencia de un metal a la corrosión depende del potencial eléctrico de reducción del metal, considerando que cuanto más positivo es este valor, más noble (resistente) es el material, y entre más negativo es el valor del potencial eléctrico, más reactivo es el material a la corrosión^[30, 31].

La corrosión puede presentarse a través de dos procesos generales, en el primero de ellos, denominado corrosión química directa o corrosión seca, se produce a través de la acción química directa del medio ambiente y en presencia de gases y vapores a altas temperaturas^[29,32]; mientras que el segundo proceso corresponde a la corrosión electroquímica o húmeda, la cual ocurre debido al flujo de corriente de una solución conductora sobre dos áreas separadas conocidas como ánodo y cátodo. Para que este tipo de

corrosión ocurra es necesario que el líquido conductor esté en contacto con el metal, o cuando dos metales se sumergen parcialmente en una solución^[32].

Algunos tipos de corrosión que pueden presentar los metales son:

- La corrosión uniforme: se caracteriza por una reacción química o electroquímica que ocurre de manera homogénea sobre toda la superficie del material^[33].

- La corrosión galvánica: aparece cuando un metal está unido física o eléctricamente a otro metal diferente, en presencia de un electrolito (formando una celda electroquímica)^[34].

- La corrosión por picadura: se presenta como un ataque localizado en diferentes puntos de la superficie del metal, propagándose hacia el interior del mismo^[35].

- La corrosión por grietas o por hendiduras: es un tipo de ataque localizado que ocurre en aberturas o espacios estrechos (hendiduras, hoyos, remaches o tornillos, etc.), este ataque se debe a volúmenes de solución o medios corrosivos que se encuentran estancados en la abertura^[33, 36].

- La corrosión intergranular: es un ataque localizado en las fases del límite de grano o las zonas adyacentes al material^[35,36], el cual se produce por impurezas, por enriquecimiento o agotamiento de un elemento en los límites del grano^[37].

- La corrosión bajo tensión o corrosión por esfuerzo (stress-corrosión cracking SCC): se debe a la presencia simultánea de una tensión de tracción superficial, en presencia de un medio corrosivo que actúa en el entorno del metal^[33, 34, 37].

- La corrosión por erosión: se produce por el movimiento de un fluido corrosivo sobre la superficie del metal en un ambiente químico agresivo, y viene acompañado de desgaste mecánico o abrasión^[32, 33].

- La corrosión por cavitación: es causada por la formación e implosión de burbujas de aire o de vapor, en un líquido que se encuentra cerca de la superficie metálica; se debe a cambios de presión en el sistema^[33, 34].

- La corrosión por fricción: es un proceso combinado de desgaste y corrosión, que tiene lugar en la interfaz de la superficie de los materiales cargados al ser sometidos a vibraciones o deslizamientos^[33, 34].

- La corrosión por fatiga: es similar a la SCC (corrosión bajo tensión), con la diferencia de que los esfuerzos a los que es sometido el material, son cíclicos o fluctuantes bajo un ambiente corrosivo^[31, 32, 34].

- La corrosión por daño de hidrógeno: se manifiesta cuando se reduce la capacidad de carga de un material debido a la presencia de hidrógeno en el entorno, la interacción entre el metal y el hidrógeno puede dar como resultado la formación de soluciones solidas o gaseosas de hidrógeno en el metal, en especial la formación de hidruros produce fragilidad y agrietamiento en los metales de transición como el titanio^[34].

- La corrosión por desaleación: se le conoce como corrosión selectiva o por separación, consiste en que el metal más activo se elimina selectivamente de una aleación, dejando atrás un depósito poroso débil del metal más noble^[33, 34].

Algunos ejemplos de los tipos de corrosión en diferentes metales se muestran en la Figura 8.



(a)

(b)



(c)

(d)

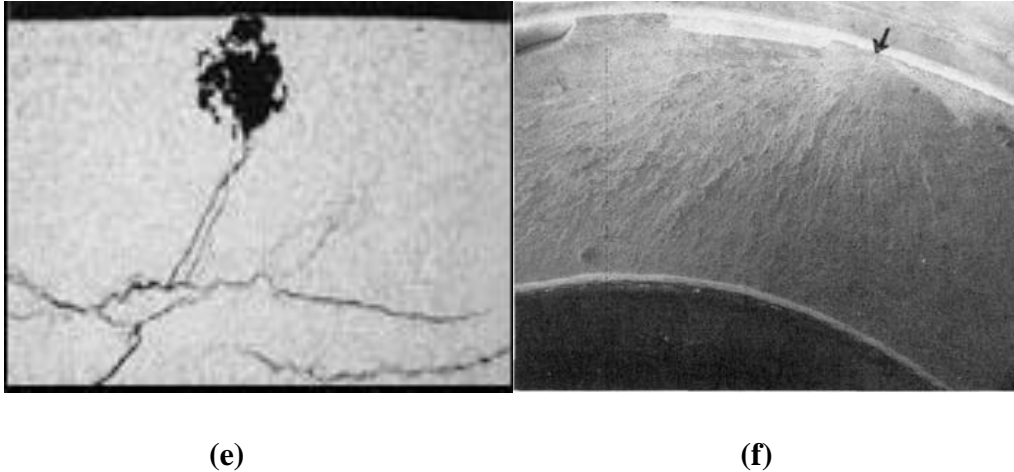


Figura 8. Fotografías en las que se muestran los procesos corrosivos por: (a) corrosión uniforme^[32], (b) corrosión galvánica entre una tubería de acero conectada a cobre^[37], (c) corrosión por picadura en un tubo de acero^[37], (d) corrosión por grieta en una aleación 70Ni-30Cu en el mar^[37], (e) corrosión bajo tensión de acero suave^[37], y (f) corrosión por daño de hidrógeno^[34].

En general, el titanio empleado como implante interno o fijador externo puede presentar varios tipos de corrosión: por picadura en el medio externo o interno al cuerpo humano, que a su vez puede producir corrosión por hendidura; corrosión galvánica en el fijador externo producto a que el implante no es del mismo material de titanio o se encuentra en contacto con otros metales empleados como fijadores externos (acero o aluminio), y pudiese presentar corrosión uniforme a la pieza externa del implante de titanio cuando se emplea por tiempos muy prolongados.

Para evitar o minimizar los procesos corrosivos que pudiesen presentarse en el titanio, así como para mejorar la calidad del implante biomédico, industrialmente se realizan modificaciones superficiales, entre las cuales la más destacada es la anodización. Así, K. Lee y colaboradores^[38], al realizar estudios de curvas de polarización, señalaron que la técnica de anodizado es muy eficiente para aumentar las propiedades anticorrosivas en los implantes de titanio, lo cual se refleja mediante la disminución de la densidad de corriente que presenta el titanio anodizado con respecto al titanio sin tratar. A su vez L. Reclaru y colaboradores^[39], empleando la misma técnica, demostraron que la resistencia a la corrosión en implantes de titanio modificados por pulverización en plasma es menor que las obtenidas por anodización, reportando una mayor resistencia a la polarización, menor densidad de corriente y mayor potencial de corrosión en la superficie anodizada. K. Kyul y colaboradores^[40], reportaron que

la modificación de la superficie de titanio por oxidación anódica mejora la respuesta osteogénica de las células de osteoblastos; mientras que A. Ross y colaboradores^[41], comprobaron que, gracias al proceso de anodizado, existe un aumento en la adhesión, proliferación y actividad de la fosfatasa alcalina entre el implante y el hueso, los cuales mejoran las funciones de los osteoblastos.

4 Anodizado

El anodizado es uno de los métodos químicos de modificación superficial, el cual se fundamenta en un proceso electroquímico (oxidación), en donde se forma una película de óxido (capa anódica) sobre la superficie del metal^[42].

El proceso de anodizado consiste en obtener, de manera artificial, películas de óxidos de mucho mayor espesor y con mejores características de protección en la superficie del metal que las correspondientes formadas espontáneamente, aumentando en forma notable la dureza y resistencia natural del metal a la acción agresiva y corrosiva de los agentes atmosféricos o biológicos^[42, 43]. S. C. Vanithakumari y colaboradores^[44] demostraron que la anodización mejora las propiedades anticorrosivas de la superficie de titanio en comparación con la que se encuentra pulida. Al igual que D. Prando y colaboradores^[45], quienes estudiaron por técnicas potenciodinámicas muestras de titanio anodizado, encontrando mejoras en la resistencia a la corrosión.

El proceso de anodizado se puede realizar de manera potencioestática o galvanostáticamente. En el primer proceso se conecta la pieza a ser anodizada al polo positivo de la fuente de poder eléctrica y el polo negativo a otro metal o material, sumergiéndolos en un electrolito para cerrar el circuito y aplicando un potencial fijo por un tiempo determinado (figura 9), mientras que en el proceso galvanostático se aplica una corriente constante entre el ánodo y el cátodo hasta alcanzar la conversión deseada^[43, 46].

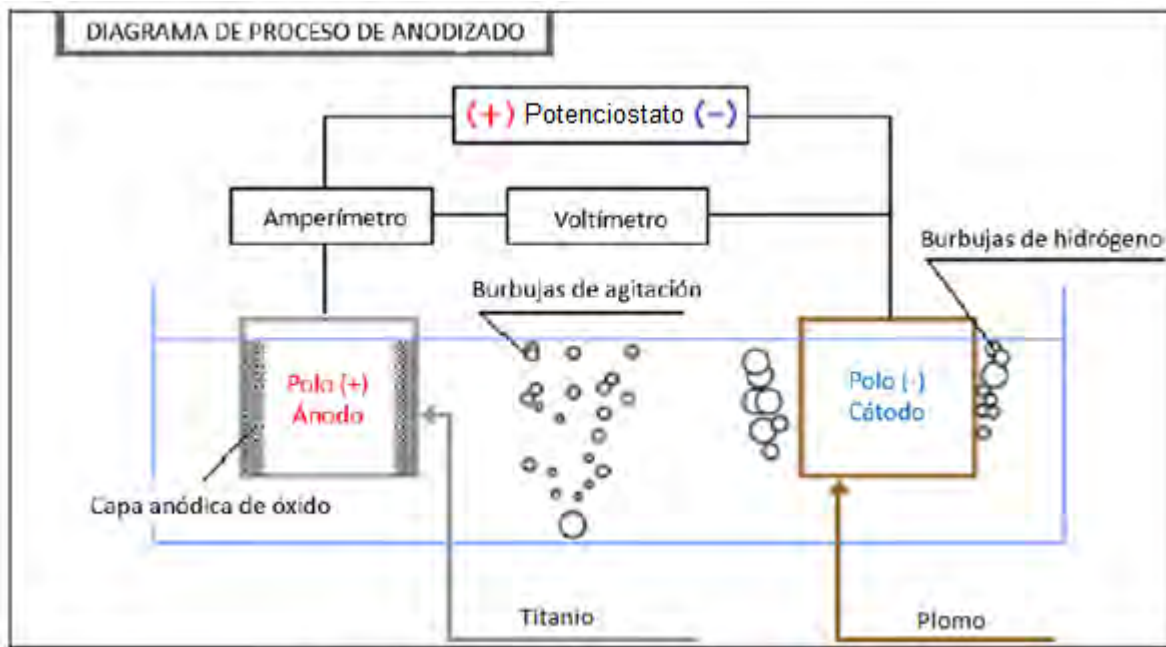


Figura 9. Diagrama de un proceso de anodizado del titanio^[46].

En el proceso de anodizado se forman diferentes capas de óxidos superficiales, los cuales se clasifican en tipo barrera y poroso. Las del tipo barrera se forman en los primeros minutos del proceso de anodizado y su espesor varía directamente con el voltaje de trabajo aplicado; estas películas son compactas. Mientras que las capas del tipo poroso, son producto de la solubilidad que presenta el óxido formado en el electrolito, creando cavidades en las interfaces óxido/electrolito^[43,47]. A su vez, dependiendo del espesor obtenido se pueden clasificar en anodizados blandos y duros, caracterizados por espesores menores o iguales a $30\mu\text{m}$ y mayores a $30\mu\text{m}$, respectivamente^[47].

La respuesta que caracteriza un proceso de anodizado se refleja en el estudio del potencial versus el logaritmo de la corriente (figura 10). De esta figura se observa un aumento de la corriente con el potencial hasta alcanzar un potencial mayor al de corrosión E_p (potencial más noble), aumentando la oxidación hasta alcanzar una intensidad máxima de corriente i_{crit} ; a partir de este punto para pequeños incrementos del potencial, la densidad de corriente disminuye hasta alcanzar la corriente pasiva i_{ps} , lo cual indica una disminución del proceso de corrosión y, a partir de este valor de potencial, la corriente se mantiene constante debido a la pasivación de la superficie, aunque al aplicar sobrepotenciales muy elevados se puede

llegar a producir la destrucción de la capa pasiva (voltaje de ruptura, E_{rupt}), esta área se conoce como la zona transpasiiva^[46,47].

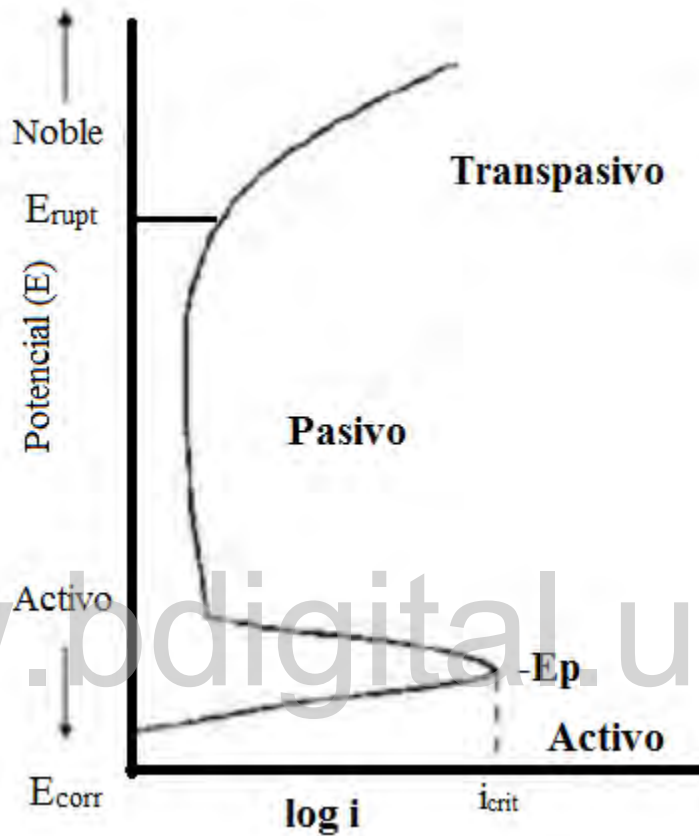


Figura 10. Curvas potencioestáticas de oxidación anódica^[47].

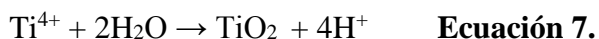
El proceso de anodización permite obtener óxidos superficiales con características fácilmente controladas por las condiciones del proceso, puesto que los parámetros de anodización tienen una influencia directa en el espesor y la naturaleza cristalina o amorfa del óxido, mientras que la elección del electrolito y el tipo de aleación base afectan la composición de los óxidos^[48,49].

4.1 Anodizado del titanio

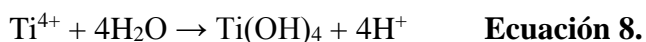
La literatura muestra diversos métodos de formación de la película de óxido de titanio (II) sobre la superficie de este tipo de material, como la oxidación térmica o la deposición de vapor químico mejorada con plasma, entre otras^[50]. Sin embargo, la anodización electroquímica ha sido siempre la favorita en la industria, ya que es un método simple y económico con respecto a los otros métodos^[51].

En la anodización del titanio los átomos del metal se oxidan a los iones Ti^{4+} , que pasan a combinarse con los aniones de oxígeno presentes en el electrolito acuoso para formar la capa de óxido de titanio (II) en la superficie del metal. El crecimiento del óxido externo (interfaz óxido/electrolito) e interno (interfaz óxido/metal) se debe a la migración de los iones oxidantes en la película, desde la interfaz óxido/electrolito a la metal/óxido. Este transporte iónico es posible mediante la aplicación de un campo eléctrico a través de la interfaz electrolito/óxido lo suficientemente alto (es decir la aplicación de altos voltajes), logrando conseguir un crecimiento del óxido en el orden de 0,1-1 nm/V de espesor^[52,53].

El titanio sumergido en un electrolito acuoso induce las siguientes reacciones^[52]:



El titanio también puede llegar a reaccionar con el agua formando hidróxidos bajo las siguientes reacciones^[50]:



Existen tres tipos principales de procesos de oxidación anódica de acuerdo a las características que presente el óxido, y se conocen como: anodizado tradicional, cuando se logran películas de óxidos compactos y delgadas; anodizado por chispa (o plasma), cuando se obtienen óxidos gruesos producto de la aplicación de un voltaje por encima del voltaje de ruptura; y por último está el anodizado en un electrolito que contiene fluoruro, logrando adquirir el crecimiento de óxidos nanotubulares^[52,53].

Las propiedades de la capa superficial de óxido resultante varían de acuerdo a los diferentes parámetros que se empleen en el proceso, como lo es el potencial aplicado, el electrolito empleado, el pH, la temperatura, el tiempo de anodizado, entre otros^[54]. Así, G. Napoli y colaboradores^[55] reportaron que el color del acabado superficial en el proceso de anodizado depende del potencial aplicado a dicho proceso, mientras A. Karambakhsh y colaboradores^[56] reportaron, empleando la técnica de la curva de polarización, un aumento de la resistencia de la polarización al incrementar el potencial de anodizado; mismos resultados que los reportados por M. Ivasková y colaboradores^[57] y M. Kiel-Jamrozik^[58]. Por otro lado, M. Shabani y R. Zamiri^[59-60] reportaron un aumento en el tamaño del poro y la rugosidad a medida que incrementaban el potencial de anodizado, éstos resultados fueron comprobados por microscopia electrónica de barrido y reportados por Hoseinzadeh y colaboradores^[61]. El efecto del tiempo del proceso de anodización ha sido estudiado por L. Wu y colaboradores^[62], quienes variaron el tiempo de anodización en el rango de 0-30 minutos, encontrando una dependencia del color de la película de óxido formado a medida que se incrementaba el tiempo, así a tiempo 0, el color de la superficie era gris, pero al cabo de 5 minutos de anodizado era de color azul y a los 30 minutos ya era amarilla. El cambio de color fue atribuido al fenómeno de interferencia entre el haz reflejado desde la superficie del óxido y el haz que penetra el sustrato de óxido en la superficie de titanio; por lo tanto, los colores de interferencia se ven afectados por el espesor de las películas de óxido formado. A su vez, los análisis de impedancia electroquímica mostraron que la resistencia de la capa externa aumentaba con respecto al tiempo de anodización. El efecto del tipo de electrolito y la temperatura en el proceso de anodizado fue reportado por A. A. Ghoneim y colaboradores^[63], quienes encontraron que un aumento de la concentración del electrolito (H_3PO_4) aumenta el potencial de equilibrio, aunque concentraciones superiores a 4M revertía este efecto; a su vez observaron que un aumento de la temperatura disminuye el potencial de corrosión y la resistencia de la capa de barrera disminuye. Por otro lado, E. Krasicka-Cydzik^[64] encontró que al incrementar la concentración del ácido fosfórico (electrolito) de 0,5 a 4M, tiende a aumentar el potencial de corrosión y de circuito abierto (excepto para la concentración de 4M). Por otro lado, K. Indira^[65], estudió el efecto de diferentes medios electrolíticos en el anodizado. Para ello utilizó un electrolito acuoso (ácido sulfúrico) y uno orgánico (glicerol) y evaluó su efecto sobre la estructura y morfología del TiO_2 , encontrando

que el diámetro y la longitud del poro es mayor en electrolitos orgánicos que en acuosos. Mientras que M. Shokouhfar y colaboradores^[66] reportaron el efecto de la corrosión en diferentes electrolitos (fosfato, silicato y borato) en el proceso de anodizado mediante pruebas de impedancia y curva de polarización, observando que el potencial de corrosión y la densidad de corriente fue diferente en cada electrolito, por lo que aseguran que el electrolito influye directamente en la resistencia a la corrosión del titanio (los mejores resultados se obtuvieron para el electrolito de fosfato). El efecto del pH del medio ha sido reportado por M. E. Sibert y colaboradores^[67], quienes utilizaron diferentes pH (ácidos, básicos y neutros) en el proceso de anodizado aplicados a las superficies de titanio, estos investigadores encontraron, en general, que las mejores películas anódicas se obtuvieron en el medio ácido, dado que es más fácil para controlar el anodizado, ya que en un medio fuertemente básico se obtuvo la precipitación de óxido de titanio muy rápido, mientras que en medios neutros se produjeron películas muy delgadas dándole un valor protector muy bajo al sustrato de titanio.

En el caso particular de Venezuela, el Centro de Innovación Tecnológica de la Universidad de Los Andes (CITEC-ULA) tiene más de 30 años de experiencia en la fabricación de equipos empleados para tratamientos ortopédicos y traumatológicos, dentro de los cuales se encuentran equipos de fijación externa cuya calidad depende de la manufactura y el tratamiento superficial que se realiza sobre cada componente del implante. Por lo que el CITEC busca incorporar nuevos protocolos para el control de calidad de las piezas empleadas de Ti6Al4V y TiCP cuando son modificadas superficialmente por el método del anodizado en ácido sulfúrico, las cuales son evaluadas por técnicas microscópicas y pruebas mecánicas.

Recientemente el CITEC-ULA ha iniciado un conjunto de estudios de los diferentes metales y aleaciones empleados en la fabricación de sus productos, así J. Prada y colaboradores^[68] estudió mediante técnicas voltamperométricas y potencial de circuito abierto superficies pulidas a grado espejo de titanio comercialmente puro y la aleación de Ti6Al4V en una solución ácido sulfúrico 1M, reportando trazas voltamperométricas muy similares para ambos materiales y además una gran variación del potencial de circuito abierto, lo cual es indicativo de diferencias en los tipos de óxidos formados en estas superficies aún para electrodos provenientes de la misma barra de material. Por otro lado, J. Chacón y

colaboradores^[69] evaluaron el comportamiento electroquímico de los materiales ferrosos y de titanio empleados en los fijadores externos producidos por el CITEC-ULA tratados mediante maquinado, electropulido, arenado y anodizado a través de técnicas de voltametría cíclica y lineal, potencial de circuito abierto, curva de polarización, análisis de Tafel y la espectroscopia de impedancia electroquímica. Estos investigadores encontraron mediante el análisis voltamperométrico (ver figura 11), una respuesta más estable para los electrodos anodizados que mecanizados, debido a que existe un mayor aumento en la corriente para las piezas mecanizadas, producto a que la capa de óxido protector es mucho menor que la generada al anodizar la pieza.

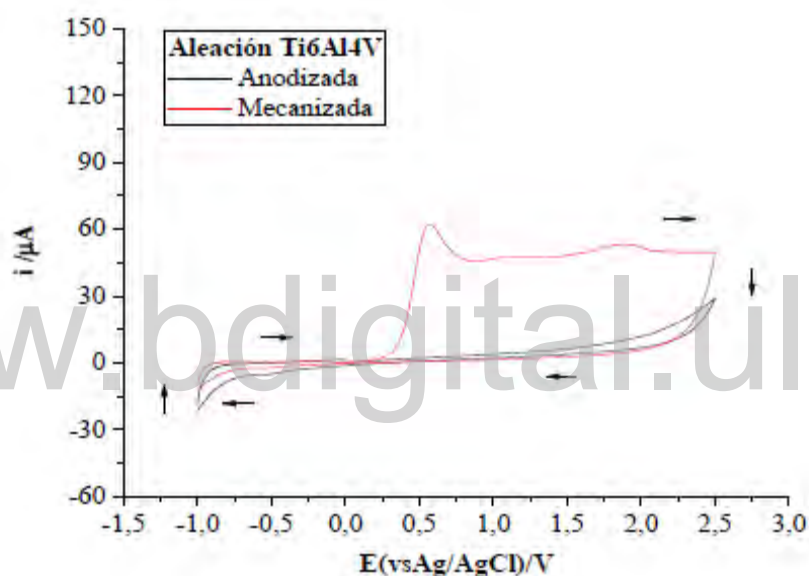


Figura 11. Voltamperogramas cíclicos de la aleación Ti6Al4V anodizada (traza negra) y mecanizada (traza roja); inmersos en solución BFS a 20°C durante un barrido de potencial a 50 mV/s.^[69]

El análisis de las curvas de polarización cíclica permitió mostrar las etapas de modificación que se producen en la superficie anodizada. De la cual se apreció un ligero incremento en la corriente a 0,9V, señal que posteriormente muestra un incremento exponencial en la corriente a partir de 1,2V [figura 12. (a) traza negra], la cual es asociada a los procesos de formación y crecimiento de una capa de óxido más compacta producto de los altos sobrepotenciales aplicados a la superficie electródica previamente anodizada.

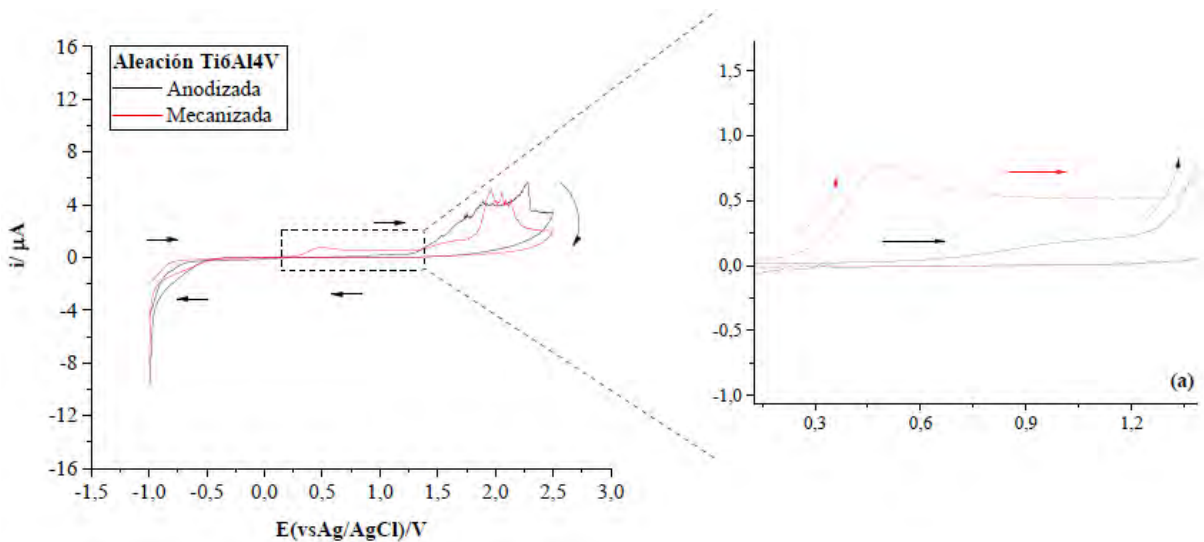


Figura 12. Curva de polarización cíclica del Ti6Al4V anodizado (traza negra) y mecanizada (traza roja) inmerso en solución BFS a 20°C durante un barrido de potencial a 0,5 mV/s. (a) ampliación de la respuesta electroquímica^[69].

Así mismo, observaron un desplazamiento del potencial de circuito abierto a valores menos negativos (Figura 13–a traza negra) en el anodizado en comparación con la muestra mecanizada (Figura 13–a traza roja), debido a la regularidad de la superficie en la aleación. Misma observación apreciaron en las curvas de Tafel, producto al desplazamiento del potencial de equilibrio E_0 a potenciales más anódicas para las muestras anodizadas (Figura 13 –b, traza negra) en comparación con las mecanizadas.

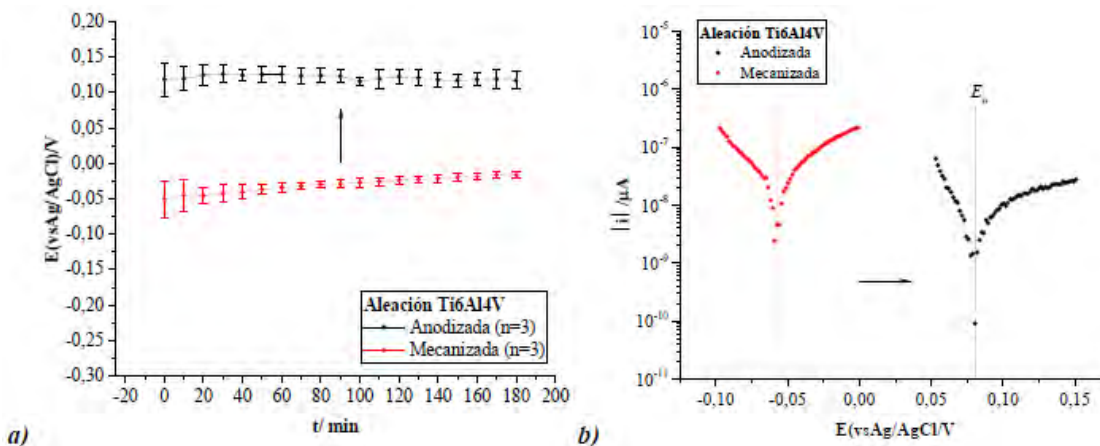


Figura 13. Respuesta promedio del PCA para un conjunto de tres muestras de Ti6Al4V modificadas mediante el tratamiento de anodizado (traza negra) y mecanizado (traza roja) inmersas durante 3 horas en solución BFS a 20°C. b) Curvas de Tafel del Ti6Al4V anodizado y mecanizado, inmerso en solución BFS a 20 °C^[69].

Gracias a los análisis de la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) de J. Chacón^[69], se identificó que la respuesta (figura 14) corresponde a un sistema altamente resistivo, como lo evidencia los valores de R₂ y R₃ en la tabla 4; justificados por obtener un valor de χ de 7×10^{-3} a un modelo de circuito equivalente (figura 15) correspondiente a una capa de óxido compacta en la parte interna y porosa en la parte externa, ya que la literatura reporta que valores de χ menores a 10^{-2} son aceptables, sin embargo, el proceso de sellado modifica la zona externa dado que se hidrata el poro del óxido ($\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), por lo cual se adiciona un elemento de fase constante al circuito (Q3) como se puede apreciar en la figura 15.

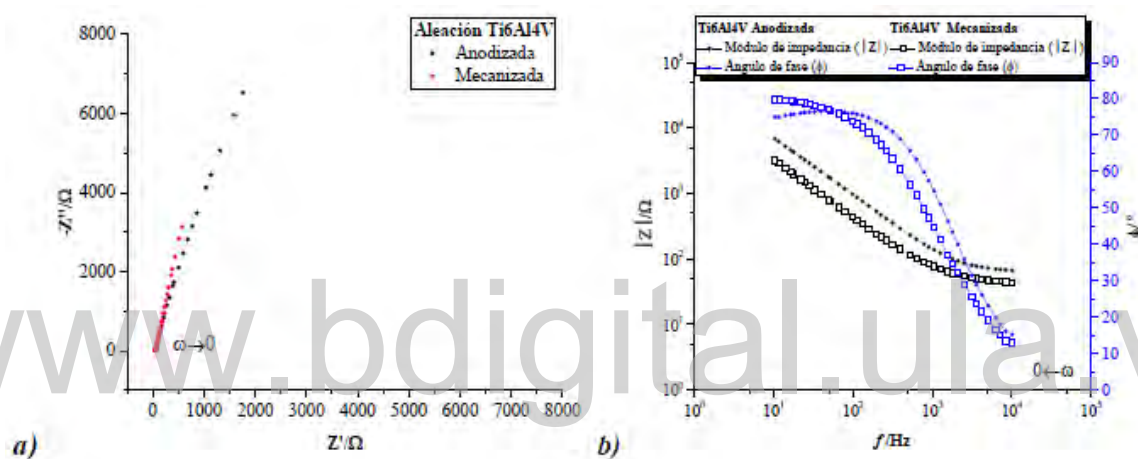


Figura 14. Respuesta de impedancia del Ti6Al4V anodizado y mecanizado en BFS a 20°C representada a través de los diagramas de a) Nyquist y b) Bode^[69].

Tabla 04. Valores de las resistencias obtenidos para Ti6Al4V anodizado a partir de la simulación del circuito equivalente^[69].

Electrodo	Ti6Al4V anodizado
Resistencia (R/Ω)	
R ₁ (Buffer salino)	41
R ₂	$35,5 \times 10^3$
R ₃	$6,00 \times 10^5$

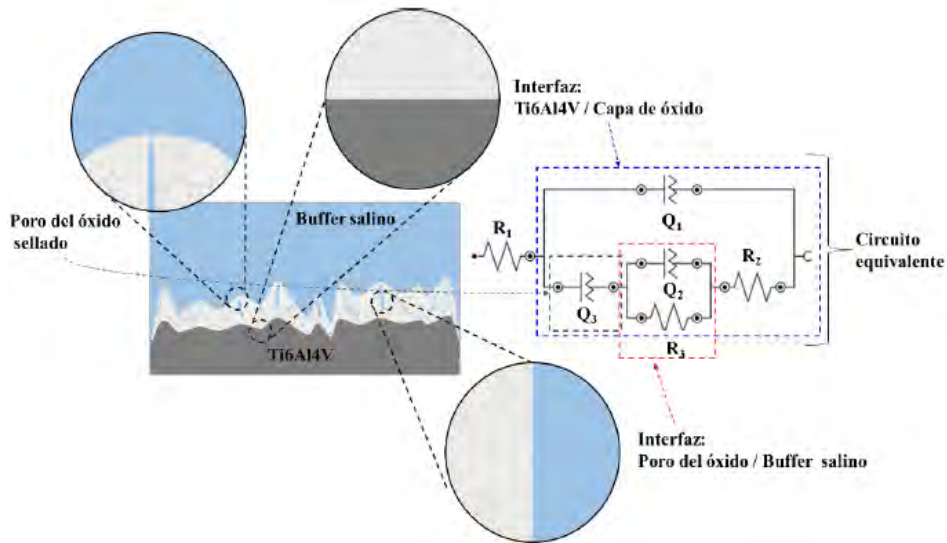


Figura 15. Representación esquemática del óxido formado sobre la superficie del Ti6Al4V anodizado elaborada a partir del modelo del circuito equivalente ajustado a la respuesta de impedancia^[69].

Actualmente el CITEC-ULA busca evaluar la calidad de las piezas de fijación externa anodizadas en ácido sulfúrico; de allí el interés por estudiar los acabados obtenidos mediante el anodizado, empleando técnicas microscópicas y electroquímicas en un medio buffer de fosfato salino (BFS) para lograr llevar un control de calidad en el proceso de anodizado.

www.bcdigital.ula.ve

Capítulo II

Parte Experimental

Hipótesis

El uso de técnicas electroquímicas permitirá evaluar los óxidos superficiales generados potencioestáticamente en medio ácido sobre la superficie de Ti y la aleación de Ti6Al4V mediante la técnica de anodizado.

Objetivos

1. General:

Evaluar, mediante técnicas electroquímicas, el efecto del medio ácido sobre el proceso de formación de óxidos (anodizado) en superficies de titanio y la aleación Ti6Al4V, así como las rugosidades finales obtenidas en estas superficies, las cuales son empleadas en la elaboración de piezas para fijadores externos óseos del CITEC.

1.1 Específicos:

- Caracterizar por técnicas voltamperométricas, curvas de polarización, espectroscopía de impedancia, microscopía óptica y rugosidad de las superficies de titanio y la aleación de Ti6Al4V, previo y posterior a ser sometidas al proceso de anodizado.
- Evaluar el efecto del pretratamiento superficial (decapado) empleado industrialmente, en las respuestas electroquímicas de las superficies tratadas.
- Caracterizar mediante curvas de polarización, análisis de Tafel y espectroscopía de impedancia el proceso corrosivo de las superficies de interés previo y posterior al proceso de anodizado en ácido sulfúrico al 18% v/v.

Parte Experimental

1 Reactivos y solventes.

La Tabla 5 se reportan algunas características importantes de los reactivos y solventes empleados en esta investigación.

Tabla 5. Datos de los reactivos y solventes.

Nombre	Fórmula Molecular	Marca o distribuidor	Pureza (%)	Masa molecular g/mol
Ácido Sulfúrico	H ₂ SO ₄	Grado Laboratorio	96	98,08
Cloruro de sodio	NaCl	Aldrich	99	58,44
Cloruro de potasio	KCl	Aldrich	99	74,55
Fosfato disódico anhidro	Na ₂ HPO ₄	Aldrich	99	141,96
Fosfato de potasio monobásico	KH ₂ PO ₄	Aldrich	99	136,09
Hidróxido de potasio	KOH	Merck.	99	56,11

2 Materiales y equipos.

Para realizar esta investigación se contó con 7 electrodos de cada material (Figura 16), los cuales fueron elaborados a partir de una barra cilíndrica de titanio comercialmente puro y Ti6Al4V-ELI (ambos provenientes de Titanium Industries Inc.), proporcionado por el CITEC-ULA, y encapsuladas en teflón. En la figura 17 se presenta la medida de la superficie en promedio de los electrodos empleando un vernier digital marca EZCAL. Los electrodos fueron fabricados a través de un torno Pinächo modelo S-90/200 (figura 18-a) con una herramienta de corte de carburo.



Figura 16. Fotografía de la barra cilíndrica encapsulada en teflón.

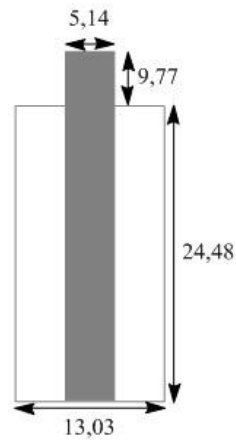


Figura 17. Medidas superficiales del electrodo de trabajo en milímetros.



Figura 18. Fotografía del Torno Pinácho S-90/200.

La figura 19 muestra el diseño de la celda de vidrio con su cubierta de teflón.

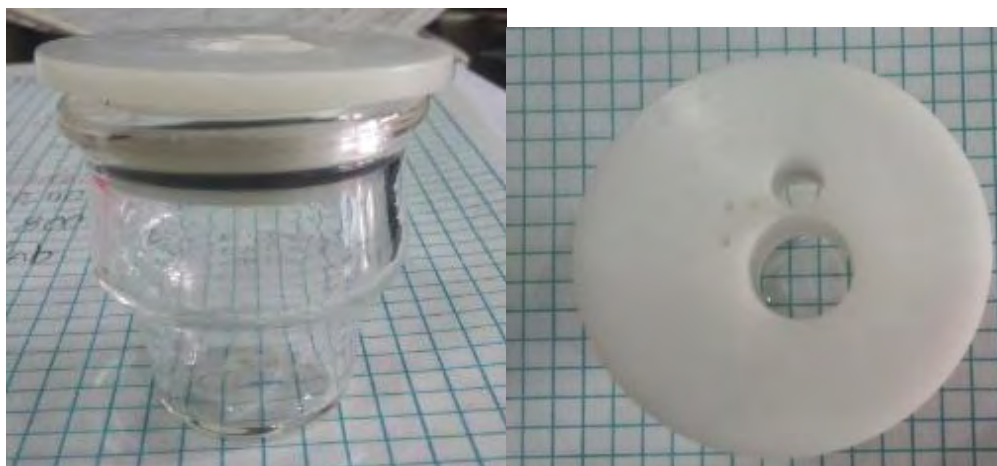


Figura 19. Fotografía de la vista lateral y superior de la celda de vidrio con su tapa.

Se empleó un electrodo auxiliar de Ti6Al4V-ELI (Figura 20) y como electrodo de referencia un electrodo comercial de Ag/AgCl (BAS) (Figura 21).



Figura 20. Fotografía del electrodo auxiliar de Ti6Al4V.



Figura 21. Fotografía del electrodo de referencia Ag/AgCl.

La figura 22 muestra la celda que se utilizó para la medición del potencial de circuito abierto, la misma está constituida por un porta electrodos, fabricado por el CITEC-ULA a partir de una lámina de acrílico adaptada a un vaso precipitado de 250 mL de capacidad.

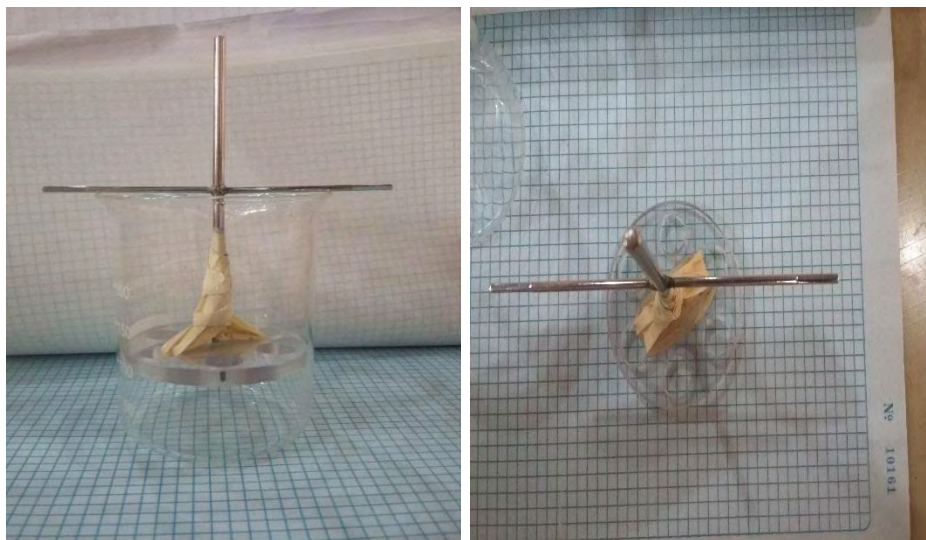


Figura 22. Fotografía de la vista lateral y superior de la celda empleada para la medida del potencial de circuito abierto.

Los estudios electroquímicos fueron realizados empleando un Potenciostato/Galvanostato Par 273 (Figura 23) y un Potenciostato/Galvanostato AutoLab modelo PGSTAT20 (Figura 24), ambos acoplados a un sistema computarizado para el procesamiento de base de datos y registro. A su vez se realizó una verificación del funcionamiento de los equipos antes y después de cada experiencia empleando una Dummy cell marca AutoLab.



Figura 23. Fotografía del Potenciostato/Galvanostato Bass modelo 273 acoplado al sistema computarizado.



Figura 24. Fotografía del Potenciostato/Galvanostato AutoLab modelo PGSTAT100 acoplado al sistema computarizado.

Para la caracterización superficial de los electrodos de trabajo modificados por el proceso de anodizado se utilizó un microscopio óptico Nikon modelo DIAPHOT300 (Figura 25).



Figura 25. Fotografía del microscopio óptico marca Nikon modelo DIAPHOT300.

Las medidas de rugosidad se realizaron empleando un perfilómetro Mitutoyo modelo SJ-210 (Figura 26), facilitado por el CITEC-ULA.



Figura 26. Fotografía del perfilómetro marca Mitutoyo modelo SJ-210.

El sistema de anodizado (Figura 27) se realizó empleando una fuente de poder marca Hp modelo 6010A y un vaso precipitado, el cual contenía el electrolito (ácido sulfúrico) y una placa de plomo utilizada como cátodo.



Figura 27. Fotografía del sistema de anodizado.

3 Procedimiento experimental

3.1 Tratamiento superficial de los electrodos previo al proceso de anodizado.

Para realizar los estudios correspondientes a esta investigación fue necesario partir de una superficie uniforme, producto de que los electrodos llegan con un maquinado hecho por un

torno Pinächo modelo S-90/200 (Figura18). El procedimiento de maquinado consistió en un movimiento giratorio del mandril (pieza que sostiene al electrodo) a una velocidad de giro de 625 rpm y de avance de 0,05 mm/s, y a una profundidad de 1mm.

Posteriormente se aplicó una limpieza de los electrodos de trabajo para remover la grasa o impurezas que puedan adherirse del proceso de maquinado, esto se logra introduciendo los electrodos en un sonicador BRANSON modelo B5510 (Figura 28-a) con una solución al 10% de jabón Liquinox (Alconox/ Critica Cleaning ExpertsSM) a 40°C durante 15min; después, manteniendo las condiciones iniciales, se sonicó los electrodos nuevamente en otro equipo BRANSON modelo 8510 (Figura 28-b) con agua desionizada (15MΩ).



Figura 28. Sonicadores marca BRANSON modelo a) 1510 y b) 5510.

Para remover el maquinado se aplicó un tratamiento de pulitura, mediante una serie de lijas de carburo de silicio (SiC) marca Imperial Wetordry modelo 434Q de diferentes grados (400, 600, 1000, 1200, 1500, 2000 y 2500), para ello se colocó el electrodo de trabajo sobre la superficie de la lija haciendo movimientos repetitivos en forma de “ocho” agregando agua desionizada bajo el patrón descrito en la tabla 06. Seguidamente se pulió la superficie electródica siguiendo el patrón descrito en la tabla06, sobre dos micropaños (marca Buehler), uno con alúmina de 0,3 μm , y otro con alúmina de 0,05 μm , empleando en ambos agua desionizada como lubricante, hasta lograr un acabado grado espejo. Las superficies se sonicaron en el equipo de ultrasonido marca BRANSON modelo 1510 (Figura 29) durante 5

minutos en agua desionizada para remover los posibles restos del agente abrasivo sobre la superficie electródica.

Tabla 06. Patrón del tratamiento de pulitura.

Paso	Series	Repeticiones	Grado de lija/ alúmina
1	4	100	400
2	6	100	600
3	6	100	1000
4	4	100	1200
5	4	100	1500
6	4	100	2000
7	4	100	2500
8	30	100	0,3 μm (Al_2O_3)
9	Sonicar durante 5 minutos en agua desionizada.		
10	10	100	0,05 μm (Al_2O_3)
11	Sonicar durante 5 minutos en agua desionizada.		



Figura 29. Fotografía del sonicador BRANSON 1510.

3.2 Modificación superficial de los electrodos de titanio mediante el proceso de anodizado.

El proceso de anodizado implicó, inicialmente en la remoción de partículas sólidas adheridas a la superficie mediante la limpieza con agua desionizada a los electrodos previamente pulidos, posteriormente se sumergieron los electrodos en una solución de H_2SO_4

al 10 % v/v durante 1 minuto, con la finalidad de remover impurezas y óxidos sobre la superficie del material. Inmediatamente, fueron enjuagados con agua destilada para remover el exceso del ácido y se trasladaron al sistema de anodizado (Figura 27). Los electrodos fueron organizados de acuerdo a lo representado en la figura 30, el cual estaba constituido por una fuente de corriente directa, un vaso precipitado de 250 mL para contener la solución ácida y una placa de plomo conectadas al polo negativo (cátodo) de la fuente de poder, mientras que los electrodos fueron ajustados a un bastidor de Ti6Al4V (Figura 31), el cual se mantuvo conectado al polo positivo (ánodo) de la fuente.

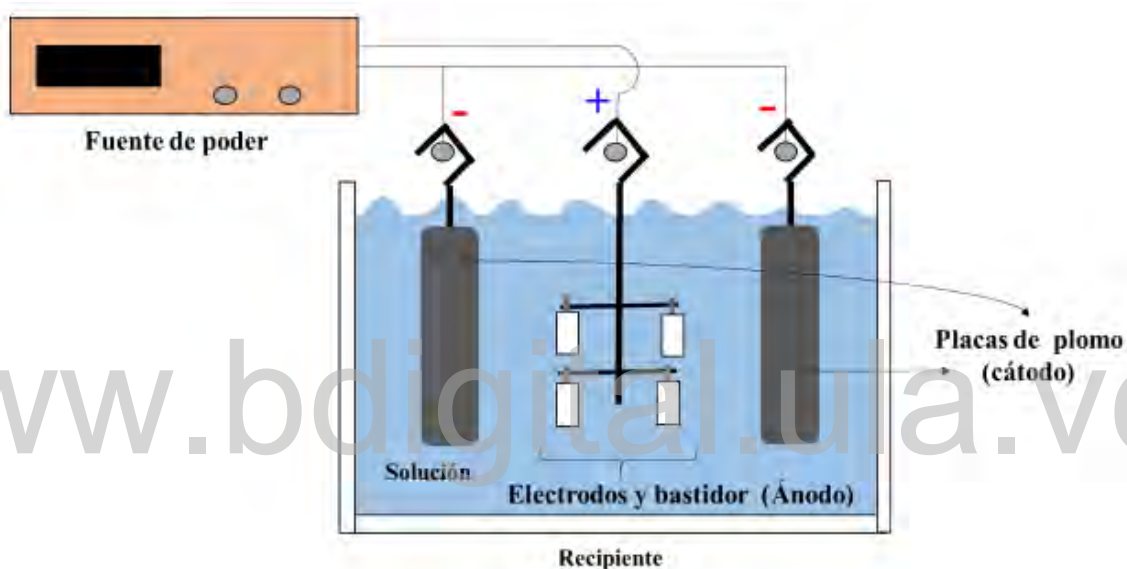


Figura 30. Representación esquemática del sistema de anodizado.



Figura 31. Fotografía del bastidor de titanio.

El anodizado de los electrodos de Ti_{cp} y Ti₆Al₄V se realizó mediante la aplicación de una perturbación de potencial igual a 3 V durante 30 segundos manteniendo la temperatura entre 21-24 °C, con las piezas sumergidas en una solución de H₂SO₄ al 18 % v/v, inmediatamente se le aplicó una perturbación de potencial de 10 V durante 30 segundos bajo las mismas condiciones iniciales.

Al culminar la etapa de anodizado, los electrodos fueron lavados con agua desionizada y protegidos en papel adsorbente, seguidamente se guardaron en un frasco de plástico.

3.3 Caracterización superficial de los electrodos de trabajo modificados.

La caracterización de los electrodos de trabajo previo y posterior a la anodización se llevó a cabo empleando las técnicas electroquímicas de voltametría cíclica (VC) y voltametría lineal (VL), potencial de circuito abierto (PCA) y espectroscopia de impedancia (EIS), además se utilizó la microscopia óptica, y medidas de rugosidad.

3.3.1 Técnicas electroanalíticas.

Debido a que el anodizado es un método de modificación superficial, se estudió el efecto que produce esta técnica a través de una serie de metodologías, las cuales fueron: electroquímicas (potencial de circuito abierto, voltamperometría cíclica y lineal), microscopia óptica y perfilometría (medidas de rugosidad).

Los estudios electroquímicos fueron llevados a cabo empleando dos medios electrolíticos, una solución de ácido sulfúrico al 18% v/v y una solución buffer fosfato salino (BFS) preparada empleando 2 g de NaCl; 5×10^{-2} g de KCl; 0,35 g de Na₂HPO₄ y 6×10^{-2} g de KH₂PO₄ y disueltos en 250 mL de agua desionizada 15MΩ-cm (pH 7,4).

Las medidas del potencial de circuito abierto (PCA) fueron realizadas sumergiendo el electrodo de trabajo (titanio comercialmente puro/ Ti₆Al₄V) y el electrodo de referencia en las soluciones de H₂SO₄ y BFS, conectando el electrodo de referencia al terminal común y el electrodo de trabajo al terminal de prueba (Voltaje/resistencia) del multímetro de alta impedancia marca FLUKE modelo 8000A (Figura 32) para registrar la variación del potencial cada 10 minutos en un periodo de 3 horas.



Figura 32. Fotografía del multímetro marca FLUKE.

Las medidas voltamperométricas fueron llevadas a cabo empleando una celda de vidrio de un compartimiento de tres electrodos (trabajo, auxiliar y referencia), conectado al Potenciostato/Galvanostato Bass modelo 273 acoplado a un sistema computarizado. Previo a la realización de las medidas voltamperométricas se dejó alcanzar el potencial de circuito abierto del electrodo de trabajo durante 1 hora en la solución de interés (H_2SO_4 o BFS). Bajo estas condiciones se aplicó un barrido de potencial cíclico, evaluando la respuesta de cada electrodo de trabajo a una ventana de potencial de $-1,0\text{ V}$ a $2,5\text{ V}$ vs Ag/AgCl a una velocidad de 50 mV/s . Por otro lado, las curvas de polarización, lineal y cíclica, se realizaron a una velocidad de barrido de $0,5\text{ mV/s}$ en una ventana de potencial de $-1,0\text{ V}$ a $2,5\text{ V}$ para la solución buffer y de $-0,2\text{ V}$ a $2,5\text{ V}$ para la solución ácida.

Los estudios de espectroscopia de impedancia electroquímica se realizaron empleando una celda de vidrio de un compartimiento y tres electrodos (trabajo, auxiliar y referencia), conectado al Potenciostato/Galvanostato AutoLab modelo PGSTAT100 acoplado a un sistema computarizado. Previo a la iniciación del experimento, el electrodo de trabajo se dejó alcanzar el PCA por 1 hora en la solución de interés y se le aplicó una perturbación de potencial correspondiente al valor del circuito abierto con una amplitud de 10 mV para 50 puntos dentro de un barrido en frecuencia de 10 kHz a 10 Hz .

Para estudiar el acabado superficial de los electrodos de trabajo modificados se realizó un registro fotográfico empleando un microscopio óptico marca Nikon modelo DIAPHOT300 (sección 2) a una ampliación de campo de $10\times$.

Las medidas de rugosidad fueron realizadas empleando el perfilómetro marca Mitutoyo modelo SJ-210 (sección 2), y siguiendo lo establecido en la norma ISO-1997, y que en

términos generales establece que el recorrido de la punta palpadora sobre la superficie electródica debe realizarse a una velocidad de 0,25mm/s.

4 Técnicas experimentales.

4.1 Potencial de circuito abierto.

El potencial de circuito abierto (PCA) se define como la diferencia de potencial que se obtiene entre un electrodo de trabajo medido con respecto a un electrodo de referencia cuando no existe una perturbación de corriente al sistema^[70]. Para realizar estas mediciones el electrodo de referencia debe tener un potencial estable, para que así las variaciones en el potencial solo provengan de los cambios en la interfaz metal/medio acuoso^[71]. Estas variaciones de potencial se rigen a través de la ecuación de Nernst (ecuación 10), donde E es el potencial del circuito abierto, E° es el potencial en condiciones estándar, R corresponde a la constante universal de los gases, T a la temperatura, n al número de electrones transferidos en la reacción redox, F a la constante de Faraday y Q es el cociente de reacción^[72].

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln(Q) \quad \text{Ecuación 10.}$$

El potencial de circuito abierto permite valorar (termodinámicamente) la espontaneidad de los procesos electroquímicos durante el tiempo en que el sistema alcanza el equilibrio, también es conocido como potencial de corrosión libre o potencial de descanso^[71].

4.2 Voltamperometría lineal y cíclica.

La voltamperometría abarca un grupo de métodos electroanalíticos que suministran información sobre el analito a partir de la medida de la intensidad de corriente en función de un potencial aplicado, en condiciones que favorezcan la polarización en el electrodo de trabajo o indicador^[73]. Una de las técnicas más sencillas es la voltamperometría de barrido lineal, en donde se aplica un potencial que varía linealmente en función de un tiempo a partir de un potencial inicial E₁ hasta un potencial final E₂, el registro de corriente origina un gráfico denominado Voltamperograma o voltamograma (Figura 33), que representa la variación de corriente en función del potencial aplicado al electrodo de trabajo^[74,75].

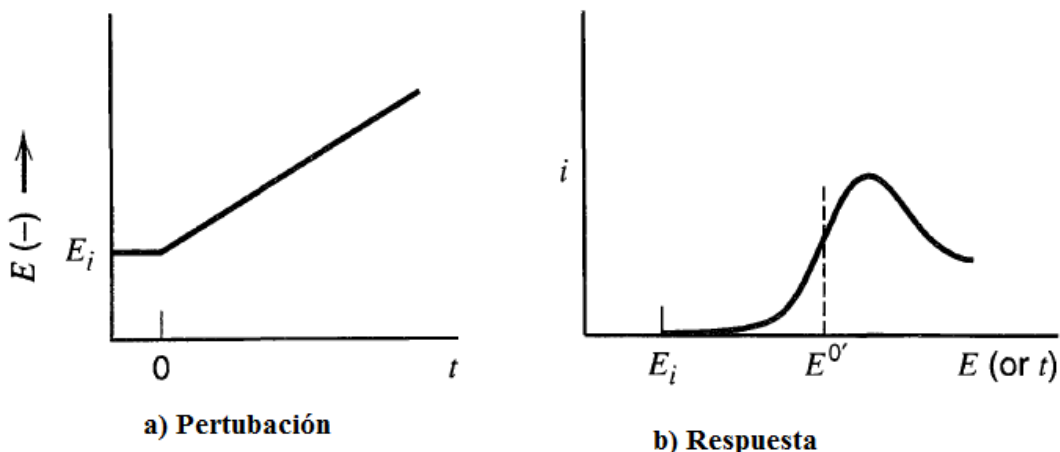


Figura 33. Técnica voltamperométrica de barrido lineal donde se representa a) la perturbación y b) la respuesta típica^[76].

Otro método, corresponde a la voltamperometría cíclica y corresponde a la aplicación de un barrido de potencial de forma lineal, desde E_1 hasta un valor límite predeterminado E_2 , donde se invierte la dirección de barrido hasta el valor de potencial inicial E_1 , o cualquier otro valor de potencial E preseleccionado (Figura 34), a esta forma de perturbación se le conoce como tipo trigonal^[75,77].

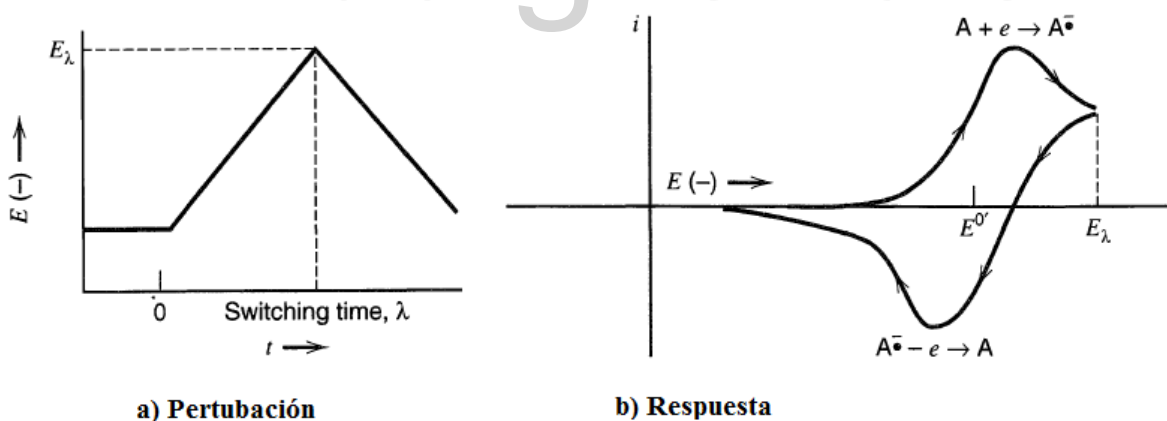


Figura 34. Técnica voltamperométrica de barrido cíclico donde se representa a) la perturbación y b) la respuesta típica^[76].

La expresión que permite visualizar la respuesta en corriente que se genera durante los procesos de transferencia electrónica cuando se emplean estas técnicas voltamperométricas, viene dada por la ecuación 11 de Randles-Sevcik^[76].

$$I_p = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} A C_0^b D_0^b v^{1/2} \quad \text{Ecuación 11.}$$

En donde I_p corresponde a la densidad de corriente de pico (corriente/área), D_o es el coeficiente de difusión de la especie electroactiva, v es la velocidad de barrido (pendiente de la perturbación), C_o es la concentración de la especie electroactiva y A corresponde al área de la superficie electródica [76].

Asimismo, la técnica de la voltamperometría cíclica permite evaluar la reversibilidad o irreversibilidad del proceso de transferencia electrónica que ocurre en el sistema; por lo cual cuando la transferencia se produce con rapidez se denomina reversible (respuesta característica observada en la figura 34-b), y cuando son lentas las transferencias debido a complicaciones se les conoce como irreversible, pero del mismo modo existen las cuasi-reversibles y se definen como velocidades intermedias de transferencia de carga [74,76].

4.2.1 Curva de polarización.

Cuando el potencial electródico varía por el paso de una densidad de corriente (j) se dice que ocurre una polarización. Para entender este proceso es necesario considerar la relación entre la cinética electródica y el sobrepotencial (Ecuación 12), lo cual se realiza a través de la ecuación de Butler-Volmer (Ecuación 13) [76].

$$\eta = E - E_{equilibrio} \quad \text{Ecuación 12.}$$

$$j = j_0 \left(\exp \left\{ \frac{-\alpha F \eta}{RT} \right\} - \exp \left\{ \frac{(1 - \alpha) F \eta}{RT} \right\} \right) \quad \text{Ecuación 13.}$$

donde j corresponde a la densidad de corriente, j_0 a la densidad de corriente de intercambio, α al coeficiente de transferencia electrónica, η al sobrepotencial, R a la constante universal de los gases, T a la temperatura y F a la constante de Faraday. Esta ecuación permite obtener la velocidad de un proceso electroquímico bajo un régimen que sea controlado por la transferencia electrónica (esto se logra a velocidades de barrido muy lentas $< 1 \text{ mV/s}$), cuando el electrodo está en equilibrio la corriente total será cero lo que permite deducir que los valores en corriente de los procesos de oxidación y reducción serán iguales, en valor absoluto, a la corriente de intercambio [76, 78].

Si se polariza el electrodo en dirección de sobrepotenciales muy catódicos el segundo término se hace despreciable en la ecuación 13, por lo que la dependencia de la densidad de corriente catódica con el sobrepotencial estará denotada por [79]:

$$\ln j = \ln j_0 - \frac{\alpha n F \eta}{RT} \Rightarrow \eta = \frac{2,3RT}{\alpha n F} \log j_0 - \frac{2,3RT}{\alpha n F} \log j \quad \text{Ecuación 14.}$$

En el caso de aplicar sobrepotenciales muy anódicos el primer término de la ecuación 13 se hace despreciable, por lo que se obtiene^[79]:

$$\ln j = \ln j_0 + \frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT} \Rightarrow \eta = \frac{2,3RT}{(1-\alpha)nF} \log j_0 + \frac{2,3RT}{(1-\alpha)nF} \log j \quad \text{Ecuación 15.}$$

La relación corriente-potencial de un electrodo particular, representada gráficamente, se llama curva de polarización donde se determina la dependencia de la densidad de corriente con el sobrepotencial en gráficos de i vs η como se muestra en la figura 35^[76].

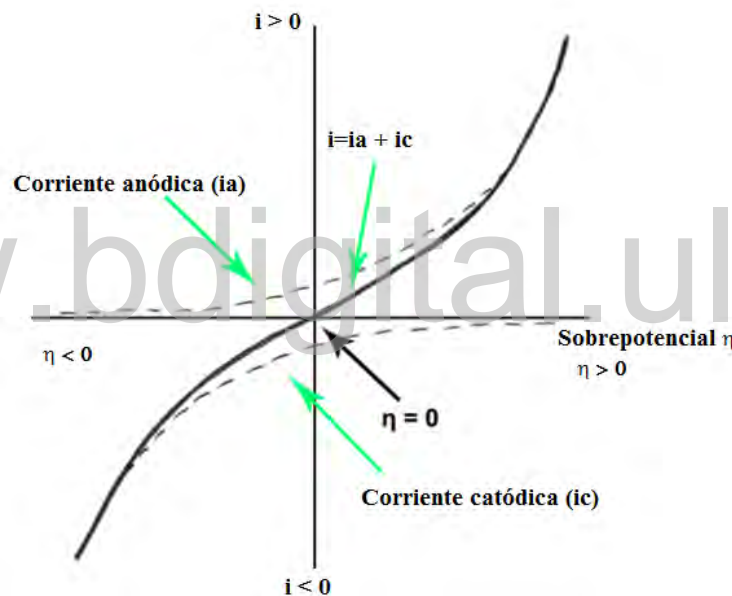


Figura 35. Curva de corriente-sobrepotencial donde se aprecian las contribuciones de la corriente anódica y catódica dependiendo del potencial aplicado.

4.2.1.1 Análisis de Tafel.

Las ecuaciones 14 y 15 son de la forma:

$$\eta = a + b \log(j) \quad \text{Ecuación 16}$$

La ecuación 16 fue deducida por Tafel en 1905, producto de una observación empírica, la cual se cumple al graficar el sobrepotencial en función del logaritmo del valor absoluto de la densidad de corriente, obteniéndose así el gráfico de Tafel (Figura 36)^[79].

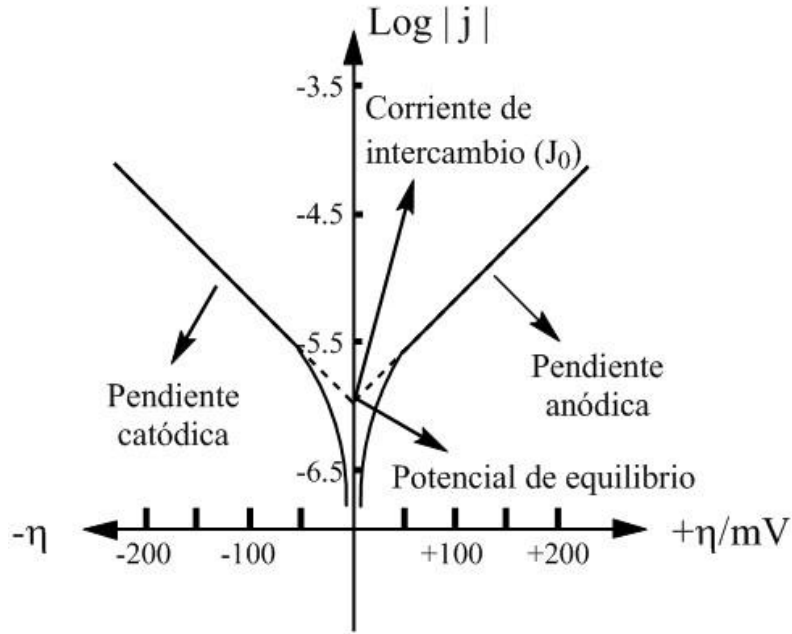


Figura 36. Gráfico de Tafel.

La región lineal de las asíntotas corresponde con la ecuación 16 (ecuación de Tafel). Trazando rectas tangentes en la zona lineal de ambas curvas se determinan las pendientes anódica (ba) y catódica (bc), conocidas como pendientes de Tafel, a partir de las cuales se puede determinar la resistencia a la corrosión (R_{corr}) siguiendo la ecuación 17^[79].

$$R_{\text{corr}} = \frac{ba \times bc}{2,303 (ba + bc) J_0} \quad \text{Ecuación 17.}$$

De igual manera el intercepto de las pendientes de Tafel proporcionan el valor de la densidad de corriente de intercambio el cual es un parámetro asociado a la cinética; y el valor del potencial de equilibrio que está asociado a la termodinámica del proceso redox que se lleva a cabo en la superficie electroquímica^[79].

4.3 Espectroscopia de impedancia electroquímica.

La espectroscopia de impedancia (EIS) es una técnica no destructiva y se utiliza para distinguir las propiedades dieléctricas y eléctricas de las contribuciones individuales de los componentes que se encuentran bajo investigación. La EIS consiste en medir la respuesta de un electrodo cuando se le aplica una perturbación sinusoidal de potencial (E) a diferentes frecuencias (Figura 37), el enfoque matemático de esta técnica se basa en la ley de Ohm (Ecuación 18), la cual establece la relación entre la respuesta de corriente producto de la

perturbación de potencial. Las mediciones de espectroscopia de impedancia se deben realizar bajo una perturbación sinusoidal de potencial con una amplitud (E_0) entre 5 a 10 mV, para asegurar que la dependencia entre la corriente-potencial sea lineal^[80, 81].

$$E(f) = I(f) \times Z(f) \quad \text{Ecuación 18}$$

donde Z es la impedancia, I la intensidad de corriente y E el potencial.

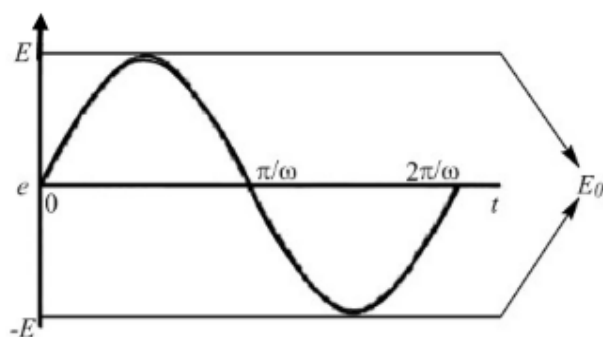


Figura 37. Representación esquemática de una perturbación sinusoidal de potencial^[76].

Como la perturbación sinusoidal de potencial $E(t)$ induce una respuesta sinusoidal en corriente $I(t)$ de la misma frecuencia ω con un desplazamiento de fase ϕ (Figura 38), surge la expresión análoga de la ley de Ohm de la impedancia electroquímica para las reacciones electroquímicas (Ecuación 19)^[81].

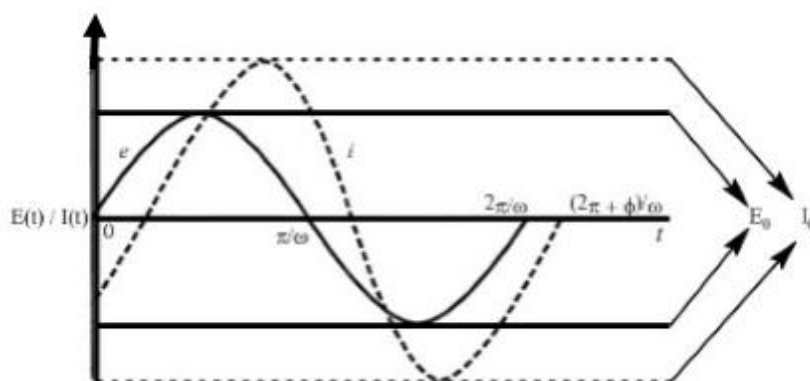


Figura 38. Representación esquemática de las señales sinusoidales de corriente (línea punteada) y de potencial (línea plana)^[76].

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{|E_0| \text{sen}(\omega \cdot t)}{|I_0| \text{sen}(\omega \cdot t - \phi)} = Z_0 \frac{\text{sen}(\omega \cdot t)}{\text{sen}(\omega \cdot t - \phi)} \quad \text{Ecuación 19.}$$

ω es la frecuencia angular, que es igual a 2π veces la frecuencia convencional expresada en Hertz (Hz), e I_0 representa la amplitud de la respuesta sinusoidal en corriente. En un

diagrama fasorial, las funciones de corriente y potencial están representadas por fasores \dot{I} y \dot{E} respectivamente, que giran en dirección opuesta a las agujas del reloj a la frecuencia angular (Figura 39)^[76].

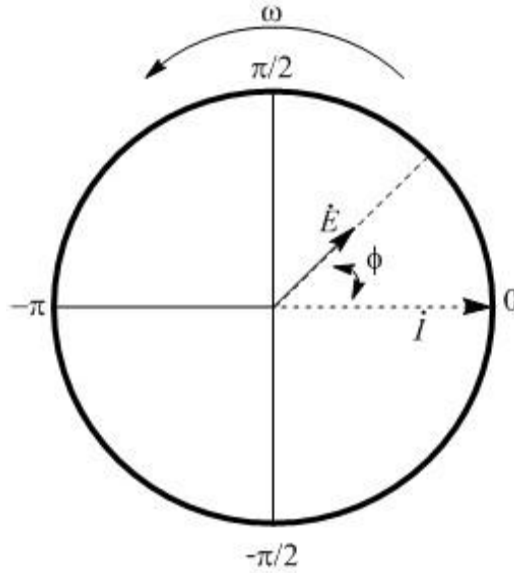


Figura 39. Diagrama fasorial que muestra la relación entre las señales de corriente y potencial^[76].

El ángulo de fase ϕ es constante a medida que los dos fasores giran a la misma frecuencia, por consecuencia, se puede colocar las referencias a la rotación en los diagramas fasoriales y estudiar las relaciones entre los fasores simplemente representándolos como vectores que tienen un origen común y están separados por un ángulo. Aplicando este concepto para el análisis de algunos componentes sencillos de circuitos eléctricos, al considerar una resistencia (R), la figura 40-a muestra en notación fasorial que el ángulo de fase es igual a cero, es decir, donde la perturbación $E(t)$ y la respuesta $I(t)$ se encuentran en fase (Figura 40-b)^[76].

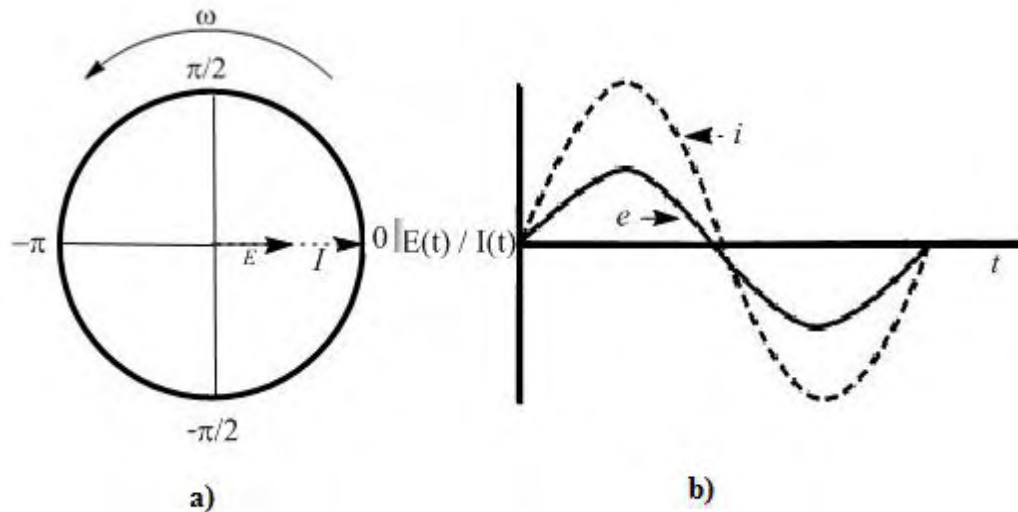


Figura 40. Relación potencial-corriente representada a través de un a) diagrama fasorial y b) la señal sinusoidal que se genera para un resistor^[76].

Por otro lado, la capacitancia puede definirse a partir de la siguiente relación:

$$q = C \cdot E \quad \text{Ecuación 20.}$$

Sabiendo que la corriente es igual a:

$$I(t) = \frac{dq}{dt} \quad \text{Ecuación 21.}$$

Se puede considerar la corriente que circula por un capacitor al derivar la ecuación 20 en función del tiempo, la expresión vendría dada por:

$$I(t) = C \frac{dE(t)}{dt} \quad \text{Ecuación 22.}$$

De modo que al derivar la ecuación 22 en función del tiempo se generará:

$$E(t) = |E_0| \text{sen}(\omega \cdot t) \quad \text{Ecuación 23.}$$

Al derivar la ecuación 23 en función del tiempo se obtendrá:

$$\frac{dE(t)}{dt} = |E_0| \omega \text{cos}(\omega \cdot t) \quad \text{Ecuación 24.}$$

Al sustituir la ecuación 24 en la ecuación 22 se tiene que

$$I(t) = C \omega |E_0| \text{cos}(\omega \cdot t) \quad \text{Ecuación 25.}$$

$$I(t) = \frac{|E_0|}{X_c} \text{sen} \left(\omega \cdot t + \frac{\pi}{2} \right) \quad \text{Ecuación 26.}$$

donde X_c es la reactancia capacitiva, que es igual a $1/\omega C$. Como el ángulo de fase es positivo se dice que la corriente esta adelantada $\pi/2$ con respecto al potencial, esto se observa en la figura 41^[76].

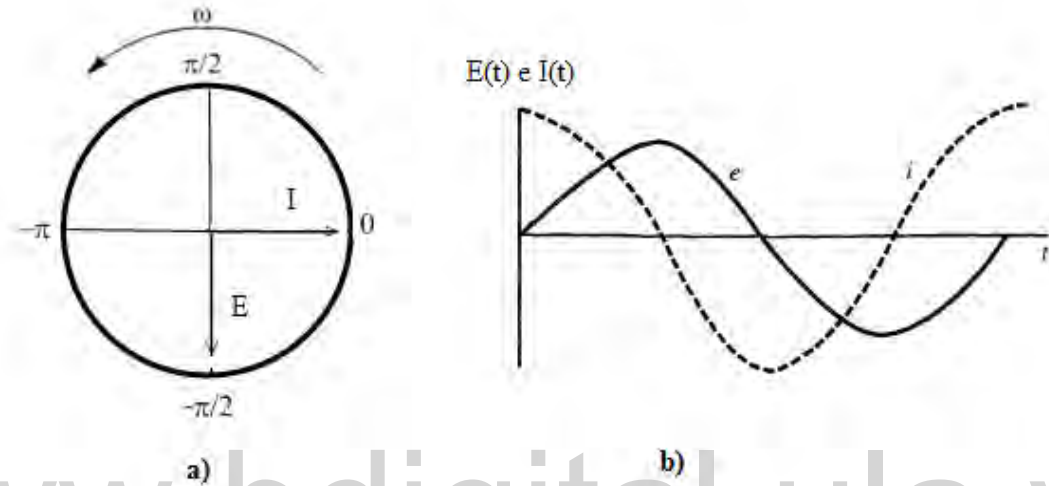


Figura 41. Relación potencial-corriente representada a través de un a) diagrama fasorial y b) la señal sinusoidal que se genera para un capacitor^[76].

Como el diagrama vectorial se ha expandido a un plano, es conveniente representar los fasores en términos de notación compleja a través de la identidad matemática^[81]:

$$e^{(jx)} = \cos(x) + j\text{sen}(x) \quad \text{Ecuación 27.}$$

Permitiendo describir \dot{I} y \dot{E} en función de números complejos:

$$\dot{E} = |E_0|e^{(j\omega t)} \quad \text{Ecuación 28.}$$

$$\dot{I} = |I_0|e^{(j\omega t - j\varphi)} \quad \text{Ecuación 29.}$$

donde j es igual a la unidad compleja $\sqrt{-1}$. Por lo tanto, la ecuación 19 puede escribirse para definir la impedancia electroquímica como la suma de las partes imaginaria (Z) y real (Z) a cierta frecuencia ω :

$$Z = |Z_0|e^{(j\varphi)} \quad \text{Ecuación 30.}$$

Al desarrollar esta ecuación

$$Z = |Z_0|[\cos(\varphi) + j\text{sen}(\varphi)] \quad \text{Ecuación 31.}$$

$$Z = |Z_0| \cos(\varphi) + |Z_0|j\text{sen}(\varphi) \quad \text{Ecuación 32.}$$

Se obtiene

$$Z = Z' + jZ'' \quad \text{Ecuación 33.}$$

En el análisis de circuitos resulta ventajoso trazar el fasor a lo largo de la abscisa, como se muestra en la figura 42, aunque el ángulo de fase se mide experimentalmente con respecto al potencial. Por lo que es evidente que^[81]:

$$\dot{E} = -jX_C \dot{I} \quad \text{Ecuación 34.}$$

Lo cual muestra que X_C debe llevar dimensiones de resistencia pero, a diferencia de R , su magnitud disminuye al aumentar la frecuencia. Por lo tanto, cuando se aplica un potencial a través de un resistor y un capacitor conectados en serie, este será igual a la suma de la caída de potencial en cada elemento del circuito, así^[81]:

$$\dot{E} = \dot{E}_R + \dot{E}_C \quad \text{Ecuación 35.}$$

$$\dot{E} = \dot{I}(R + X_C) \quad \text{Ecuación 36.}$$

$$\dot{E} = \dot{I} \cdot Z \quad \text{Ecuación 37.}$$

De esta manera se encuentra que el potencial está vinculado con la corriente a través del vector de impedancia Z , el cual es un tipo de resistencia generalizada. En general, la impedancia puede ser representada como:

$$Z = Z_R - j \cdot Z_C \quad \text{Ecuación 38.}$$

donde Z_R y Z_C corresponderían con la parte real Z e imaginaria Z'' de la impedancia electroquímica, respectivamente^[76, 81].

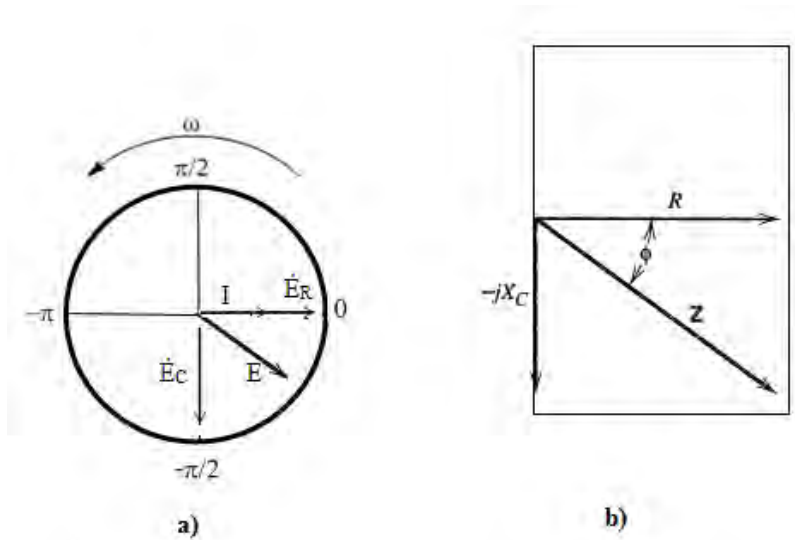


Figura 42. a) Diagrama fasorial donde se muestra la relación entre el potencial y la corriente para un circuito resistivo-capacitivo (RC) en serie, donde el potencial \dot{E} a través de todo el sistema es representado por las componentes \dot{E}_R y \dot{E}_C . b) Diagrama vectorial de impedancia derivado del diagrama fasorial^[76].

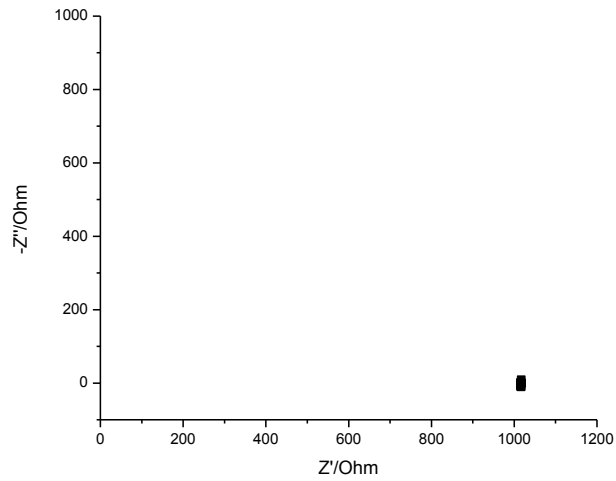
La magnitud de Z , escrita como $|Z|$ puede ser representada mediante la relación trigonométrica:

$$|Z|^2 = R^2 + X_C^2 = (Z')^2 + (Z'')^2 \quad \text{Ecuación 39.}$$

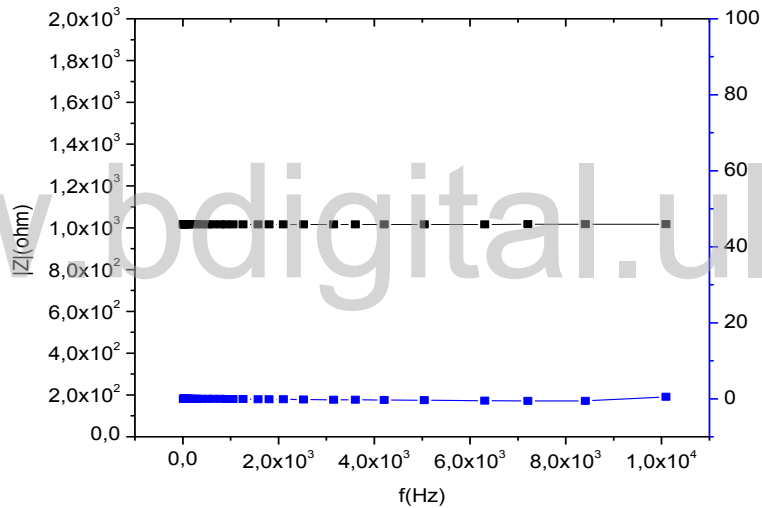
Y el ángulo de fase está dado por:

$$\tan(\varphi) = \frac{Z_C}{Z_R} = \frac{X_C}{R} = \frac{1}{\omega CR} \quad \text{Ecuación 40.}$$

La variación de impedancia en función de la frecuencia se puede estudiar a través del diagrama de Nyquist, en el cual se grafica $-Z''$ en función de Z' , o bien, se puede graficar el $\log|Z|$ y φ en función del $\log f$, denominados diagramas de Bode. Así, la respuesta de impedancia para un resistor (R) está representada en el diagrama de Nyquist en conjunto de puntos (Figura 43-a) distribuido alrededor del valor de la resistencia sobre la parte real Z' (dado que la parte imaginaria $-Z''$ es nula). A su vez los diagramas de Bode constituyen dos líneas rectas paralelas al eje de f , puesto que R no depende de la frecuencia y al no haber desfase de la respuesta en corriente con respecto al potencial el valor de φ es igual a cero (Figura 43-b)^[76, 81].



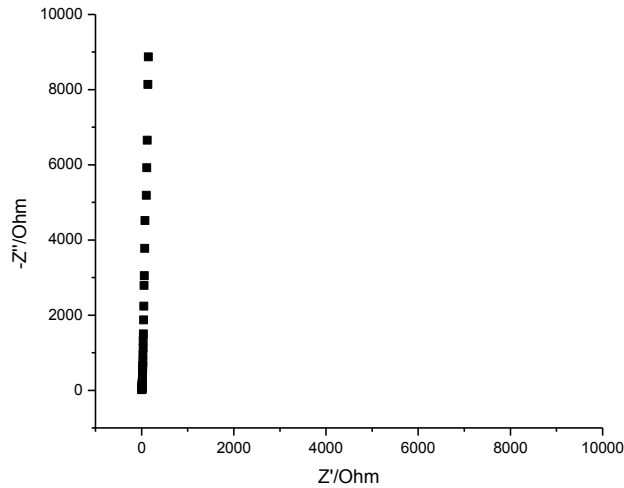
a)



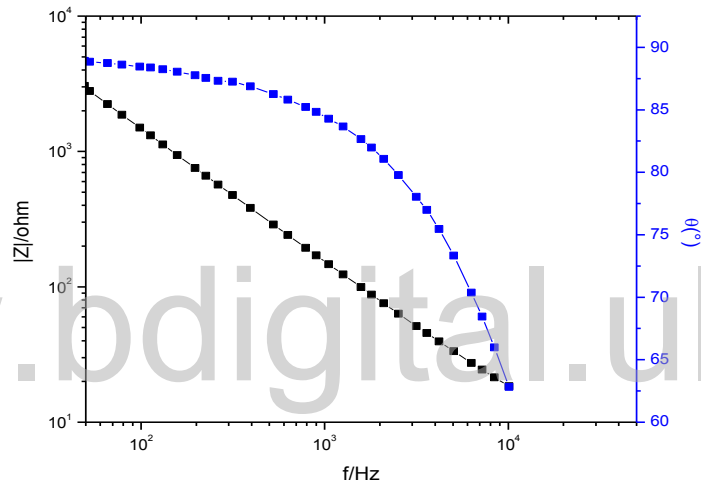
b)

Figura 43 Respuesta de impedancia para un resistor, representada a través de los diagramas a) Nyquist y b) Bode.

A diferencia de la resistencia, un capacitor (C) no contiene parte real por lo que el diagrama de Nyquist se observa una línea recta paralela a $-Z''$ (Figura 44-a). Por otra parte, en los diagramas de Bode se puede apreciar una recta de pendiente unitaria negativa dada la dependencia de C con los cambios de frecuencia, mientras que ϕ alcanza un valor constante de 90° (Figura 44-b) debido al desfase de la respuesta en corriente con respecto a la perturbación de potencial^[81].



a)



b)

Figura 44. Respuesta de impedancia para un capacitor, representada a través de los diagramas de a) Nyquist y b) Bode.

El análisis de impedancia electroquímica consiste en adaptar los datos a un modelo de circuitos eléctricos equivalentes, constituidos por elementos pasivos (resistor, capacitor o inductor) conectados en serie, paralelo o combinaciones de ambos. Así, al conectar el resistor en serie con el capacitor, se representa la resistencia de la solución y al electrodo comportándose como un capacitor ideal, entonces, la respuesta de impedancia en el diagrama de Nyquist es similar a la observada en la figura 44-a, sin embargo, esta se desplaza del origen sobre Z' e inicia partiendo del valor de la resistencia (Figura 45-a). Por otro lado, los diagramas de Bode permiten apreciar con mayor detalle el efecto resistivo-capacitivo del sistema, dado que a altas frecuencias $|Z|$ permanece prácticamente constante y ϕ se aproxima a cero, lo cual corresponde a la respuesta generada por el resistor (Figura 43-b); mientras que

al disminuir la frecuencia se puede observar el comportamiento capacitivo del circuito debido a la variación lineal de $|Z|$ y el aumento de ϕ hasta alcanzar 90° (Figura 45-b)^[81].

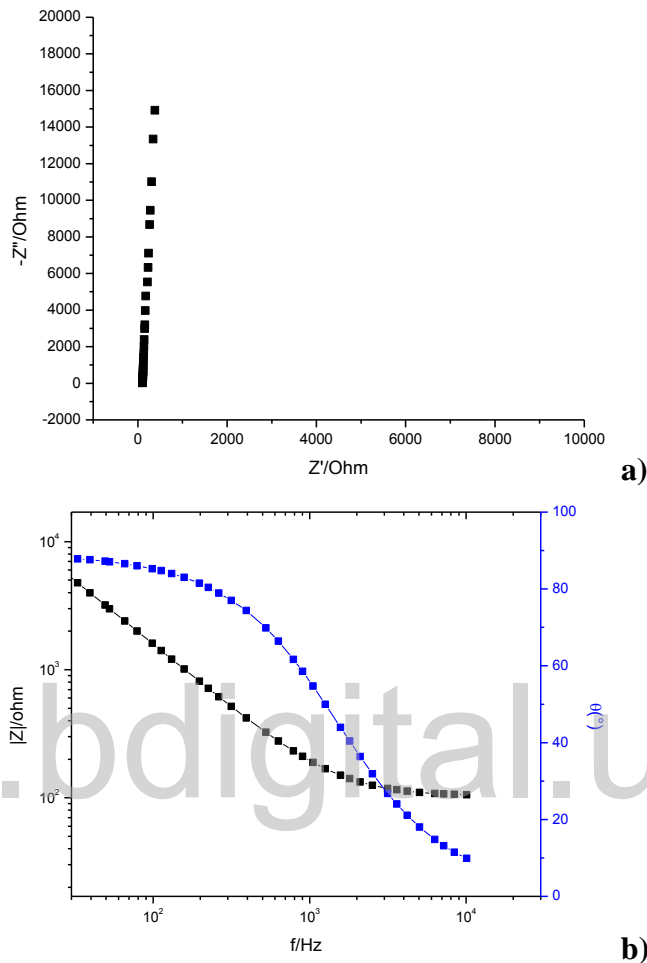


Figura 45. Respuesta de impedancia para un circuito resistivo-capacitivo conectado en serie, representada a través de los diagramas de a) Nyquist y b) Bode.

Sin embargo, un electrodo real no puede considerarse como un capacitor ideal debido a que los defectos superficiales generan descargas parciales que permiten el paso de la corriente, por lo tanto, se debe incluir un resistor conectado en paralelo al capacitor. En el diagrama de Nyquist, este tipo de circuito forma un semicírculo de radio $R/2$ cuyo centro está situado sobre el eje Z' a la distancia R desde el origen (Figura 46-a). Asimismo, en la figura 46-b puede observarse que los diagramas de Bode muestran un comportamiento opuesto al que muestra el circuito conectado en serie (Figura 45-b), ya que el capacitor responde a alta frecuencia mientras que el resistor reacciona al disminuir la frecuencia^[81].

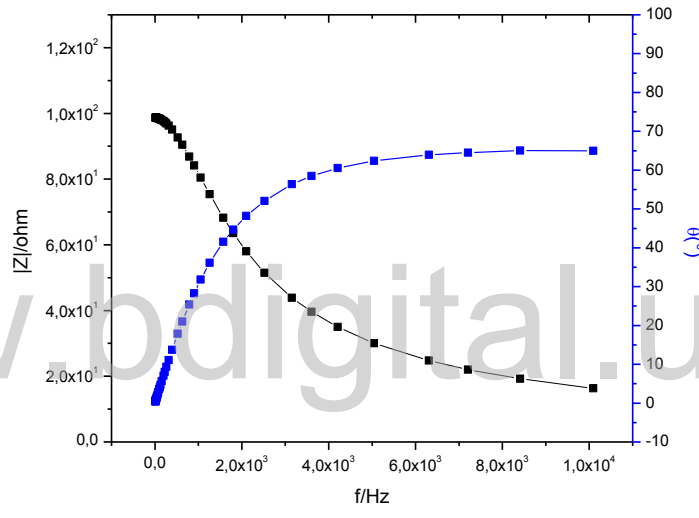
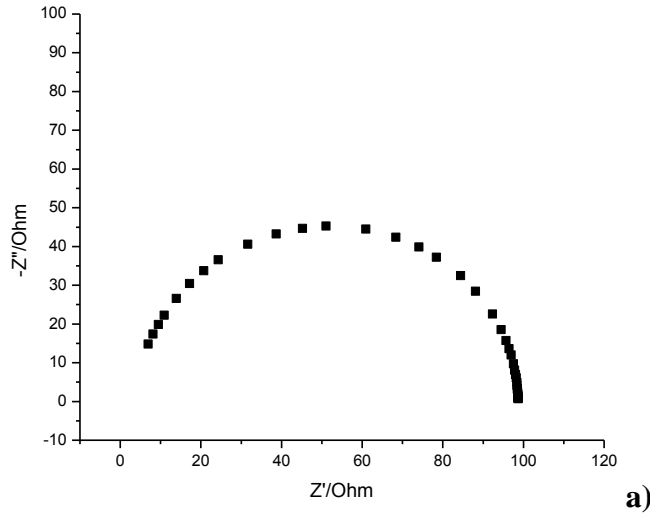


Figura 46. Respuesta de impedancia para un circuito capacitivo-resistivo conectados en paralelo, representada a través de los diagramas a) Nyquist y b) Bode.

Para el sistema electroquímico convencional, la interfaz electrodo-solución está descrita por el circuito equivalente de Randles, en el cual R_2 corresponde a la resistencia de la solución, C a la doble capa eléctrica y R_1 representa la resistencia a la transferencia de carga de la reacción electroquímica (Figura 47). En este caso, la impedancia electroquímica es igual a la suma de las distintas contribuciones de los procesos resistivos y capacitivos (Ecuación 41) representados en los diagramas de Nyquist y Bode (Figura 48-a y b) como una combinación de las repuestas que generan los circuitos eléctricos conectados en serie y paralelo^[81].

$$Z = Z_{R1} + \frac{Z_{R2}Z_C}{Z_{R2} + Z_C} \quad \text{Ecuación 41.}$$

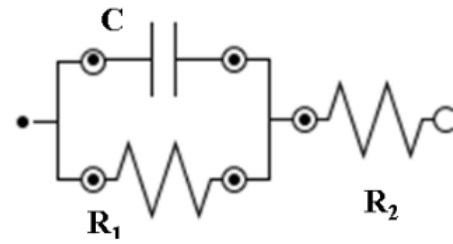
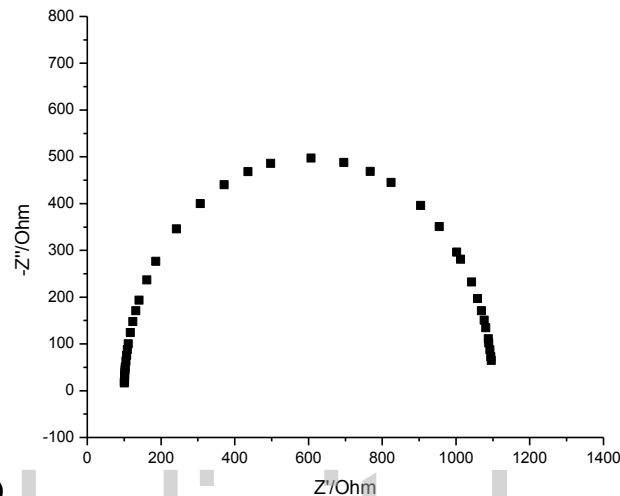
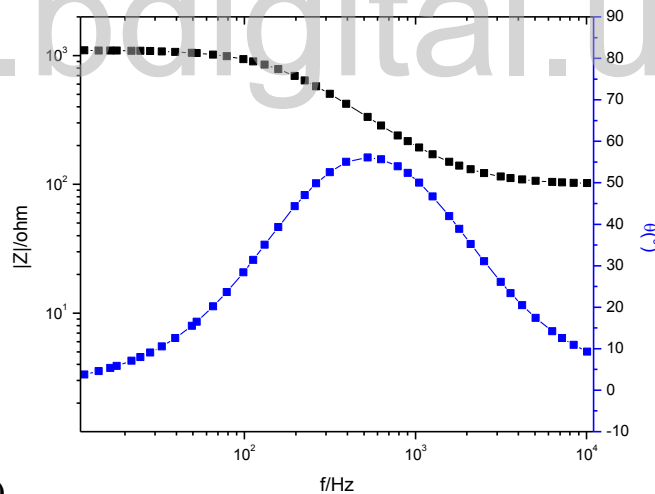


Figura 47. Representación del circuito equivalente de la interfaz electrodo-solución^[76].



a)



b)

Figura 48. Respuesta de impedancia para el circuito equivalente de Randles, representada a través de los diagramas de a) Nyquist y b) Bode.

Para describir el comportamiento de un sistema electroquímico real se requiere del estudio de circuitos eléctricos un poco más complejos, que pueden ser analizados mediante la combinación de otros elementos de impedancia electroquímica, como lo son la impedancia de Warburg y elementos de fase constante, los cuales permiten considerar diferentes procesos

interfaciales. Asimismo, al introducir una especie electroactiva al sistema electroquímico, la impedancia total será descrita por la expresión:

$$Z = Z_t + Z_d \quad \text{Ecuación 42.}$$

donde Z_t representa la impedancia cuando el proceso de transferencia electrónica es controlado cinéticamente y Z_d cuando es controlado por difusión. De allí que, la impedancia de Warburg (Z_w) viene dada como:

$$Z_w = \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} - j \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} \quad \text{Ecuación 43.}$$

$$\sigma = \frac{RT}{C \times n^2 \times F^2 \times A \sqrt{2D}} \quad \text{Ecuación 44.}$$

donde σ es el coeficiente Warburg y Z_w se introduce para describir el proceso electroquímico controlado por difusión. La ecuación 42 muestra que las componentes real e imaginaria de la impedancia de Warburg son iguales, lo cual representa gráficamente una línea recta con una pendiente de 45° en el diagrama de Nyquist a baja frecuencia, dado que:

$$\tan(\varphi) = \frac{Z''}{Z'} = -1 \quad \text{Ecuación 45.}$$

Mientras que al estar controlado cinéticamente el proceso de transferencia electrónica, se aprecia un semicírculo a alta frecuencia (Figura 49-a). Además, en los diagramas de Bode (Figura 49-b) se puede observar que el efecto de la difusión se hace presente a frecuencias menores de 10 Hz, donde se puede apreciar que $|Z|$ y φ tienen un comportamiento lineal. Por lo que la respuesta de impedancia corresponde al modelo del circuito equivalente propuesto por Randles con la adición del elemento de impedancia de Warburg (W)^[80,81].

Por otro lado, para un elemento de fase constante (EFC) la impedancia electroquímica está representada por:

$$Z = \frac{(j\omega)^{-n}}{Q} \quad \text{Ecuación 46.}$$

donde Q es una constante y $0 < n \leq 1$; si $n = 1$, la doble capa eléctrica se comporta como un capacitor ideal mientras que si $n \neq 1$ se debe considerar como un EFC, ya que las características microscópicas de la superficie electroquímica llegan a producir cambios en la respuesta de impedancia^[80, 81].

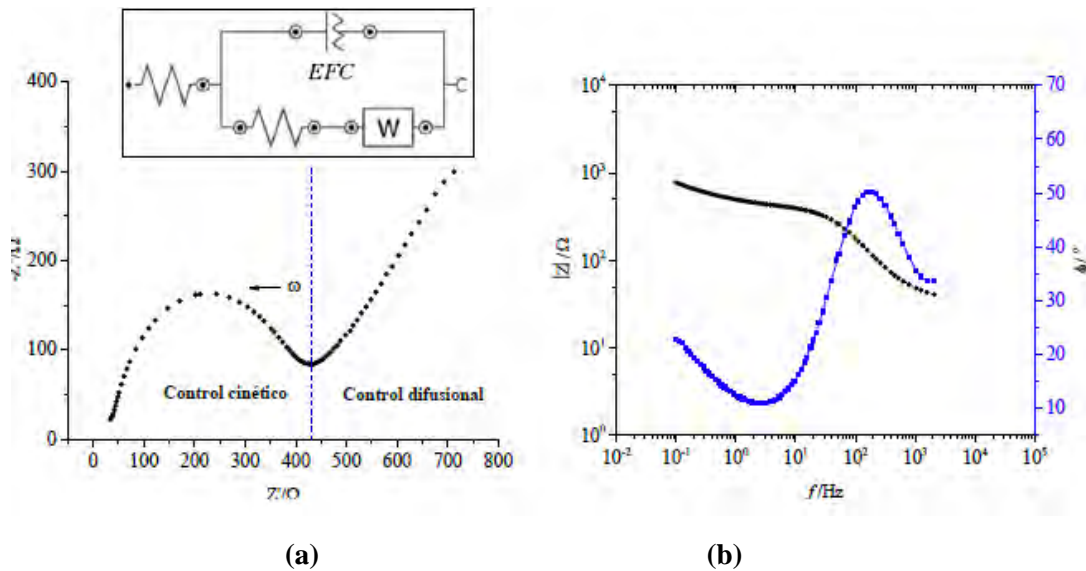


Figura 49. Respuesta de impedancia representada a través de los diagramas a) Nyquist y b) Bode para un sistema electroquímico real; electrodo de carbono vítreo inmerso en solución buffer fosfato salino con Ferrocianuro de potasio^[69].

4.4. Perfilometría.

La superficie de un cuerpo se define como el límite exterior o interfaz de un objeto con su entorno, el cual puede ser un fluido, el espacio, otro objeto o una combinación de éstos. Al realizar un análisis mediante un microscopio óptico a una magnificación lo suficientemente alta, se puede encontrar que estas superficies son muy complejas al presentar una gran diversidad de geometrías (irregularidades o imperfecciones) en dicha estructura superficial, y son definidas por cuatro características: rugosidad, ondulación o curvatura, orientación y defectos. Desde un punto de vista de la ingeniería de materiales, la perfilometría se ocupa de la descripción y cuantificación del conjunto de particularidades geométricas naturales o artificiales que caracterizan a una superficie^[82].

Existen dos tipos de técnicas de perfilometría y se clasifican en, de contacto y ópticas o sin contacto. La medida que más se emplea en la perfilometría es la rugosidad, y consiste en la medida de pequeñas irregularidades presentes en la superficie del material y se describen por valles o picos de amplitud variable^[83,84].

El principio del perfilómetro de contacto o rugosímetro consiste en desplazar una punta palpadora (principalmente de diamante) sobre la superficie del material a una velocidad

constante en línea recta y las variaciones de alturas se convierten en señales eléctricas las cuales son registradas, en la figura 50^[82,85].

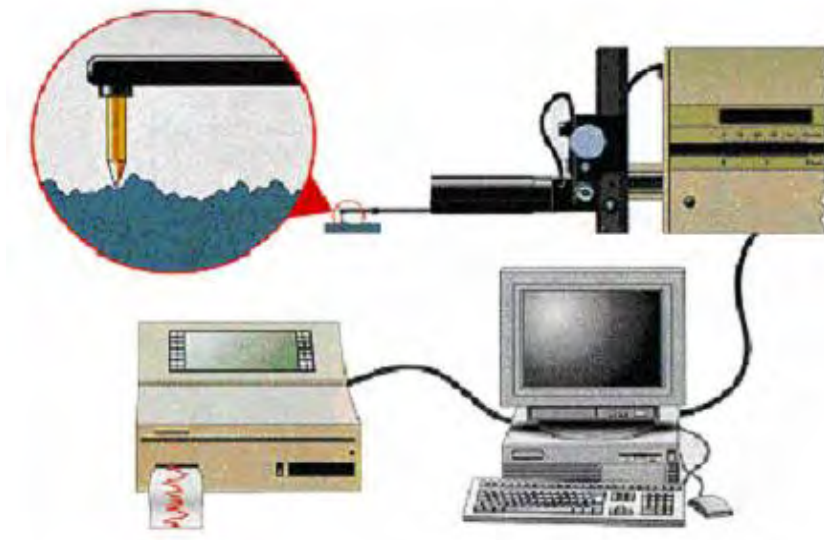


Figura 50. Representación esquemática de la obtención del perfil de rugosidad de una superficie empleando un rugosímetro de contacto.

En la literatura^[85] se describen una variedad de parámetros en la rugosidad (R_a , R_q , R_z , etc.) para poder analizar la topografía superficial, entre ellos los más empleados son R_a y R_q . En donde la media aritmética (R_a) esta descrita por la ecuación 47, y la desviación estándar de la distribución estadísticas de alturas R_q o R_{rms} viene descrita por la ecuación 48, en donde L es el número de puntos de la muestra evaluada y Z_i representa el valor absoluto de la desviación estándar del perfil con relación a la línea media^[82, 86].

$$R_a = \frac{1}{L} \sum_{i=1}^L |Z_i| \quad \text{Ecuación 47.}$$

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{L} \sum_{i=1}^L |Z_i|^2} \quad \text{Ecuación 48.}$$

Capítulo III
Estudios
Electroquímicos de
Ti6Al4V/Ticp en medio
ácido.

Estudios electroquímicos en medio ácido.

Como se mencionó en la introducción, el titanio y sus aleaciones tienen la capacidad de reaccionar espontáneamente con el oxígeno presente en la atmósfera para formar una capa de óxido en su superficie. Este óxido superficial que se forma en las piezas de fijación externa, es muy importante, ya que le proporciona mayores características de protección a dicha pieza, por lo que el Centro de Investigación Tecnológica de la Universidad de Los Andes, modifica superficialmente las piezas fabricadas de titanio y Ti6Al4V por el método del anodizado en ácido sulfúrico al 18%.

Este proceso de anodizado logra mejorar las propiedades de resistencia a la oxidación del material, debido a la formación de una capa de dióxido de titanio de mayor espesor que la generada espontáneamente, dándole una mayor estabilidad ante diferentes entornos agresivos, y debido al interés del CITEC en incorporar nuevos protocolos de control de calidad en el proceso de anodizado empleando ácido sulfúrico, se han llevado a cabo estudios electroquímicos a las piezas en este medio (H_2SO_4 al 18%), los cuales ofrecen información sobre la estabilidad de la superficie electródica, resistencia a la corrosión y hasta pudiesen ser empleadas para predecir la durabilidad y el tipo de modificación química que esté llevándose a cabo en el material de interés cuando se expone a un medio determinado.

1. Caracterización electroquímica del titanio en medio ácido

2.1. Voltamperometría cíclica

Por medio de la voltamperometría cíclica se pueden apreciar los procesos de formación y crecimiento del óxido superficial cuando se emplea diferentes electrolitos (Figura 51); por lo que, la formación de la capa de óxido de titanio (TiO_2) ha sido caracterizada mediante la técnica de voltamperometría cíclica empleando un ácido concentrado (H_2SO_4 al 18%) como electrolito.

De la respuesta voltamperométrica (tres barridos cíclicos de potencial) de los electrodos de Ticp y Ti6Al4V, figura 52-a y b respectivamente, se puede apreciar en el primer barrido (traza roja) que la corriente tiende a aumentar a partir de 0,200 V vs Ag/AgCl, este aumento de corriente es atribuido a la formación del óxido sobre estas superficies, el cual corresponde al TiO_2 ^[87] en medio acuoso, y se forma mediante las reacciones mostradas en las ecuaciones 49 y 50^[87]. Una vez que se forma la capa de óxido, se puede observar de estos

voltamperogramas una respuesta en corriente superior a $250 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ y $300 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, para el Ticp y Ti6Al4V respectivamente, en donde se aprecia que para el caso de la superficie de titanio comercialmente puro a medida que aumenta el potencial, en sentido anódico, la corriente se mantiene constante, mientras que para la aleación se aprecia un continuo incremento de la misma; esta diferencia es atribuida a la presencia/formación de otros tipos de óxidos superficiales diferentes al TiO_2 , debido a la presencia de Al y V en la aleación, los cuales tiende a formar óxidos inertes y estables a potenciales menos anódicos, por lo que el aumento de corriente es indicativo del crecimiento continuo de mezclas de óxidos diferentes sobre la superficie electroda así como un posible efecto del medio más ácido empleado en este estudio, estos resultados concuerdan con los análisis de EIS (secciones adelante), al observar respuestas de impedancia que sugieren tipos de óxidos (porosos y compactos) diferente para cada superficie, además de resistencias mayores para la aleación que para el Ticp. La literatura^[88, 89] reporta la formación de una capa de óxido pasivante sobre la superficie electroda del titanio y sus aleaciones en presencia de aire, proporcionándole una mayor estabilidad a la misma superficie; esta capa pasivante sería la responsable de la drástica disminución de la corriente en el segundo y tercer barrido (figura 52) y está en concordancia con lo reportado en la literatura^[19, 68].

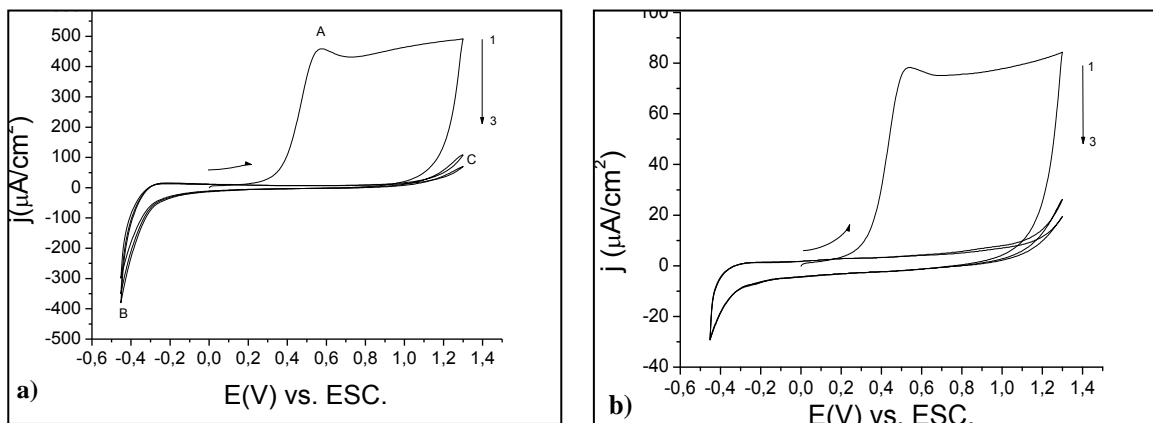
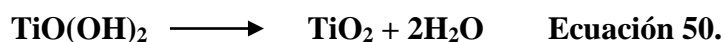
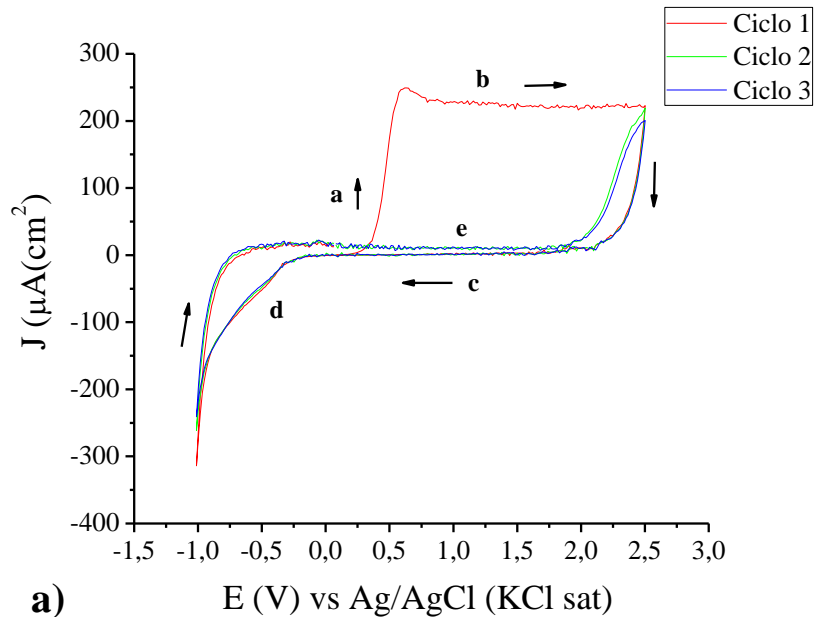
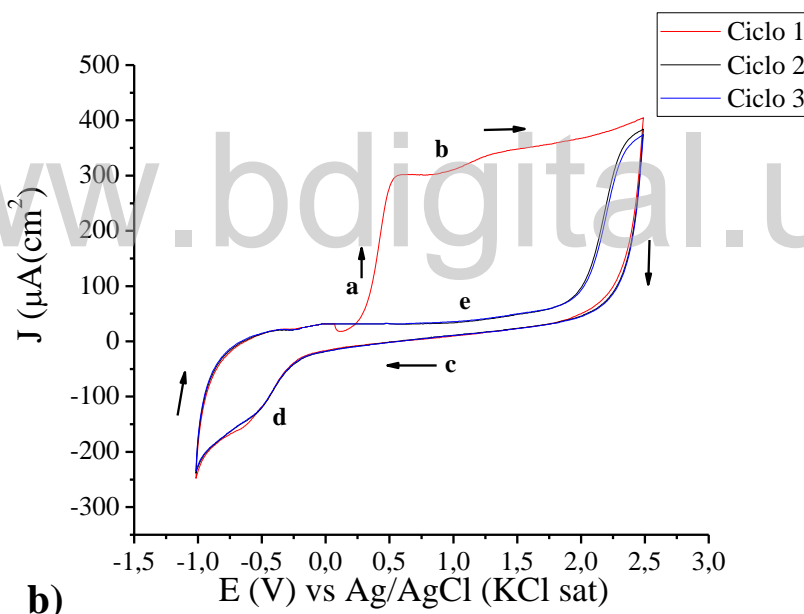


Figura 51. Respuesta voltamperométrica obtenidas por Prada^[68] de un electrodo de a) Ticp y b) Ti6Al4V en una solución H_2SO_4 1M. Se observan tres barridos sucesivos, a una velocidad de 100 mV/s.



a)



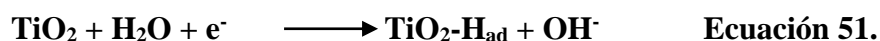
b)

Figura 52. Voltamperograma cíclico del a) Ti6p y b) Ti6Al4V en H₂SO₄ al 18%, 20°C y 50mV/s iniciando desde el PCA en sentido anódico durante tres barridos consecutivos.

Un análisis más detallado de la respuesta voltamperométrica cíclica del Ti6p (figura 52-a) muestra un incremento rápido en la corriente alrededor de 0,25V (etapa a) (ver tabla 13 en los Anexos), hasta generar un hombro (etapa b) a un potencial cercano a 0,5V, esta señal es atribuida principalmente a la formación y el crecimiento del óxido de titanio (TiO₂)^[19], posteriormente se observa una estabilización de la señal en corriente hasta alcanzar el

potencial de retorno, producto de la estabilidad de la capa de TiO_2 ^[90]. Estas trazas son, en el comportamiento general, muy similares a las obtenidas en medio de ácido sulfúrico 1M (Ver figura 51-a)^[68], aunque se aprecia un desplazamiento del potencial de inicio de formación del óxido (TiO_2) para el caso de Prada, lo cual se atribuye al uso de un diferente electrodo de referencia, a la menor acidez del medio comparado con este estudio (3,38 M) y a su vez está asociado a un menor espesor de la capa de óxido superficial, producto del mismo efecto de la concentración del electrolito, ya que al aumentar la concentración del ácido, el espesor de la capa del óxido que se genera es mayor (producto de que se cataliza la formación de este óxido). Adicionalmente, la presencia de una capa más gruesa es la responsable de desplazar la respuesta de evolución de hidrógeno a potenciales más catódicos con respecto al ácido empleado por Prada (1 M).

Cuando se invierte el barrido de potencial la corriente tiende a disminuir, hasta alcanzar valores cercanos a los de partida (etapa c), en donde no se logran apreciar señales correspondientes al despojo de la capa de óxido formada sobre la superficie en la ventana de potencial de -0,3V a 2,5V vs Ag/AgCl, lo cual es indicativo que la reacción de oxidación del TiO_2 es electroquímicamente irreversible y tiende a generar una capa pasiva sobre la superficie. En el barrido catódico se logra apreciar un hombro alrededor de -0,5V (etapa d), el cual está asociado a la adsorción del hidrógeno producto de la porosidad del óxido formado espontáneamente sobre la superficie electródica generando especies del tipo^[91]:



Al momento de alcanzar el potencial limite en el sentido catódico, se observa un aumento de la corriente producto de la evolución de hidrógeno debido al exceso de protones que se encuentra en el medio, siguiendo la ecuación 52, y al incrementar la ventana en sentido catódico se logró apreciar la evolución del hidrógeno (Ver la figura 53, ecuación 52); mismos resultados fueron observados por J. Chacón^[14] empleando como electrolito una solución de PBS, a diferencia que la evolución de hidrógeno se aprecia a potenciales más catódicos que para el medio ácido, debido a que el medio ácido cataliza la reacción observa en la ecuación 52^[19].



Posteriormente, al reiniciar el segundo y tercer ciclo de potencial (etapa e; traza verde y azul) no se observa ningún cambio en la respuesta de corriente, debido a que la capa de óxido creada en el primer barrido, pasiva la superficie evitando la transferencia electrónica e inhibiendo la generación de corriente, aunque a sobrepotenciales muy altos (superiores a 2V vs Ag/AgCl) se observa un aumento en la corriente producto de los altos sobrepotenciales aplicados sobre esta superficie modificada que pudiesen causar rompimiento de la capa de óxido^[87, 92].



Figura 53. Evolución de hidrógeno sobre la superficie electródica de Ticp como resultado de alcanzar potenciales catódicos.

Al igual que en el caso de la superficie del Ticp, la aleación de Ti6Al4V, al estar constituida por un 90% (p/p) de titanio, genera una respuesta voltamperométrica similar a la obtenida para el electrodo de Ticp. A pesar que las etapas de formación y crecimiento del TiO₂ sobre la superficie de Ti6Al4V están asociadas al mismo proceso de oxidación que el Ticp, se observa un incremento en la corriente de oxidación sobre el electrodo de Ti6Al4V (Figura 52-b etapas a-b), que pudiese estar asociado a la formación de otras especies de óxidos sobre esta superficie electródica; los cuales pudiesen ser óxidos del tipo TiO, Ti₂O₃, Al₂O₃, V₂O₅ y V₂O₃, que aunque la literatura^[90] indica que son electroquímicamente inestables a potenciales anódicos, pudiesen contribuir al incremento en la señal de corriente observada en el rango de potencial de 0,75V a 2,5V (ver tabla 14 en los Anexos) y/o participar en la generación de óxidos porosos sobre esta superficie^[68], aunque se requieren de estudios de microscopía electrónica y EDX para confirmar esta hipótesis. Al realizar una comparación de las trazas voltamperométricas para la aleación en este estudio y las reportadas por Prada^[68] en el mismo medio ácido, se aprecia que al incrementar la concentración del medio electrolítico ácido se generan densidades de corriente muy superiores y se definen señales

que son ser debidas a mezclas de óxidos superficiales (promovidas por la mayor concentración de iones hidronio) o la presencia de una capa de óxido más porosa debida al ataque del medio fuertemente ácido.

Por otro lado, y al igual que en el caso del Ticp, la etapa c no muestra valores de corriente importantes debido a la pasivación de la superficie inducida por el óxido formado, ya en el barrido en sentido catódico, vuelve a apreciarse un poco más definido, un hombro a potenciales cercanos a los $-0,5V$, atribuido a la adsorción de hidrógeno en la superficie modificada (siguiendo la ecuación 3) (etapa d) y la respectiva señal de la evolución de hidrógeno a potenciales muy catódicos (ecuación 52, figura 54-b). Nuevamente, en los ciclos sucesivos (etapa e), se observa que la respuesta de corriente se mantiene constante producto de la pasivación de la superficie.



Figura 54. Evolución de hidrógeno sobre la superficie electródica de Ti6Al4V resultante de la aplicación de potenciales catódicos y producto de la reducción del medio electrolito.

2.2.Potencial de circuito abierto

Desde el punto de vista electroquímico, el potencial de circuito abierto de un metal en solución acuosa permite caracterizar el potencial del sistema cuando se encuentra en equilibrio, es decir, cuando no se realiza ninguna perturbación de energía de manera externa (por ejemplo, la aplicación de una corriente eléctrica). De allí, que el potencial de circuito abierto indica la reactividad esencial del metal y del poder oxidante de la solución, por lo tanto, las variaciones en la medida del potencial se relacionan a cambios en su superficie^[93].

La literatura^[94, 95] reporta la formación del dióxido de Titanio (TiO_2) y algunos subóxidos de éste (TiO) de manera espontánea sobre la superficie de titanio y su aleación, adicionalmente, y bajo las condiciones empleadas en esta investigación, la formación de este tipo de óxido se puede justificar mediante el uso de los diagramas de Pourbaix^[96,97] (diagrama de potencial en función del pH del medio) (ver Figura 55). Este tipo de representación permite establecer la tendencia que tiene el metal para cambiar su composición según las condiciones del pH en que se encuentre; permitiendo establecer el tipo de óxido de titanio que se generará en las superficies bajo estudio, de acuerdo al potencial y pH en que se encuentre metal, apreciándose de la figura 55 que a partir de pH ácidos y potenciales mayores de 0V, empieza a formarse TiO_2 sobre la superficie de titanio y, además, es de esperarse que esta capa sea resistente al ataque químico producido en medios acuosos^[98].

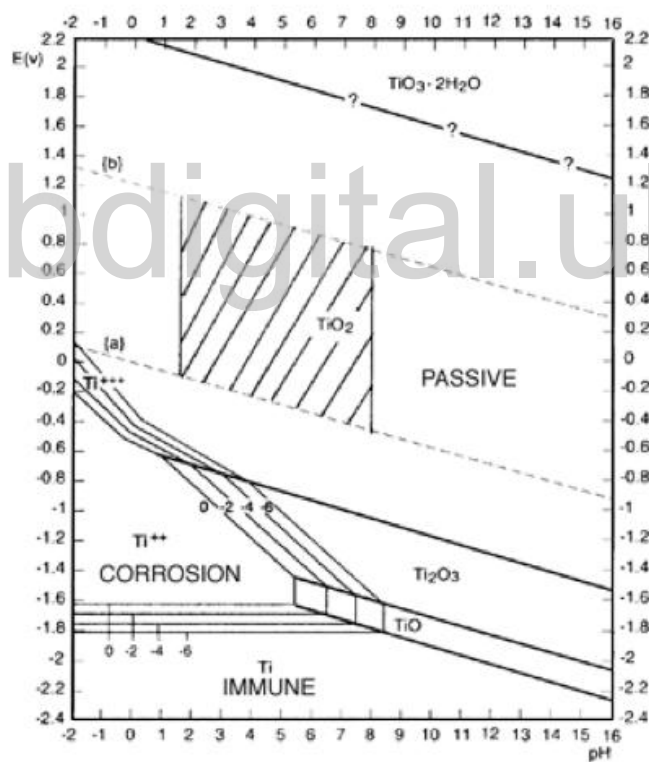


Figura 55. Diagrama de Pourbaix para el Ti ^[99]

Por lo que se genera una capa de óxido espontáneamente en el titanio y sus aleaciones, ésta debe ser químicamente estable, lo cual se ve reflejado en la obtención de un valor

constante del PCA a medida que transcurre el tiempo, situación que se aprecia de la figura 56.

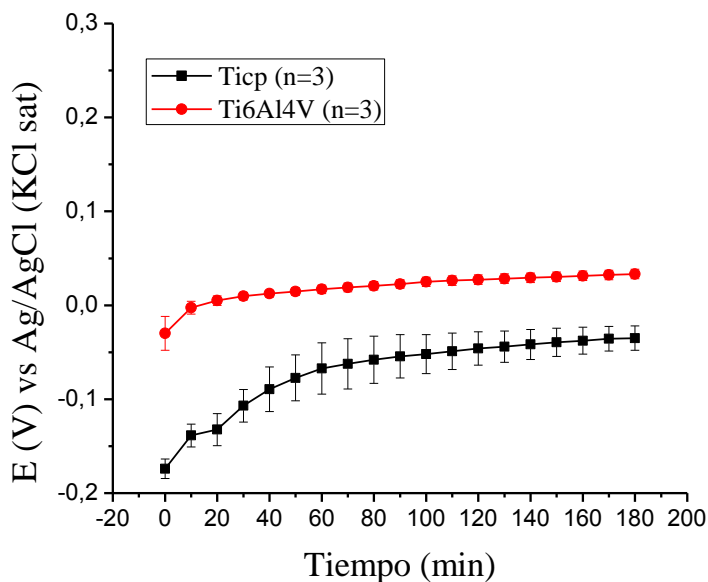


Figura 56. Respuestas promedio del PCA para un conjunto de 3 electrodos de Ticp (traza negra) y Ti6Al4V (traza roja) inmersas durante 3 horas en solución de H_2SO_4 al 18% a $20^\circ C$, las barras representan la desviación estándar entre este conjunto de tres electrodos (Ver tablas 15 y 16 en los anexos).

Las medidas iniciales de PCA muestran el efecto del pulido mecánico^[69], el cual remueve parte del óxido superficial, aunque los potenciales de partida son diferentes, coinciden con el comportamiento reportado por Prada y colaboradores^[68] ($-0,022 \pm 0,005V$ vs Ag/AgCl para Ti6Al4V y $-0,174 \pm 0,010V$ vs Ag/AgCl para el Ticp, Figura 56), las diferencias de potencial inicial son atribuibles a los cambios en la composición elemental de estos dos materiales, por lo que estas diferencias son inducidas por la presencia de distintos óxidos en la superficie y cuyas solubilidades, en este medio, son afectadas de diferente manera, tal y como ha sido abordado por S. Assis y colaboradores^[100] para distintas aleaciones de titanio. La pequeña variación en la desviación estándar del potencial inicial probablemente está asociado al tratamiento realizado sobre estas superficies metálicas de acuerdo a la descripción en la sección experimental (tabla 6), y coincide con lo reportado por Prada^[68], siendo un claro indicativo de la dificultad de establecer condiciones experimentales reproducibles en el pulido mecánico, por el número de ciclos realizados, afectando la reproducibilidad en la superficie electródica final.

De la misma figura 56 se aprecia que a medida que transcurre el tiempo, se presenta una tendencia ascendente en los valores de potencial de circuito abierto en sentido anódico, como resultado de la formación de una capa de óxido en la superficie del material; sorprendentemente estos valores de potencial se asemejan a los reportados en el diagrama de Pourbaix y corresponderían a la región del TiO_2 , este potencial luego tiende a alcanzar un estado cuasi-estacionario indicativo de la estabilización de la capa de óxido con el medio, producto de la formación de una capa de óxido lo suficientemente gruesa que protegería al material del medio electrolito y evitaría la difusión de especies de oxígeno, presentes en el medio, inhibiendo la subsecuente oxidación de la superficie y modificación del PCA, aunque este comportamiento también puede atribuirse a que a medida que el óxido crece, la superficie se hace más homogénea tal y como se destaca en los resultados obtenidos por J. Chacón^[19], quien reportó el efecto de diferentes tratamiento superficiales sobre la aleación de titanio, encontrando que tanto el ángulo de contacto como las medidas de rugosidad demostraban que superficies más homogéneas tienden a producir PCA más estables a tiempos más cortos. La literatura^[63, 101] reporta que la etapa de crecimiento del óxido es favorecida termodinámicamente en lugar de la disolución de la misma en medios ácidos, lo cual permite explicar la tendencia al aumento continuo en la respuesta del PCA para ambas superficies.

Experimentalmente se obtuvo que la superficie electródica de Ti6Al4V alcanza un valor de potencial de circuito abierto de estado estacionario de $0,025 \pm 0,003\text{V}$ vs Ag/AgCl a partir de los 30 minutos, debido a la presencia de los elementos aleantes Al y V , los cuales, de acuerdo con los diagramas de Pourbaix (Ver figura 57-a y 57-b)^[102], estarían contribuyendo a la estabilidad de la superficie en este medio al estar formando espontáneamente óxidos relativamente inertes^[20, 102]. Mientras que para el caso del TiCp se requieren alrededor de 60 minutos para llegar a generar una respuesta de cuasi estado estacionario del PCA a $-0,067 \pm 0,023\text{V}$ vs Ag/AgCl (ver figura 56), en esta superficie estén ocurriendo procesos competitivos de formación/disolución de la capa de óxido y/o la cinética de formación del óxido es lenta, dando como resultado que se requiera de un mayor tiempo para lograr que esta capa de TiO_2 crezca y se regenere, gracias a la presencia de oxígeno disuelto en el medio electrolítico al cabo de sesenta minutos.

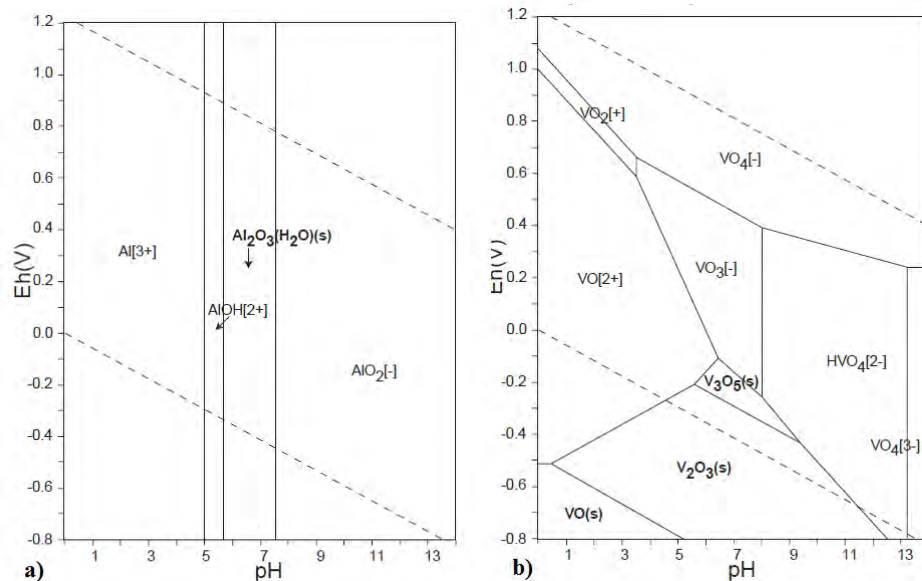


Figura 57. Diagrama de Pourbaix para a) el aluminio y b) Vanadio^[103]

2.3. Curva de polarización

La curva de polarización cíclica permite evaluar las interacciones de la capa de óxido con el medio electrolito y la estabilidad de la capa de óxido (protección ante procesos corrosivos) que se forma sobre el Ti cp y el Ti6Al4V; por lo tanto, en caso que no ocurriese ruptura de la capa de óxido, la respuesta en corriente que se produce en el barrido inverso debe ser inferior al valor en corriente que se produce en el barrido directo, del mismo modo que ocurrió en la voltamperometría cíclica, debido a la presencia y crecimiento del óxido que contribuye a la estabilidad de esta superficie en el medio ácido (H_2SO_4).

Al observar la curva de polarización cíclica para el caso del Ti cp (ver figura 58-a), se aprecia un aumento de corriente alrededor de $-0,05V$ vs Ag/AgCl (Ver Tabla 14 en los Anexos) asociado al proceso de formación del óxido hasta alcanzar un máximo en corriente a aproximadamente $0,5V$ vs Ag/AgCl, corriente que se mantiene sin mayores cambios debido al proceso de crecimiento de la capa de óxido, posteriormente a $1,5 V$ vs Ag/AgCl se observa un ligero aumento en la señal en corriente producto del crecimiento de óxido sobre óxido y estimulado por el sobrepotencial aplicado. Al invertir el barrido de potencial, no se aprecian señales que indiquen procesos de ruptura o desprendimiento de la capa de óxido, lo cual es indicativo que esta capa de óxido es muy estable y bloquea la superficie eléctrica de procesos redox posteriores en un medio tan agresivo como lo es el ácido sulfúrico (3,38M). Resultados similares fueron obtenidos para la aleación de titanio, aunque nuevamente, se

aprecian mayores corrientes y diversos hombros (aproximadamente a 1 V vs Ag/AgCl) que son indicativo de crecimientos de óxidos diferentes al Ticp.

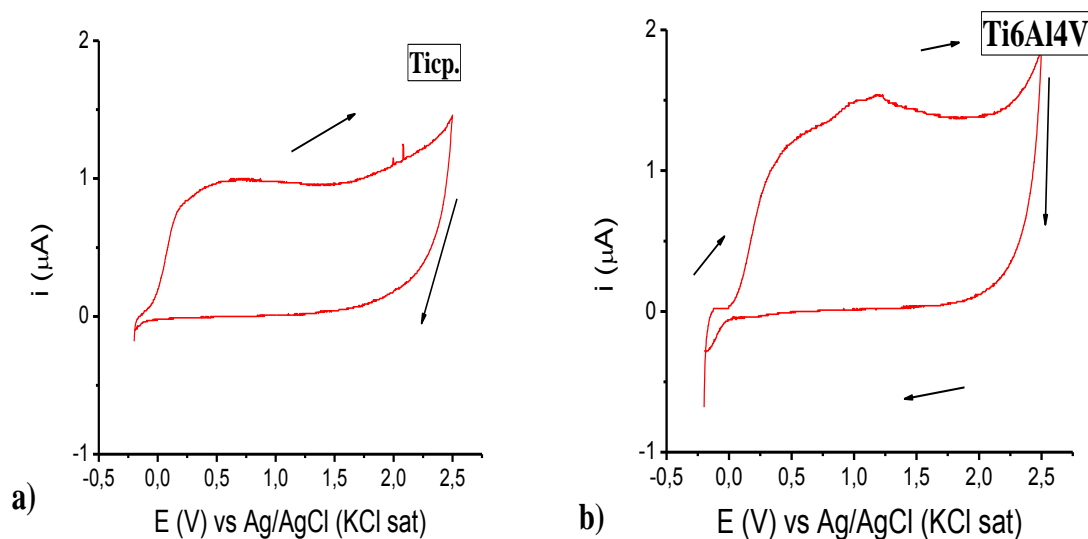


Figura 58. Curvas de polarización cíclicas del a) Ticp y b) Ti6Al4V inmersos en H₂SO₄ al 18% v/v y 20°C durante un barrido de potencial de 0,5 mV/s iniciando en -0,2V hasta un potencial límite de 2,5V en el cual se invierte el sentido del barrido de potencial hasta el inicial.

Para verificar la ausencia del rompimiento de la capa de óxidos en estas superficies y de su resistencia a la corrosión, se analizaron los datos de la curva de polarización cíclica tal y como se muestra en la figura 59-a. Como se indicó en la introducción, el análisis del potencial vs el logaritmo de la corriente permite establecer las zonas activas, pasivas y de estabilización de las capas de óxido formadas en estos electrodos. Así, las zonas codificadas como 1 y 2, corresponden a la zona activa del metal y se atribuyen a los procesos de evolución de hidrógeno e inicio de la formación de óxido en la superficie, respectivamente, similarmente, en esta zona activa es donde ocurren los procesos de corrosión en la superficie del material; alrededor de 0,3V la corriente disminuye drásticamente y se vuelve constante hasta 1,2V, esta zona (3) se le conoce como la zona pasiva, ya que no ocurren procesos redox allí, pero al aumentar el potencial a partir de este valor, se observa un aumento de la corriente, esta zona se le conoce como la zona transpasiva (4) en donde, para algunos casos, puede ser indicativo de la ruptura de la capa protectora (mostrando respuestas positivas y negativas de la corriente) o el crecimiento de dicha capa (en el caso de esta superficie), posteriormente a la zona traspasiva se muestra una disminución en la corriente (zona 5) al invertir el barrido

del potencial, indicando la presencia de una capa de óxido estable la cual no se rompe y que estaría en concordancia con lo observado en los estudios Voltamperométricos.

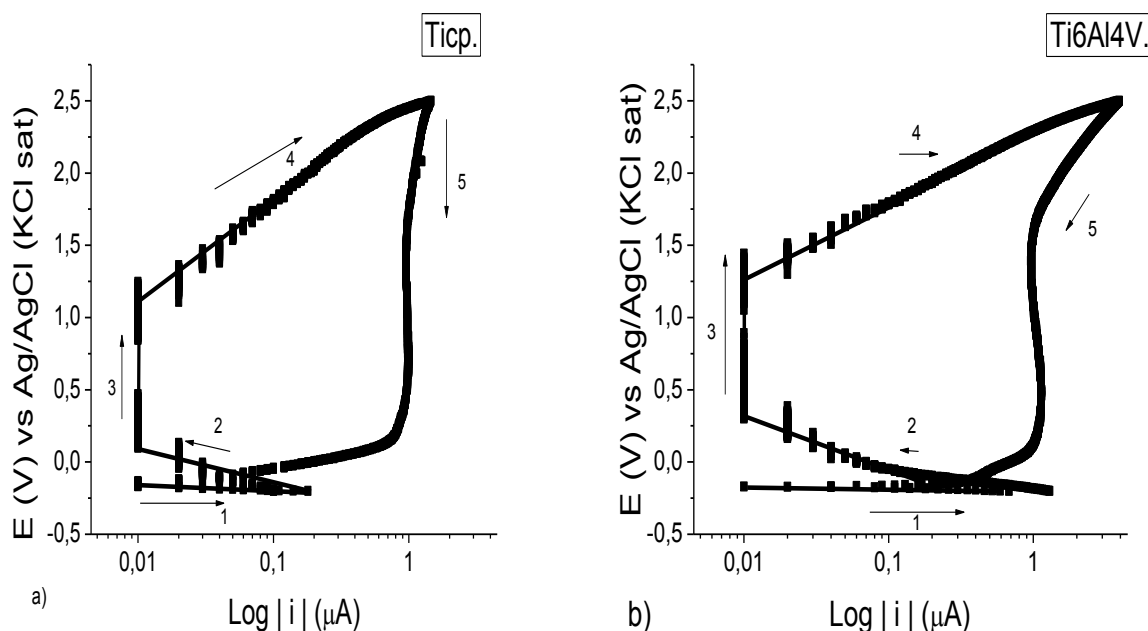


Figura 59. Grafico del E vs $\text{Log } |i|$ para el a) Ticp y b) Ti6Al4V inmersos en H_2SO_4 al 18% v/v y 20°C durante un barrido de potencial de $0,5 \text{ mV/s}$ iniciando en $-0,2\text{V}$ hasta un potencial límite de $2,5\text{V}$ en el cual se invierte el sentido del barrido de potencial hasta el inicial.

Un aspecto interesante de estos gráficos se aprecia para el caso de la respuesta de la aleación, la cual muestra mayores corrientes para la zona activa y transpasiva, lo cual se traduce en una mayor estabilidad de la superficie en el medio ácido evaluado, mostrando altas corrientes al inicio del proceso de la formación del óxido, así como un proceso continuo de crecimiento de la capa de óxido a altos sobrepotenciales y la ausencia de rompimiento de la capa de óxido. Nuevamente se destaca que en la zona activa de la aleación se alcanza un mayor valor de corriente, el cual es atribuido a la formación de otros tipos de óxidos debido a la presencia de Al y V en la superficie en comparación con la de Ticp, sin embargo, la mayor caída de la corriente en la zona transpasiva sugiere algún tipo de pérdida de óxido o generación de estructuras menos compactas.

2.4. Tafel

Mientras la curva de polarización cíclica provee un análisis, a muy baja velocidad de barrido, de los procesos que ocurren en la superficie electroquímica simulando un proceso de equilibrio y permite identificar las zonas de actividad y pasividad del óxido que se forma

sobre la superficie y su resistencia a la corrosión, al emplear la curva de polarización lineal se puede obtener mayor información de la estabilidad del óxido generado en la superficie del metal, debido a que se obtienen datos de corrosión como lo son, **el potencial de corrosión** E_{corr} (parámetros termodinámicos), **la corriente intercambio** I_{int} (parámetros cinéticos), **la resistencia a la corrosión** R_{corr} e incluso **la velocidad de corrosión** V_{corr} ; estos parámetros se logran obtener mediante los análisis de Tafel, los cuales varían dependiendo del estado en el que se encuentre la superficie electrodo, estos análisis se deben realizar a muy bajas velocidades de barrido de potencial para lograr considerar que los sistemas se encuentran en un estado de “cuasiequilibrio”^[78]. Por lo tanto, se realizaron los análisis de Tafel de las curvas de polarización lineal (Ver Figura 88 en los Anexos) en una ventana de potencial de -0,200 a 2,500 V vs Ag/AgCl y a una velocidad de barrido de 0,5 mV/s para un conjunto de tres electrodos en ácido sulfúrico al 18%.

Los análisis de Tafel correspondientes al Ticp y Ti6Al4V (Figura 60-a y 60-b) muestran trazas muy similares aunque se aprecia que el potencial de corrosión de la superficie de Ticp se encuentra desplazado a valores más anódicos que el correspondiente al Ti6Al4V, este resultado es inesperado pues todos los estudios electroquímicos anteriores arrojaban que la aleación presentaba óxidos de mayor espesor y de diferentes tipos que le proporcionaban mayor estabilidad a la aleación en este medio, sin embargo, el potencial de corrosión de la aleación es aproximadamente tres veces menos anódico que el correspondiente al Ticp (tabla 7) ($0,080\text{V} \pm 0,020$ vs Ag/AgCl y de $-0,025\text{V} \pm 0,031$ vs Ag/AgCl para el Ticp y el Ti6Al4V respectivamente), similar comportamiento se aprecia para las corrientes de intercambios de cada material las cuales son de 40 ± 18 nA y 14 ± 5 nA respectivamente, estos valores tan pequeños de corriente están asociados a una cinética lenta en el proceso de transferencia electrónica para la formación del óxido superficial sin embargo, la resistencia a la polarización es mayor para la aleación que para el Ticp, de allí que la velocidad de corrosión, nuevamente concuerda con la mayoría de los resultados electroquímicos, siendo menor para la aleación. Todos estos resultados están asociados a un efecto de la alta concentración de iones hidronio en el medio sobre la estabilidad de los óxidos superficiales, así, la posible presencia de óxidos de aluminio en la superficie de la aleación causaría, en este medio, la disolución del mismo generando poros y canales que serían los responsables de generar potenciales de corrosión menores que el Ticp, por otro lado, éste tipo de óxido, tiende a

regenerarse rápidamente, creciendo sobre la misma capa de óxido creando una capa de mayor espesor, aumentando la resistencia y proporcionándole una mayor estabilidad a la corrosión. En el caso del Ticp, es probable que la estructura del óxido sea poroso pero menos compacto que el obtenido en la aleación, generando corrientes de intercambio inferiores, de allí que los análisis de EIS, permitirán dilucidar el comportamiento final de estas superficies e le medio ácido.

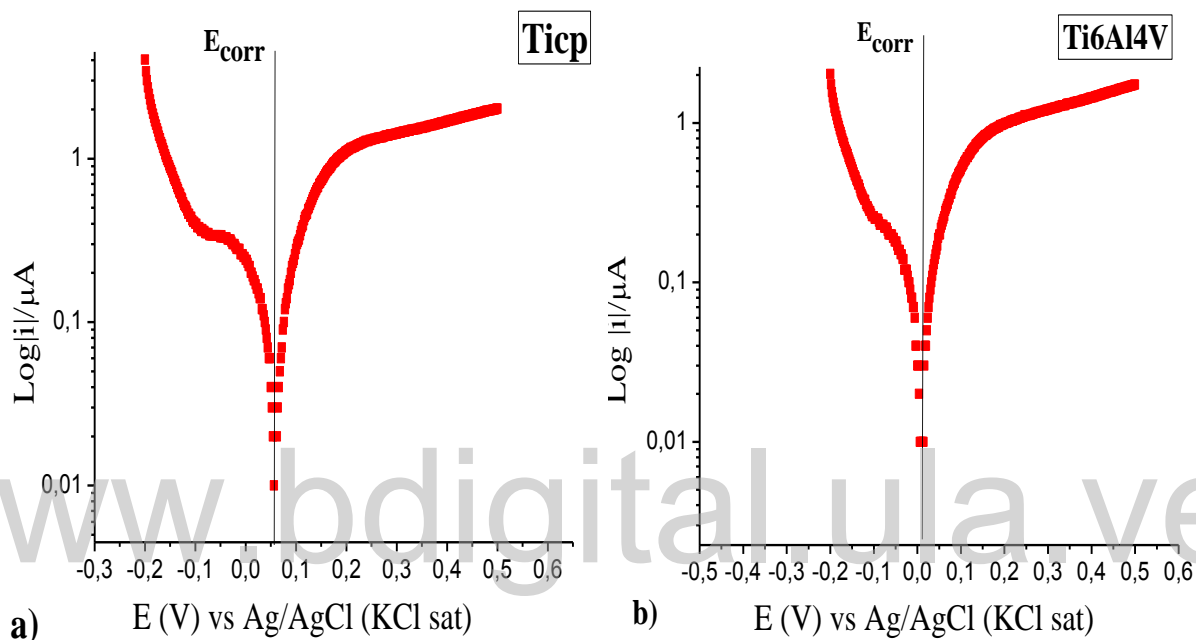


Figura 60. Gráfico de Tafel correspondiente al voltamperograma lineal (para un conjunto de 3 electrodos ver la figura 88 en los anexos) de a) Ticp y b) Ti6Al4V inmersas en solución de ácido sulfúrico a una velocidad de barrido de 0,5 mV/s y 20°C.

Tabla 7. Parámetros de Tafel obtenidos para un conjunto de tres electrodos de Ticp y 3 electrodos de Ti6Al4V inmersos en solución de ácido sulfúrico a 20°C.

*Electrodo	E_{corr} (V vs Ag/AgCl.)	I_{int} (nA)	R_{corr} (Ω)	V_{corr} ($\mu\text{m}/\text{año}$)
Ticp				
Promedio	$(0,8 \pm 0,2) \times 10^{-1}$	$(4 \pm 2) \times 10^1$	$(3,5 \pm 0,5) \times 10^{-1}$	$(1,7 \pm 0,8) \times 10^0$
Ti6Al4V				
Promedio	$(-0,3 \pm 0,3) \times 10^{-1}$	$(14 \pm 5) \times 10^0$	$(7 \pm 3) \times 10^{-1}$	$(6 \pm 2) \times 10^{-1}$

*Para un mayor detalle de dichos valores observar las tablas 17 y 18, en los anexos, en donde se encuentra los valores para un conjunto de 3 electrodos de Ticp y Ti6Al4V.

2.5. Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).

Para evaluar las interacciones que se producen en la interfaz metal/solución se aplicaron las medidas de espectroscopia de impedancia electroquímica, las cuales fueron llevadas a cabo al potencial de circuito abierto a medida que se variaba la frecuencia, generando una respuesta representada mediante los diagramas de Nyquist y de Bode, tal como se explicó en la sección experimental, logrando así evaluar la respuesta del óxido de titanio que se va formando espontáneamente.

Como las interacciones que ocurren en la superficie electroquímica son del tipo eléctrico, estas pueden ser representadas a través de modelos de circuitos equivalentes eléctricos (resistencias, inductores, condensadores) arreglados de manera específica para obtener una respuesta de impedancia que simule lo más posible un sistema real.

Para comprender esta técnica se muestra un análisis más detallado de lo que pudiese llegar a ocurrir en la interfaz metal/solución partiendo de un primer modelo el cual simula el momento en que la superficie metálica entra en contacto con la solución (Ver figura 61), y que pudiese ser representado como una resistencia en serie con un capacitor (donde la resistencia y el capacitor representan la resistencia a la solución R_s y la capacitancia de la doble capa eléctrica que se genera C_{dl}), dicho circuito muestra una respuesta de impedancia de una línea recta como (Figura 62).

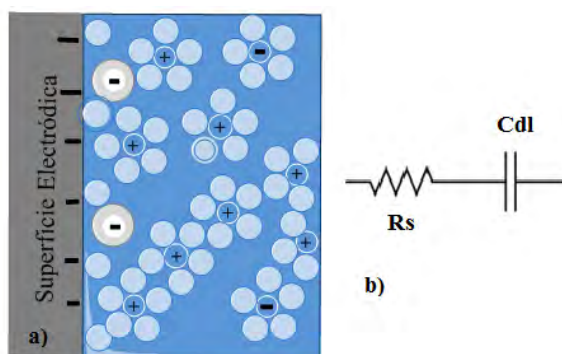


Figura 61. a) Representación esquemática de la interfaz electrodo/solución y b) circuito equivalente, al momento que entran en contacto el metal con la solución.

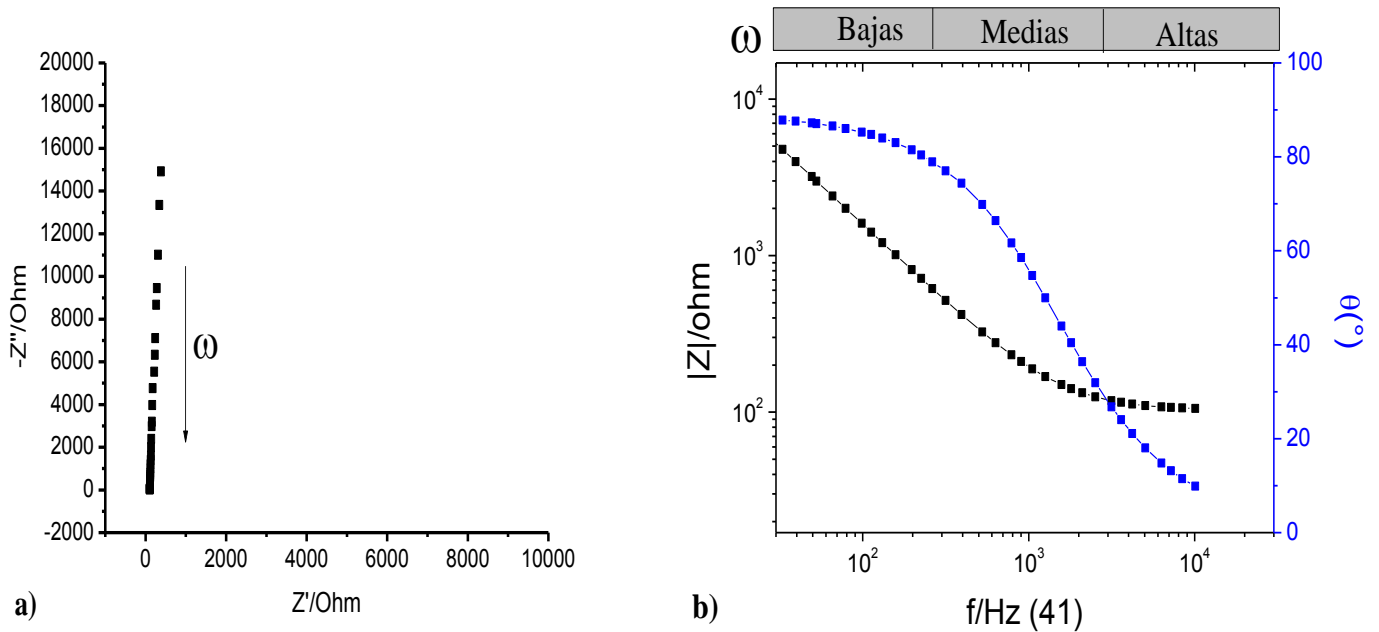


Figura 62. Respuesta ideal de impedancia de un electrodo al entrar en contacto con una solución mediante los diagramas de **a)** Nyquist y **b)** Bode.

Si la superficie electródica al cabo de un tiempo llega a presentar una capa externa como el de un óxido, se pudiese presentar dos situaciones: la primera en donde el óxido que se forma es un óxido compacto que evita el contacto del metal directamente con la solución (Ver Figura 63), dicha situación es representada mediante un circuito equivalente conformado por una resistencia de la solución (R_s) en serie con un componente RC en paralelo, en donde dicho componente está formado por una resistencia a la polarización (R_p) la cual representa la resistencia de la capa del óxido formado, y una capacitancia debido a la doble capa eléctrica que se genera en la superficie del metal (C), cuya respuesta típica de impedancia se logra apreciar en los diagramas de Nyquist y Bode correspondientes a la figura 64.

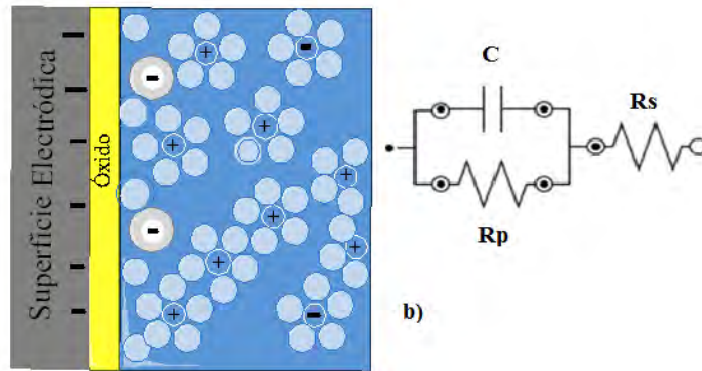


Figura 63. a) Representación esquemática de la formación de un óxido superficial compacto en la superficie de un metal y b) se respectivo circuito equivalente.

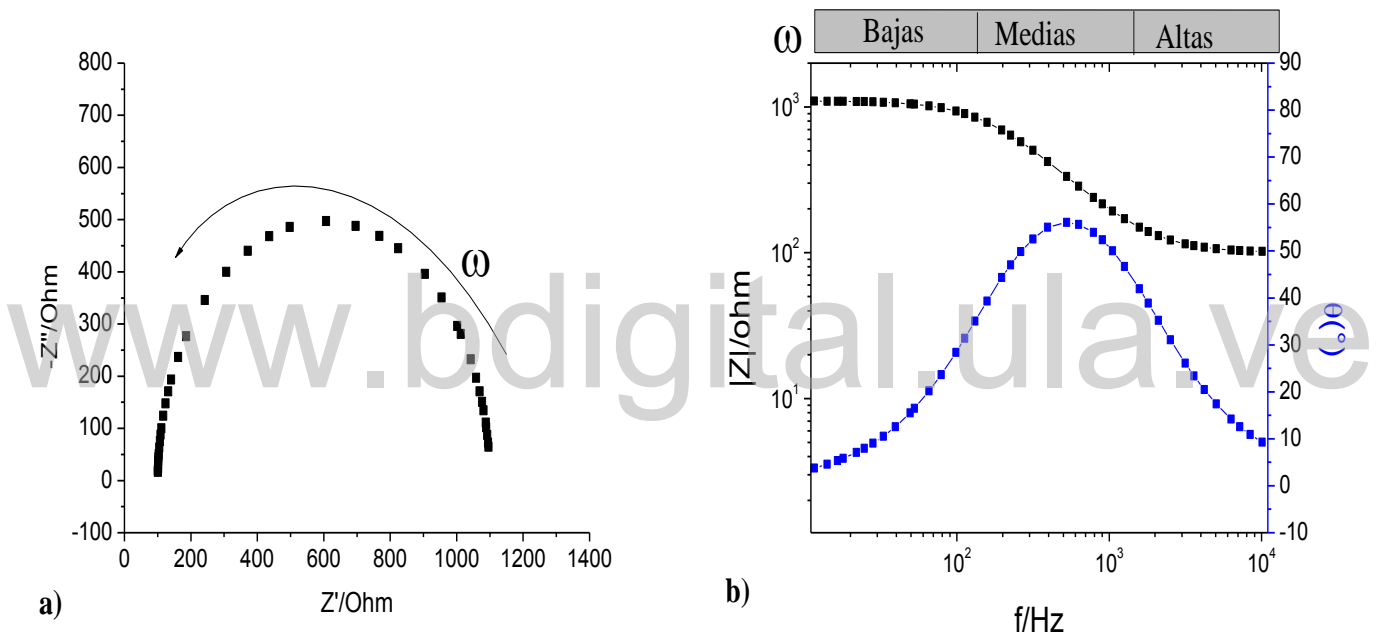


Figura 64. Respuesta ideal de impedancia para un electrodo al formar una capa de óxido superficial compacto en un metal mediante los diagramas de a) Nyquist y b) Bode.

A su vez, se puede presentar una segunda situación en donde la capa de óxido formada contenga defectos superficiales como poros (Ver figura 65), los cuales permiten la entrada de la solución a la capa del óxido y posiblemente llegar a la superficie del metal, para este caso la respuesta de impedancia puede complicarse, por lo que en la literatura ^[104, 105] se presentan diferentes modelos de circuitos equivalentes que se ajusten a las respuestas para poder dar explicación a lo que ocurre en la interfaz metal/solución.

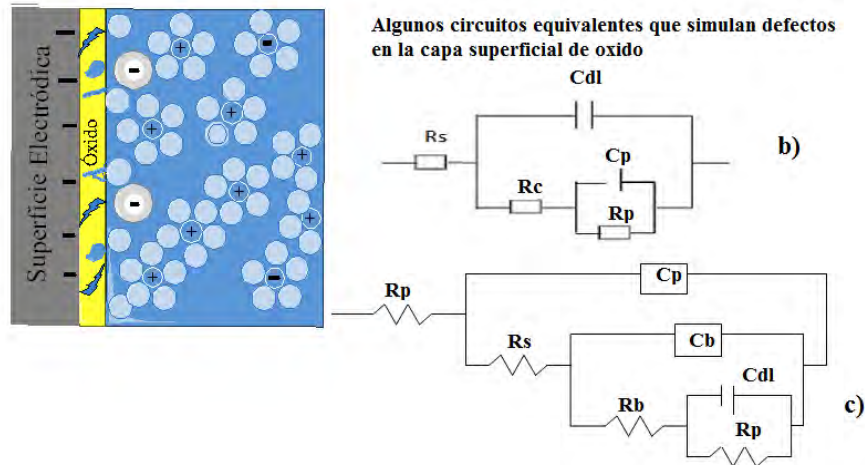
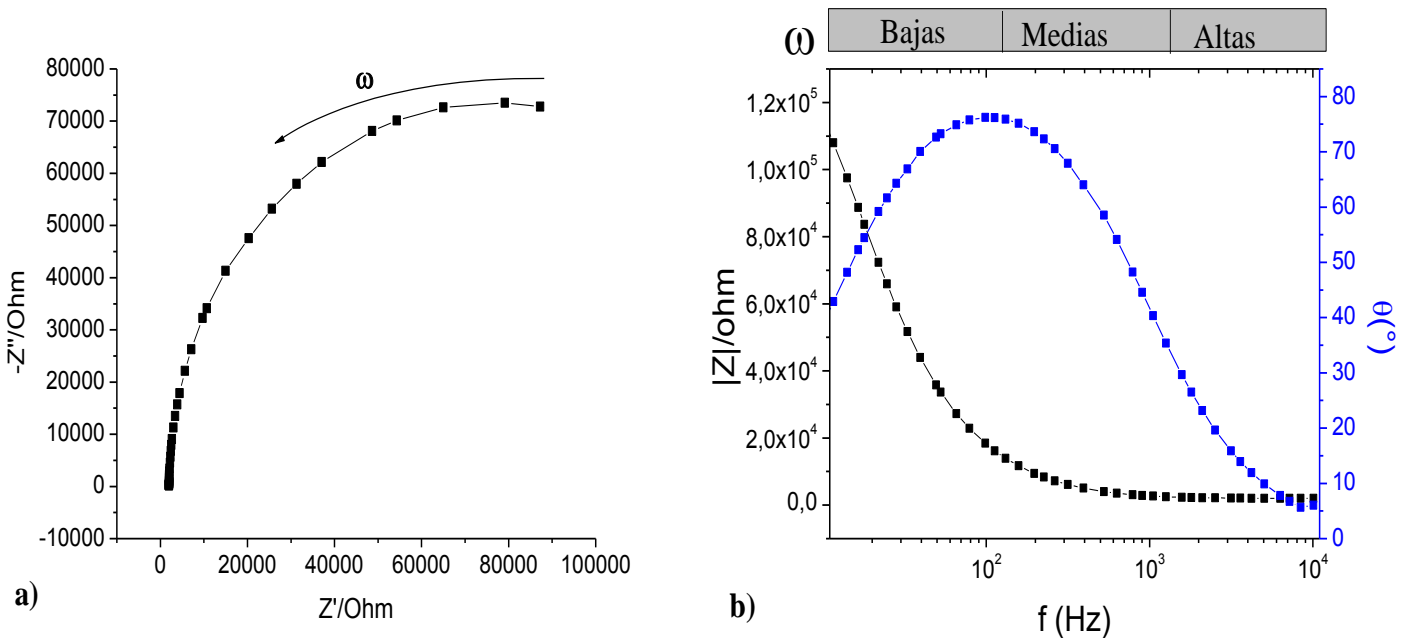


Figura 65. a) Representación esquemática de la formación de un óxido superficial defectuoso en la superficie del metal, b) y c) algunos modelos de su respectivo circuito equivalente [106].

Para el caso del circuito equivalente representado por la figura 65-b, se obtiene una respuesta de impedancia ideal descrita por los diagramas de Bode y de Nyquist como se aprecia en la figura 66-a y 66-b respectivamente, el cual tiene un comportamiento de semicírculo en el diagrama de Nyquist cuando la relación RC es muy grande, debido a la presencia de óxidos pasivos o de capas conductoras con altas capacitancias [105]; a su vez los componentes eléctricos que representan las diferentes fases que se forman entre el metal y la solución se aprecian de manera más detallada en la figura 66-c.



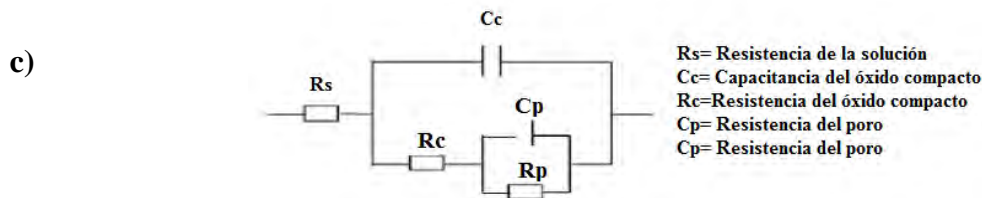


Figura 66. Respuesta ideal de impedancia para un electrodo al formar una capa de óxido superficial porosa mediante los diagramas de **a)** Nyquist, **b)** Bode y **c)** representación esquemática de cada componente eléctrico visto de manera general.

De este modo, al observar las respuestas de impedancia electroquímica obtenidas para el Ticp en medio ácido (H_2SO_4 18%), se aprecia un comportamiento que puede ser atribuido a la formación de un tipo de óxido superficial poroso, como se reporta en la literatura^[69]. El diagrama de Nyquist (figura 67-a) correspondiente al electrodo Ticp en medio ácido muestra un comportamiento similar a la respuesta ideal que se muestra en la figura 66-a a frecuencias altas y medias, mientras que a frecuencias muy bajas se aprecia un aumento lineal, respuesta que es atribuida a un proceso difusional de las moléculas de oxígeno que pueden llegar a alcanzar la superficie metálica e inducir el crecimiento de la capa de óxido, adicionalmente, este tipo de respuesta también puede asociarse al proceso de disolución de la capa del óxido por parte del medio electrolítico, induciendo la formación de poros e irregularidades y la definición de un segmento lineal típicos de procesos difusionales. En tal sentido la literatura^[104,107] muestra que al incorporar un componente RC en serie a la resistencia de la solución, permite simular los poros y defectos superficiales de la capa de óxido generada (como se muestra dentro del cuadro azul de la figura 66-b). Por lo tanto, el proceso difusional apreciado en los resultados de impedancia explicaría las diferencias que existen entre la superficie de titanio comercialmente puro con la superficie de un metal ideal, ya que dicho proceso está asociado al ataque por parte de las moléculas y/o iones de oxígeno disueltos en la solución las cuales llegan a la superficie metálica, permitiendo la oxidación del metal para formar la capa de óxido superficial, alterando tanto la respuesta capacitiva observada en esta superficie como la resistiva; esta interacción induce a que el proceso de transferencia de carga ocurra rápidamente. Del mismo modo, la literatura^[108,109] indica que un aumento en los valores de la impedancia real como en la imaginaria es característico de un proceso capacitivo tal y como se observa en la figura 67-a.

Por otro lado, al observar en el diagrama de Nyquist el límite del eje real de impedancia a frecuencias altas es representado por la resistencia de la solución, ya que el único efecto de

esta resistencia es trasladar los valores de impedancia en el eje real sin alterar la respuesta de los procesos que ocurran en la interfaz^[105]; y el límite en el eje real de impedancia a frecuencias muy baja viene representado por la sumatoria de todas las resistencias que contiene el sistema (R_p resistencia a la polarización, R_c resistencia del capacitor y R_s resistencia de la solución), por lo cual un mayor valor de resistencia real nos indica una capa de óxido superficial más protectora.

De igual manera, al analizar el diagrama de Bode correspondiente para el Ticp (Ver figura 68-a) se aprecia una disminución en el módulo de la impedancia en función del aumento de la frecuencia, el cual es debido a un comportamiento capacitivo ya que es similar al observado en la figura 44-b; mientras que se obtienen ángulos de fase de 55° y 60° correspondientes a valores de bajas y altas frecuencia respectivamente, propio de la parte resistiva del sistema, así mismo para las frecuencias intermedias se alcanza un valor cuasi estacionario a valores cercanos a 75° , el cual corresponde a la parte capacitiva del sistema, lo que indica que el tipo de óxido formado en la superficie del electrodo es del tipo mixto (óxido tipo barrera-poroso) predominando los poros en la superficie.

En cuanto a la aleación de Ti6Al4V, la respuesta en el diagrama de Nyquist (Ver figura 67-b) es muy similar a la apreciada para el caso del Ticp pero con valores de impedancia más elevados, lo cual es indicativo de una mayor protección generada en la superficie de la aleación^[110], debido a la formación de un óxido totalmente diferente como lo reporta Metikos-Hukovic y colaboradores^[90], producto de las contribuciones del aluminio y el vanadio presentes en la aleación las cuales generan un óxido mixto. Asimismo, al observar el diagrama de Bode, (Figura 68-b), se aprecia una disminución en el módulo de la impedancia en función del aumento de la frecuencia, de igual manera que para el caso del titanio, mientras que para el ángulo de fase se observa un leve aumento a frecuencias bajas y medias iniciando desde 77° hasta 82° , este aumento se atribuye al comportamiento típico de un capacitor, el cual indica que el óxido que se encuentra sobre la superficie electródica es porosa; posteriormente a altas frecuencias se observa una disminución brusca en el ángulo de fase, el cual estaría representando la parte resistiva del circuito.

Los diagramas de Nyquist presentan un mayor valor de resistencia para los electrodos de Ti6Al4V producto del aporte de óxidos de Al y V a la superficie electródica, dándole mayor

protección a la superficie de Ti6Al4V que para el caso del Ticp, este incremento en la resistencia estaría de acuerdo con los valores obtenidos en la voltamperometría cíclica, en donde se apreciaba un continuo aumento en la corriente para el electrodo de Ti6Al4V mientras que para el Ticp la corriente se volvía prácticamente constante (ver figura 52).

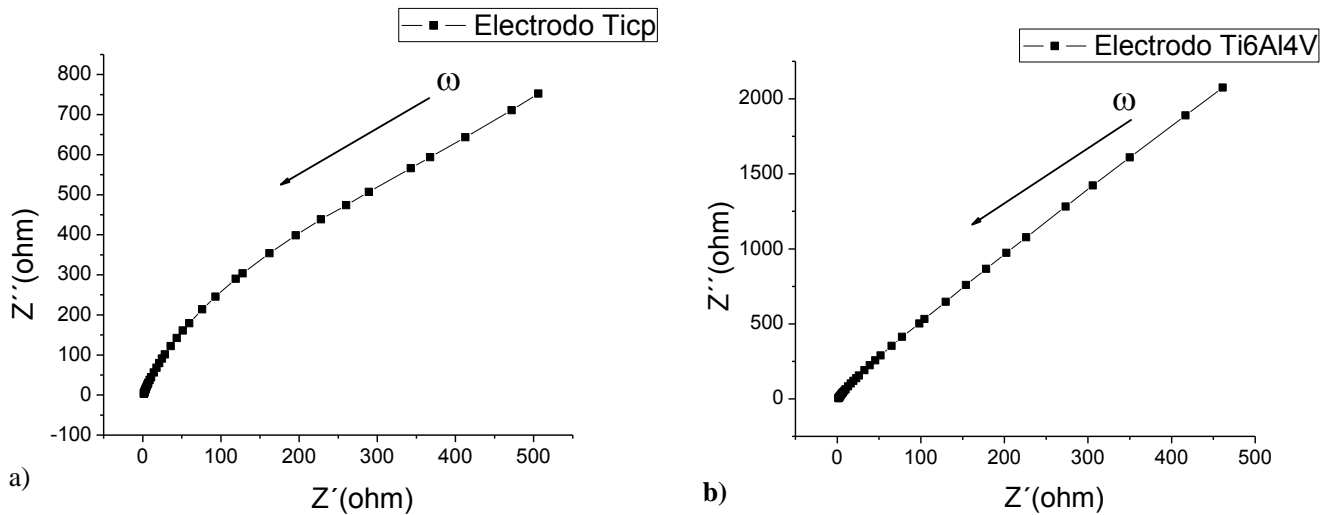


Figura 67. Respuesta de impedancia del a) Ticp y b) Ti6Al4V (para un conjunto de 3 electrodos ver las figuras 89 y 90 en los anexos) inmerso en H₂SO₄ al 18% y 20 °C representadas a través del diagrama de Nyquist.

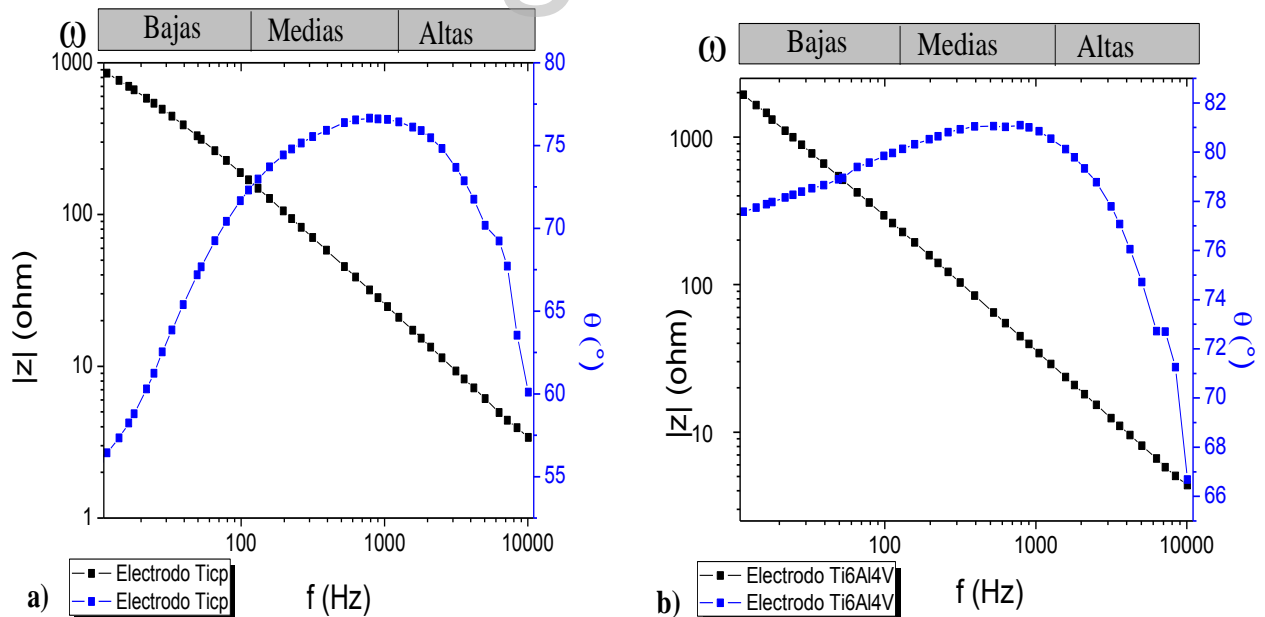


Figura 68. Respuesta de impedancia del a) Ticp y b) Ti6Al4V (para un conjunto de 3 electrodos ver las figuras 89 y 90 en los anexos) inmerso en H₂SO₄ al 18% y 20 °C representadas a través del diagrama de Bode.

Capítulo IV
Estudios
Electroquímicos
Ti6Al4V/Ticp
Modificadas por
Anodizado

Estudios electroquímicos de los tratamientos superficiales

El anodizado es un tratamiento de modificación superficial electroquímico que involucra la adición de materia en la superficie electródica gracias a la aplicación de una perturbación de potencial/corriente constante, a un tiempo y en presencia de un electrolito determinado, induciendo la formación y el crecimiento de una capa de óxido protector caracterizada por presentar una mayor estabilidad química que la capa de óxido formado espontáneamente.

En este estudio se mostrarán los resultados de la evaluación, mediante técnicas electroquímicas, del comportamiento y las respuestas electroquímicas de las superficies de Ticp y Ti6Al4V cuando son modificadas por el anodizado, evaluando el proceso de preparación de las piezas (decapado) e iniciando los estudios de caracterización de las piezas ya anodizadas, todas en un medio amortiguado de PBS salino (pH=7,4).

2.1.Voltametría cíclica

Estudios previos realizados en el Laboratorio de Electroquímica sobre superficies de Ticp y Ti6Al4V demostraron la necesidad de disponer de una capa de anodizado para proteger la superficie electródica del ataque de medios corrosivos^[14, 19, 20, 68, 69].

La presencia de esta capa protectora puede caracterizarse mediante el uso de la voltamperometría cíclica, tal y como se muestra en la figura 69, donde se puede apreciar la ausencia de señales en corriente cuando se ha realizado el anodizado en comparación con las superficies mecanizadas, ambas respuestas provenientes de Ti6Al4V en medio tamponado^[69].

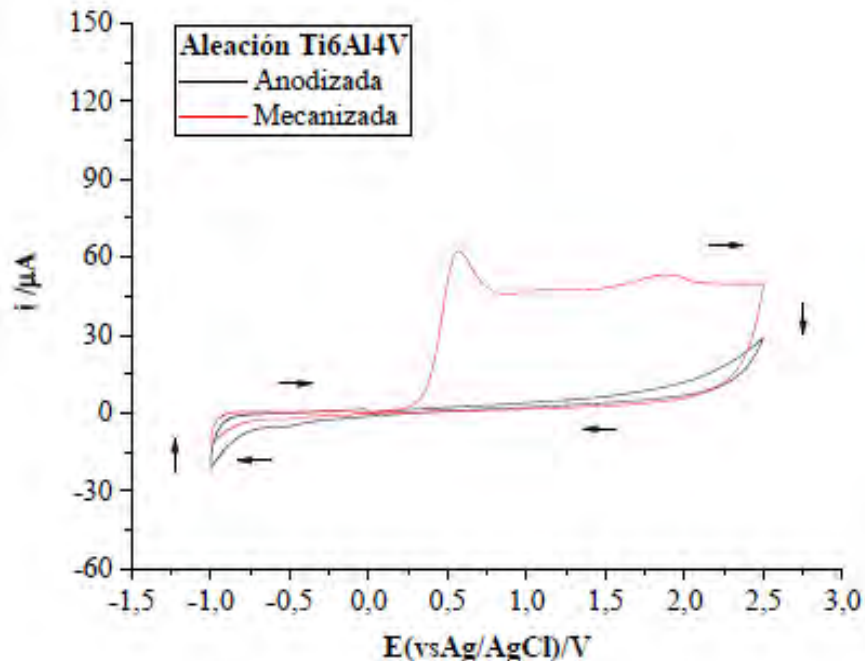


Figura 69. Voltamperogramas cíclicos de la aleación Ti6Al4V anodizada (traza negra) y mecanizada (traza roja); inmersos en solución BFS a 20 °C durante un barrido de potencial a 50 mV/s^[69].

Por lo que se evalúa el efecto del anodizado sobre la superficie electroda así como el efecto del proceso de decapado previo al proceso de anodizado. A igual que en la figura 69, las trazas de las superficies de Ti6Al4V previas y posteriores al anodizado muestran respuestas muy similares en las figuras 70 a y b (electrodos sin anodizar), en donde se puede apreciar un aumento de corriente en la parte inicial de la zona anódica en las superficies pulidas, producto de la formación y crecimiento del óxido protector^[111,112], mientras que, para el caso de las superficies anodizadas se observan corrientes muy bajas y prácticamente constante a estos potenciales. Una ampliación de estas respuestas a potenciales cercanos a los 0,7V vs Ag/AgCl muestran un ligero aumento de la respuesta en corriente para las superficies anodizadas, el cual es atribuido al sobrepotencial aplicado el cual induce el crecimiento de la capa de óxido sobre el óxido ya formado, lo cual ofrece resistencia al proceso de transferencia de carga y causa que estas corrientes sean muy pequeñas comparadas al electrodo pulido mecánicamente^[113].

Por otro lado, y en un intento por evaluar el efecto del pre-tratamiento superficial del proceso de decapado, se evaluaron las respuestas voltamperométricas de superficies anodizadas, pero que fueron previamente pulidas mecánicamente y decapadas (Figura 70 a y

b); tal y como era de esperarse, las trazas voltamperométricas muestran comportamientos muy similares entre sí, aunque a sobrepotenciales superiores a los +0,8V empieza a observarse un aumento de corriente (estos potenciales de formación se pueden apreciar de mejor manera en la tabla 8), este comportamiento es indicativo de diferencias en la homogeneidad de la superficie al ser decapada. Asimismo, en la zona catódica se aprecia una señal de corriente la cual esta atribuida a la adsorción de iones hidrógeno y evolución de H₂ en la superficie del electrodo^[14,114]. Mientras que al comparar los diferentes pre-tratamientos entre los electrodos de Ticp versus los electrodos de Ti6Al4V, se observa un desplazamiento del potencial de formación de los óxidos hacia zonas menos anódicas para el caso de la aleación, este desplazamiento se debe a la formación de otros tipos de óxidos superficiales debido a la presencia de aluminio y vanadio en la superficie, lo cual estaría en concordancia con lo observado por Dimas y colaboradores^[20].

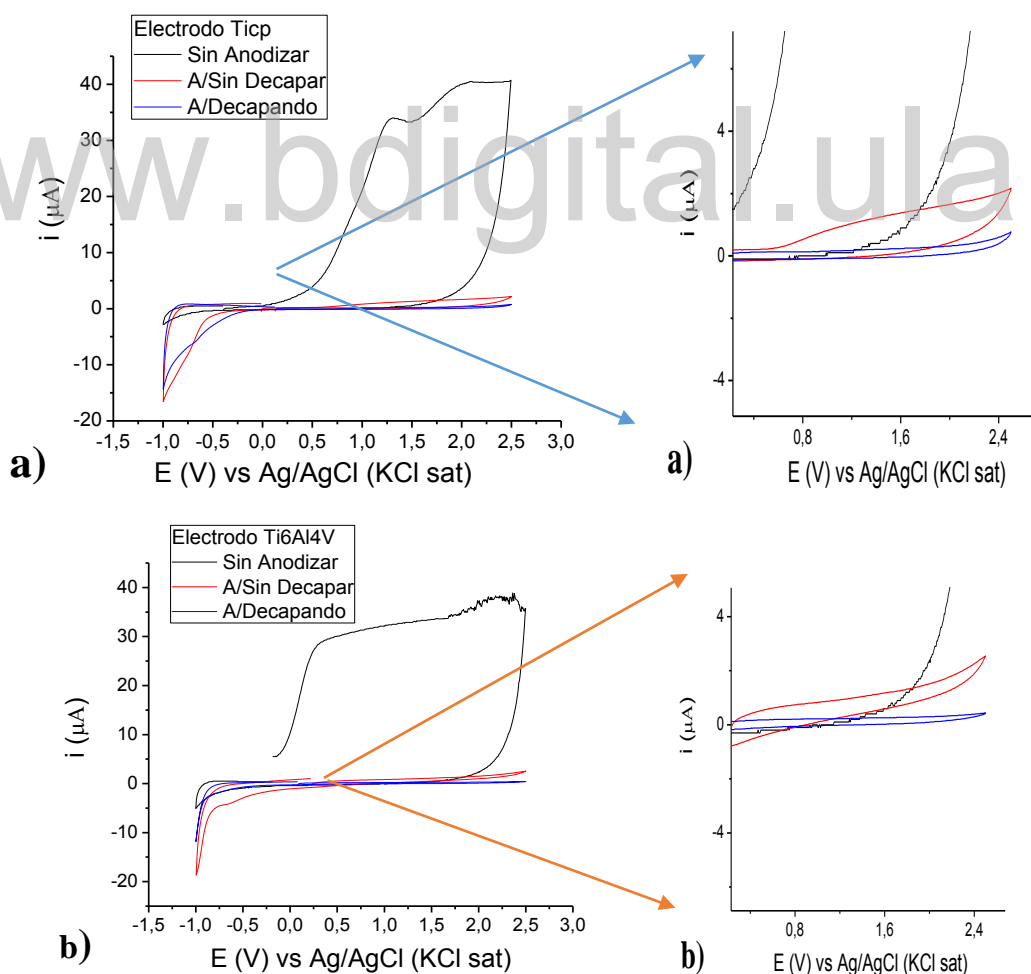


Figura 70. Voltamperogramas cíclicos del a) Ticp y b) Ti6Al4V con diferentes tratamientos superficiales, pulitura (traza negra), anodizado sin decapar (traza roja) y anodizado decapando (traza azul); inmersos en solución BFS a 20 °C durante un barrido de potencial a 50 mV/s y con un área superficial de 0,208 cm².

Tabla 8. Potenciales y corrientes de formación del óxido superficial correspondientes a los voltamperogramas apreciados en la figura 70.

Electrodo	Modificación superficial	Velocidad de barrido.	*E _F (±0,001)V	*I _F (±0,001) (μA)
Ticp.	Sin Anodizar (pulitura)	50 mV/s.	0,116	1,122
	A/Sin Decapar	50 mV/s.	0,754	0,439
	A/Decapando	50 mV/s.	1,161	0,164
Ti6Al4V	Sin Anodizar (pulitura)	50 mV/s.	-0,092	6,252
	A/Sin Decapar	50 mV/s.	0,449	0,489
	A/Decapando	50 mV/s.	0,798	0,235

*E_F Potencial al cual se observa la formación del óxido.

*I_F Respuesta de la corriente producto de la formación del óxido.

2.2. Potencial de circuito abierto

Tal y como era de esperarse, los electrodos anodizados muestran un PCA más anódico y alcanza un potencial estable más rápido que los electrodos sin anodizar, lo cual confirma lo observado en las medidas voltamperométricas, y es que la formación de un óxido sobre las superficies de titanio y su aleación tienden a generar una barrera protectora y estable sobre la superficie^[111,115]. Nuevamente, no se aprecian variaciones muy importantes entre las dos superficies electrónicas mediante esta técnica, lo cual es indicativo que el tipo de óxido generado es muy similar en ambos casos.

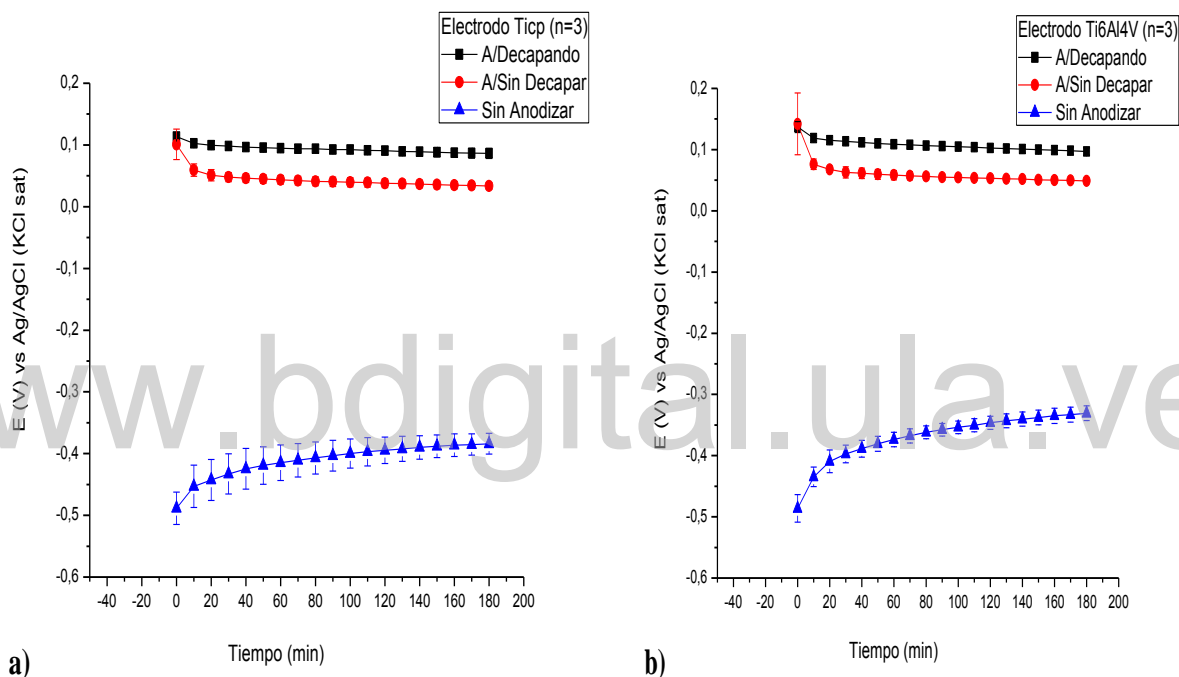


Figura 71. Respuestas promedio del PCA para un conjunto de 3 electrodos de a) Ti6Al4V y b) Ti6Al4V inmersas durante 3 horas en solución de BFS a 20 °C, las barras representan la desviación estándar entre este conjunto de tres electrodos (Ver anexos tablas 19-24 y figuras 91-96).

De la figura 71 se puede apreciar que todos los electrodos mostraron potenciales de circuito abierto diferentes, lo cual se atribuye a los diferentes pre-tratamientos superficiales, tal y como le ocurrió a Prada y colaboradores^[68], debido a que se obtendrán diferentes características superficiales las cuales pueden favorecer o desfavorecer la formación del óxido sobre la superficie electrónica^[14,116].

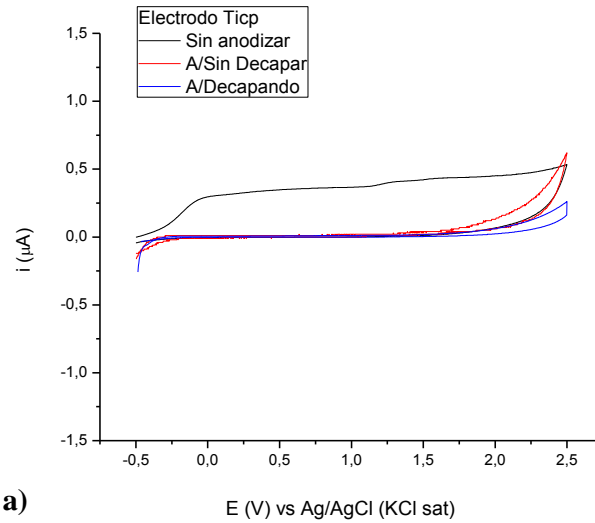
Al observar de manera más detallada la figura 71, se logra apreciar que el PCA es más noble (un potencial más anódico) para los electrodos anodizados que los electrodos sin anodizar (pulidos), lo cual implica una mayor estabilidad termodinámica ^[117], debido a que como se indicó en la introducción, el anodizado involucra la adición de materia en la superficie, en este caso induce la formación y el crecimiento de una capa de óxido la cual es caracterizada por presentar una mayor estabilidad química que la capa formada espontáneamente, tal y como indicaron Hernández y colaboradores^[115]. Asimismo, se observa que para el caso de los electrodos pulidos se requiere de un mayor tiempo para que este parámetro pueda estabilizarse (60 minutos) que para el caso de los electrodos anodizados (20 minutos), debido a que se obtiene una mayor capa de óxido protector para las superficies anodizadas que pulidas.

La literatura^[116,118] muestra que la estabilización del PCA depende del tipo de tratamiento, limpieza que se le aplica a cada electrodo y del tipo de aleación; así que al analizar el efecto del decapado, previo al proceso de anodizado, se aprecia que los electrodos que no fueron decapados muestran una disminución del PCA en los primeros 10 minutos (figuras 71 a y b) debido a que el óxido formado sobre esta superficie pudiese ser más compacto, al tratarse del crecimiento de óxido sobre un óxido ya existente, y se vea favorecido el ataque de los iones cloruros presentes en el medio amortiguador, requiriendo aproximadamente 20 minutos para estabilizarse. Por otro lado, el proceso de decapado induce la generación de un óxido más regular sobre la superficie electródica, minimizando el ataque de iones cloruro existente en el electrolito^[69]. Sin embargo, ambas respuestas son muy similares.

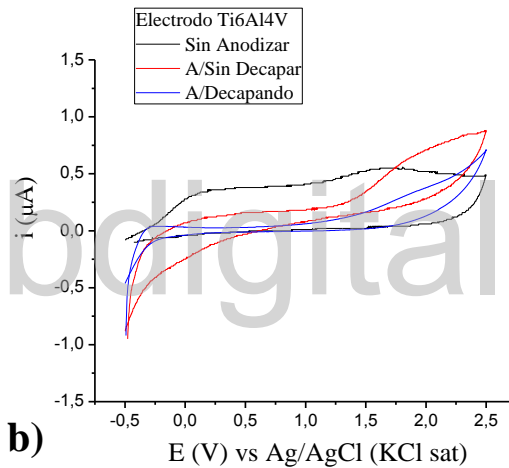
Del mismo modo se logra apreciar que, en términos generales, los PCA de los electrodos de Ti6Al4V son ligeramente mayores que los del Ticp, lo cual es indicativo que la presencia de óxidos de vanadio y aluminio en estas superficies tienden a favorecer la estabilidad de la capa de óxido resultante, lo cual implica la generación de óxidos más resistivos (ver análisis de EIS adelante) que para el caso del titanio comercialmente puro.

2.3. Curva de polarización

Las curvas de polarización cíclica de las superficies anodizadas muestran un conjunto de señales diferentes para el Ticp y la aleación, observándose respuestas típicas para los electrodos pasivados en ambas superficies anodizadas (decapada y sin decapar), figura 72 a, aunque el proceso de decapado induce un óxido más pasivante sobre la superficie de Ticp, ya que se requiere de un sobrepotencial muy extremo (aproximadamente 2 V) para poder apreciar una señal en corriente^[119], además estas trazas son completamente diferentes al electrodo sin anodizar, el cual muestra una respuesta típica de la formación de óxido a potenciales catódicos, tal y como se explicó en el capítulo 3, pero en este caso, las corrientes son menores por el tipo de electrolito y su concentración. Gracias a esta técnica se logra evaluar el efecto del pre-tratamiento superficial en la formación del óxido y apreciar las etapas de modificación que se producen en la superficie electrodo. Por lo que se observa la aparición de un hombro en la respuesta observada en la figura 72-a a -0,3V para el electrodo pulido (traza negra), el cual a medida que aumenta el potencial se aprecia un continuo aumento en la corriente el cual está asociado a la formación y crecimiento de la capa de óxido. Mientras que para los electrodos anodizados se observa que la corriente es prácticamente constante producto de la capa de óxido formado por el proceso de anodizado, pero a potenciales mayores a 1,3V se logra observar un incremento en la corriente el cual se atribuye al crecimiento de la capa de óxido de acuerdo con los resultados reportados por Liu y colaboradores^[119]. Asimismo se puede apreciar una menor corriente de formación para los electrodos anodizados cuando son decapados que los electrodos anodizados sin decapar, debido a la homogeneidad de la superficie electrodo cuando es decapada, la cual inhibe con mayor eficiencia el ataque de los iones cloruros presentes en el medio electrolito sobre la superficie de titanio.



a)



b)

Figura 72. Curva de polarización cíclica del a) Tícp y b) Ti6Al4V con diferentes tratamientos superficiales, pulitura (traza negra), anodizado sin decapar (traza roja) y anodizado decapando (traza azul); inmersos en solución BFS a 20 °C durante un barrido de potencial a 0,5 mV/s.

Por otro lado, las trazas obtenidas para la aleación de titanio muestran que el proceso de anodizado sobre el electrodo sin ser previamente decapado, genera un óxido menos resistivo (figura 72 b) que el electrodo previamente decapado antes de anodizar, ya que se aprecia un comportamiento típico para un electrodo con una respuesta capacitiva (señal muy ancha), este tipo de óxido tiende a ser más poroso o conductor. La traza de la superficie decapada y posteriormente anodizada, a pesar de mostrar la menor respuesta en corriente de este conjunto de electrodos (figura 72 b), es mayor a la correspondiente a la superficie de Tícp, lo cual indica que los óxidos formados muestran características de espesor y resistencia diferentes. Nuevamente, la presencia de otros tipos de óxidos se ve reflejado en la respuesta de la

superficie sin anodizar, al apreciar un segundo hombro a aproximadamente 1V, lo cual es indicativo de la generación de óxidos mixtos; estos resultados indican que diferentes pre-tratamientos superficiales afectan los procesos de oxidación en la superficie (corrosión), y al comparar una superficie pulida con una anodizada, se observa un desplazamiento en el potencial de formación del óxido (potencial al cual ocurre un proceso de oxidación) indicando que las superficies anodizadas presentan una mayor resistencia a la corrosión, tal y como reportan K. Lee y colaboradores^[38] al observar una disminución de la densidad de corriente en piezas de titanio anodizadas en comparación con piezas sin anodizar.

Gracias a los valores obtenidos de las curvas de polarización, en la tabla 9 se puede apreciar como el efecto de los distintos pre-tratamientos superficiales afectan el potencial de formación del óxido, debido a un desplazamiento del potencial de formación del óxido protector, destacando que los mejores resultados se observaron cuando las superficies son previamente decapadas al proceso de anodizado, lo cual tiene concordancia a lo observado en el potencial de circuito de abierto gracias a la homogeneidad de la superficie y a su vez a los resultados de las voltamperometrías cíclicas, del mismo modo se aprecia como el efecto de otros iones en la superficie de titanio (V y Al) pueden afectar de manera positiva o negativa las propiedades de la formación o estabilidad del óxido.

Tabla 9. Potenciales y corrientes de formación del óxido superficial correspondientes a los voltamperogramas apreciados en la figura 71.

Electrodo	Modificación superficial	Velocidad de barrido.	E_F (±0,001)V	I_F (±0,001) (μA)
Ticp.	Sin Anodizar (pulitura)	0,5 mV/s.	-0,301	0,077
	A/Sin Decapar	0,5 mV/s.	1,349	0,032
	A/Decapando	0,5 mV/s.	1,649	0,022
Ti6Al4V	Sin Anodizar (pulitura)	0,5 mV/s.	-0,131	0,296
	A/Sin Decapar	0,5 mV/s.	1,287	0,239
	A/Decapando	0,5 mV/s.	1,305	0,106

*E_F Potencial al cual se observa la formación del óxido.

*I_F cambio de pendiente en la corriente producto de la formación del óxido.

Estudios recientes por el grupo de Electroquímica^[69] de la Universidad de Los Andes, muestran el comportamiento de una superficie de Ti6Al4V anodizada con una mecanizada en solución amortiguadora de BFS (pH= 7,4), destacando que se obtienen menores valores de corrientes para las piezas anodizadas que mecanizadas, debido a la homogeneidad superficial que genera el anodizado en dicha superficie (la pasiva); mismo comportamiento se observó en esta investigación, a diferencia que se estudió entre una superficie pulida versus anodizada, demostrando que el anodizado nos genera superficies más estables (más resistentes a la oxidación) frente a superficies pulidas y a su vez como lo indica J. Chacón^[69] frente a superficies mecanizadas.

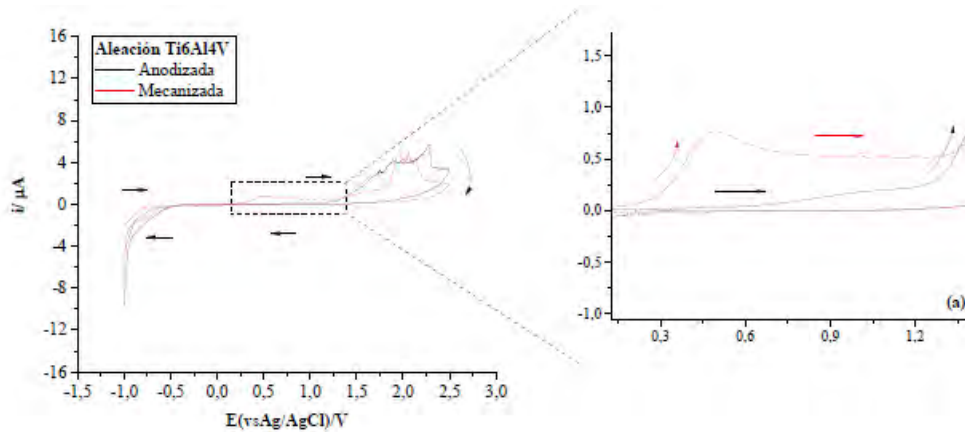


Figura 73. Curvas de polarización cíclica (obtenidas por J. Chacón^[69]) de Ti6Al4V anodizado (traza negra y mecanizado (traza roja) inmerso en solución BFS a 20 °C durante un barrido de potencial a 0,5 mV/s. (a) Cambio de la respuesta electroquímica al anodizar la superficie del Ti6Al4V.

Del mismo modo se logra evaluar la estabilidad del óxido formado en el proceso de anodizado tanto para el Ti6Al4V como para el Ticp al observar la respuesta en corriente del barrido inverso de la relación E vs $\text{Log } |i|$ (ver figura 74 y 75 respectivamente), en donde se aprecia como la corriente disminuye lo cual es característico de un sistema más pasivo producto de una mayor estabilidad del óxido formado^[120,121]. De igual manera se logra apreciar cómo en el barrido directo se alcanzan corrientes más pequeñas para las superficies cuando son previamente decapadas al proceso de anodizado que las superficies sin decapar, lo cual es indicativo de una mayor resistencia a la corrosión los cuales son comprobados mediante el análisis de Tafel.

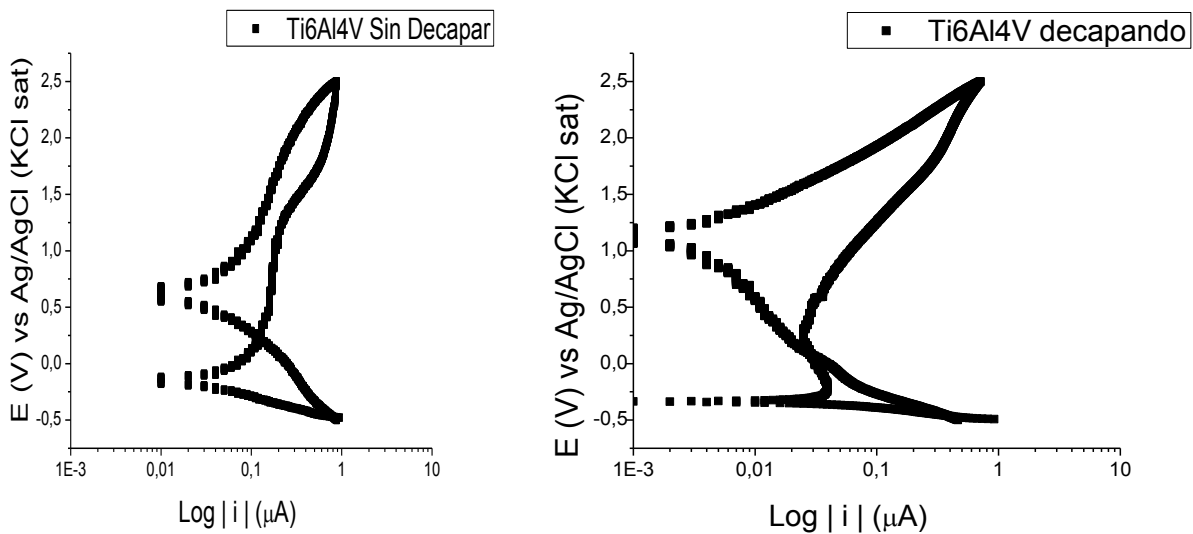


Figura 74. Gráfico de E vs $\text{Log } |i|$ para el Ti6Al4V cuando se le aplica un tratamiento de a) Sin decapar y b) decapando previo al proceso del anodizado; inmersos en PBS y 20°C durante un barrido de potencial de 0,5 mV/s iniciando en -0,5V hasta un potencial límite de 2,5V en el cual se invierte el sentido del barrido de potencial hasta el inicial.

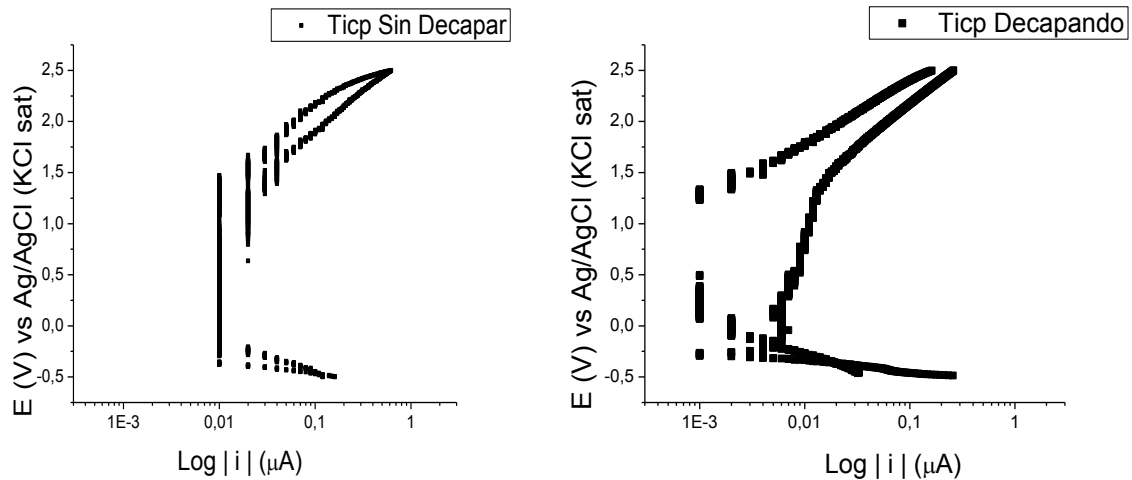


Figura 75. Gráfico de E vs Log | i | para el Ticp cuando se le aplica un tratamiento de a) Sin decapar y b) decapando previo al proceso del anodizado; inmersos en PBS y 20°C durante un barrido de potencial de 0,5 mV/s iniciando en -0,5V hasta un potencial límite de 2,5V en el cual se invierte el sentido del barrido de potencial hasta el inicial.

2.4. Tafel

De las respuestas obtenidas de Tafel (ver figura 76) se logra observar el efecto que produce el anodizado a las superficies de titanio, debido al desplazamiento del potencial de corrosión a zonas más anódicas de las superficies anodizadas frente a las superficies pulidas tal y como lo demostró C. Vanithakumari^[44].

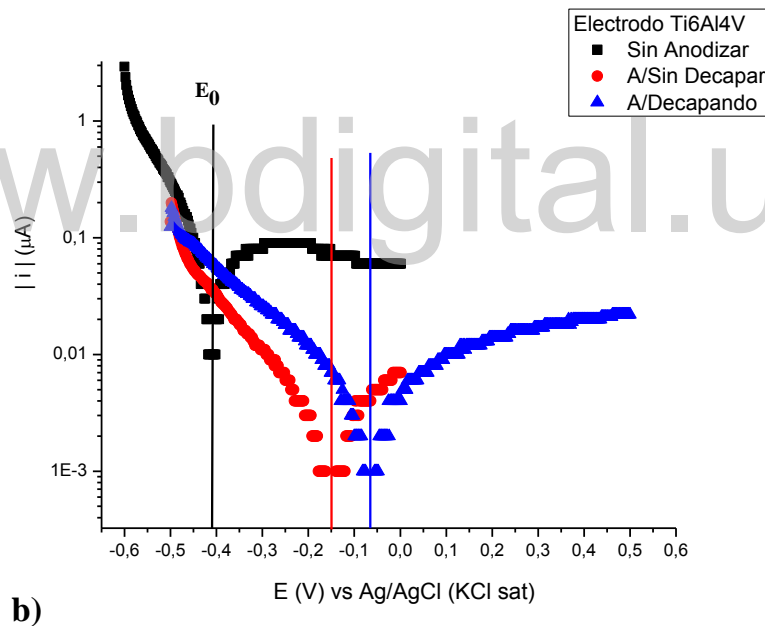
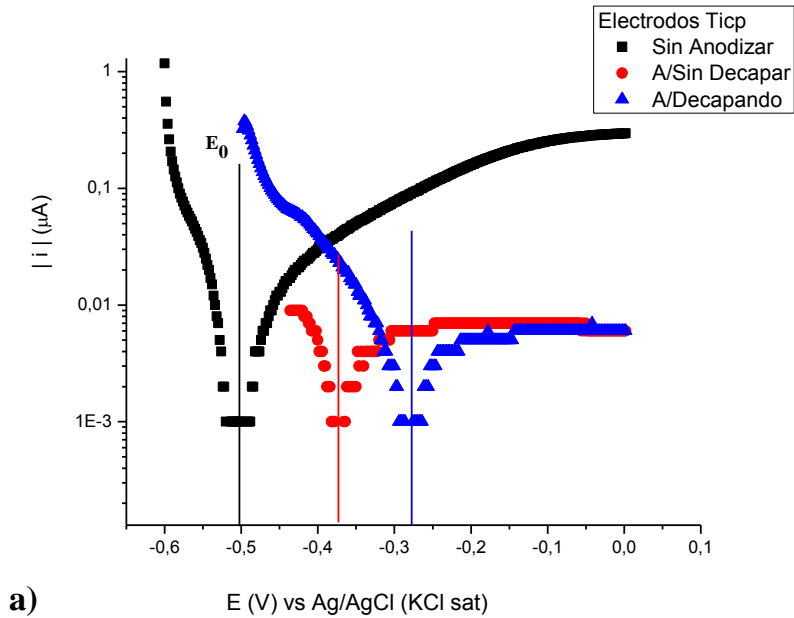


Figura 76. Gráfico de Tafel correspondiente al voltamperograma lineal (para un conjunto de 3 electrodos ver las figuras 97-102 en los anexos) de a) T1cp y b) Ti6Al4V en donde la traza negra corresponde a las piezas pulidas, la traza roja corresponde a las piezas anodizadas sin decapar y la traza azul a las piezas anodizadas previamente decapadas; inmersas en solución de BFS a una velocidad de barrido de 0,5 mV/s y 20°C.

Mientras que de la figura 76-a correspondiente al T1cp, se puede destacar un desplazamiento del potencial de corrosión en los electrodos previamente decapados al anodizado, mientras que en el caso del Ti6Al4V (Figura 76-b) ocurre un comportamiento muy similar, aunque el potencial es desplazado a zonas más anódicas; del mismo se puede

apreciar que la corriente es mucho menor en la zona anódica límite para las superficies anodizadas en comparación con las pulidas, el cual se debe a la formación de una superficie más homogénea, la cual le induce una mayor estabilidad a la superficie electródica debido al incremento en la resistencia de corrosión^[122].

De la gráfica 76 se obtienen los parámetros de Tafel los cuales se reportan en la tabla 10, en donde se logra destacar un efecto del pre-tratamiento superficial similar al reportado por L. Reclaru y colaboradores^[39], apreciando de esta tabla que el anodizado presenta las mayores resistencias a los procesos de oxidación (R_{corr}) producto de la obtención de corrientes menores y potenciales de corrosión mayores para dicho caso, en comparación con las superficies pulidas (Prando y colaboradores^[45]); mientras que la resistencia de corrosión es mucho mayor en las piezas previamente decapadas antes de ser anodizadas, debido a la obtención de una capa más homogénea en la superficie del electrodo lo cual está en concordancia con los resultados obtenidos en el PCA.

Tabla 10. Parámetros de Tafel obtenidos para un conjunto de tres electrodos de Ticp y 3 electrodos de Ti6Al4V con diferentes tratamientos superficiales inmersos en solución de BFS a 20°C.

Electrodo	Tratamiento superficial	E_{corr} (V vs Ag/AgCl)	I_{int} (μ A)	R_p (Ω)	V_{corr} (um/año)
Ticp	Sin Anodizar	$(-4,8 \pm 0,4) \times 10^{-1}$	$(2 \pm 2) \times 10^1$	$(3 \pm 2) \times 10^0$	$(0,7 \pm 0,7) \times 10^0$
	Anodizado sin decapar	$(-3,6 \pm 0,2) \times 10^{-1}$	$(9 \pm 1) \times 10^{-1}$	$(12,5 \pm 0,7) \times 10^0$	$(3,8 \pm 0,1) \times 10^{-2}$
	Anodizado decapando	$(-3,5 \pm 0,6) \times 10^{-1}$	$(7 \pm 1) \times 10^{-1}$	$(18 \pm 4) \times 10^0$	$(0,3 \pm 0,1) \times 10^{-1}$
Ti6Al4V	Sin anodizar	$(-3,9 \pm 0,5) \times 10^{-1}$	$(9 \pm 3) \times 10^0$	$(1,4 \pm 0,9) \times 10^0$	$(0,4 \pm 0,1) \times 10^0$
	Anodizado sin decapar	$(-0,2 \pm 0,1) \times 10^0$	$(7 \pm 2) \times 10^{-1}$	$(21 \pm 8) \times 10^0$	$(0,3 \pm 0,1) \times 10^{-1}$
	Anodizado decapando	$(-0,1 \pm 0,2) \times 10^0$	$(6 \pm 3) \times 10^{-1}$	$(3 \pm 1) \times 10^1$	$(0,2 \pm 0,1) \times 10^{-1}$

Es importante destacar de la tabla 10, que el anodizado favorece más a las superficies de Ti6Al4V, debido a que se obtienen velocidades de corrosión más bajas frente al Ticp, lo cual pudiese atribuirse a la presencia de los óxidos mixtos de Al y V sobre la superficie del material dándole mayor estabilidad (y estaría en concordancia con los resultados obtenidos en el PCA y las curvas de polarización); el tipo de óxido que se genera mediante el tratamiento del anodizado puede ser poroso o barrera e incluso una mezcla de ambos (mixto),

este tipo de óxido puede ser estudiado de mejor manera al observar el comportamiento de EIS.

Las velocidades de corrosión de los electrodos previamente decapados al proceso de anodizado en comparación con los demás pre-tratamientos muestran una menor velocidad de corrosión, lo cual es atribuido a la obtención de superficies más homogéneas que presentan una capa de óxido más estable, continuo, altamente adherente y protectora del metal, dando como resultado la presencia de una mayor característica de protección a las piezas de titanio las cuales son empleadas de uso biomédico^[123].

2.5.EIS

Las respuestas de EIS permiten observar el tipo de óxido que se genera en la superficie electródica del material, por lo que al observar la figura 77-a (Diagrama de Nyquist) se puede apreciar el efecto del pre-tratamiento superficial, debido a la diferencia de las magnitudes finales observadas en los distintos tratamientos superficiales; en el diagrama de Nyquist para el Ticp se observa la respuesta característica de un semicírculo incompleto en todo el rango de frecuencia que indica una superficie altamente resistiva producto de una capa de barrera delgada en la superficie del metal^[123]; mientras que del diagrama de bode podemos obtener mayor información del tipo de óxido que se genera, ya que el diagrama de bode del Ticp (figura 77-b) muestra que a frecuencias bajas y medias se observar un comportamiento característico al de un condensador, el cual está indicando que el tipo de óxido que se genera es del tipo poroso, pero a frecuencias altas se aprecia el comportamiento de una resistencia, lo que hace reconocer que el tipo de óxido que se genera mediante el proceso del anodizado es del tipo mixto (óxido del tipo barrera-poroso), destacando que se obtiene un mayor valor del módulo de impedancia para el caso de la pieza anodizada previamente decapada.

Esta suposición del tipo de óxido que se genera se logra verificar con el diagrama de la figura 77-c (Bode f vs Θ), el cual al observar el comportamiento del ángulo de fase en función de la frecuencia se aprecia a frecuencia bajas y medias un valor cuasi-constante de entre 80° y 75° (anodizado previamente decapado y anodizado sin decapar respectivamente) característico de un capacitor, debido a que los capacitores se encuentran desfasado con un ángulo de 90° , tal y como se indicó en la sección experimental de este trabajo; adicionalmente el ángulo de fase disminuye a 40° a altas frecuencias, esta disminución es producto de la

resistencia del óxido (capa del tipo barrera), ángulo que probablemente no logra alcanzar 0° debido a la sensibilidad del equipo, este comportamiento verifica que el tipo de óxido que se genera en dicha superficie es un óxido del tipo poroso-barrera, en donde predominan los poros en la superficie.

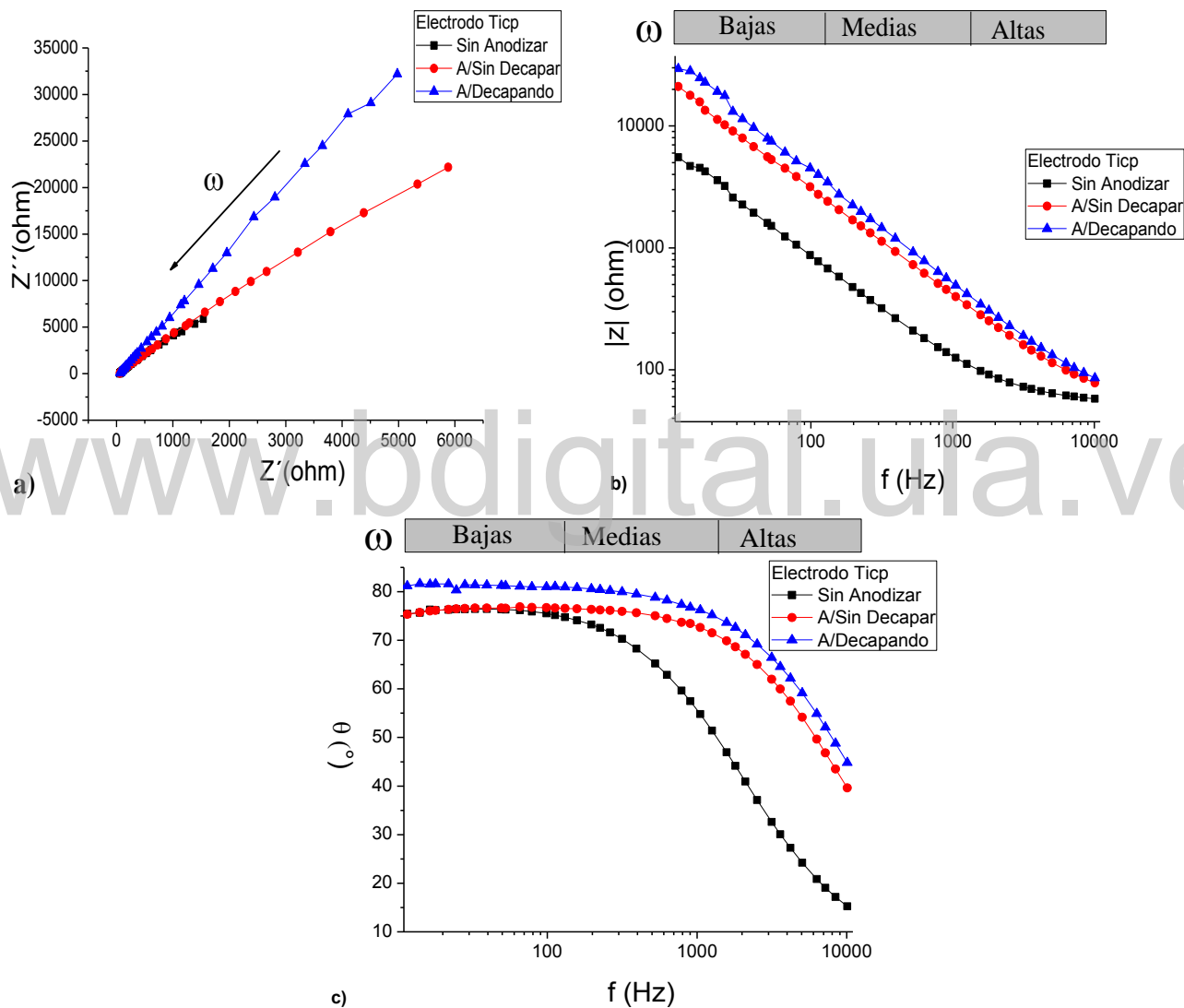


Figura 77. Respuesta de impedancia del Ticp anodizado y pulido en BFS a 20 °C representada a través de los diagramas de a) Nyquist, b) y c) de Bode.

Mientras que para el caso de la aleación de Titanio, al observar el diagrama de Nyquist correspondiente (Figura 78-a), se aprecia un comportamiento muy similar al del Ticp, producto del comportamiento característico a un óxido delgado de tipo barrera, el cual es de esperar debido a que la aleación está compuesta por un 90% m/m de titanio; pero a diferencia del Ticp, se aprecia una impedancia real mayor para este electrodo previamente decapado al proceso de anodizado que los electrodos anodizados sin decapar. El gráfico de bode (Figura 78-b) muestra un módulo de impedancia en función de la frecuencia similar al de un capacitor, lo cual está indicando que el óxido que se genera en la superficie del electrodo es del tipo poroso, aunque en la literatura^[68] se reporta que el tipo de óxido que se genera es del tipo mixto (barrera-poroso), por lo que se debe apreciar el diagrama de Bode para obtener mejor información del tipo de óxido, (figura 78-c) observando a frecuencias bajas y medias que predomina el comportamiento de un capacitor, debido a un leve incremento del ángulo de fase desde 70° hasta 80° indicando que el óxido que se observa es del tipo poroso, pero a frecuencias altas se aprecia una disminución fuerte del ángulo de fase el cual es característico de una resistencia, es decir de un óxido del tipo barrera, por lo que estos resultados están indicando que el óxido que se genera en la superficie del Ti6Al4V es del tipo barrera-poroso, predominando el comportamiento poroso debido a la presencia de iones de aluminio en la aleación los cuales favorecen la formación de canales (poros) en dicha superficie. Estos resultados estarían en concordancia con los obtenidos por Chacón y colaboradores^[69], los cuales indica que el tipo de óxido que se genera es del tipo mixto, en donde se obtiene un óxido compacto en la parte interna (interfaz metal/óxido) y porosa en la parte externa (interfaz óxido/electrolito).

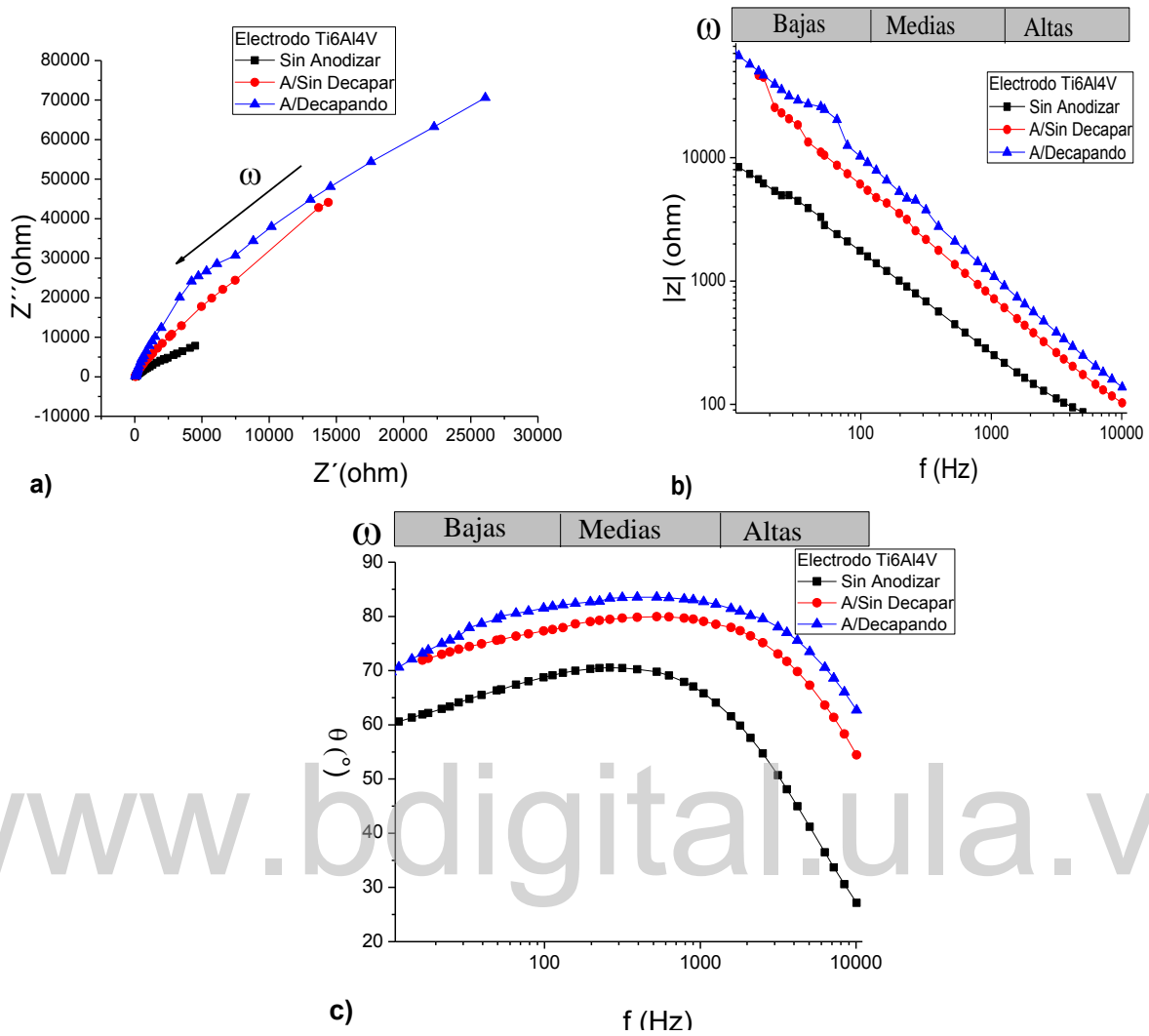


Figura 78. Respuesta de impedancia del Ti6Al4V anodizado y pulido en BFS a 20 °C representada a través de los diagramas de a) Nyquist, b) y c) de Bode.

Capítulo V

Estudios de

www.bdigital.ula.ve

Caracterización

Superficial

1. Caracterización superficial mediante microscopia óptica y perfilometría.

En la búsqueda por realizar una caracterización del efecto del anodizado en electrodos de titanio comercialmente puro y su aleación, se realizó un seguimiento fotográfico y de medidas de rugosidad de estas superficies previas y posterior al proceso de preparación superficial y anodizado empleado industrialmente en la fabricación de implantes y equipos de fijación externa de titanio, por lo cual se llevara a cabo empleando la caracterización por microscopia óptica y la perfilometría (medida de rugosidad).










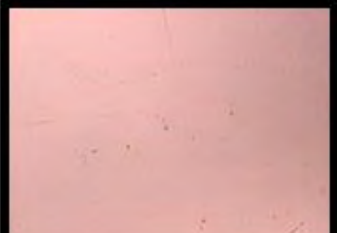
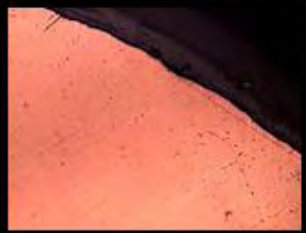




La técnica del anodizado forma un óxido protector sobre la superficie del material el cual tiende a mejorar la biocompatibilidad de las superficies de titanio y la aleación Ti6Al4V así como a brindarle estabilidad al material ante el ataque de medios agresivos y su efectividad dependerá del grosor del óxido generado, el cual inhibe reacciones directas sobre dichas superficies; a continuación se presentaran los resultados obtenidos mediante la microscopia óptica y las medidas de rugosidad para cada tratamiento.

Los electrodos de titanio fueron evaluados por microscopia óptica (magnificación de 10X) antes y después de cada etapa del proceso de anodizado. La tabla 11 muestra las imágenes obtenidas para cada tratamiento y pre-tratamiento superficial aplicado a los electrodos de titanio comercialmente puro, en donde se aprecia de manera general el efecto del anodizado sobre estas superficies en comparación con el tratamiento de pulitura, debido a un cambio en la tonalidad del color (tonos más oscuros para las muestras anodizadas en comparación con las muestras pulidas), este cambio de color es atribuido al aumento de la capa protectora que se genera por el anodizado.

Inicialmente se partió de superficies pulidas grado espejo al ojo humano (medida macroscópica), las cuales se obtuvieron mediante la pulitura mecánica siguiendo el patrón de pulitura descrito en la sección 2, al observar estas superficies mediante el microscopio óptico se logró apreciar una superficie uniforme y brillante debido a la ausencia de surcos, rayas o imperfecciones; mientras que las superficies previamente decapadas al proceso del anodizado muestran una superficie más homogénea, aquellas superficies que no fueron decapadas previo al proceso de anodizado reflejan la presencia de pequeños agujeros distribuidos a lo largo de la superficie. La aparición de estas imperfecciones conducen en una menor estabilidad ante la corrosión de estas superficies, ya que los resultados obtenidos en la tabla

10 indican que se pueden llevar a cabo reacciones superficiales en dichos agujeros (sección 4).

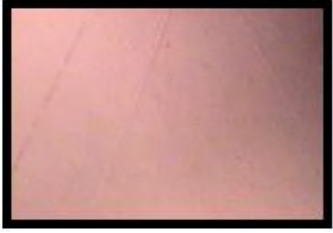




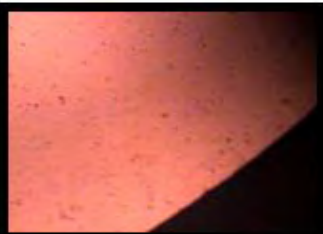
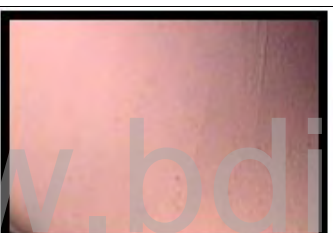

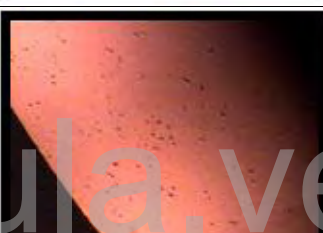






Tabla 11. Imágenes ópticas obtenidas a una magnificación de 10X para las superficies de titanio comercialmente puro a diferentes pre-tratamientos superficiales.

	Pulitura	Anodizado previamente decapado	Anodizado previamente sin decapar
Central			
Inferior derecho			
Inferior izquierdo			
Superior derecho			
Superior izquierdo			

El análisis de las imágenes microscópicas correspondientes a las superficies del Ti6Al4V (tabla 12) muestran resultados similares a los obtenidos para el Ticp, apreciándose que la pulitura mecánica manual no muestra imperfecciones importantes sobre la superficie (grado espejo), aunque la presencia de un color más oscuro en estas imágenes pudiesen ser indicativo de la obtención de un grosor de la capa de óxido mayor. De igual manera se destaca la aparición de pequeñas imperfecciones (agujeros) en las superficies cuando no son decapadas previamente al proceso del anodizado, lo cual es indicativo del efecto del pre-tratamiento empleado a las piezas previo al proceso de anodizado, observando superficies más uniformes cuando a pieza es decapada previo al anodizado, las cuales tienden a tener una mayor estabilidad, lo cual se evidencio en una mayor resistencia de la corrosión para las superficies de Ti6Al4V cuando son previamente decapadas al proceso del anodizado que sin ser decapadas en la sección 4.

www.bdigital.ula.ve

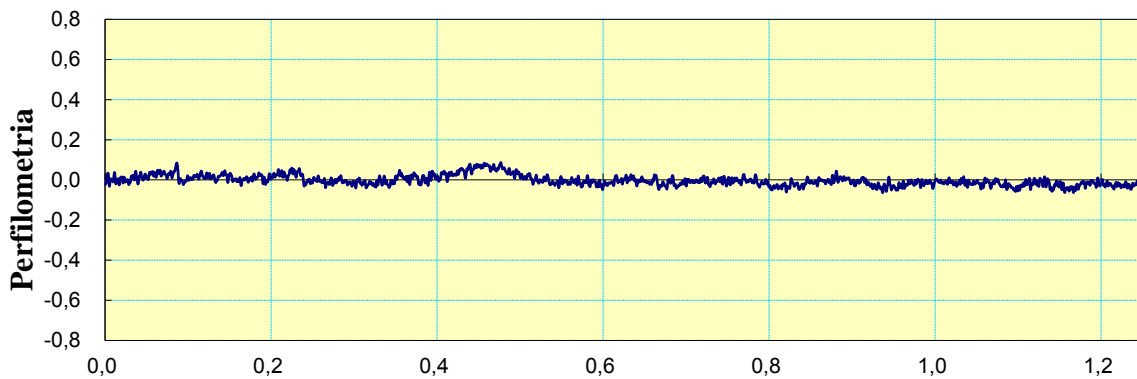
Tabla 12. Imágenes ópticas obtenidas a una magnificación de 10X para las superficies de Ti6Al4V a diferentes pre-tratamientos superficiales.

	Pulitura	Anodizado previamente decapado	Anodizado previamente sin decapar
Central			
Inferior derecho			
Inferior izquierdo			
Superior derecho			
Superior izquierdo			

2. Caracterización superficial mediante perfilometría.

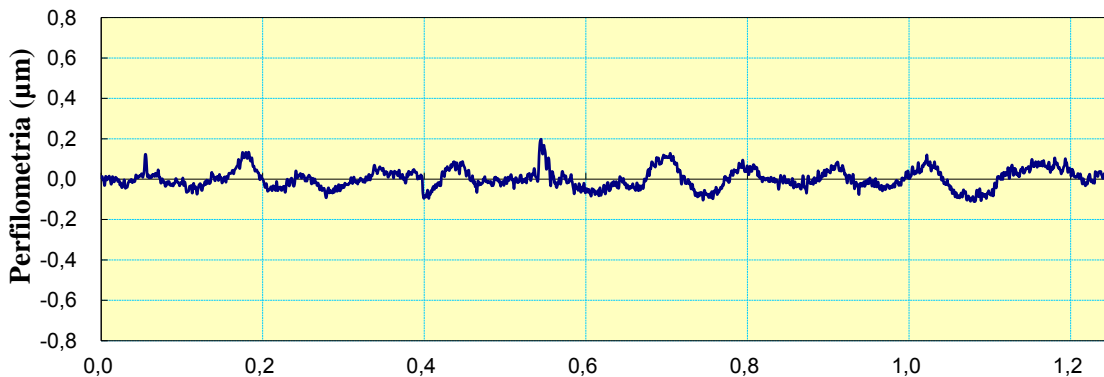
Del mismo modo los cambios en las superficies de titanio fueron caracterizados a través de los registros perfilométricos. Las perfilometrías obtenidas para el caso del titanio

comercialmente puro muestran que el tratamiento por pulitura mecánica produce superficies más uniformes (Figura 79) debido a que los picos y valles observados en el perfil prácticamente se ajustan a la línea media comparado con las superficies anodizadas (figuras 80 y 81), de las que se aprecia como aumentan las irregularidades superficiales, observándose una mayor uniformidad para las superficies previamente decapadas al proceso de anodizado lo cual es reflejado como una menor rugosidad como se aprecia en la figura 82.



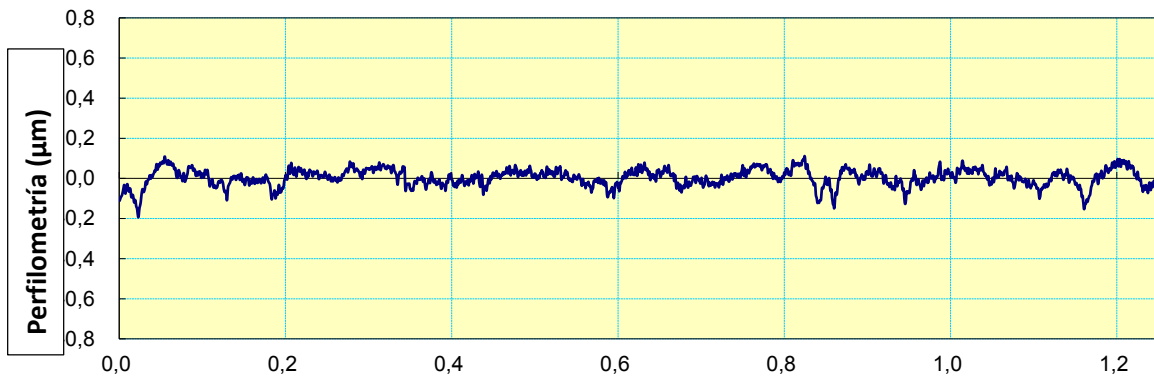
longitud del recorrido de la punta palpadora sobre la superficie

Figura 79. Perfilometría de la superficie de Ticp tratada mediante la pulitura mecánica.



longitud del recorrido de la punta palpadora sobre la superficie (mm)

Figura 80. Perfilometría de la superficie de Ticp tratada mediante el proceso de anodizado (sin decapar).



longitud del recorrido de la punta palpadora sobre la superficie (mm)

Figura 81. Perfilometría de la superficie de Ticp tratada mediante el proceso de anodizado (previamente decapado).

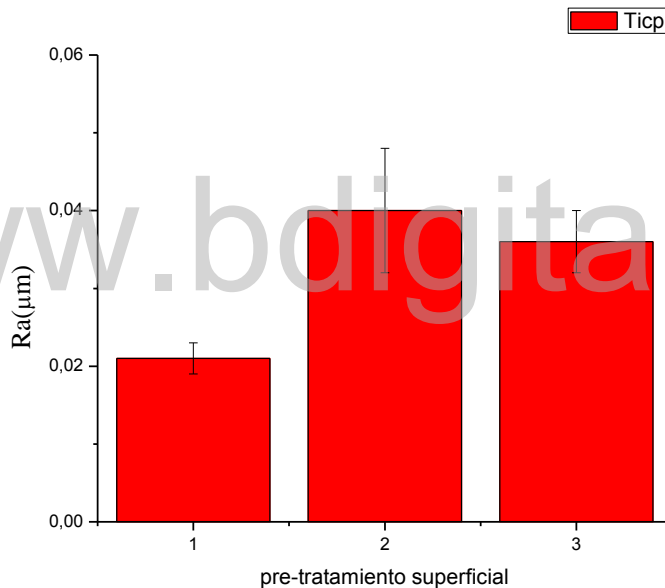


Figura 82. Valores de Ra (para un conjunto de 3 electrodos) de la superficie de Ticp tratado por 1) pulitura mecánica y anodizado 2) sin decapado previo y 3) con decapado previo.

Las perfilometrías fueron analizadas mediante los valores Ra calculados para los diferentes pre-tratamientos superficiales, apreciándose la obtención de valores (en promedio) más altos de Ra (Ver anexos tabla 31) para las superficies anodizadas cuando no son decapadas en su tratamiento previo, estos resultados concuerdan con lo observado en la microscopía óptica, mostrando superficies más irregulares cuando no se aplica el decapado en los electrodos que cuando si se aplica el decapado al proceso de anodizado.

Igualmente se caracterizaron los cambios superficiales para el Ti6Al4V empleando los registros perfilométricos. Observando la obtención de superficies más uniformes para las superficies pulidas mecánicamente (figura 83) que las anodizadas (figuras 84 y 85). Además se logra apreciar una mayor homogeneidad en la superficie de Ti6Al4V cuando las piezas son previamente decapadas antes de ser anodizadas en comparación cuando no se les aplica este pre-tratamiento (Ver Figura 86).

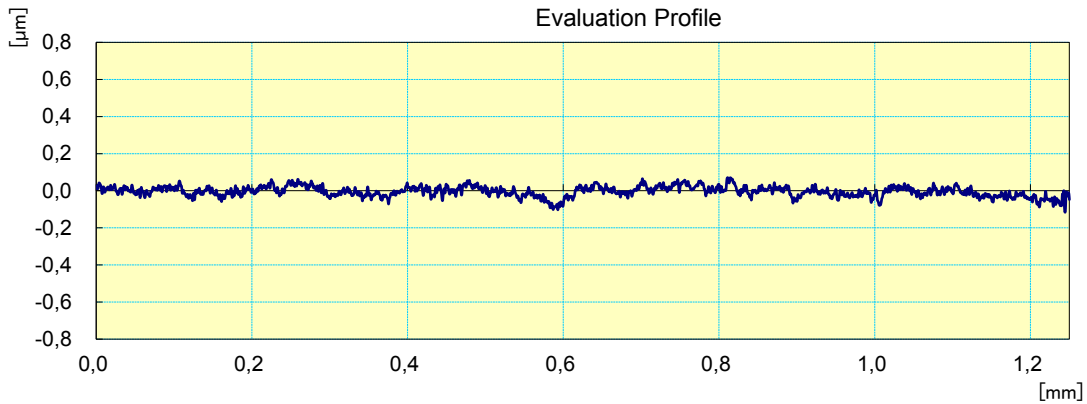


Figura 83. Perfilometría de la superficie de Ti6Al4V tratada mediante la pulitura mecánica.

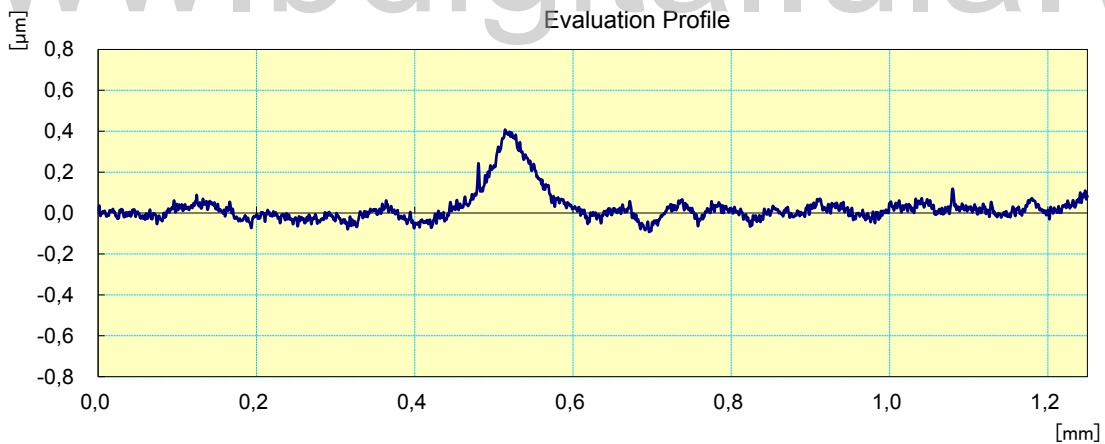


Figura 84. Perfilometría de la superficie de Ti6Al4V tratada mediante el proceso de anodizado (sin decapar).

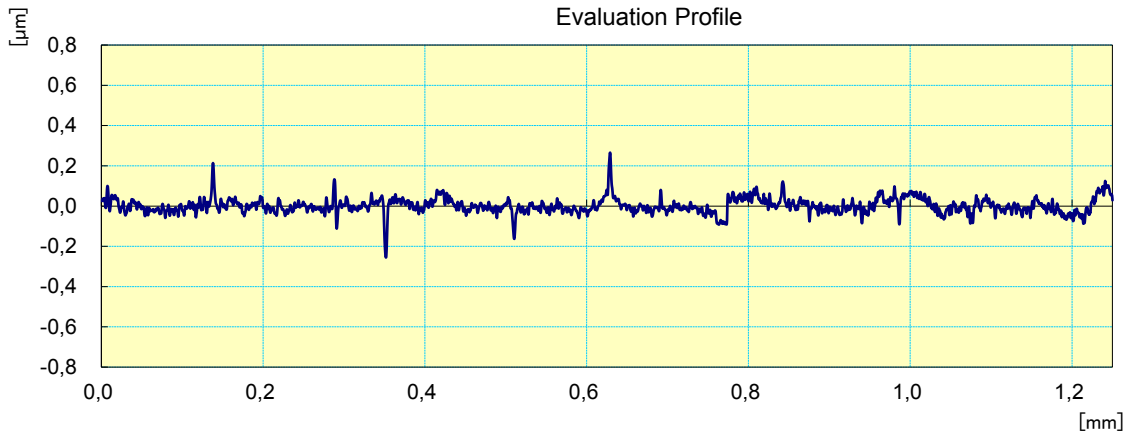


Figura 85. Perfilometría de la superficie de Ti6Al4V tratada mediante el proceso de anodizado (previamente decapado).

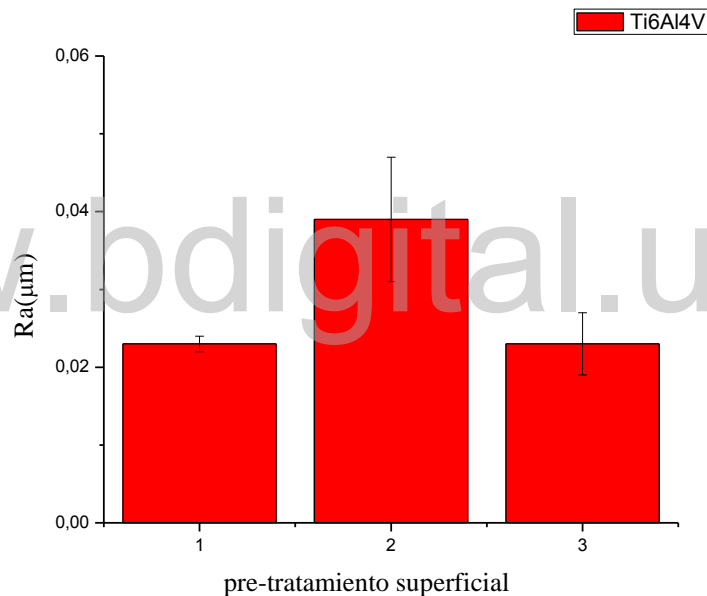


Figura 86. Valores de Ra (para un conjunto de 3 electrodos) de la superficie de Ti6Al4V tratado por 1) pulitura mecánica y anodizado 2) sin decapado previo y 3) con decapado previo.

Es importante destacar que para ambas muestras de titanio se obtiene una superficie más uniforme cuando son pulidas mecánicamente en comparación con las anodizadas, pero por los resultados obtenidos en la sección 4 se aprecia que el anodizado le brinda una mayor protección a la pieza ante posibles reacciones de oxidación, por lo que estos resultados indican que en el proceso de anodizado se obtienen superficies con una mayor resistencia a la corrosión; asimismo como la obtención de una mayor resistencia al comparar el proceso

de decapado y sin decapar previo al anodizado, el cual se evidencia por la obtención de superficies más uniformes (menor rugosidad) cuando las muestras son previamente decapadas, brindando una mayor estabilidad producto del aumento de la resistencia de la corrosión.

www.bdigital.ula.ve

Capítulo VI

Conclusiones

y

Recomendaciones

www.bdigital.ula.ve

Conclusiones

- Las técnicas electroquímicas empleadas en este trabajo permitieron evaluar el efecto del medio ácido sobre el proceso de formación de óxidos en las superficies de Ti6Al4V y Ti6Al4V.
- Los resultados de potencial de circuito abierto y de la voltamperometría cíclica demuestran que el proceso de formación del óxido superficial se lleva a cabo por procesos similares en ambas superficies, aunque la presencia de los elementos aleantes favorecen la obtención de densidades de corriente más elevadas producto de la generación de superficies más porosas.
- Los análisis por espectroscopia de impedancia indicaron que las capas de óxidos formadas sobre las superficies de titanio deben tener un tipo de óxido mixto, es decir compacto y poroso, presentando un mayor espesor o densidad del óxido formado en la solución producto de una mayor resistencia real.
- Las velocidades de corrosión más bajas fueron obtenidas para las superficies de la aleación en comparación con la de Ti6Al4V.
- El tratamiento de decapado previo al anodizado para ambas superficies de titanio mejoran sus propiedades corrosivas al generar velocidades de corrosión muy pequeñas, así como presentan un tipo de óxido mixto, pero siendo mucho más densa para el caso de la aleación.
- Los análisis perfilométricos muestran como el anodizado aumenta la rugosidad en los electrodos de Ti6Al4V y Ti6Al4V, aunque los valores de Ra son muy pequeños lo cual indica que las superficies deben ser muy homogéneas y uniformes.
- Los resultados obtenidos en este trabajo demuestran que las técnicas electroquímicas son adecuadas para identificar el tipo de óxido que se genera en la superficie, la estabilidad de dicho óxido cuando se modifica la superficie empleando el anodizado, pudiendo ser empleadas para desarrollar protocolos de control de calidad.

Recomendaciones

- Evaluar mediante técnicas electroquímicas, el efecto del sellado térmico en las características finales de las superficies de Ti6Al4V.
- Evaluar el efecto de la degradación del medio anodizado en el tiempo y su efecto sobre los procesos de anodizado.
- Realizar estudios empleando la microscopia electrónica de barrido junto con el análisis de rayos X, o incluso EDX, para caracterizar las superficies del óxido que se genera en el Ticp y Ti6Al4V.
- Comparar los resultados obtenidos con piezas ya fabricadas por el CITEC empleando el uso de técnicas electroquímicas.

www.bdigital.ula.ve

www.bdigital.ula.ve

Anexos

1. ANEXOS

1.1. Cálculo de la velocidad de corrosión.

Tabla13. Valores reportados para el peso equivalente y densidad de las muestras de Ticp y Ti6Al4V.

Muestras	Peso equivalente	Densidad (g/cm ³)
Ticp	12,05	4,50
Ti6Al4V	11,87	4,42

1.1.1. Muestra del cálculo para determinar la velocidad de corrosión tanto para el Ticp como para el Ti6Al4V.

- Para el Ticp:

Cálculo del peso equivalente:

$$P_{eq} = \frac{1}{\sum \frac{n_i \cdot f_i}{P_{a_i}}} \quad \text{Ecuación 53.}$$

Donde n_i es el estado de valencia del elemento i en la aleación, f_i es la composición porcentual de i en la aleación y P_{a_i} es el peso atómico de i en la aleación.

$$P_{eq} = \frac{1}{\frac{4 \times (0,993)}{47,87}} = 12,05$$

1.1.2. Densidad de corriente de intercambio (J_o):

$$J_o = \frac{i_o}{a} \quad \text{Ecuación 54.}$$

Donde i_o es la corriente de intercambio calculada a partir de los gráficos de Tafel y “a” es el área de la superficie electrodo.

1.1.3. Velocidad de corrosión (v_{corr}):

$$v_{corr} = k \frac{J_o \cdot P_{eq}}{\rho} \quad \text{Ecuación 55.}$$

Donde $k = 3,27 \times 10^{-3}$ mm.g/uA.cm.año y ρ es la densidad del material.

- **ParaTi6Al4V:**

1.2. Cálculo del peso equivalente:

$$P_{eq} = \frac{1}{\frac{4x(0,9)}{47,87} + \frac{3x(0,06)}{26,98} + \frac{3x(0,04)}{50,94}} = 11,87$$

Tabla14. Valores del potencial y la corriente asociados a la formación del óxido superficial a velocidades de barrido de 50 mV/s y 0,5 mV/s a las superficies electródicas en H₂SO₄ sin tratamiento.

Electrodo	Velocidad de barrido.	E _F (±0,001)V	I _F (±0,001) (μA)
Ticp.	50 mV/s.	0,289	3,094
	0,5 mV/s.	-0,094	0,043
Ti6Al4V	50 mV/s.	0,210	5,583
	0,5 mV/s.	0,004	0,042

Tabla15. Valores de potencial de circuito abierto registrado para un conjunto de 3 electrodos pulidos de TiCp inmersos en solución H₂SO₄ a 20 °C.

tiempo (min)	E vs Ag/AgCl (±0,001)V				
	electrodo 1	electrodo 2	electrodo 3	Promedio	desviación estándar
0	-0,180	-0,162	-0,180	-0,174	0,010
10	-0,136	-0,152	-0,128	-0,139	0,012
20	-0,124	-0,152	-0,121	-0,132	0,017
30	-0,117	-0,087	-0,117	-0,107	0,017
40	-0,109	-0,063	-0,096	-0,089	0,023
50	-0,104	-0,056	-0,072	-0,077	0,024
60	-0,098	-0,046	-0,058	-0,067	0,027
70	-0,093	-0,044	-0,050	-0,062	0,026
80	-0,087	-0,042	-0,045	-0,058	0,025
90	-0,081	-0,041	-0,041	-0,054	0,023
100	-0,076	-0,042	-0,038	-0,052	0,020
110	-0,071	-0,041	-0,035	-0,049	0,019
120	-0,066	-0,040	-0,032	-0,046	0,017
130	-0,062	-0,041	-0,029	-0,044	0,016
140	-0,058	-0,041	-0,026	-0,042	0,016
150	-0,054	-0,040	-0,024	-0,039	0,015
160	-0,050	-0,041	-0,022	-0,037	0,014
170	-0,046	-0,040	-0,021	-0,036	0,013
180	-0,043	-0,042	-0,020	-0,035	0,013

Tabla 16. Valores de potencial de circuito abierto registrado para un conjunto de 3 electrodos pulidos de Ti6Al4V inmersos en solución H2SO4 a 20 °C.

	E vs Ag/AgCl ($\pm 0,001$)V				
tiempo (min)	electrodo 1	electrodo 2	electrodo 3	Promedio	desviación estándar
0	-0,035	-0,010	-0,020	-0,022	0,013
10	-0,005	0,005	0,000	0,000	0,005
20	0,000	0,010	0,005	0,005	0,005
30	0,005	0,012	0,010	0,009	0,004
40	0,008	0,014	0,012	0,011	0,003
50	0,010	0,016	0,014	0,013	0,003
60	0,012	0,018	0,016	0,015	0,003
70	0,014	0,020	0,018	0,017	0,003
80	0,016	0,021	0,020	0,019	0,003
90	0,018	0,023	0,021	0,021	0,003
100	0,020	0,025	0,022	0,022	0,003
110	0,021	0,027	0,023	0,024	0,003
120	0,022	0,028	0,024	0,025	0,003
130	0,023	0,029	0,025	0,026	0,003
140	0,024	0,030	0,025	0,026	0,003
150	0,025	0,031	0,025	0,027	0,003
160	0,026	0,032	0,025	0,028	0,004
170	0,027	0,033	0,026	0,029	0,004
180	0,028	0,034	0,026	0,029	0,004

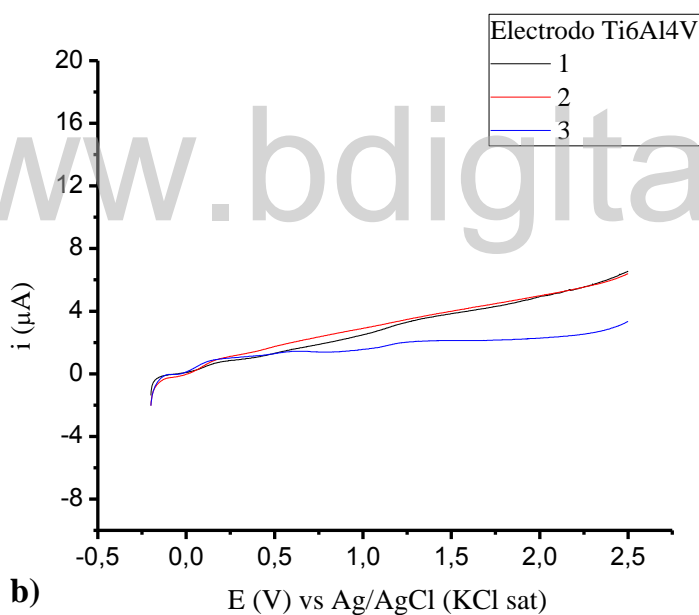
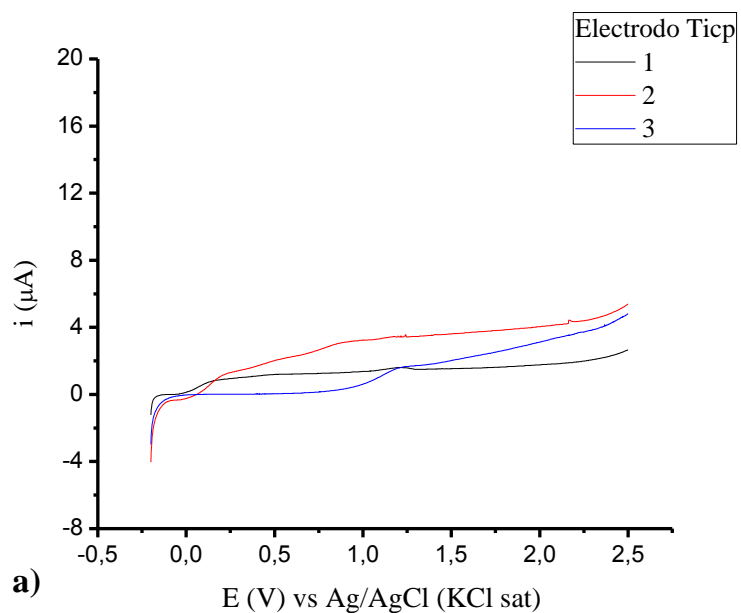


Figura 87. Voltamperometrías lineales en ácido sulfúrico al 18% a una velocidad de barrido de 0,5V para a) Ticp ($n=3$) y b) Ti6Al4V ($n=3$).

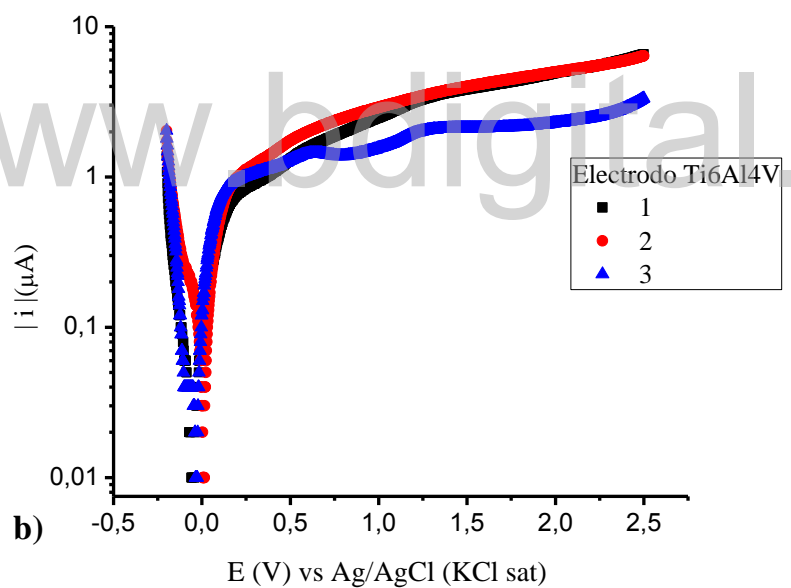
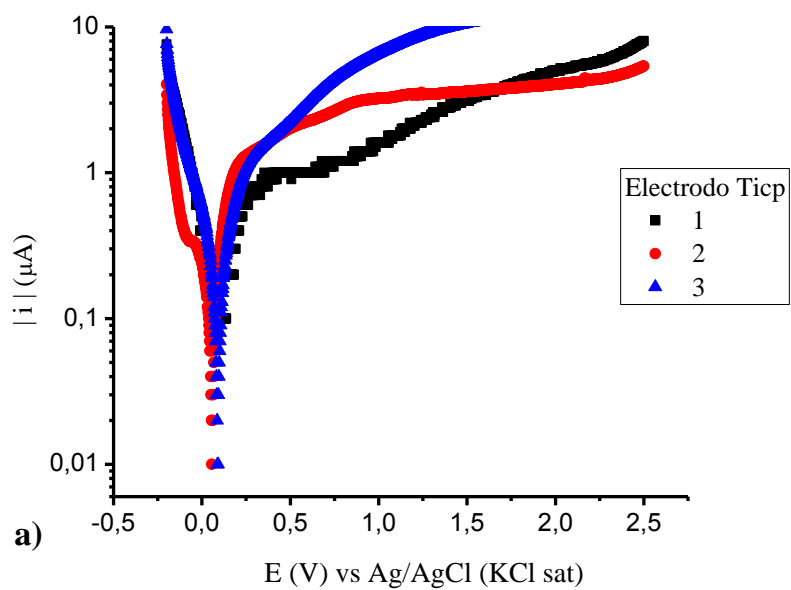


Figura 88. Gráficos de Tafel correspondientes a las voltamperometrías lineales en la figura (anterior) para un conjunto de 3 electrodos inmersas en ácido sulfúrico para a) Tícp y b) Ti6Al4V.

Tabla 17. Parámetros de Tafel obtenidos para un conjunto de tres electrodos de Ticp inmersos en solución de ácido sulfúrico a 20°C.

Electrodo	E_{corr} (V vs Ag/AgCl.)	I_{int} (μA)	J_o ($\mu A/cm^2$)	Pendiente anódica (V/dec)	Pendiente catódica (V/dec)	R_p (Ω)	V_{corr} (mm/año)
1	0,057	0,029	0,140	0,042	-0,048	0,336	1,23E-03
2	0,095	0,061	0,292	0,128	-0,105	0,414	2,55E-03
3	0,089	0,029	0,142	0,043	-0,041	0,309	1,24E-03
Promedio	0,080	0,040	0,191			0,353	1,67E-03
Desviación estándar	0,020	0,018	0,087			0,054	7,62E-04

Tabla 18. Parámetros de Tafel obtenidos para un conjunto de tres electrodos de Ti6Al4V inmersos en solución de ácido sulfúrico a 20°C.

Electrodo	E_{corr} (V vs Ag/AgCl.)	I_{int} (μA)	J_o ($\mu A/cm^2$)	Pendiente anódica (V/dec)	Pendiente catódica (V/dec)	R_p (Ω)	V_{corr} (mm/año)
1	-0,052	0,010	0,050	0,054	-0,053	1,121	4,39E-04
2	0,008	0,019	0,093	0,040	-0,044	0,473	8,15E-04
3	-0,033	0,012	0,057	0,028	-0,045	0,632	5,01E-04
Promedio	-0,025	0,014	0,067			0,742	5,85E-04
Desviación estándar	0,031	0,005	0,023			0,338	2,01E-04

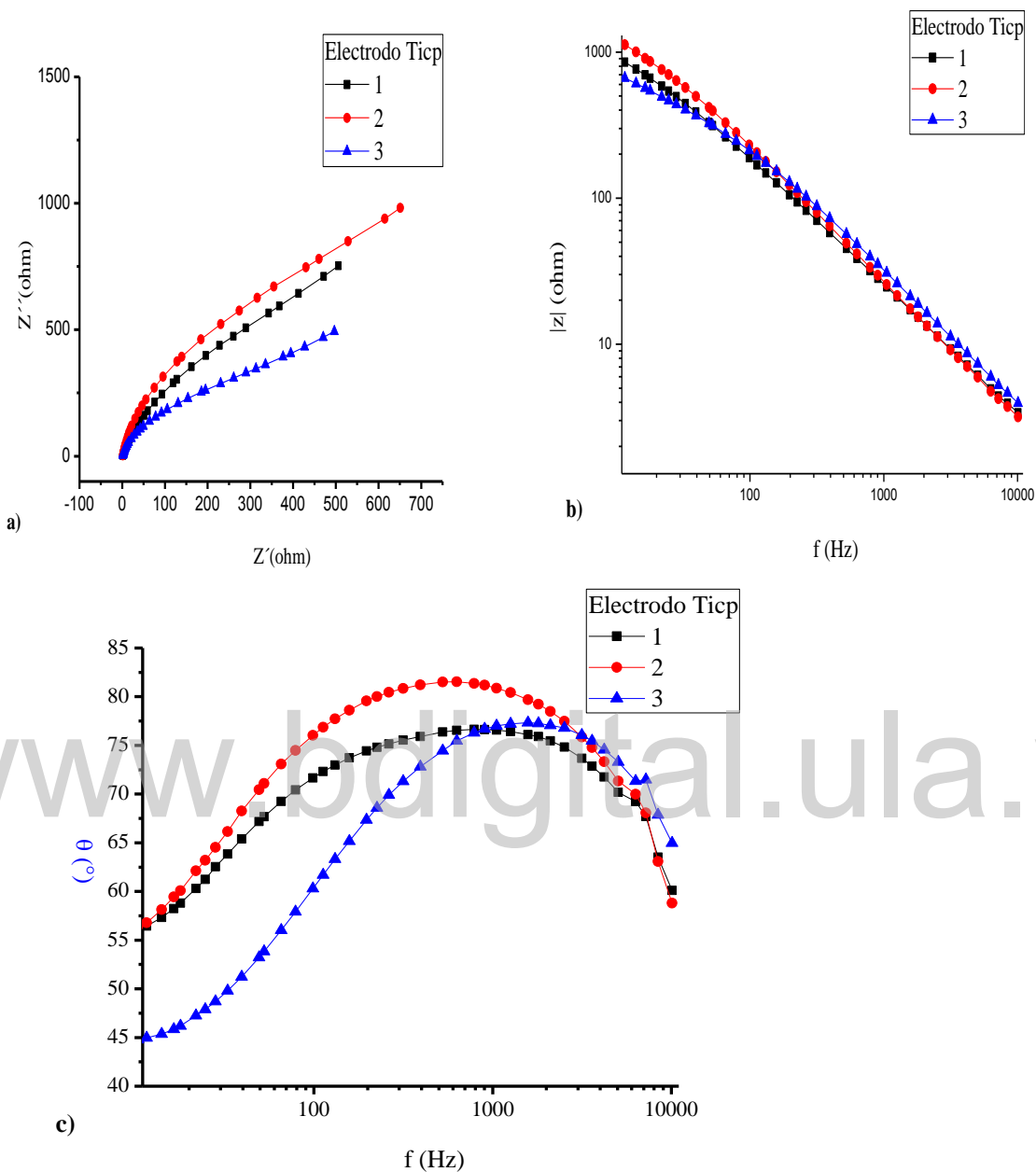


Figura 89. Respuesta de impedancia del Tpc para un conjunto de 3 electrodos representado a través del a) Diagrama de Nyquist, b) y c) Diagrama de Bode inmerso en H_2SO_4 al 18% y $20\text{ }^\circ C$.

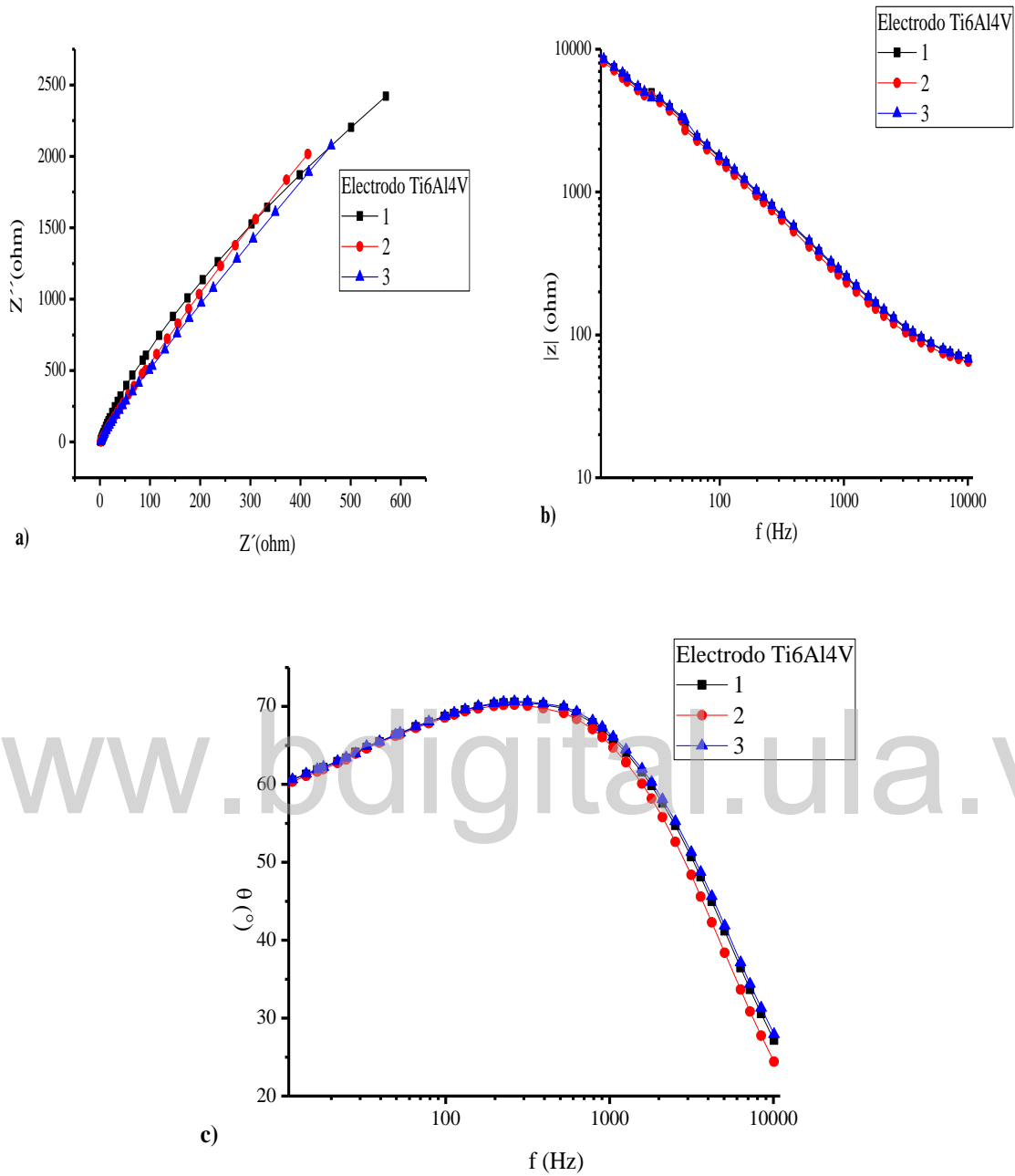


Figura 90. Respuesta de impedancia del Ti6Al4V para un conjunto de 3 electrodos representado a través del a) Diagrama de Nyquist, b) y c) Diagrama de Bode inmerso en H_2SO_4 al 18% y 20 °C.

Tabla 19. Valores de potencial de circuito abierto registrado para un conjunto de 3 electrodos pulidos de Ticp inmersos en solución durante 3 horas en solución de BFS a 20 °C.

tiempo (min)	E vs Ag/AgCl ($\pm 0,001$)V				
	electrodo 1	electrodo 2	electrodo 3	Promedio	desviación estándar
0	-0,518	-0,480	-0,468	-0,489	0,026
10	-0,492	-0,440	-0,427	-0,453	0,034
20	-0,480	-0,431	-0,417	-0,443	0,033
30	-0,470	-0,420	-0,409	-0,433	0,033
40	-0,462	-0,412	-0,400	-0,425	0,033
50	-0,454	-0,406	-0,398	-0,419	0,030
60	-0,448	-0,400	-0,396	-0,415	0,029
70	-0,442	-0,396	-0,394	-0,411	0,027
80	-0,437	-0,392	-0,392	-0,407	0,026
90	-0,432	-0,388	-0,390	-0,403	0,025
100	-0,427	-0,384	-0,389	-0,400	0,024
110	-0,423	-0,380	-0,388	-0,397	0,023
120	-0,419	-0,378	-0,387	-0,395	0,022
130	-0,415	-0,376	-0,386	-0,392	0,020
140	-0,411	-0,374	-0,385	-0,390	0,019
150	-0,408	-0,372	-0,384	-0,388	0,018
160	-0,406	-0,370	-0,383	-0,386	0,018
170	-0,404	-0,370	-0,382	-0,385	0,017
180	-0,402	-0,369	-0,381	-0,384	0,017

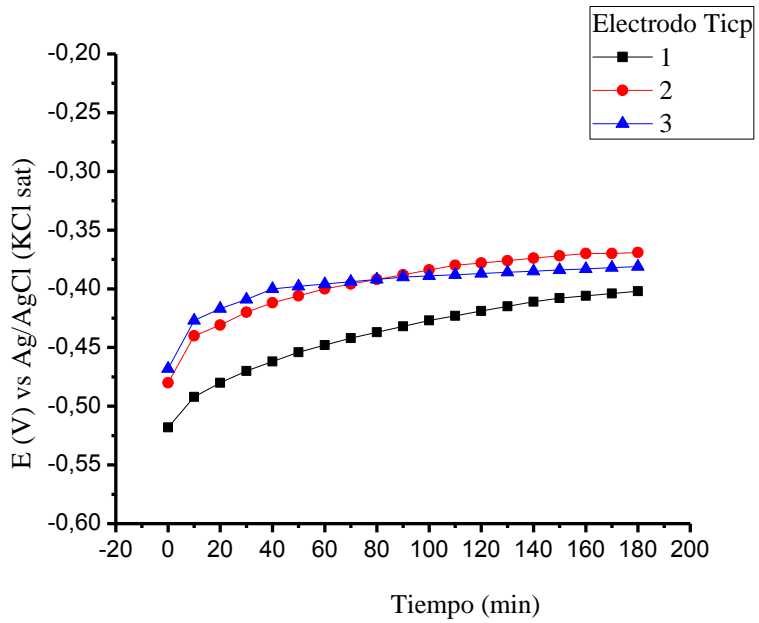


Figura 91. Valores de potencial de circuito abierto registrado para un conjunto de 3 electrodos pulidos de Ticp inmersos en solución durante 3 horas en solución de BFS a 20 °C.

www.bdigital.ula.ve

Tabla 20. Valores de potencial de circuito abierto registrado para un conjunto de 3 electrodos anodizados (sin decapar previo a dicho proceso) de Ticp inmersos en solución durante 3 horas en solución de BFS a 20 °C.

tiempo (min)	E vs Ag/AgCl ($\pm 0,001$)V				
	electrodo 1	electrodo 2	electrodo 3	Promedio	desviación estándar
0	0,120	0,110	0,073	0,101	0,025
10	0,050	0,070	0,058	0,059	0,010
20	0,042	0,060	0,051	0,051	0,009
30	0,040	0,055	0,049	0,048	0,008
40	0,039	0,053	0,047	0,046	0,007
50	0,038	0,052	0,045	0,045	0,007
60	0,037	0,051	0,043	0,044	0,007
70	0,036	0,050	0,041	0,042	0,007
80	0,035	0,049	0,039	0,041	0,007
90	0,034	0,049	0,038	0,040	0,008
100	0,034	0,048	0,037	0,040	0,007
110	0,034	0,047	0,036	0,039	0,007
120	0,033	0,046	0,035	0,038	0,007
130	0,033	0,045	0,034	0,037	0,007
140	0,033	0,044	0,033	0,037	0,006
150	0,032	0,043	0,032	0,036	0,006
160	0,032	0,042	0,031	0,035	0,006
170	0,032	0,041	0,030	0,034	0,006
180	0,032	0,040	0,029	0,034	0,006

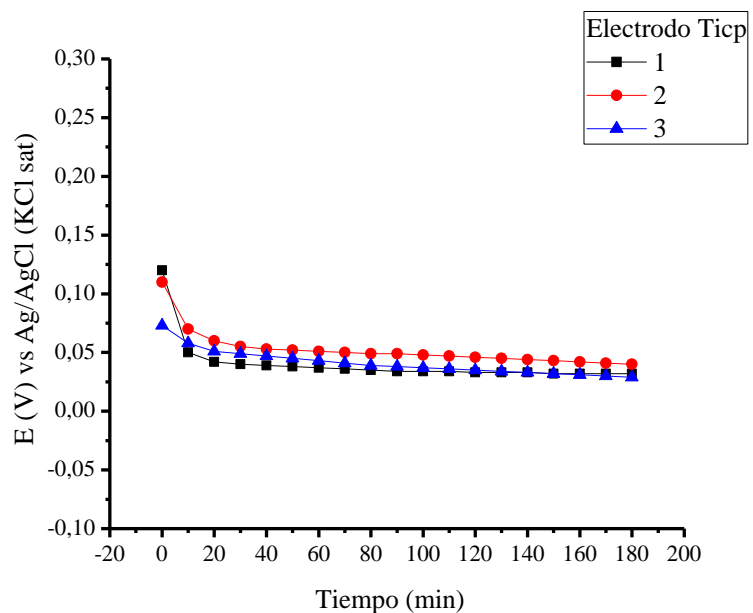


Figura 92. Valores de potencial de circuito abierto registrado para un conjunto de 3 electrodos anodizados (sin decapar previo a dicho proceso) de Ticp inmersos en solución durante 3 horas en solución de BFS a 20 °C.

www.bdigital.ula.ve

Tabla 21. Valores de potencial de circuito abierto registrado para un conjunto de 3 electrodos anodizados (Decapados previo a dicho proceso) de Ticp inmersos en solución durante 3 horas en solución de BFS a 20 °C.

tiempo (min)	E vs Ag/AgCl ($\pm 0,001$)V				
	electrodo 1	electrodo 2	electrodo 3	Promedio	desviación estándar
0	0,115	0,110	0,115	0,113	0,003
10	0,108	0,101	0,099	0,103	0,005
20	0,106	0,098	0,094	0,099	0,006
30	0,104	0,097	0,093	0,098	0,006
40	0,102	0,096	0,092	0,097	0,005
50	0,101	0,095	0,091	0,096	0,005
60	0,101	0,093	0,090	0,095	0,006
70	0,100	0,093	0,089	0,094	0,006
80	0,100	0,092	0,089	0,094	0,006
90	0,099	0,091	0,088	0,093	0,006
100	0,099	0,090	0,088	0,092	0,006
110	0,098	0,089	0,087	0,091	0,006
120	0,098	0,088	0,086	0,091	0,006
130	0,097	0,087	0,085	0,090	0,006
140	0,097	0,086	0,084	0,089	0,007
150	0,097	0,085	0,083	0,088	0,008
160	0,096	0,084	0,082	0,087	0,008
170	0,096	0,083	0,081	0,087	0,008
180	0,096	0,082	0,081	0,086	0,008

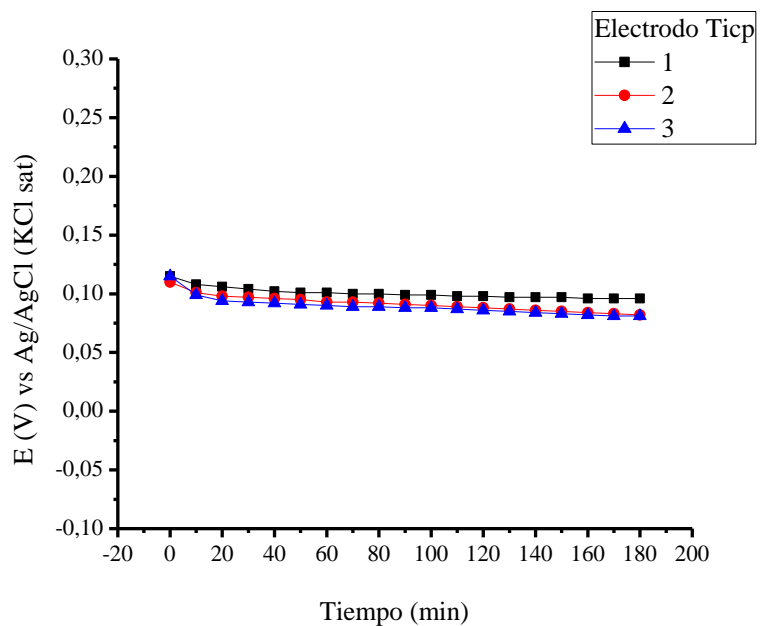


Figura 93. Valores de potencial de circuito abierto registrado para un conjunto de 3 electrodos anodizados (decapados previo a dicho proceso) de Ticp inmersos en solución durante 3 horas en solución de BFS a 20 °C.

www.bdigital.ula.ve

Tabla 22. Valores de potencial de circuito abierto registrado para un conjunto de 3 electrodos pulidos de Ti6Al4V inmersos en solución durante 3 horas en solución de BFS a 20 °C.

tiempo (min)	E vs Ag/AgCl ($\pm 0,001$)V				
	electrodo 1	electrodo 2	electrodo 3	Promedio	desviación estándar
0	-0,508	-0,488	-0,463	-0,486	0,023
10	-0,453	-0,423	-0,428	-0,435	0,016
20	-0,428	-0,391	-0,409	-0,409	0,019
30	-0,411	-0,382	-0,399	-0,397	0,015
40	-0,401	-0,374	-0,391	-0,389	0,014
50	-0,392	-0,368	-0,382	-0,381	0,012
60	-0,384	-0,361	-0,376	-0,374	0,012
70	-0,378	-0,355	-0,370	-0,368	0,012
80	-0,370	-0,350	-0,366	-0,362	0,011
90	-0,365	-0,346	-0,362	-0,358	0,010
100	-0,361	-0,342	-0,358	-0,354	0,010
110	-0,357	-0,338	-0,356	-0,350	0,011
120	-0,353	-0,334	-0,352	-0,346	0,011
130	-0,349	-0,330	-0,350	-0,343	0,011
140	-0,346	-0,327	-0,348	-0,340	0,012
150	-0,343	-0,324	-0,346	-0,338	0,012
160	-0,340	-0,321	-0,344	-0,335	0,012
170	-0,338	-0,319	-0,342	-0,333	0,012
180	-0,335	-0,317	-0,340	-0,331	0,012

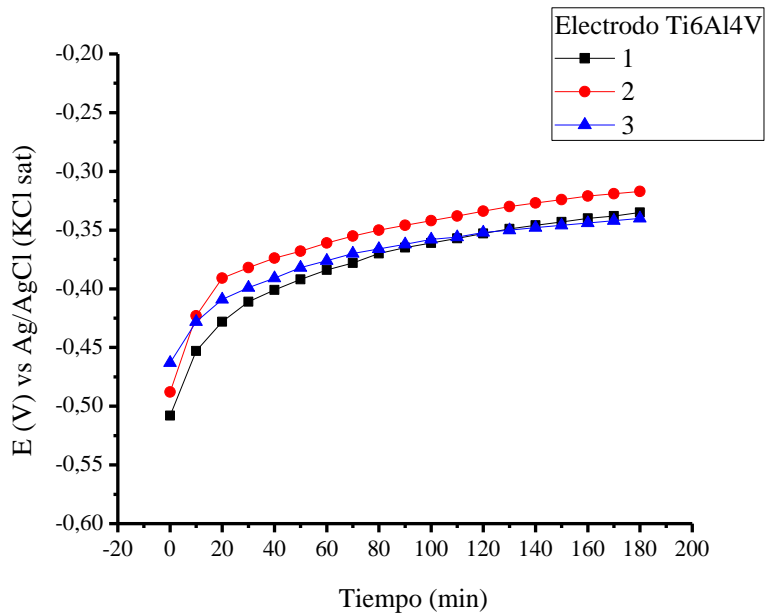


Figura 94. Valores de potencial de circuito abierto registrado para un conjunto de 3 electrodos pulidos de Ti6Al4V inmersos en solución durante 3 horas en solución de BFS a 20 °C.

www.bdigital.ula.ve

Tabla23. Valores de potencial de circuito abierto registrado para un conjunto de 3 electrodos anodizados (sin decapar previo a dicho proceso) de Ticp inmersos en solución durante 3 horas en solución de BFS a 20 °C.

tiempo (min)	E vs Ag/AgCl ($\pm 0,001$)V				
	electrodo 1	electrodo 2	electrodo 3	Promedio	desviación estándar
0	0,200	0,118	0,108	0,142	0,050
10	0,075	0,068	0,085	0,076	0,009
20	0,067	0,063	0,073	0,068	0,005
30	0,065	0,053	0,071	0,063	0,009
40	0,063	0,052	0,069	0,061	0,009
50	0,061	0,051	0,067	0,060	0,008
60	0,060	0,050	0,065	0,058	0,008
70	0,059	0,050	0,063	0,057	0,007
80	0,058	0,050	0,061	0,056	0,006
90	0,057	0,049	0,059	0,055	0,005
100	0,056	0,049	0,058	0,054	0,005
110	0,055	0,049	0,057	0,054	0,004
120	0,055	0,048	0,056	0,053	0,004
130	0,054	0,048	0,055	0,052	0,004
140	0,054	0,047	0,054	0,052	0,004
150	0,053	0,046	0,053	0,051	0,004
160	0,053	0,046	0,052	0,050	0,004
170	0,052	0,046	0,051	0,050	0,003
180	0,052	0,045	0,050	0,049	0,004

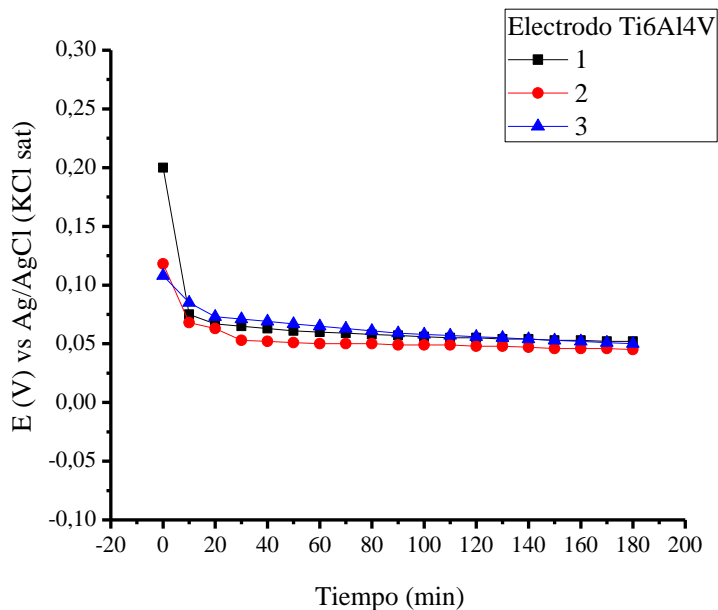


Figura 95. Valores de potencial de circuito abierto registrado para un conjunto de 3 electrodos anodizados (sin decapar previo a dicho proceso) de Ti6Al4V inmersos en solución durante 3 horas en solución de BFS a 20 °C.

www.bdigital.ula.ve

Tabla 24. Valores de potencial de circuito abierto registrado para un conjunto de 3 electrodos anodizados (decapados previo a dicho proceso) de Ti6Al4V inmersos en solución durante 3 horas en solución de BFS a 20 °C.

tiempo (min)	E vs Ag/AgCl ($\pm 0,001$)V				
	electrodo 1	electrodo 2	electrodo 3	Promedio	desviación estándar
0	0,146	0,137	0,128	0,137	0,009
10	0,115	0,122	0,119	0,119	0,004
20	0,110	0,118	0,118	0,115	0,005
30	0,108	0,116	0,116	0,113	0,005
40	0,106	0,114	0,115	0,112	0,005
50	0,104	0,112	0,114	0,110	0,005
60	0,103	0,110	0,113	0,109	0,005
70	0,102	0,109	0,112	0,108	0,005
80	0,101	0,108	0,111	0,107	0,005
90	0,100	0,107	0,110	0,106	0,005
100	0,099	0,106	0,109	0,105	0,005
110	0,098	0,105	0,108	0,104	0,005
120	0,097	0,104	0,107	0,103	0,005
130	0,096	0,103	0,106	0,102	0,005
140	0,095	0,102	0,105	0,101	0,005
150	0,094	0,102	0,104	0,100	0,005
160	0,093	0,101	0,103	0,099	0,005
170	0,092	0,100	0,102	0,098	0,005
180	0,091	0,099	0,101	0,097	0,005

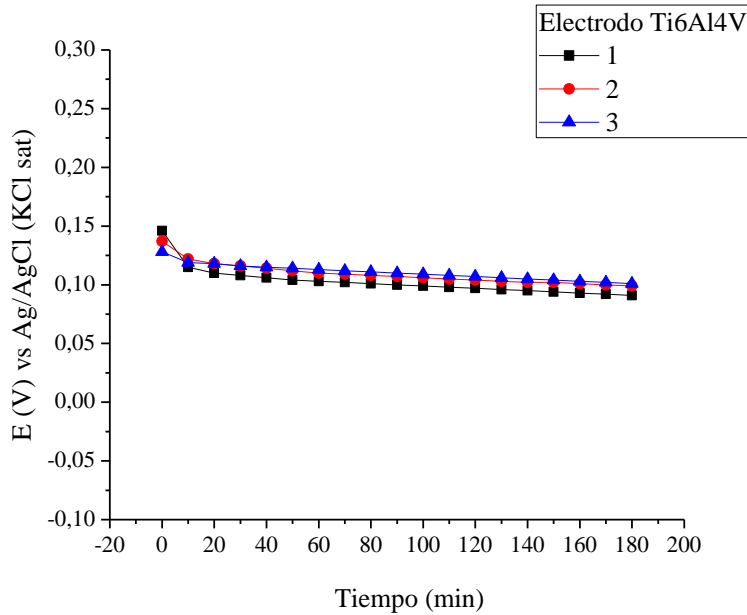


Figura 96. Valores de potencial de circuito abierto registrado para un conjunto de 3 electrodos anodizados (decapados previo a dicho proceso) de Ticip inmersos en solución durante 3 horas en solución de BFS a 20 °C.

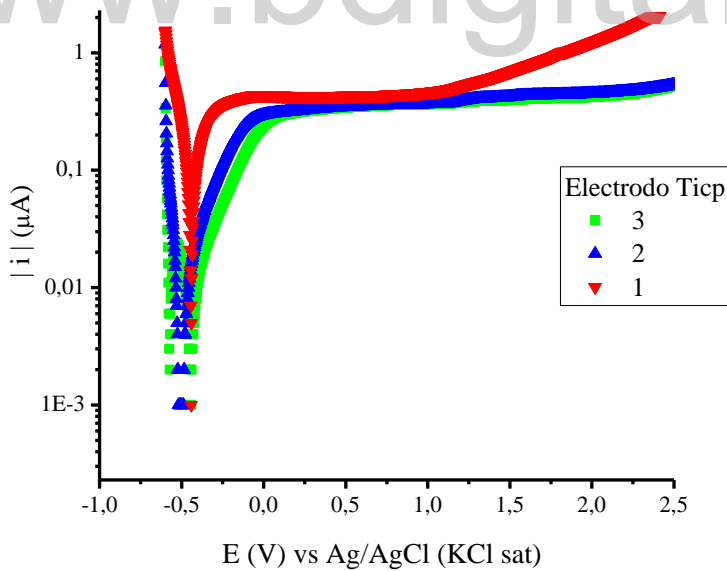


Figura 97. Gráfico de Tafel correspondiente al voltamperograma lineal para un conjunto de 3 electrodos de Ticip tratados por pulidos; inmersas en solución de BFS a una velocidad de barrido de 0,5 mV/s y 20°C.

Tabla 25. Parámetros de Tafel obtenidos para un conjunto de tres electrodos de Ticp tratados por pulitura inmersos en solución BFS a 20°C.

Electrodo	E_{corr} (V vs Ag/AgCl.)	I_{int} (μA)	J_o ($\mu A/cm^2$)	Pendiente anódica (V/dec)	Pendiente catódica (V/dec)	R_p (Ω)	V_{corr} ($\mu m/año$)
1	-0,447	0,037	0,178	0,121	-0,087	0,595	1,562
2	-0,526	0,005	0,023	0,191	-0,038	2,883	0,199
3	-0,466	0,004	0,021	0,193	-0,063	4,653	0,188
Promedio	-0,480	0,015	0,074			2,711	0,650
Desviación estándar	0,041	0,019	0,090			2,035	0,790

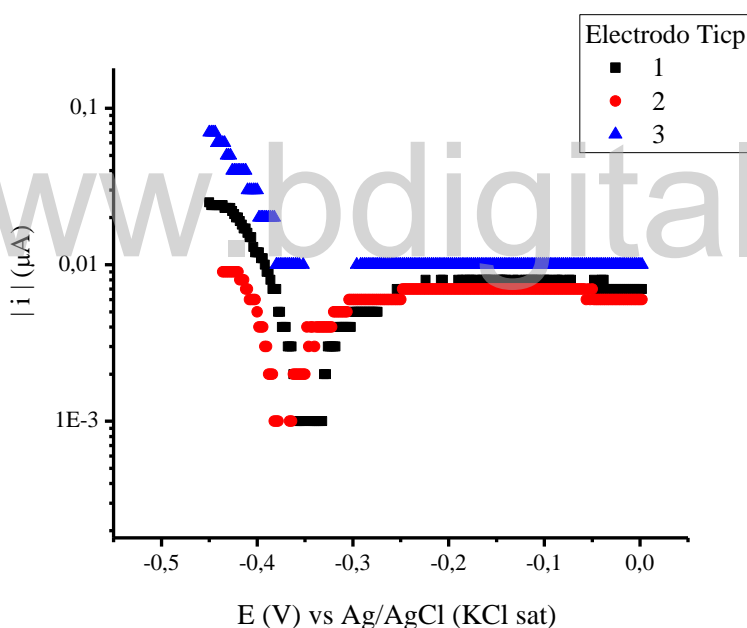


Figura 98. Gráfico de Tafel correspondiente al voltamperograma lineal para un conjunto de 3 electrodos de Ticp anodizados (sin decapar previamente a dicho proceso); inmersas en solución de BFS a una velocidad de barrido de 0,5 mV/s y 20°C.

Tabla 26. Parámetros de Tafel obtenidos para un conjunto de 3 electrodos de Ticp anodizados (sin decapar previamente a dicho proceso); inmersas en solución de BFS y 20°C.

Electrodo	E_{corr} (V vs Ag/AgCl.)	I_{int} (nA)	J_0 (nA/cm ²)	Pendiente anódica (V/dec)	Pendiente catódica (V/dec)	R_p (Ω)	V_{corr} (um/año)
1	-0,347	0,857	4,122	0,058	-0,040	12,046	0,036
2	-0,373	0,950	3,568	0,054	-0,044	11,003	0,040
3					-0,094		
Promedio	-0,360	0,904	4,345			11,525	0,038
Desviación estándar	0,018	0,066	0,316			0,738	0,003

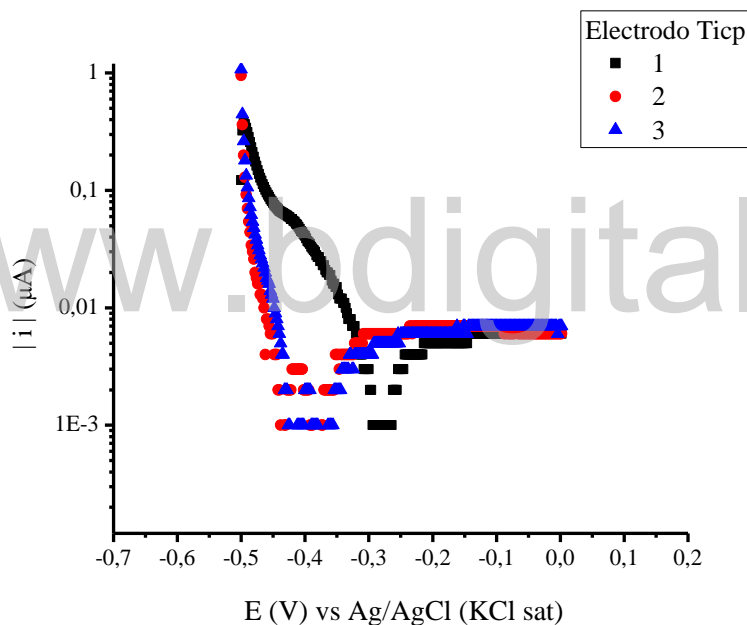


Figura 99. Gráfico de Tafel correspondiente al voltamperograma lineal para un conjunto de 3 electrodos de Ticp anodizados (decapados previamente a dicho proceso); inmersas en solución de BFS a una velocidad de barrido de 0,5 mV/s y 20°C.

Tabla 27. Parámetros de Tafel obtenidos para un conjunto de 3 electrodos de Ticp anodizados (decapados previamente a dicho proceso); inmersas en solución de BFS y 20°C.

Electrodo	E_{corr} (V vs Ag/AgCl.)	I_{int} (nA)	J_0 (nA/cm ²)	Pendiente anódica (V/dec)	Pendiente catódica (V/dec)	R_p (Ω)	V_{corr} (um/año)
1	-0,282	0,764	3,675	0,063	-0,043	14,372	0,032
2	-0,386	0,814	3,912	0,062	-0,068	17,332	0,034
3	-0,381	0,625	3,003	0,071	-0,071	22,426	0,026
Promedio	-0,350	0,734	3,530			18,044	0,031
Desviación estándar	0,059	0,098	0,471			4,100	0,004

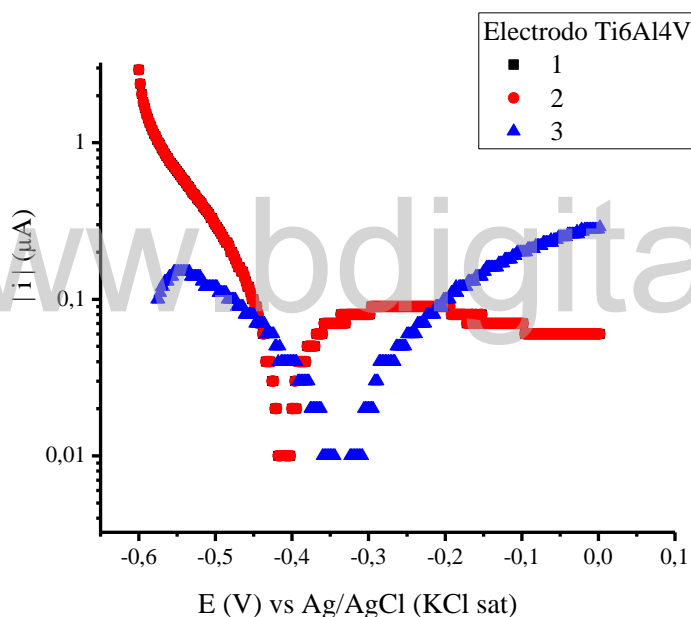


Figura 100. Gráfico de Tafel correspondiente al voltamperograma lineal para un conjunto de 3 electrodos de Ti6Al4V tratados por pulidos; inmersas en solución de BFS a una velocidad de barrido de 0,5 mV/s y 20°C.

Tabla 28. Parámetros de Tafel obtenidos para un conjunto de tres electrodos de Ti6Al4V tratados por pulitura inmersos en solución BFS a 20°C

Electrodo	E_{corr} (V vs Ag/AgCl.)	I_{int} (nA)	J_0 (nA/cm ²)	Pendiente anódica (V/dec)	Pendiente catódica (V/dec)	R_p (Ω)	V_{corr} (um/año)
1	-0,412	10,360	49,780	0,052	-0,035	0,881	0,437
2	-0,411	11,490	55,250	0,057	-0,043	0,921	0,485
3	-0,333	5,560	26,740	0,060	-0,069	2,498	0,235
Promedio	-0,386	9,140	43,920			1,434	0,386
Desviación estándar	0,045	3,140	15,130			0,924	0,133

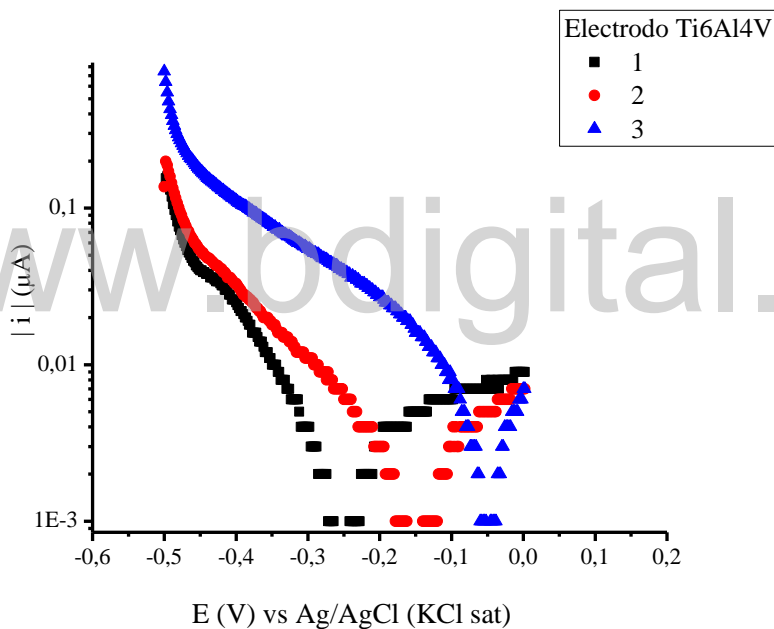


Figura 101. Gráfico de Tafel correspondiente al voltamperograma lineal para un conjunto de 3 electrodos de Ti6Al4V anodizados (sin decapar previamente a dicho proceso); inmersas en solución de BFS a una velocidad de barrido de 0,5 mV/s y 20°C.

Tabla 29. Parámetros de Tafel obtenidos para un conjunto de 3 electrodos de Ti6Al4V anodizados (sin decapar previamente a dicho proceso); inmersas en solución de BFS y 20°C.

Electrodo	E_{corr} (V vs Ag/AgCl.)	I_{int} (nA)	J_0 (nA/cm ²)	Pendiente anódica (V/dec)	Pendiente catódica (V/dec)	R_p (Ω)	V_{corr} (um/año)
1	-0,252	0,624	3,002	0,071	-0,060	22,577	0,026
2	-0,151	0,556	2,672	0,074	-0,066	27,204	0,024
3	-0,050	0,889	4,274	0,050	-0,045	11,571	0,038
Promedio	-0,151	0,690	3,316			20,451	0,029
Desviación estándar	0,101	0,176	0,846			8,031	0,007

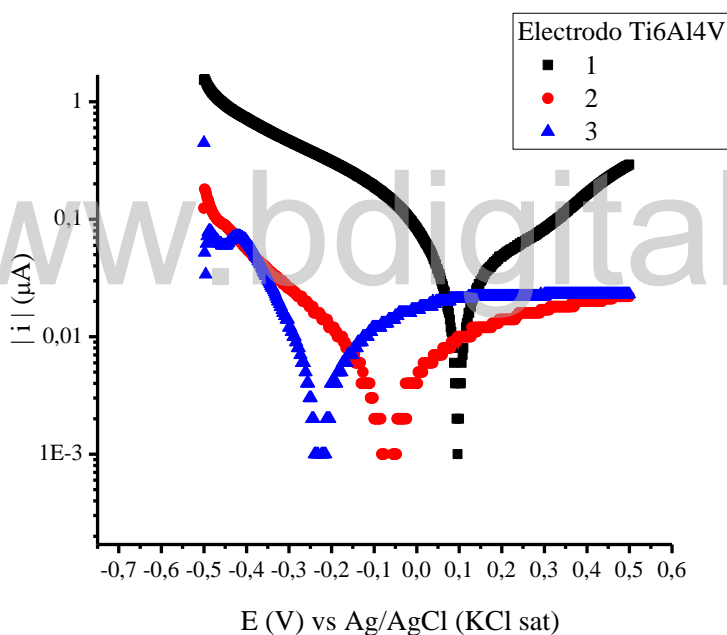


Figura 102. Gráfico de Tafel correspondiente al voltamperograma lineal para un conjunto de 3 electrodos de Ti6Al4V anodizados (decapados previamente a dicho proceso); inmersas en solución de BFS a una velocidad de barrido de 0,5 mV/s y 20°C.

Tabla 30. Parámetros de Tafel obtenidos para un conjunto de 3 electrodos de Ti6Al4V anodizados (decapados previamente a dicho proceso); inmersas en solución de BFS y 20°C.

Electrodo	E_{corr} (V vs Ag/AgCl.)	I_{int} (nA)	J_0 (nA/cm²)	Pendiente anódica (V/dec)	Pendiente catódica (V/dec)	R_p (Ω)	V_{corr} ($\mu\text{m/año}$)
1	0,095	0,261	1,254	0,051	-0,060	38,824	0,011
2	-0,059	0,577	2,773	0,067	-0,066	24,911	0,024
3	-0,228	0,820	3,941	0,054	-0,045	13,145	0,034
Promedio	-0,064	0,553	2,656			25,627	0,023
Desviación estándar	0,161	0,280	1,347			12,854	0,011

www.bdigital.ula.ve

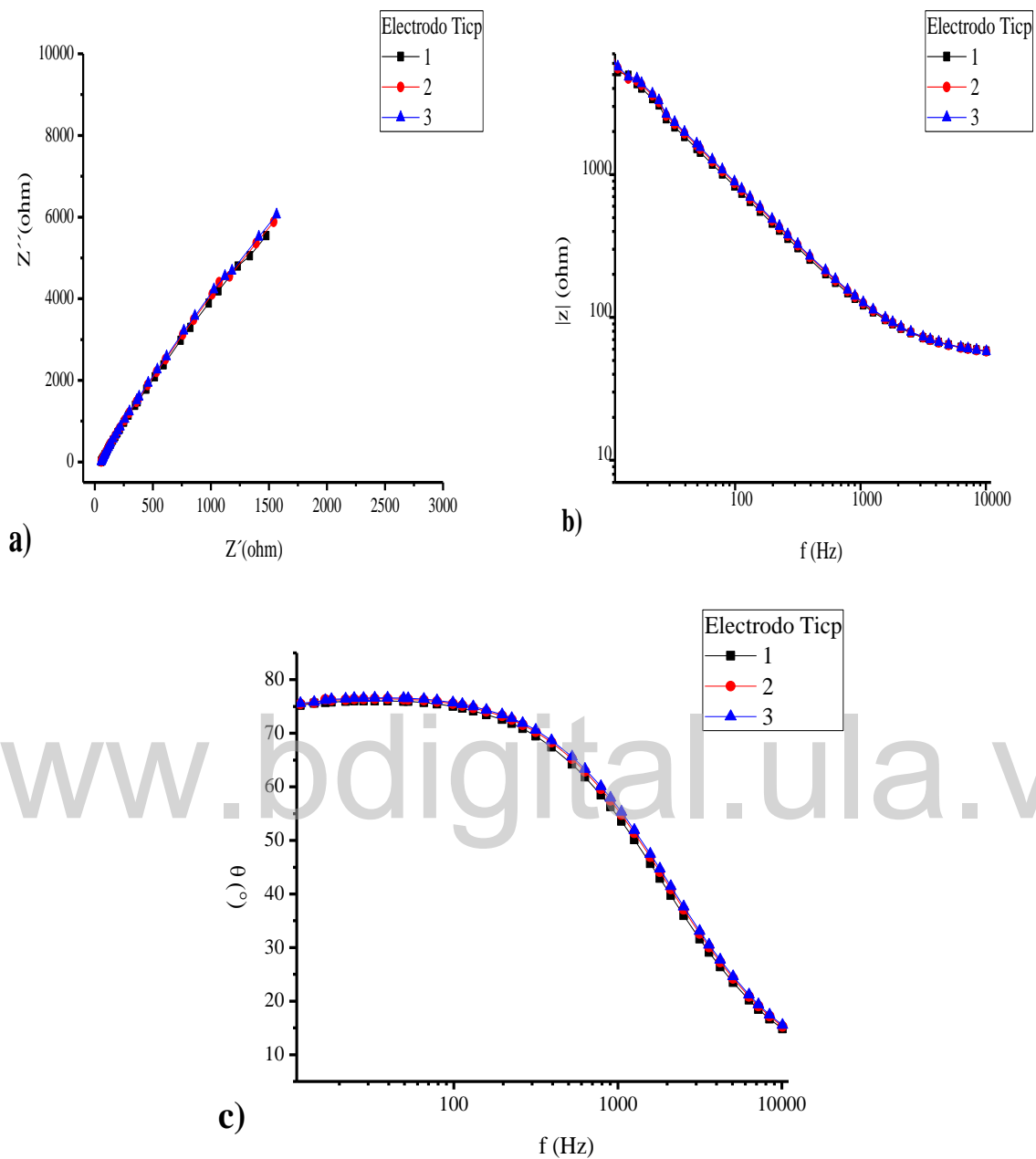


Figura 103. Respuesta de impedancia del Ticp pulido en BFS a 20 °C representado a través de los diagramas de a) Nyquist, b) y c) de Bode.

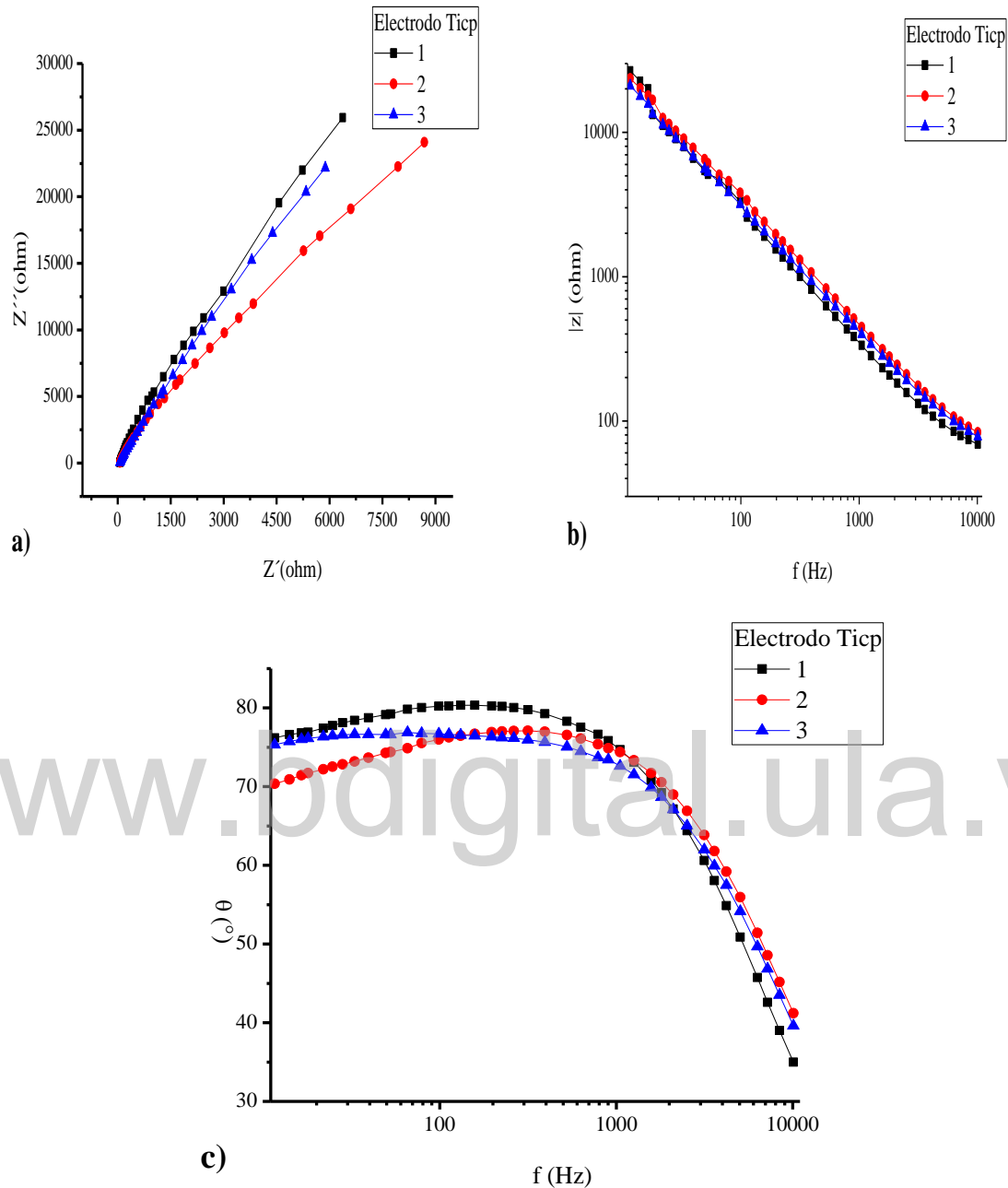


Figura 104. Respuesta de impedancia del Ticp anodizado (sin decapar previo a dicho proceso) en BFS a 20 °C representado a través de los diagramas de a) Nyquist, b) y c) de Bode.

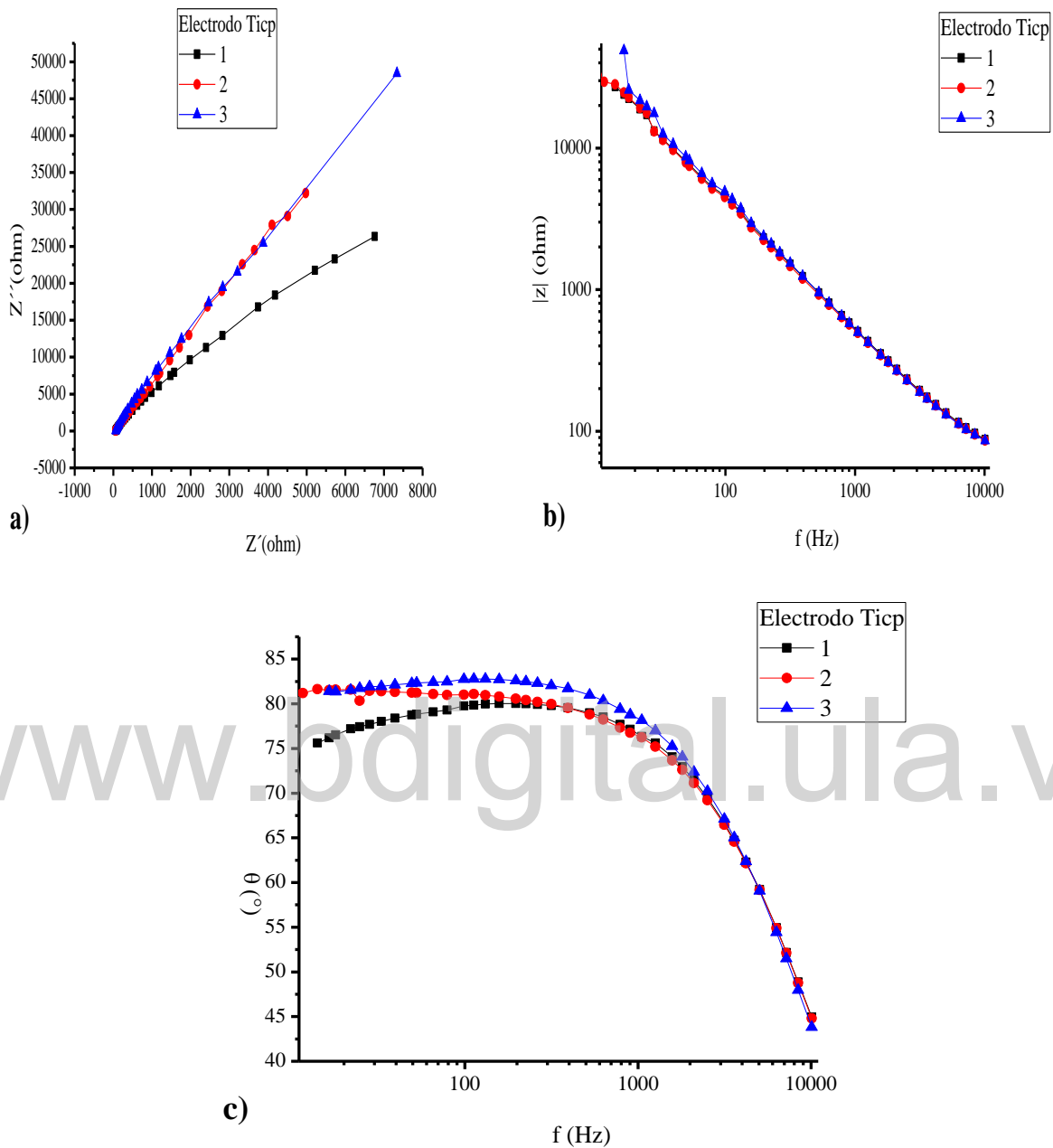


Figura 105. Respuesta de impedancia del Ticp anodizado (decapados previo a dicho proceso) en BFS a 20 °C representado a través de los diagramas de a) Nyquist, b) y c) de Bode.

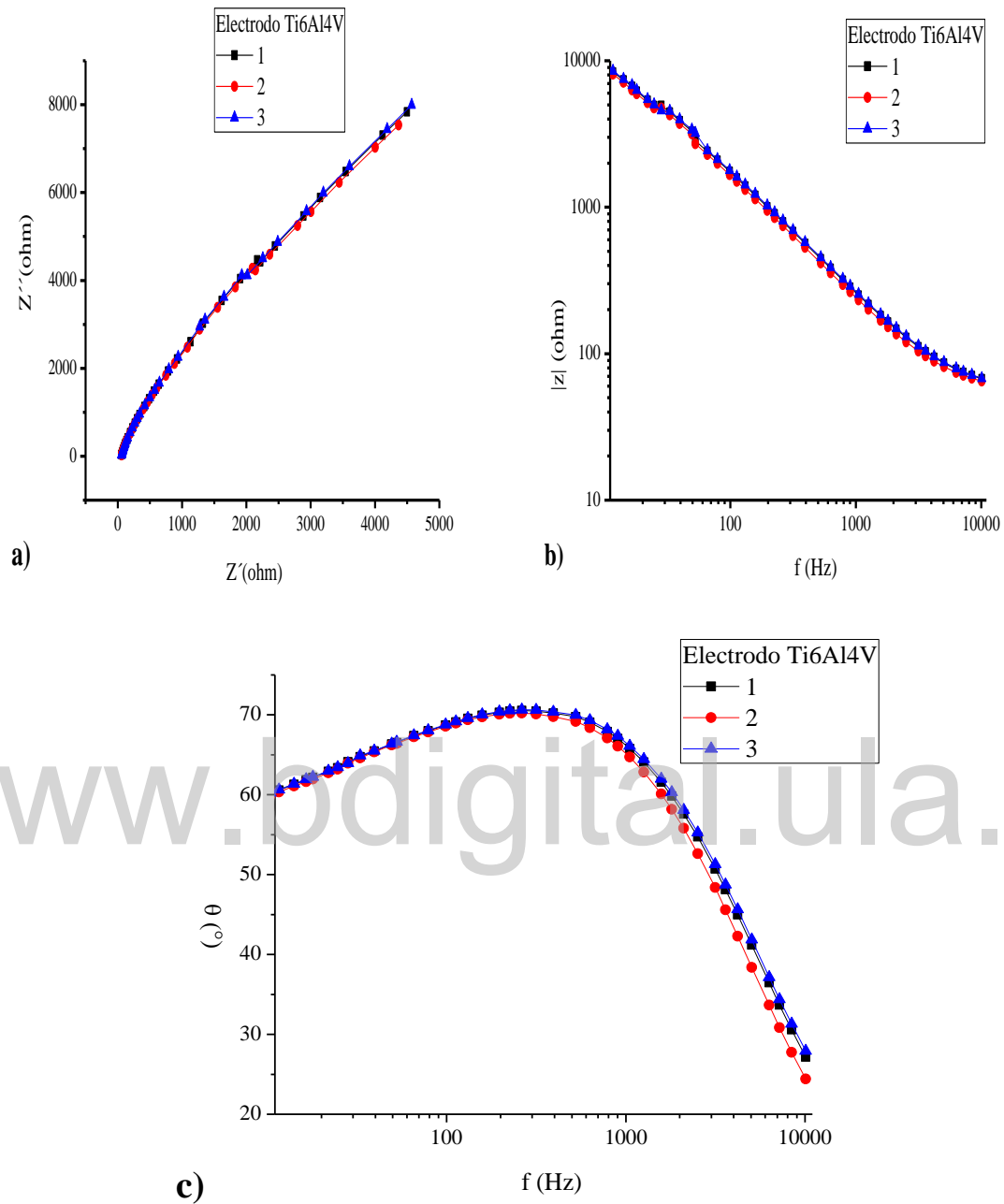


Figura 106. Respuesta de impedancia del Ti6Al4V pulido en BFS a 20 °C representado a través de los diagramas de a) Nyquist, b) y c) de Bode.

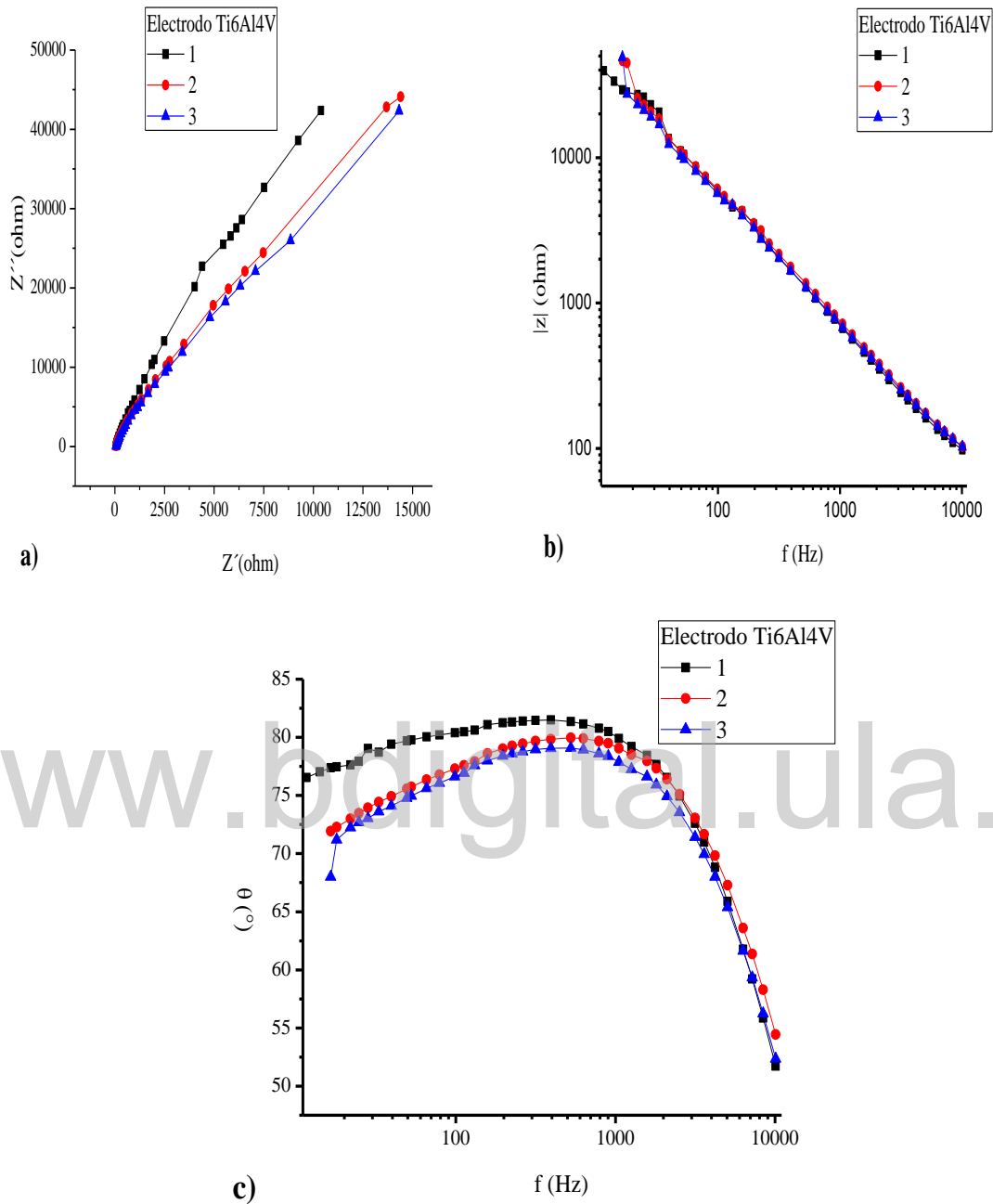


Figura 107. Respuesta de impedancia del Ti6Al4V anodizado (sin decapar previo a dicho proceso) en BFS a 20 °C representado a través de los diagramas de a) Nyquist, b) y c) de Bode.

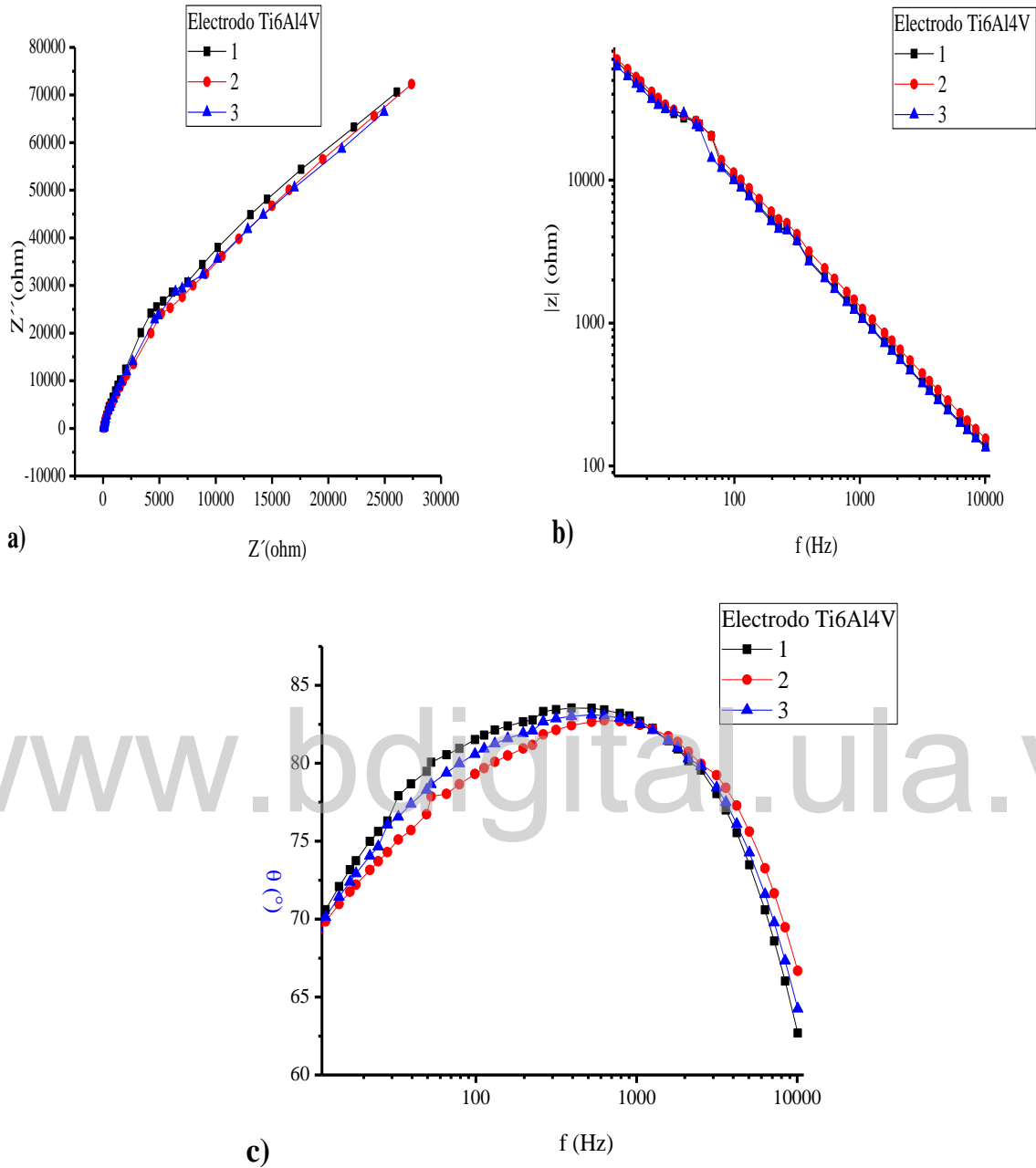


Figura 108. Respuesta de impedancia del Ti6Al4V anodizado (decapados previo a dicho proceso) en BFS a 20 °C representado a través de los diagramas de a) Nyquist, b) y c) de Bode.

Tabla 31. Valores de Ra registrados mediante perfilometría para un conjunto de tres electrodos con diferentes pre-tratamientos superficiales (sin anodizar, decapando y sin decapar previo al proceso de anodizado).

Rugosidad Ra (±0,001 μm)					
Electrodo	1	2	3	Promedio	Desviación estándar
Ticp Pulitura	0,020	0,021	0,023	0,021	0,002
Ticp sin decapar	0,034	0,038	0,049	0,040	0,008
Ticp Decapando	0,033	0,034	0,040	0,036	0,004
Ti6Al4V Pulitura	0,022	0,023	0,024	0,023	0,001
Ti6Al4V Sin decapar	0,030	0,043	0,043	0,039	0,008
Ti6Al4V Decapando	0,020	0,021	0,027	0,023	0,004

www.bdigital.ula.ve

Referencias

1. Tubos y barras huecas. [En Línea]. Disponible: <http://tubosybarrashuecas.com/acero-inoxidable-aisi-316316l>. [Último acceso: 31 de octubre del 2018]
2. Nks de México. [En Línea]. Disponible: <https://nks.com/es/distribuidor-de-acero-inoxidable/aceros-inoxidables-316/> [Último acceso: 31 de octubre del 2018]
3. Lide D. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 87 ed. USA: Editorial Advisory Board; 2006.
4. Noël J., Ebrahimi N., Shoesmith D. *Corrosion of Titanium and Titanium Alloys*. Elsevier Inc., pp. 193-199, 2018.
5. Mohammad M., Wei G. *How is the Surface Treatments Influence on the Roughness of Biocompatibility?*. Trends Biomater. Artif. Organs. Pp. 144-157, 2008.
6. Agüero A. *Ingeniería de superficies y su impacto medioambiental*. Revista de Metalurgia, Madrid, vol.43, n°1, pp. 63-75, 2007.
7. Rodil S. *Modificación superficial de biomateriales metálicos*. Revista latinoamericana de Metalurgia y Materiales, vol.29, n°2, pp. 67-83, 2009.
8. Arismendi J., Mesa A., García L., Salgado J., Castaño C., Mejía R. *Estudio comparativo de implantes de superficie lisa y rugosa. Resultados a 36 meses*. Revista Facultad de Odontología Universidad de Antioquia, vol.21, n°2, pp. 159-169, 2010.
9. Arismendi J., Agudelo L., Ospina A. *Implantes de superficie lisa o rugosa: una decisión clínica*. Revista internacional de prótesis estomatológica, vol.6, n°1, pp. 9-15, 2004.
10. Gil F., Ginebra M., Planell J. *Metales y aleaciones para la substitución de tejidos duros*. Biomecánica, vol.7, n°13, pp. 73-78, 1999.
11. Montealegre I., Arévalo C. *Desarrollo de TiMMCs vía prensado en caliente*. Escuela técnica superior de Ingeniería Universidad de Sevilla, Introducción, pp. 1-30, 2014.
12. Fernández L. *Estudios de fatiga al aire de una aleación de Ti-6Al-4V, recubierta con una película de Balinit futura*. Universidad Central de Venezuela, Caracas, 2003.
13. Gil F., Planell J. *Aplicaciones biomédicas del titanio y sus aleaciones*. Biomecánica originales, Universidad Politécnica de Cataluña, pp. 34-42, 1993.
14. Pineda B. *Estudio de la modificación electroquímica de superficies de Ti6Al4V con hidroxiapatita y Quitosano*. Universidad de Los Andes, Mérida, 2009.

15. Talavera I. *Estudio de la corrosión de una aleación Ti6Al4V utilizada como biomaterial*. Universidad Central de Venezuela, Caracas, 2007.
16. Lario J., Amigó A., Vicente A., Segovia F., Amigó V. *Desarrollo de las aleaciones de titanio y tratamientos superficiales para incrementar la vida útil de los implantes*. Revista de Metalurgia, vol.52, n°4, 2016.
17. Pacha M. *Caracterización y respuesta antibacteriana de la superficie del biomaterial Ti6Al4V sometido a diferentes modificaciones físicas*. Universidad de Extremadura, Badajoz, España, 2012.
18. Elias C., Lima J., Valiev R., Meyers M. *Biomedical Applications of Titanium and its Alloys*. Biological Materials Science, vol.60, n°3, pp. 46-49, 2008.
19. Chacón J. *Estudios electroquímicos de superficies de Ti6Al4V tratadas mecánicamente para la elaboración de piezas para implantes óseos*. Universidad de Los Andes, Mérida, 2015.
20. Dimas J. *Estudios electroquímicos de la estabilidad de óxidos superficies de Ti y Ti6Al4V en medios clorados*. Universidad de Los Andes, Mérida, 2015.
21. Torres P. *Pasividad de los metales y aleaciones*. Respuestas Ingeniería, Universidad Francisco de Paula Santander, pp. 13-19, 1996.
22. Mohd N. *Anodic oxidation of Titanium in sulphuric acid (H2SO4) for Biomedical application*. Universidad Tun Hussein en Malasia, 2013.
23. Soch R. *Complicaciones de fijadores externos, fracturas expuestas*. Universidad de San Carlos de Guatemala, 2015.
24. Targa J., Vela T. *Empleo del fijador externo de Meynard modificado en palomas. Descripción de 6 casos clínicos*. Clínica, Veterinaria, Pequeños animales, vol.29, n°3, pp. 141-145, 2009.
25. Bosch J., Estrada R., Ramos Y. *Análisis numérico comparativo de fijadores para el tratamiento de fracturas proximales del fémur*. Ingeniería Mecánica, vol.14, n°3, pp. 199-208, 2011.
26. Cruz J., Gaviria A. *El fijador esquelético externo: aplicación clínica en perros y gatos*. Revista, medicina veterinaria, vol.30, pp. 109-120, 2016.
27. Rozas P. *Una visión histórica de la cirugía ortopédica y traumatológica a través del desarrollo de los bioimplantes*. Universidad de Cantabria, España, 2013.
28. MayoClinic. [En Línea]. Disponible:

<https://www.mayoclinic.org/diseases-conditions/broken-leg/multimedia/external-fixation/img-20005996>. [Último acceso: 20 de febrero del 2019].

29. Prof. Natarajan K. *Advances in Corrosion Engineering*. Lecture 1: Corrosion: Introduction- Definitions and Types, 2004.
30. Cortés M., Ortiz P. *Corrosión*. Apuntes Científicos UniAndinos, n°4, 2004.
31. Salazar J. *Introducción al fenómeno de corrosión: tipos, factores que influyen y control para la protección de materiales*. Tecnología en Marcha, vol.28, n°3, pp. 127-136, 2015.
32. Ronald A. McCauley. *Corrosion of Ceramic Materials*. Chapter I. *Introduction to corrosión*. pp. 1-24, 2002.
33. Fundamentos de ciencias de los materiales. Fundamentos de corrosión y protección. Capítulo 12, pp.409-448, España, Valencia.
34. Davis J. *Corrosion. Understanding the Basics*. ASTM International, Materials Park, Ohio, 2000.
35. Trabajo practico n°3: Corrosión. Química II 60.63. Trabajos prácticos de laboratorio.
36. Stansbury E., Buchanan R. *Fundamentals of Electrochemical Corrosion*. ASM International, The Materials Information Society, Materials Park, Ohio, 2000.
37. V.S. Sastri John Wiley & Song. *Corrosion inhibitors: Principles and Applications*. Chapter I. Introduction to corrosión and corrosión inhibitors, 1998.
38. Kang L., Han C., Byung K., Yeong K. *The biocompatibility of HA thin films deposition on anodized titanium alloys*. Surface & Coatings Technology, vol.205, pp. 267-270, 2010.
39. Reclaru L., Lerf R., Eschler P., Blatter J., Meyer J. *Evaluation of corrosión on plasma sprayed and anodized titanium implants, both with and without bone cement*. Biomaterials, vol.24, pp. 3027-3038, 2003.
40. Kyul K., Bo L., Xing P., Hyun C., Young K. *Surface characteristics and bioactivity of an anodized titanium surface*. Journal of Periodontal & Implant Science, vol.43, pp. 198-205, 2013.
41. Ross A., Webster T. *Anodizing color coded anodized Ti6Al4V medical devices for increasing bone cell functions*. International Journal of Nanomedicine, vol.8, pp. 109-117, 2013.
42. Paredes J. *El uso de la anodización en materiales*. Tiempo, Apuntes, pp. 59-65, 2006.
43. Giudice C., Pereyra A. *Protección de materiales*. Universidad Tecnológica Nacional Facultad Regional La Plata, Argentina, 2007.

44. Vanithakumari S., George R., Kamachi U. ***Enhancement of Corrosion Performance of Titanium by Micro-Nano Texturing***. Corrosion Science Section, vol.69, n°8, pp. 804-812, 2013.
45. Prando D., Brenna A., Bolzoni F., Diamanti M., Pedferri M., Ormellese M. ***Electrochemical anodizing Treatment to enhance localized corrosion resistance of pure titanium***. J. Appl Biomater Funct. Mater. Vol.15, n°1, pp. 19-24, 2017.
46. Lizano K. ***Evaluación de titanio anodizado para su uso en sistemas de protección catódica por corriente impresa***. Universidad de Piura, Perú, 2016.
47. Ramírez J., Ramírez L. ***Efecto del anodizado sobre la razón de desgaste de una aleación de aluminio 6061***. Universidad de El Salvador, 2009.
48. Di Franco F., Zaffora A., Santamaría M., Di Quarto F. ***Anodization and Anodic Oxides***. Elsevier Inc., Politécnico de Milano, Milan, Italia, pp. 26-38, 2018.
49. Runge J., Chesterfield L. ***The science of successfully anodizing die cast substrates***. Aluminium International Today, 2010.
50. Krasicka E. ***Anodic Layer Formation on Titanium and Its Alloys for Biomedical Applications***. Universidad de Zielona Gora, Polonia, 2012.
51. Kyo K., Ramaswamy N. ***Electrochemical surface modification of titanium in dentistry***. Dental Materials Journal, vol.28, n°1, pp. 20-36, 2009.
52. Diamanti M., Pedferri M. ***The Anodic Oxidation and Its Alloys***. Elsevier Inc., Politécnico de Milano, Milan, Italia, pp. 41-52, 2018.
53. Diamanti M., Ormellese M., Pedferri M. ***Application-wise nanostructuring of anodic films on titanium: a review***. Journal of Experimental Nanoscience, vol.2, n°8, pp. 1-24, 2015.
54. Jackson M., Ahmed W. ***Surface Engineered Surgical Tools and Medical Devices***. Hardcover, vol.12, 2007.
55. Napoli G., Paura M., Vela T., Di Schino A. ***Colouring Titanium Alloys by Anodic Oxidation***. Metalurgija, vol.57, pp. 111-113, 2018.
56. Karambakhsh A., Afshar A., Ghahramani S., Malekinejad P. ***Pure Commercial Titanium Color Anodizing and Corrosion Resistance***. Journal of Materials Engineering and Performance, vol.20, n°9, pp. 1690-1696, 2011.
57. Ivasková M., Lovísek M., Miková K. ***Electrochemical Characteristics of Anodized Ti-6Al-4V Alloy***. Materials Science Forum, vol.818, pp. 149-152, 2015.

58. Kiel M., Szewczenko J., Basiaga M., Nowinska K. *Technological capabilities of surface layers formation on implant made of Ti-6Al-4V ELI alloy*. Acta of Bioengineering and Biomechanics, vol.17, n°1, pp. 31-37, 2015.
59. Shabani M., Zamiri R. *Effect of applied voltaje and substrate preparation on surface modification of anodically oxidized Titanium*. Journal of Ovonic Research, vol.10, n°2, pp. 43-53, 2014.
60. Shabani M., Zamiri R., Goodarzi M. *Study on the surface modification of Titanium alloy by nanostructure TiO₂ Grown through anodic oxidation treatment*. Austin Chemical Engineering, vol.2, n°1, pp. 1-5, 2015.
61. Hoseinzadeh T., Ghorannevis Z., Ghorannevis M., Sari A., Salem M. *Effects of various applied voltajes on physical properties of TiO₂ nanotubes by anodization method*. J Theor. Appl. Phys, vol.11, pp. 243-248, 2017.
62. Liang W., Jianhua L., Mei Y., Songmei L., Hongxing L., Mengqi Z. *Effect of anodization time on morphology and electrochemical impedance of andic oxide films on Titanium alloy in Tartrate solution*. International Journal of Electrochemical Science, vol.9, pp. 5012-5024, 2014.
63. Ghoneim A., Modoga A., Awad K., El-Taib F. *Electrochemical studies of Titanium and its Ti-6Al-4V alloy in phosphoric acid solutions*. . International Journal of Electrochemical Science, vol.7, pp. 6539-6554, 2012.
64. Krasicka E. *Gel-like layer development during formation of thin anodic films on titanium in phosphoric acid solutions*. Corrosion Science, vol.46, pp. 2487-2502, 2004.
65. Indira K., Ningshen S., Kamachi U., Rajendran N. *Effect of anodization parameters on the structural morphology of titanium in fluoride containing electrolytes*, Materials Characterization, vol.71, pp. 58-65, 2012.
66. Shokouhfar M., Dehghanian C., Montazeri M. Baradaran A. *Preparation of ceramic coating on Ti substrate by plasma electrolytic oxidation in different electrolytes and evaluation of its corrosion resistance: Part II*. Applied Surface Science, vol.258, pp. 2416-2423, 2012.
67. Merle S. *Electrochemical oxidation of Titanium surfaces*. Journal of the Electrochemical Society, vol.110, n°1, pp. 65-72, 1963.
68. Prada J. *Estudio electroquímico y de la corrosión de materiales usados en implantes óseos, modificados con un biopolímero*. Universidad de Los Andes, Mérida, 2005.
69. Chacón J. *Análisis electroquímicos de materiales ferrosos y de titanio empleados para la elaboración de sistemas de fijación externa ósea*. Universidad de Los Andes, Mérida, 2017.
70. Barr Harbor Drive. *Standard terminology relating to corrosion and corrosion testing*. West Conshohocken, Estados unidos, ASTM International, 2003.

71. Bard A., Inzelt G., Scholz F. *Electrochemical Dictionary*. Springer-Verlag Berlin, Alemania, 2008.
72. Wang J. *Analytical Electrochemistry*. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2006.
73. Skoog D., James F., Nieman T. *Análisis instrumental*. Madrid: Mc. Graw Hill, 2001.
74. Menolasina S. *Fundamentos y aplicaciones de electroquímica*. Mérida: FUNDACITE, 2004.
75. Maiz A. *Estudio electroquímico de una proteína antigénica recombinante de Trypanosoma cruzi, relacionada con el diagnóstico de la enfermedad de Chagas*. Universidad de Los Andes, Mérida, 2012.
76. Bard A., Faulkner L. *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*. New York: John Wiley & Sons Inc., 2001.
77. Elgrishi N., Rountree K., McCarthy B., Rountree E., Eisenhart T., Dempsey J. *A practical beginner's guide to cyclic voltammetry*. Journal of Chemical Education, vol.95, pp. 197-206, 2018.
78. Brett C., Oliveira A. *Electrochemistry Principles, Methods, and Applications*. New York, Oxford University Press, 1993.
79. Genescá J. *Técnicas electroquímicas para el control y estudio de la corrosión*. Facultad de Química, UNAM, México, 2002.
80. Researchgate. [En Línea]. Disponible:
https://www.researchgate.net/publication/280009629_Second_version_of_EIS_101_an_introduction_to_electrochemical_spectroscopy_What_was_a_website_is_now_available_as_a_self-contained_PDF. [Último acceso: 19 Enero 2019].
81. Cesiulis H., Tsyntaru N., Ramanavicius A., Ragoisha G. *The study of thin films by electrochemical impedance spectroscopy*. Suiza, Springer International, 2016.
82. Hinojosa M., Reyes M. *La rugosidad de las superficies: Topometría*. Ingenierías, vol. 4, pp. 27-33, 2001.
83. Alves M., Ferreira B., Leta F. *Evaluación de parámetros de Rugosidad usando análisis de imágenes de diferentes microscopios ópticos y electrónicos*. Información Tecnológica, vol. 22, n°4, pp. 129-146, 2011.
84. Mendoza E., Plata A. *Análisis de rugosidad y determinación de los desplazamientos en aleación de Níquel-Titanio mediante microscopía de fuerza atómica*. Innovaciencia, vol. 3, n°1, pp. 4-8, 2015.

85. Colín C. *Caracterización y balance de incertidumbre de un perfilómetro con palpador inductivo para medición de acabado superficial*. Simposio de metrología, pp. 1-5, 2004.
86. Ortega I. *Caracterización tribológica de fundiciones de CuMgSn mediante tribometría coaxial*. Universidad Nacional Autónoma de México, 2014.
87. Kovacevic N., Pihlar B., Selih V., Milosev I. *The Effect of pH Value of a Simulated Physiological Solution on the Corrosion Resistance of Orthopaedic Alloys*. Acta Chim. Slov, vol. 59, pp. 144-155, 2012.
88. Zhang X., Jiang Z., Yao Z., Song Y., Wu Z. *Effects of scan rate on the potentiodynamic polarization curve obtained to determine the Tafel slopes and corrosion current density*. Corrosion Science, vol. 51, pp. 581-587, 2009.
89. Cai Z., Shafer T., Watanabe I., Nunn M., Okabe T. *Electrochemical characterization of cast titanium alloys*. Biomaterials, vol. 24, pp. 213-218, 2003.
90. Metikos-Hukovic M., Kwokal A., Piljac J. *The influence of niobium and vanadium on passivity of titanium-based implants in physiological solution*. Biomaterials, vol. 24, pp. 3765-3775, 2003.
91. Peláez E., Rocha-Sousa L., Guastaldi A. *CATHODIC BEHAVIOUR OF ANODIZED TITANIUM IN SIMULATED PHYSIOLOGICAL CONDITIONS*. Latin American Applied Research, vol. 41, pp. 199-203, 2011.
92. Marino C., Biaggio S., Rocha-Filho R., Bocchi N. *Voltammetric stability of anodic films on the Ti6Al4V alloy in chloride médium*. Electrochimica Acta 51, pp. 6580-6583, 2006.
93. Santana Y., Tejera M., Torrado M, Baltes L., Mirza J. *INTERPRETATION OF OPEN CIRCUIT POTENTIAL OF TWO TITANIUM ALLOYS FOR A LONG TIME IMMERSION IN PHYSIOLOGICAL FLUID*. Bulletin of the Transilvania University of Brasov, vol. 2, pp.197-204, 2009.
94. Fekry A., Ameer M. *Electrochemistry and Impedance Studies on Titanium and Magnesium Alloys in Ringer's Solution*. International Journal of Electrochemical Science, vol. 6, pp. 1342-1354, 2011.
95. Roselino A., Hammer P., Vaz L., Rocha L. *Are new TiNbZr alloys potential substitutes of the Ti6Al4V alloy for dental applications? An electrochemical corrosion study*. Biomedical Materials, vol. 8, pp. 1-11, 2013.
96. Vera E. *USO DE MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS COMO HERRAMIENTAS PARA EVALUAR PARÁMETROS DE INTERFASE EN SISTEMAS HETEROGÉNEOS METAL/MEDIO ACUOSO*. Revista academica colombiana de ciencias, vol. 34, pp. 241-251, 2010.

97. Bhola S., Mishra B., *Effect of pH on the Electrochemical Properties of Oxides formed over β – Ti-15Mo and Mixed Ti-6Al-4V Alloys*. International Journal of Electrochemical Science, vol. 8, pp. 7075-7087, 2013.
98. Pourbaix M. *Electrochemical corrosion of metallic biomaterials*. Biomaterials, vol. 5, pp.122-143, 1984.
99. CheggStudy ThePourbaix diagram for the titanium (Ti)-water system. Recuperado de: <http://www.chegg.com/homework-help/questions-and-answers/pourbaix-diagram-titanium-ti-water-system-shown-indicates-ti-would-corrodereducing-acidic-q3247340>. (Consultada el 24/06/2019).
100. Assis S., Wolyneć S., Costa I. *Corrosion characterization of titanium alloys by electrochemical techniques Electrochimica*. Acta 51, pp. 1815-1819, 2006.
101. Schmidt A., Azambuja D. *Electrochemical Behavior of Ti and Ti6Al4V in Aqueous Solutions of Citric Acid containing Halides*. Materials Research, vol. 9, No. 4, pp. 387-392, 2006.
102. Schneider B., Sopchenski L., Araújo H., Bruno C. *Electrochemical stability and bioactivity evaluation of Ti6Al4V surface coated with thin oxide by EIS for biomedical applications*. Materials research, vol. 18, n° 3, pp. 602-607, 2015.
103. Takeno N. *Atlas of Eh-pH diagrams*. Geological Survey of Japan Open File Report No.419, 2005.
104. Fekry A. *The influence of chloride and sulphate ions on the corrosion behavior of Ti and Ti-6Al-4V alloy in oxalic acid*. Electrochimica Acta 54, pp. 3480-3489, 2009.
105. Mendoza J., Durán R., Genescá J. *Espectroscopía de impedancia electroquímica en corrosión*. Facultad de Química UNAM.
106. Yuang G., Ma D., Liu L., Rong J., Yu X. *Electrochemical behavior analyses of anodic oxide film obtained on TA2 pure Titanium in sulfuric acid electrolyte*. The italian association of chemical engineering, vol. 59, pp. 157-162, 2017.
107. Bedoya F., Calderón J., Bermúdez A., Castaño J., Echeverría F., Maya J. *Análisis de los factores de mayor influencia en la evaluación del desempeño de recubrimientos orgánicos mediante ensayos acelerados y espectroscopia de impedancia electroquímica*. Ingeniería Universidad de Bogotá Colombia, vol. 15, n° 1, pp. 245-268, 2011.
108. Lavos C., Wolyneć S. *Electrochemical impedance spectroscopy characterization of passive film forme don implant Ti-6Al-7Nb alloy in Hank´s solution*. Journal of materials science, materials in medicine, vol. 15, pp. 55-59, 2004.

109. Andrade M., Estupiñan H., Peña D., Vásquez C.. *Comportamiento electroquímico de aleación de Ti6Al4V anodizada en solución de NaH₂PO₄·2H₂O*. Scientia et Technica año XIII, n° 36, pp. 215-220, 2007.
110. Cvijovic I., Cvijovic Z., Bajat J., Rakin M. *Composition and processing on the electrochemical characteristics of biomedical titanium alloys*. Corrosion Science, vol. 83, pp. 245-254, 2014.
111. Cai Z., Shafer T., Watanabe I., Nunn M., Okabe T. *Electrochemical characterization of cast titanium alloys*. Biomaterials, vol. 24, pp. 213-218, 2003.
112. Metikos-Hukovic M., Kwokal A., Piljac J. *The influence of niobium and vanadium on passivity of titanium-based implants in physiological solution*. Biomaterials, vol. 24, pp. 3765-3775, 2003.
113. Zhang X., Jiang Z., Yao Z., Wu Z. *Effects of scan rate on the potentiodynamic polarization curve obtained to determine the Tafel slopes and corrosion current density*. Corrosion science, vol. 51, pp. 581-587, 2009.
114. Peláez E., Rocha L., Muller W., Guastaldi A. *Electrochemical stability of anodic titanium oxide films grown at potentials higher than 3V in a simulated physiological solution*. Corrosion science, vol. 49, pp. 1645-1655, 2007.
115. Prasad M., Song I., Jeong S., Kim K., Lee M., Sung B. *Study of anodic oxide films of titanium fabricated by voltammetric technique in phosphate buffer media*. International journal electrochemical science, vol. 4, pp. 197-207, 2009.
116. Oliveira N., Ferreira E., Duarte L., Biaggio S., Bochi N. *Corrosion resistance of anodic oxides on the Ti-50Zr and Ti-13Nb-13Zr alloys*. Electrochimica acta, vol. 51, pp. 2068-2075, 2006.
117. Mareci D., Bocano C., Nemptoi G., Aelenei D. *Electrochemical behaviour of titanium alloys in artificial saliva*. J. Serb. Chem. Soc. vol. 70, n°6, pp. 891-897. 2005.
118. Raman V., Tamilselvi S., Nanjudan S. *Electrochemical behaviour of titanium and titanium alloy in artificial saliva*. Trends Biomater. Art. Organs, vol. 18, n°2, pp. 137-140, 2005.
119. Liu J., Alfantazi A., Asselin E. *The effect of chloride ion on the passive films of titanium in sulfuric acids*. Solid state phenomena, vol. 227, pp. 67-70, 2015.
120. Correas H., Toshio R., Abellan C., Benedetti A., Fernández J., Guilemany J., Hatsue P. *Corrosion resistance evaluation of HVOF produced hydroxyapatite and TiO₂-hydroxyapatite coating in Hanks solution*. Materials research, vol. 21, n°2, pp. 1-11, 2017.

121. Cotolan N., Pop A., Marconi D., Ponta O., Muresan M. *Corrosion behavior of TiO₂-coated Ti-6Al-7Nb surfaces obtained by anodic oxidation in sulfuric or acetic acid*. Materials and corrosion, vol. 66, n° 7, 2015.
122. Alces A., Wenger F., Ponthiaux P., Celis J., Pinto A., Rocha L., Fernandes J. *Corrosion mechanisms in titanium oxide-based films produced by anodic treatment*. Electrochimica acta, vol. 234, pp. 16-27, 2017.

www.bdigital.ula.ve