

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA

PROGRAMA OFICIAL DE POSGRADO:
Ingeniería y Producción Industrial

MÁSTER OFICIAL EN SEGURIDAD INDUSTRIAL Y MEDIO AMBIENTE



**EMPLEO DE LA TÉCNICA DE
ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIAS
ELECTROQUÍMICAS PARA LA
CARACTERIZACIÓN DE
BIOMATERIALES. APLICACIÓN A UNA
ALEACIÓN BIOMÉDICA DE Co-Cr-Mo**

TESIS DE MÁSTER

AUTOR:

José Luis Vázquez Gutiérrez

DIRECTORA:

Dra. Dña. Anna Igual Muñoz

Valencia, Diciembre 2007

Quisiera agradecer a mi **Directora de Tesis de Máster** *Anna Igual Muñoz* toda la dedicación y confianza depositada en mí, dándome la oportunidad de realizar la presente Tesis de Máster. También quiero agradecerle todos los valiosos conocimientos transmitidos y su amabilidad en todo momento.

Quiero igualmente agradecer a todo el **personal del Departamento** su compañerismo, ayuda y buenos consejos durante mi estancia en el laboratorio.

Agradezco a *Rita, M^a Carmen, Titi y Sergio* su compañía y buen humor, especialmente a *Rita*, por su amistad y por no fallar nunca cuando hace falta.

Finalmente quiero agradecer a mi **familia** por su cariño y comprensión en mis momentos de estrés y por estar siempre ahí.

PREFACIO

La presente Tesis de Máster ha sido realizada en el Instituto de Seguridad Industrial, Radiofísica y Medioambiental (ISIRYM), dentro del Grupo I+D+i de Ingeniería Electroquímica y Corrosión (IEC).

Las líneas de investigación se enmarcan en el campo de la Ingeniería Electroquímica y de la corrosión y completan los estudios de Ingeniería Química, especialización Procesos, con la obtención del título de Máster de Posgrado Oficial en Seguridad Industrial y Medio Ambiente. La formación recibida en el desarrollo de este Máster de Posgrado Oficial complementa conocimientos medioambientales y de seguridad industrial que no habían sido considerados durante la carrera, dentro del Programa de Posgrado en Ingeniería y Producción Industrial.

ÍNDICE

1. OBJETIVO	1
2. INTRODUCCIÓN	3
2.1. FUNDAMENTOS DE LA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIAS ELECTROQUÍMICAS.....	3
2.2. INSTRUMENTACIÓN.....	9
2.3. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS.....	10
2.3.1. Análisis gráfico	10
2.3.2. Análisis mediante circuitos eléctricos equivalentes	11
2.4. VENTAJAS DE LA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIAS ELECTROQUÍMICAS.....	13
2.5. LIMITACIONES DE LA TÉCNICA.....	14
2.6. CARACTERIZACIÓN DE BIOMATERIALES MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIAS ELECTROQUÍMICAS.....	15
3. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA DE LA APLICACIÓN DE LA ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIAS ELECTROQUÍMICAS A LA CARACTERIZACIÓN DE BIOMATERIALES	17
3.1. RECUBRIMIENTOS.....	20
3.2. MECANISMO DE CORROSIÓN Y COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO.....	33
3.3. ADHESIÓN DE PROTEÍNAS, CÉLULAS Y TEJIDOS.....	43
3.4. ACABADO SUPERFICIAL.....	54
4. VALIDACIÓN DE LA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIAS ELECTROQUÍMICAS EN LA CARACTERIZACIÓN DE IMPLANTES METÁLICOS	61
4.1. LA ALEACIÓN Co-Cr-Mo CON ALTO CONTENIDO EN CARBONO.....	61
4.2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	64
4.2.1. Materiales y equipos	64
4.2.2. Disoluciones	67
4.2.3. Preparación superficial	68
4.2.4. Ensayos potenciodinámicos. Curvas de polarización	70
4.2.5. Ensayos potencioestáticos	73
4.2.5.1. Potencial a circuito abierto.....	73
4.2.5.2. Limpieza catódica.....	73
4.2.5.3. Aplicación del potencial de pasivación.....	73
4.2.6. Ensayos de espectroscopia de impedancias electroquímicas ..	74
4.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	75
4.3.1. Potencial a circuito abierto	75
4.3.1.1. Disolución de NaCl 8 g/L.....	75
4.3.1.2. Disolución de NaCl 8 g/L con albúmina 0,5 g/L.....	77
4.3.1.3. Disolución de PBS.....	79
4.3.1.4. Disolución de PBS con albúmina 0,5 g/L.....	81
4.3.1.5. Influencia de la disolución en el OCP del Co-Cr-Mo.....	82

4.3.2. Curvas de polarización	85
4.3.3. Cinética de pasivación	93
4.3.3.1. Densidad de corriente de pasivación (i_p).....	93
4.3.3.2. Carga (Q).....	96
4.3.3.3. Velocidad de pasivación.....	98
4.3.3.4. Cinética en potenciales alejados de la zona de pasivación.....	102
4.3.4. Espectroscopía de impedancias electroquímicas	104
4.3.4.1. Capacitancia (C).....	113
4.3.4.2. Resistencia de polarización (R_p).....	118
4.3.4.3. Constante de tiempo (τ).....	122
5. CONCLUSIONES	127
6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	131



Capítulo 1



OBJETIVO



1. OBJETIVO

El objetivo principal de esta Tesis de Máster es el análisis de la técnica de Espectroscopía de Impedancias Electroquímicas (EIS) como una herramienta para la caracterización electroquímica de biomateriales.

En primer lugar, se analizará el estado del arte en que se encuentra la técnica electroquímica de impedancias en su aplicación a la caracterización de las interfases biomaterial/fluido humano. Además, se demostrará la utilidad de esta técnica en el campo de los biomateriales mediante su aplicación práctica en la determinación de la influencia del potencial en las características de la capa pasiva de una aleación de Co-Cr-Mo con alto contenido en carbono inmerso en disoluciones fisiológicas de distinta composición. En este caso, los ensayos se realizarán bajo condiciones potencioestáticas, de forma que se controle en todo momento la formación de una capa pasiva sobre la aleación.

De esta manera, se van a llevar a cabo también los siguientes objetivos particulares:

- Evaluación de la técnica de espectroscopía de impedancias electroquímicas, cuyo ámbito de aplicación en el campo de los biomateriales se encuentra en desarrollo.
- Estudio desde el punto de vista de la resistencia a la corrosión, de la validez de una aleación de Co-Cr-Mo con alto contenido en carbono como material adecuado para su empleo como implante en el cuerpo humano. Dicho estudio se efectuará a partir de medidas del potencial a circuito abierto (OCP), barridos potenciodinámicos, ensayos potencioestáticos y de la aplicación de la técnica de espectroscopía de impedancias electroquímicas.
- Elección de un circuito eléctrico adecuado capaz de describir el mecanismo de disolución pasiva que se produce sobre el Co-Cr-Mo estudiado a partir de los datos experimentales.
- Análisis de las perspectivas futuras de la técnica de EIS en el campo de los biomateriales.

La realización de la presente Tesis de Máster queda englobada dentro del plan de estudios de tercer ciclo marcado por la Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales de la Universidad Politécnica de Valencia para la obtención del título de Máster en Seguridad Industrial y Medio ambiente. Una vez finalizada dicha Tesis, el alumno estará en disposición de la realización del doctorado. Por lo que el desarrollo de una Tesis de Máster basada en la investigación ha servido de punto de partida al aprendizaje del trabajo en el laboratorio y a la introducción del alumno en la actividad investigadora, con vistas al futuro desarrollo de un trabajo dedicado completamente a la investigación.



Capítulo 2

• INTRODUCCIÓN •



2. INTRODUCCIÓN

2.1. FUNDAMENTOS DE LA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIAS ELECTROQUÍMICAS

La Espectroscopía de Impedancias Electroquímicas (EIS) es una técnica relativamente moderna, ya que se comenzó a aplicar en los años setenta. Debe su existencia a la aparición de circuitos electrónicos suficientemente rápidos y sensibles para generar y analizar una señal de frecuencia y fase variable. Se trata de una técnica no destructiva (cuando se trabaja en condiciones de equilibrio), particularmente sensible a pequeños cambios en el sistema, que permite la caracterización de las propiedades de materiales y sistemas electroquímicos incluso en medios poco conductores.

La técnica consiste en la aplicación de una perturbación senoidal de potencial eléctrico de frecuencia variable al material estudiado y el registro de la respuesta en corriente dentro de una celda electroquímica. La impedancia se define como el cociente entre el potencial aplicado y la intensidad medida a la salida [1]. En muchos materiales y sistemas electroquímicos la impedancia varía con la frecuencia del potencial aplicado en una forma que está relacionada con las propiedades de dichos materiales. Esto se debe a la estructura física del material, a los procesos electroquímicos que tengan lugar, o a una combinación de ambos. Por consiguiente, si se hace una medida de impedancias en un rango de frecuencias adecuado y los resultados se representan en unos ejes acorde a los datos obtenidos es posible relacionar los resultados con las propiedades físicas y químicas de los materiales y sistemas electroquímicos. A partir de las mediciones de desfase y de amplitud de la respuesta, es posible obtener la impedancia de transferencia electroquímica del material estudiado (Z^*).

La corriente resultante tiene la misma frecuencia que el potencial aplicado pero diferente magnitud y fase [1]:

$$Z^* = \frac{E_0}{I_0} = \frac{E_0 \cdot \text{sen}(\omega \cdot t)}{I_0 \cdot \text{sen}(\omega \cdot t + \phi)} = Z_0 \cdot \frac{\text{sen}(\omega \cdot t)}{\text{sen}(\omega \cdot t + \phi)} \quad (\text{Ec.2.1})$$

Donde E_0 es el potencial, I_0 es la intensidad, ω es la frecuencia y ϕ es el desfase. De este modo, la impedancia puede expresarse en función de una magnitud Z_0 y un desfase ϕ .

Al ser la impedancia un número complejo, se puede representar tanto en coordenadas cartesianas como polares. De la parte real Z' se puede calcular la conductancia G y de la parte imaginaria Z'' la capacitancia C . La relación entre la forma polar y la forma cartesiana se puede observar a partir de las siguientes expresiones [1]:

$$Z^* = a \cdot \cos(\phi) + b \cdot \text{sen}(\phi) i = Z' + Z'' \cdot i = \frac{1}{G} - \frac{1}{\omega \cdot C} \cdot i \quad (\text{Ec.2.2})$$

$$|Z| = \sqrt{a^2 + b^2} \quad (\text{Ec.2.3})$$

$$\phi = \tan^{-1}\left(\frac{b}{a}\right) \quad (\text{Ec.2.4})$$

La admitancia, que es la inversa de la impedancia, es la función de transferencia del sistema cuando la perturbación senoidal se superpone al potencial aplicado en modo potenciostático, mientras que la impedancia representa la función de transferencia del sistema en modo galvanostático, es decir, cuando la perturbación senoidal se superpone a la intensidad aplicada.

Existen dos formas de representar gráficamente los resultados de impedancia obtenidos de un ensayo de EIS:

- 1) **Diagrama de Nyquist**, donde se representa la parte imaginaria multiplicada por -1 ($-Z''$), frente a la parte real (Z'). Es el sistema de representación más utilizado y la información que se obtiene de él se basa en la forma que adoptan los espectros.
- 2) **Diagramas de Bode**, donde se representan el logaritmo del módulo de la impedancia ($\log|Z|$) y el desfase (ϕ) en función del logaritmo de la frecuencia ($\log\omega$). La información que se obtiene de este tipo de representación va encaminada sobretudo al comportamiento en función de la frecuencia.

Se dispone de varias técnicas para la obtención del espectro de impedancias. El método más preciso para medir impedancias es la técnica de correlación de una onda seno, que mide una frecuencia cada vez y el espectro se construye barriendo la frecuencia de la señal aplicada. La señal medida se multiplica con una onda seno y una onda coseno de referencia obtenida del generador e integrada sobre el total del número de ciclos. El uso de esta forma de trabajo reduce significativamente el ruido aleatorio y las respuestas armónicas. Los barridos de medidas automáticos se producen fácilmente utilizando un control por microprocesador.

La interpretación del espectro de impedancias requiere la selección de un modelo eléctrico apropiado que se ajuste a los datos experimentales. A través del modelo, las medidas obtenidas utilizando esta técnica proporcionan información relacionada con la resistencia de la disolución, la resistencia de polarización y la capacitancia de la doble capa de Helmholtz. La resistencia de la disolución se obtiene a altas frecuencias y los datos adquiridos a bajas frecuencias dan información de la cinética de la reacción. Según el modelo que se proponga y la forma de proponerlo, se puede obtener información de los parámetros característicos del mismo.

Como cualquier función de transferencia de un sistema, existen dos formas de abordar la obtención del modelo al que ajustar los datos experimentales:

- 1) Mediante un planteamiento teórico, en el que se propone una hipótesis de lo que está sucediendo. A partir de esta hipótesis se propone un modelo teórico y con los datos experimentales se busca conocer los parámetros de este modelo, que a su vez pueden relacionarse con las propiedades físicas y químicas del sistema.
- 2) Mediante un modelo experimental, en el que el sistema electroquímico se considera como una caja negra, pero que se utiliza para predecir su comportamiento futuro. Generalmente, este tipo de modelos suelen ser circuitos eléctricos cuya respuesta es equivalente al comportamiento de los datos experimentales. Si la amplitud de la perturbación es pequeña, una forma de saber si el sistema se puede considerar lineal o linealizado consiste en aplicar el test de Kramers-Kroning [1], según el cual, si el sistema es lineal se puede calcular Z'' a partir de Z' y viceversa. Estos investigadores propusieron también que si el sistema es lineal, entonces su comportamiento se puede describir a partir de una secuencia de circuitos sencillos del tipo mostrado en la Figura 2.1:

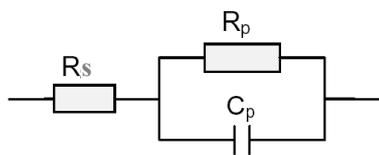


Figura 2.1. Circuito eléctrico equivalente sencillo.

El circuito equivalente representado en la Figura 2.1 corresponde al más sencillo al que es posible ajustar los datos experimentales, cuando sólo se tiene en cuenta la transferencia de carga. En este caso, la función de transferencia teórica, $Z(\omega)$, se representa mediante una combinación en paralelo de una resistencia R_p y una capacitancia C_p , ambas en serie con otra resistencia R_s [2, 3]:

$$Z(\omega) = R_s + \frac{1}{\frac{1}{R_p} + i \cdot \omega \cdot C_p} \quad (\text{Ec.2.5})$$

R_s representa la resistencia del electrolito, cuyo valor se puede calcular realizando un barrido a altas frecuencias. R_p es el término de la resistencia a la transferencia de carga. La capacitancia de la doble capa (C_p) está relacionada con las interacciones que tienen lugar en la interfase electrodo/electrolito. Además, $\omega = 2\pi f$ es la frecuencia en rad/s (siendo f la frecuencia en Hz) e i es la unidad imaginaria.

Para sistemas más complejos se pueden proponer circuitos equivalentes más complicados. De todos modos, es conveniente realizar siempre una primera aproximación del comportamiento electroquímico del sistema a circuitos básicos para obtener un primer acercamiento.

A partir de un esquema eléctrico dado, como el que se expone en la Figura 2.1, es posible representar de diversas formas los parámetros obtenidos en los experimentos de EIS.

De la expresión Ec.2.5 se deduce que $Z(\omega)$ tiene componente real e imaginaria, es decir, $Z(\omega) = a + b \cdot i$. Si se representa la parte imaginaria b con signo negativo en función de la parte real (a), se obtiene el *gráfico de Nyquist* (Figura 2.2). Es el sistema de representación más utilizado y la información que proporciona se basa en la forma que adoptan los espectros. Cada punto del diagrama de Nyquist representa el valor de impedancia a una frecuencia. Los datos a bajas frecuencias se encuentran en la parte derecha del diagrama, mientras que los datos a frecuencias altas están a la izquierda del mismo.

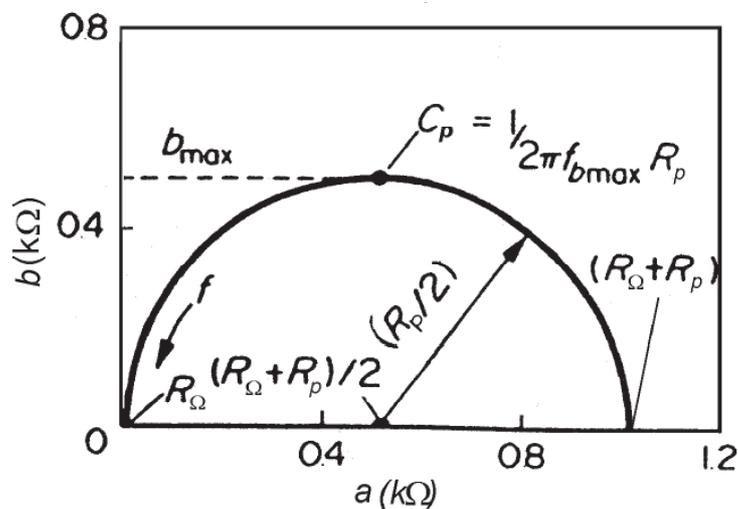


Figura 2.2. Diagrama de Nyquist de un circuito eléctrico simple.

Esta representación permite identificar diferentes parámetros obtenidos en el ensayo de EIS. Por ejemplo, de los cortes con el eje real se puede obtener el valor de la resistencia a la transferencia de carga o resistencia de polarización (R_p) y la resistencia eléctrica del electrolito de trabajo (R_s). Del valor de la frecuencia en el punto máximo se puede calcular el valor de la capacitancia de la doble capa electroquímica (C_p). A partir de dichos parámetros pueden efectuarse comparaciones y estimaciones del comportamiento frente a la corrosión del material estudiado.

En muchos sistemas reales el plano complejo de impedancias contiene, en vez de un semicírculo, un arco de círculo con el centro por debajo del eje real, lo cual ha sido atribuido a la rugosidad y falta de homogeneidad de la superficie del sólido [4]. Para tener en cuenta el desfase independiente de la frecuencia entre el potencial alterno y su respuesta en corriente, se emplea un elemento de fase constante (CPE). El CPE se define en representación de impedancia como:

$$Z(\omega) = Z_0 \cdot (i \cdot \omega)^{-n} \quad (\text{Ec.2.6})$$

Donde Z_0 es el CPE, ω es la frecuencia angular en rad/s y n es el coeficiente de idealidad. Dependiendo de n , el CPE puede representar una resistencia ($n = 0$), una capacitancia ($n = 1$), una inductancia ($n = -1$) o una impedancia de Warburg para $n = 0,5$. La impedancia de Warburg corresponde a un fenómeno de difusión semi-infinita, es decir, a un pequeño agujero en la superficie del metal de forma cilíndrica. La difusión es semi-infinita porque se hace desde el seno de la solución hacia la pared del fondo del cilindro. La hipótesis de difusión semi-infinita es válida cuando $(D_{ox} / w) \cdot 0,5 \ll d_{ox}$, donde D_{ox} es el coeficiente de difusión iónico en el óxido en cm^2/s , d_{ox} es el espesor de la capa de óxido en nanómetros y w es la pulsación. El valor de impedancia correspondiente resulta de la suma de una serie infinita de grupos electrónicos compuestos de elementos estándar como resistencias y condensadores.

Por lo tanto, mediante el uso del concepto del CPE, se obtiene un excelente ajuste de los datos experimentales. Estos elementos, que podrían ser descritos mediante un sistema homogéneo de ecuaciones diferenciales parciales, son indicativos de la cinética electroquímica y de las limitaciones difusivas.

Recientemente, muchos autores han empleado el CPE para modelar la dispersión de frecuencia correspondiente a distintos fenómenos físicos, tales como heterogeneidad superficial resultante de la rugosidad superficial, presencia de impurezas, dislocaciones, fractalidad, distribución de focos activos, adsorción de inhibidores o formación de capas porosas [5-7].

Los resultados también pueden ser interpretados mediante los *diagramas de Bode* (Figura 2.3), donde el logaritmo de la magnitud de la impedancia ($\log |Z|$) y el desfase (θ) se representan en función del logaritmo de la frecuencia ($\log f$) [1, 2]. En estos diagramas es posible detectar las regiones que son dominadas por elementos resistivos tales como R_s (resistencia de la disolución) y R_p (resistencia de polarización), en las que se observa una pendiente de cero, y en las regiones dominadas por los elementos capacitivos, caracterizadas por una pendiente de valor -1. En el caso ideal, mediante la observación del trazo generado por el desfase y $\log f$, se determina el pico máximo de $f_{\theta_{max}}$, que es la frecuencia en la que el desfase entre los elementos resistivos y capacitivos es máximo [2]. Ahora bien, para lograr unos buenos resultados es necesario trabajar con un rango de frecuencias muy dinámico, de un mínimo de 7 décadas, con un límite inferior sumamente bajo, de al menos 1 mHz. Esto implica la realización de ensayos de larga duración, incluso mediante manipulación matemática por transformadas rápidas de Fourier (FFT) de una superposición de frecuencias para reducir el tiempo de ensayo necesario.

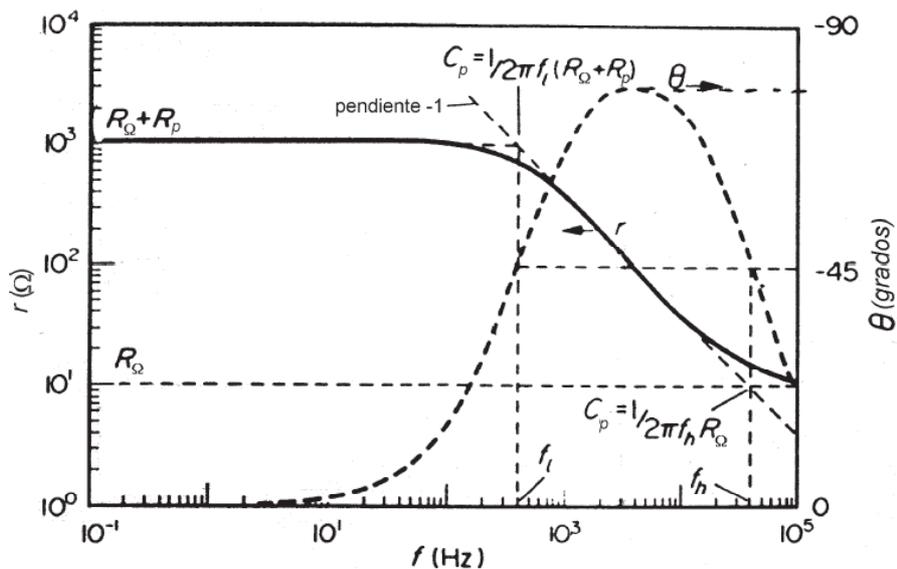


Figura 2.3. Diagramas de Bode de un circuito eléctrico simple.

Además de obtener los parámetros ya mencionados, la EIS permite obtener otros tras un proceso de calibración con patrones conocidos. Entre los parámetros que se pueden calcular, destacan el área real de la probeta estudiada (que da información de la formación de picaduras u otros procesos de degradación), la existencia de capas en la superficie de la probeta, su espesor y características, la respuesta del material cuando se encuentra sometido a potenciales diferentes del natural, etc. Diversas aplicaciones industriales usan la técnica de EIS para el control de calidad de metales recubiertos con capas de pintura o dieléctricos, y su comportamiento en medios corrosivos [8, 9].

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

2.2. INSTRUMENTACIÓN

La instrumentación electrónica básica, que permite obtener los espectros de impedancia de un sistema electroquímico, está constituida por un generador/analizador de funciones (conocido como FRA por sus siglas en inglés “Frequency Response Analyser” o “lock-in amplifier”), el cual puede analizar o aplicar señales sinusoidales, en un amplio rango de frecuencias a un potencioestado de alta velocidad de respuesta y sensibilidad (ver Figura 2.4).

El potencioestado aplica la señal sinusoidal correspondiente al electrodo de trabajo en la celda electroquímica. La respuesta del electrodo medida por el potencioestado es alimentada a un analizador de funciones digital, el cual determina la respuesta de impedancia y el ángulo de fase correspondientes a cada frecuencia estudiada. Aunque es posible utilizar un potencioestado manual para la captura o registro de los datos, el almacenamiento y la manipulación de los mismos se efectúa en una computadora.

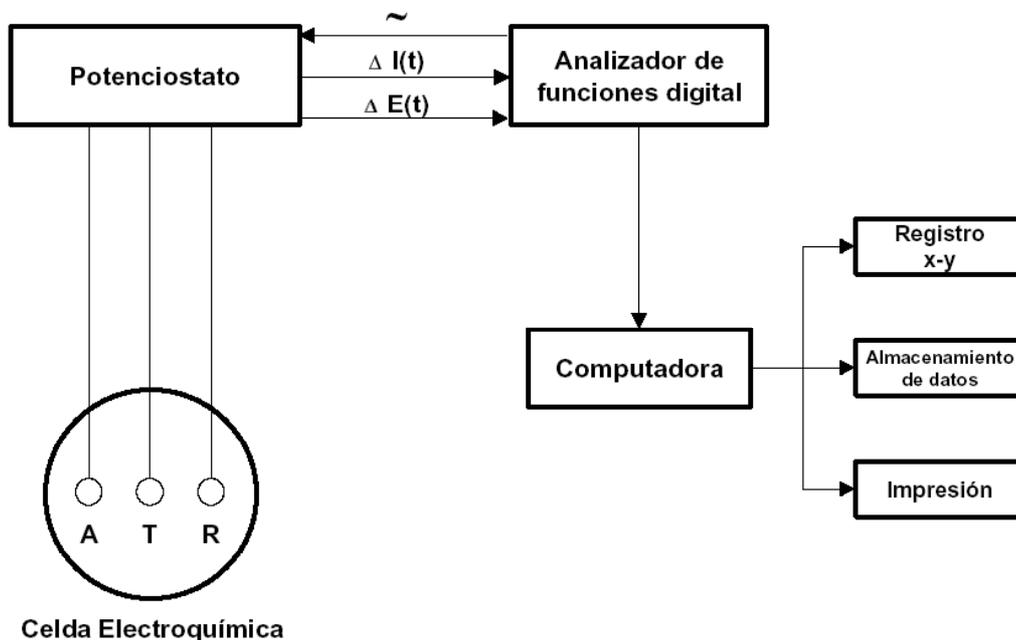


Figura 2.4. Representación esquemática de la instrumentación empleada en estudios de EIS. *A*: electrodo auxiliar. *T*: electrodo de trabajo. *R*: electrodo de referencia.

La tecnología actual permite realizar estudios de EIS en sistemas electroquímicos con relativa sencillez. Los programas de cómputo disponibles simplifican considerablemente la operación de los equipos electrónicos y, en general, requieren únicamente de la definición de unos cuantos parámetros por parte del usuario. Lo anterior ha hecho que la obtención experimental de espectros de impedancia sea relativamente sencilla.

2.3. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

El análisis de la información generada por la técnica de EIS depende, como en la mayoría de las técnicas electroquímicas, del tipo de información que el usuario requiera. Se pueden considerar dos tipos de análisis:

- a) Análisis gráfico.
- b) Ajuste de los datos obtenidos a la respuesta de circuitos eléctricos equivalentes.

Existen casos en que la mayoría de la información requerida puede ser obtenida mediante la inspección de los gráficos correspondientes conjuntamente con cálculos simples. Lo anterior es particularmente útil cuando, por ejemplo, el parámetro de interés es la velocidad de corrosión de un sistema dado.

2.3.1. ANÁLISIS GRÁFICO

La representación de los componentes real e imaginario de la impedancia (mostrada en la Figura 2.2) hace referencia a un circuito simple. En estudios de corrosión el análisis gráfico de un espectro de impedancia permite obtener parámetros relacionados con la cinética de corrosión de un metal en un medio dado.

A partir de un diagrama de Nyquist es posible estimar el valor de la resistencia de la disolución (R_s) como el límite a alta frecuencia de la parte real. La suma de la resistencia de polarización (R_p) y R_s es igual al límite de la parte real a frecuencias bajas. La capacitancia del sistema (C_p), puede ser calculada a partir de la frecuencia en la cima del semicírculo del diagrama de Nyquist y del valor de R_p , ya que en este punto se cumple:

$$\omega = \frac{1}{R_p \cdot C_p} \quad (\text{Ec.2.7})$$

C_p puede calcularse en el diagrama de Bode de $\log |Z|$ frente a $\log(\omega)$, ya que a altas frecuencias, $|Z|$ está dado por la ecuación Ec.2.8, siempre y cuando la resistencia de la disolución sea pequeña [2].

$$\log|Z| = -\log(\omega) - \log(C_p) \quad (\text{Ec.2.8})$$

La ecuación 2.8 indica que, a frecuencias altas, la relación entre $|Z|$ y ω es una línea recta de pendiente -1 . A fin de obtener el valor de C_p , dicha línea recta puede ser extrapolada al valor de frecuencia correspondiente y entonces:

$$|Z| = -\log(C_p) \quad (\text{Ec.2.9})$$

No obstante, este procedimiento sólo es válido si la resistencia de la disolución es pequeña; de lo contrario, el error asociado puede ser considerable.

Un problema que puede presentarse comúnmente en los estudios de EIS es la estimación de parámetros a partir de datos que no alcanzan el límite a bajas frecuencias y que, por tanto, muestran un semicírculo parcial. Esta situación se presenta cuando la relación RC es grande. Este comportamiento puede presentarse en metales pasivos o metales en los que se forma una película conductora porosa de superficie grande y capacitancia alta. En este tipo de casos, el uso de gráficos de admitancia puede auxiliar en el análisis de los datos.

2.3.2. ANÁLISIS MEDIANTE CIRCUITOS ELÉCTRICOS EQUIVALENTES

Un circuito equivalente es una combinación de elementos pasivos (resistencias, capacitancias, inductores y otras formas de impedancias distribuidas) que dan la misma respuesta, en todo el rango de frecuencias, de una celda de corrosión.

Cuando el análisis de los datos de EIS se realiza mediante un ajuste de los datos experimentales a un circuito eléctrico equivalente se obtienen valores de diferentes parámetros eléctricos. Estos valores son utilizados para obtener información, tanto de velocidades de corrosión como de mecanismos de corrosión.

En el uso de circuitos eléctricos equivalentes para el análisis de datos de EIS es necesario considerar que, como ya se ha mencionado, suele existir un gran número de configuraciones de circuitos que pueden reproducir, con la misma precisión, la respuesta que se obtiene experimentalmente de un sistema real. En la Figura 2.5 se muestra el diagrama de Nyquist de un sistema en el que se observan dos semicírculos en su espectro de impedancias.

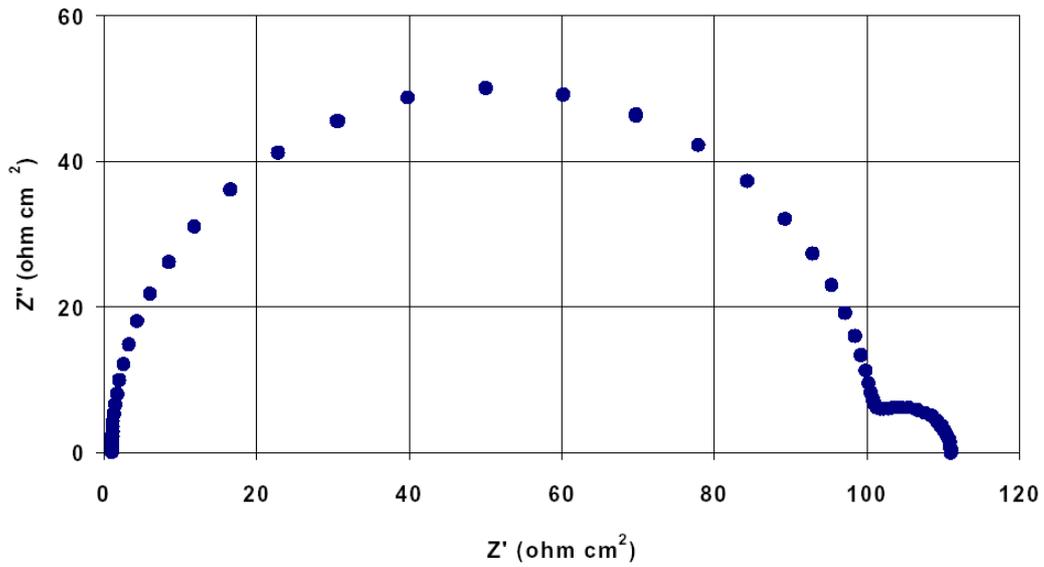


Figura 2.5. Diagrama de Nyquist de un sistema con dos semicírculos en su espectro.

El espectro de la Figura 2.5 puede ser descrito, con precisión similar, por los cinco circuitos de la Figura 2.6:

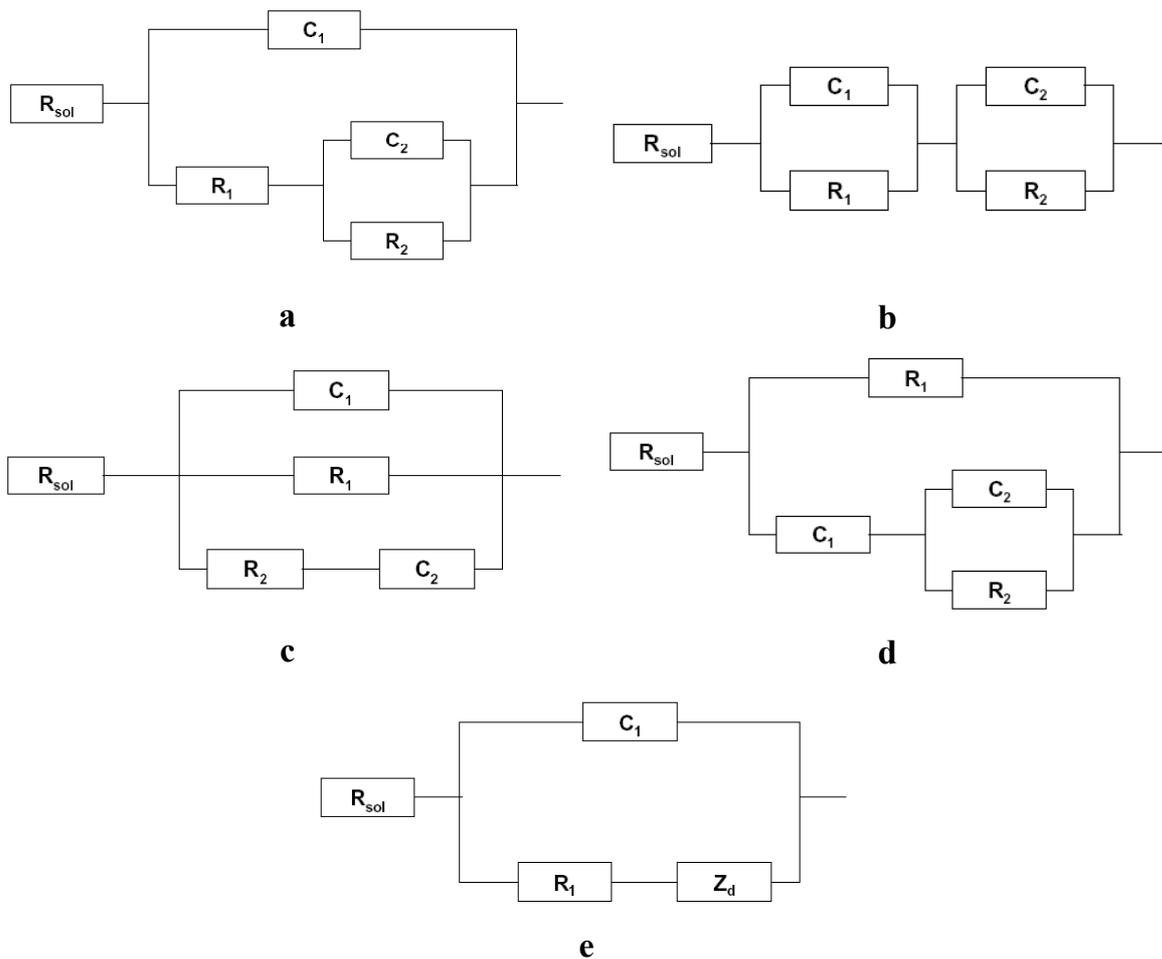


Figura 2.6. Circuitos equivalentes que describen un sistema con dos semicírculos en el espectro.

Los circuitos a y b de Figura 2.6 son configuraciones propuestas para describir los espectros de impedancia que se obtienen en metales con recubrimientos en la superficie, en los cuales un par de elementos RC es asociado al proceso de corrosión y otro al recubrimiento.

Por otra parte, los circuitos c, d y e no tienen una explicación física clara, a pesar de poder describir adecuadamente los resultados para el caso comentado.

En la actualidad, existen varios programas de cómputo que permiten simular y ajustar datos experimentales de EIS a la respuesta de impedancia de circuitos complejos de manera sencilla mediante diferentes métodos numéricos. Estos programas permiten realizar inferencias sobre el proceso de corrosión con relativa sencillez, a pesar de la matemática compleja que es requerida.

Pese a todo, es importante conocer previamente cuál es el fundamento electroquímico del sistema que se está estudiando para plantear circuitos eléctricos equivalentes con un significado físico.

2.4. VENTAJAS DE LA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIAS ELECTROQUÍMICAS

Las técnicas electroquímicas convencionales, tales como la voltametría cíclica, la polarización anódica o los pulsos de potencial y de corriente permiten hacer caracterizaciones sobre velocidades y mecanismos de reacción, la estructura de la doble capa, características difusivas, morfología del electrodo o la estructura de la interfase. No obstante, estas técnicas, generalmente, desplazan el sistema lejos del equilibrio, por lo que las velocidades de reacción los parámetros interfaciales pueden ser alterados por el propio método de medición.

La impedancia es uno de los valores más importantes que puede ser medido en electroquímica y ciencia de la corrosión. Si se efectúa un muestreo con un ancho de banda infinito, éste contendrá toda la información que puede ser obtenida del sistema mediante medios puramente eléctricos.

Entre las principales ventajas de la técnica de EIS, se encuentran las siguientes:

- Las mediciones pueden llevarse a cabo en estado estacionario u otra condición específica.
- El sistema puede ser tratado como lineal.
- Todos los parámetros pueden ser determinados con un único experimento.

- Es una medición eléctrica relativamente sencilla que puede ser automatizada.
- Se pueden caracterizar las propiedades del medio y de la interfase en todo tipo de materiales (conductores, semiconductores, dieléctricos, cerámicos, composites, etc).
- Es posible verificar los modelos de reacción.
- Pueden realizarse mediciones en electrolitos de baja conductividad.
- Se trata de una medición de elevada precisión.
- Es una técnica no destructiva cuando se aplica bajo condiciones de equilibrio.

2.5. LIMITACIONES DE LA TÉCNICA

A pesar de las ventajas de la técnica de EIS sobre otras, no se trata de un método perfecto de análisis y tiene algunas limitaciones conocidas.

Una limitación bastante importante está relacionada con el tiempo necesario para llevar a cabo un ensayo completo. El ensayo consiste en un barrido de frecuencias desde frecuencias altas a frecuencias muy bajas, esperando cada vez a la estabilización del sistema antes de hacer sus medidas. Por tanto, las medidas de frecuencia más baja son mucho más lentas que las de frecuencia alta y afectan a la duración del ensayo.

La teoría de análisis de señal prevé la equivalencia de los dominios temporales y en frecuencia. Se puede entonces asegurar la unicidad del circuito equivalente a un espectro determinado sólo si conocemos el espectro para todas las frecuencias posibles. Sin embargo, hacemos medidas sólo en un rango de frecuencias, por lo que el circuito obtenido no tiene por qué ser el único válido en este caso. Por esta razón, es necesario realizar el barrido en el rango de frecuencia lo más extendido posible para discriminar mejor entre dos circuitos modelo. Una limitación aparece, entonces, debida a las diversas frecuencias de corte del equipo de medida y análisis. Si pasamos una frecuencia de corte de uno de estos aparatos, el resultado final se ve afectado.

Por último, las altas frecuencias utilizadas a menudo tienen un efecto no deseado en los mismos hilos que unen las probetas al equipo de medida. Estos hilos metálicos constituyen una inductancia parásita que aparece en alta frecuencia.

2.6. CARACTERIZACIÓN DE BIOMATERIALES MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIAS ELECTROQUÍMICAS

Los metales resultan ser los materiales más adecuados en la reparación o reemplazo de tejido óseo dañado para aquellas aplicaciones que impliquen esfuerzo o carga, ya que combinan una elevada resistencia mecánica y a la fractura [10]. A pesar de esto, el uso de materiales metálicos en medios acuosos, como es el cuerpo humano, da lugar a la aparición de fenómenos corrosivos en medio húmedo, denominados procesos electroquímicos [11]. La liberación de productos de corrosión y de iones metálicos producida por la corrosión electroquímica y, en especial, por la retirada mecánica de la capa de pasivación y la corrosión galvánica, son causa de preocupación en las aplicaciones de los metales como biomateriales debido a sus posibles efectos citotóxicos [12-14].

La espectroscopía de impedancias electroquímicas (EIS) es una técnica muy versátil y muy adecuada para el estudio de los materiales de uso habitual como biomateriales, ya que permite el estudio tanto de la corriente como de la impedancia de transferencia del sistema estudiado. Es una de los métodos que más información proporciona sobre las propiedades de la interfase biomaterial/electrolito.

Aplicando una señal de excitación de pequeña amplitud al material y registrando su respuesta, es posible obtener información de las cinéticas de la transferencia de carga a través de la interfase electrodo/electrolito y de la estructura y propiedades de la interfase, ya sea para simplemente analizar el acabado superficial del biomaterial o para caracterizar la capa de óxido pasiva superficial o un recubrimiento protector, en el caso de que el biomaterial disponga del mismo.

Debido al amplio uso de esta técnica en el ámbito de la caracterización de materiales metálicos para implantes a lo largo de los últimos años, resulta conveniente un análisis más detallado de las aplicaciones prácticas y la información que esta técnica ha proporcionado, recientemente, en este campo de investigación.



Capítulo 3

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA DE LA APLICACIÓN DE LA
ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIAS ELECTROQUÍMICAS A LA
CARACTERIZACIÓN DE BIOMATERIALES



3. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA DE LA APLICACIÓN DE LA ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIAS ELECTROQUÍMICAS A LA CARACTERIZACIÓN DE BIOMATERIALES

En el Capítulo 2 de la presente Tesis de Máster se analizó el papel que los materiales metálicos juegan en su aplicación como implantes, contribuyendo a la reparación o reemplazo de tejido óseo dañado. Ya se ha comentado que los metales son más adecuados para aplicaciones que impliquen esfuerzo o carga en comparación con materiales cerámicos o poliméricos debido a que combinan una elevada resistencia mecánica y a la fractura [10]. No obstante, la principal limitación de estos materiales metálicos es la liberación de iones metálicos tóxicos que pueden llevar a reacción adversas del tejido y/o reacciones de hipersensibilidad [15]. Los biomateriales comúnmente usados actualmente incluyen las aleaciones en base cobalto, titanio y aceros inoxidable.

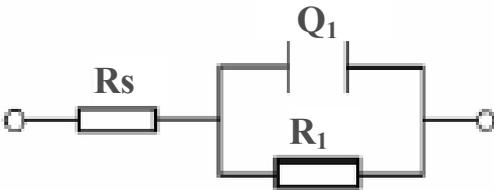
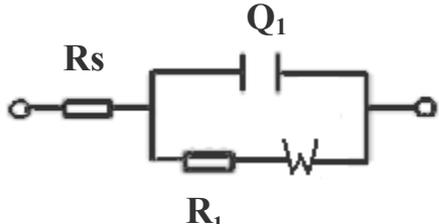
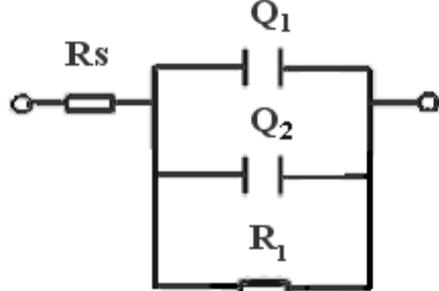
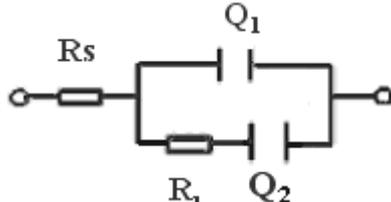
La corrosión es uno de los principales procesos que causa problemas cuando los materiales son usados como implantes en el cuerpo humano [16].

También se ha visto como en los últimos años la técnica de EIS ha sido empleada como uno de los métodos que más información proporciona sobre las propiedades de la interfase biomaterial/electrolito. Por medio del estudio de la respuesta del sistema ante una señal de excitación de poca amplitud en un amplio espectro de frecuencias, puede obtenerse información de las cinéticas de la transferencia de carga a través de la interfase electrodo/electrolito y de la estructura y propiedades de la interfase.

En este apartado se pretende realizar una revisión bibliográfica de los últimos años (2001-2007) de la utilización de la técnica de EIS en la interpretación del comportamiento electroquímico de aleaciones biomédicas en el cuerpo humano y/o fluidos que simulen el suero humano. Tras dicha revisión bibliográfica se ha visto que las principales aplicaciones de la técnica de EIS en la caracterización electroquímica de biomateriales pueden agruparse en cuatro campos:

- Recubrimientos.
- Mecanismos de corrosión y/o comportamiento electroquímico del biomaterial. Caracterización de la pasividad.
- Estudio de la adsorción de proteínas, células y tejidos.
- Influencia del acabado superficial (rugosidad).

Tal y como se vio en el Apartado 2.1, la interpretación de los espectros de impedancias suele hacerse a través de circuitos eléctricos equivalentes. Existe una considerable variedad de circuitos equivalentes a los que se recurre para modelizar los sistemas reales a partir de los datos experimentales obtenidos aplicando la técnica de impedancias en biomateriales. A continuación, se presentan los circuitos eléctricos equivalentes encontrados en bibliografía, acompañados de la nomenclatura esquemática que se empleará en las tablas sucesivas para referirse a los modelos aplicados en cada estudio.

	$R_s-(Q_1/R_1)$
	$R_s-(Q_1/(R_1-W))$
	$R_s-(Q_1/Q_2/R_1)$
	$R_s-(Q_1/(R_1-Q_2))$

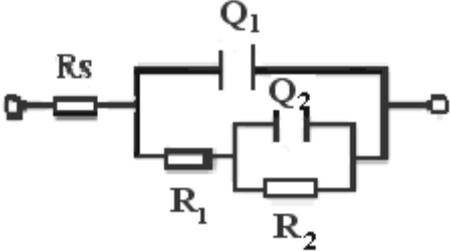
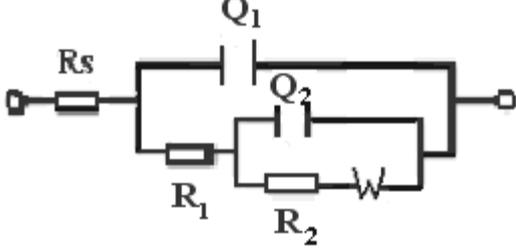
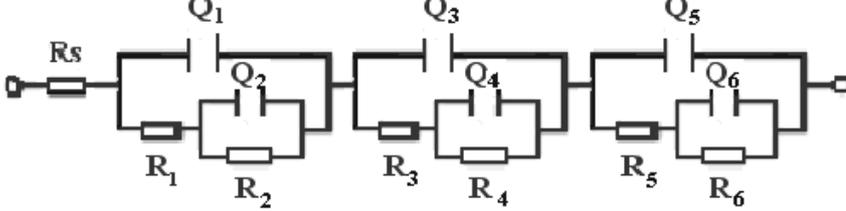
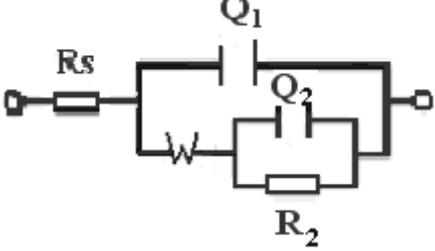
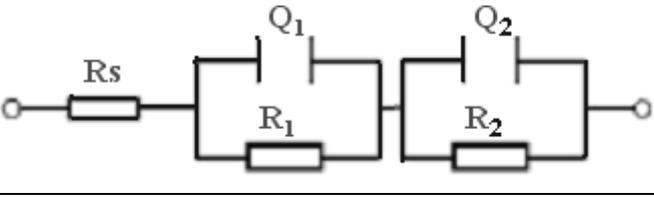
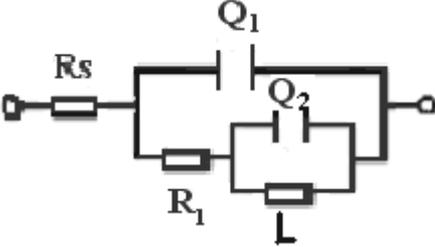
	$R_s - (Q_1 / (R_1 - (Q_2 / R_2)))$
	$R_s - (Q_1 / (R_1 - (Q_2 / (R_2 - W))))$
	$R_s - (Q_1 / (R_1 - (Q_2 / R_2)))_3$
	$R_s - (Q_1 / (W - (Q_2 / R_2)))$
	$R_s - (Q_1 / R_1) - (Q_2 / R_2)$
	$R_s - (Q_1 / (R_1 - (Q_2 / L)))$

Figura 3.1. Circuitos eléctricos equivalentes hallados en bibliografía relacionada con biomateriales. R_s : resistencia de la disolución. Q_x : capacitancias. R_x : resistencia. W : impedancia de Warburg. L : inductancia.

La elección de un circuito eléctrico equivalente u otro dependerá de las características de la superficie del biomaterial. Generalmente, un circuito equivalente con grupos RC en paralelo indica la presencia de una subcapa externa porosa y una subcapa interna compacta en la superficie. En el caso de optar por grupos de RC en serie, cada uno de esos grupos RC correspondería a capas compactas de distinta naturaleza superpuestas en la superficie del implante. Se incluye la impedancia de Warburg (W) en los casos en que tengan lugar fenómenos difusivos. Por último, el hecho de incluir un elemento inductor (L) suele asociarse con la formación de una capa superficial, como una capa pasiva, fenómenos de adsorción-desorción [17] o la relajación de los productos de corrosión en la superficie del biomaterial [18].

A continuación se van a tratar de forma individual cada una de las aplicaciones fundamentales de esta técnica.

3.1. RECUBRIMIENTOS

Es bastante común el empleo de recubrimientos en biomateriales con el fin de mejorar alguna de sus características, como una disminución de la fricción, un aumento de la resistencia al desgaste o a la corrosión, un aumento de la biocompatibilidad, etc.

La técnica de EIS permite caracterizar la interfase, además de parámetros como la porosidad o el área de delaminación del recubrimiento. Por ello, la técnica de EIS puede emplearse para caracterizar tanto las propiedades del recubrimiento, como su evolución y degradación con el tiempo.

En la Tabla 3.1 se presentan los principales estudios efectuados en esta línea de investigación durante los últimos años.

A partir de la Tabla 3.1 puede comprobarse que la mayoría de los estudios se efectúan sobre aleaciones de titanio, siendo los recubrimientos más estudiados los de carbono [21, 26, 27], SiO₂ [19, 23], TiN y TiO [25, 29]. Las condiciones de ensayo son prácticamente iguales en todos los casos, variando únicamente el rango de frecuencias aplicado y los tipos de electrodos, ya que en todos los casos la amplitud de la perturbación es la misma (5-10 mV) y todos los ensayos se efectúan a potencial a circuito abierto. Por lo que respecta a los electrodos, los electrodos auxiliares más empleados son el de platino y el de grafito, mientras que el electrodo de referencia suele ser el saturado de calomelanos.

Como electrolito pueden emplearse disoluciones salinas, aunque lo más común es utilizar disolución fisiológica de Hank (DFH) o fluido corporal simulado (SBF) con pH en torno a 7,4 y a 37 °C. Aunque existen ligeras variaciones en la composición, dependiendo del estudio concreto, puede considerarse que la disolución fisiológica de Hank y el fluido corporal simulado tienen la siguiente formulación genérica:

Tabla 3.2. Composición genérica de disolución fisiológica de Hank [20] y de fluido corporal simulado [23].

	NaCl	KCl	NaHCO ₃	NaH ₂ PO ₄ ·H ₂ O	Na ₂ HPO ₄ ·2H ₂ O	CaCl ₂ ·H ₂ O	MgCl ₂	MgSO ₄ ·7H ₂ O	Glucosa
DFH (g/L)	8,0	0,4	0,35	0,25	0,06	0,19	0,19	0,06	1,0
	Na ⁺	K ⁺	Mg ⁺²	Ca ⁺²	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	HPO ₄ ²⁻	HPO ₄ ²⁻	
SBF (mM/L)	142,0	5,0	1,5	2,5	148,8	4,2	1,0	0,5	

En cuanto a los circuitos equivalentes más empleados en este tipo de aplicaciones, existe diversidad de modelos utilizados; si bien, el más recurrente es el circuito simple [R_s-(Q₁/R₁)] empleado para las aleaciones control [30, 37, 40] o cuando el recubrimiento tiene carácter de monocapa [19, 22, 24, 28-29], y el de doble conjunto RC en paralelo (R_s-(Q₁/(R₁-(Q₂/(R₂)))), empleado en los casos en que existe una subcapa externa porosa y una subcapa interna más compacta [20, 25-26, 30].

Por último, cabe destacar que la información más relevante que se extrae al aplicar la técnica de EIS para el estudio de recubrimientos es la siguiente:

- Modelización de la **estructura superficial** del recubrimiento [20, 26, 30].

Tal y como se muestra en la Figura 3.2, es posible correlacionar el circuito eléctrico equivalente que más se ajusta a nuestro sistema con la estructura del

recubrimiento. En este caso concreto, un buen ajuste empleando un circuito equivalente del tipo $R_s-(Q_1/(R_1-(Q_2/R_2)))$ indica que el recubrimiento presenta una subcapa externa porosa y una subcapa interna más densa.

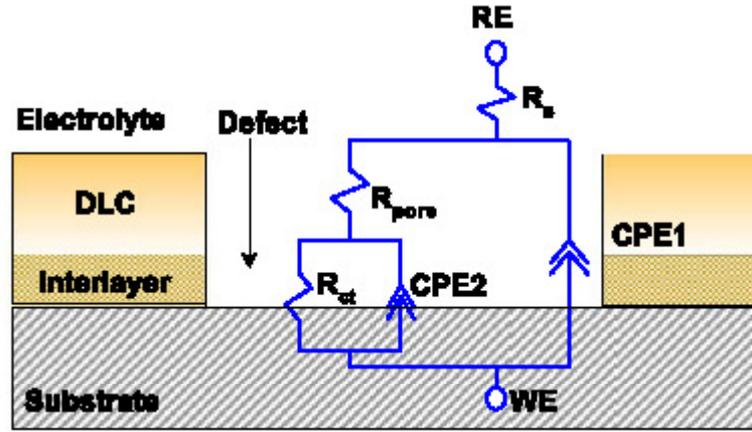


Figura 3.2. Circuito equivalente para un biomaterial con recubrimiento de carbono [26]. WE: electrodo de trabajo; RE: electrodo de referencia; DLC: capa de recubrimiento de carbono.

- **Porosidad / rugosidad** del recubrimiento [23, 26, 30].

Existen varias formas de caracterizar la superficie del recubrimiento a partir de los parámetros eléctricos del circuito equivalente aplicado. Por una parte, Gallardo et al. [23] afirman que la resistencia R_1 del circuito equivalente aplicado es inversamente proporcional al área de delaminación, A_{def} , hecho que permite monitorizar el parámetro de A_{def} a partir de R_1 según la siguiente expresión:

$$R_1 = \frac{\rho \cdot d}{A_{def}} \quad (\text{Ec. 3.1})$$

donde ρ y d : resistividad y espesor del recubrimiento.

Por otra parte, Kim et al. [26] también proporcionaban una expresión para monitorizar la fracción de volumen de agua asimilable (V) en función de la capacitancia del circuito (C_1) y otra para la porosidad superficial (P) a partir de R_p (R_2 en el caso de circuito para subcapa porosa y subcapa compacta):

$$V = \frac{\log\left[\frac{Cr(t)}{Cr(0)}\right]}{\log 80} \quad (\text{Ec. 3.2})$$

$$P = \frac{R_{p \text{ sustrato}}}{R_{p \text{ recubrimiento/sustrato}}} \cdot 10^{-\left|\frac{\Delta E_{\text{corr}}}{\beta_a}\right|} \quad (\text{Ec. 3.3})$$

Cr(t) y Cr(0): capacitancia recubrimiento (C_1) a tiempo t y tiempo inicial.
 ΔE_{corr} : diferencia potencial entre recubrimiento y sustrato. β_a : pendiente anódica de Tafel. 26

Por último, cabe destacar que el parámetro n también informa de la rugosidad superficial, siendo ambos términos inversamente proporcionales [30].

- Capacidad de un determinado recubrimiento para **aumentar la R_p** de la aleación. [20, 25, 26, 29].

Simplemente es necesario comprobar que el valor de la resistencia del circuito equivalente empleado (R_1) es superior en el caso de la aleación con recubrimiento con respecto a la aleación carente de ella. En el caso de emplear un circuito equivalente que simule varias subcapas, se toma como valor de R_p la suma de las resistencias o, en el caso de que las resistencias que corresponden a las capas externas sean muy bajas, basta tomar el valor de resistencia de la capa interna compacta (R_2) [25].

- **Evolución** de las propiedades del recubrimiento con el tiempo. [26]

La monitorización de parámetros como la R_p o la C_p con el tiempo se utiliza para evaluar el periodo de vida útil de un recubrimiento. A modo de ejemplo, en la Figura 3.3 se muestra un estudio realizado sobre acero inoxidable AISI 316L con diferentes recubrimientos. En este caso, se observa como la R_p se mantiene constante o disminuye en función de las características de la película de recubrimiento [26].

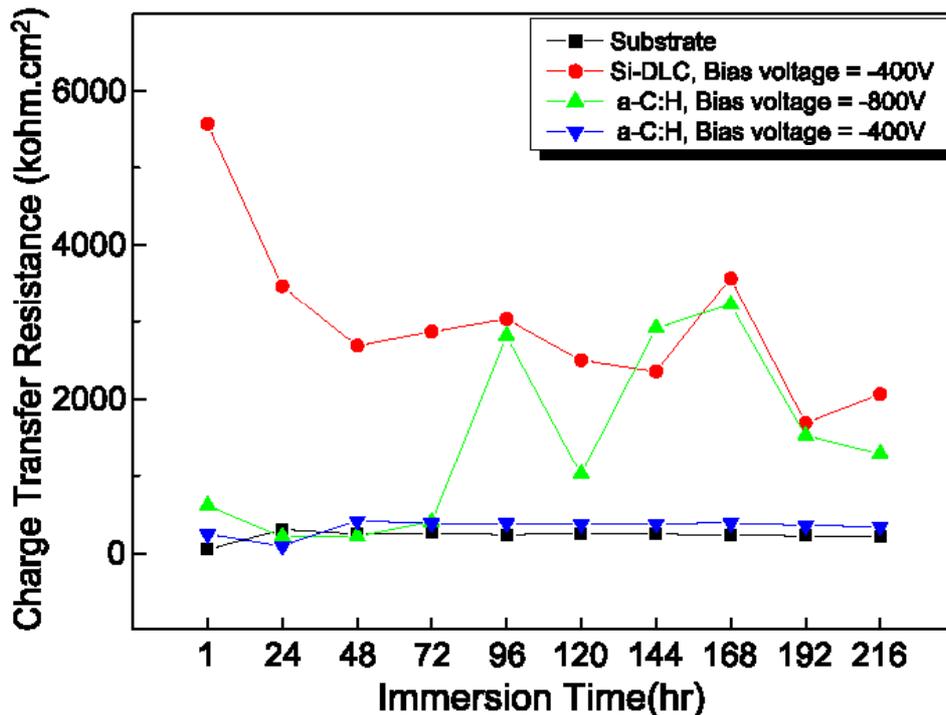


Figura 3.3. Evolución de la resistencia a la transferencia de carga con el tiempo de un acero inoxidable 316L con recubrimientos de carbono.

Cabe destacar que, en general, los estudios electroquímicos se emplean otras técnicas, junto con la de EIS, a fin de contrastar y complementar la información obtenida con esta última.

- Algunas de las técnicas complementarias empleadas permiten estudiar las características electroquímicas del material, como la medida del OCP o los ensayos potenciodinámicos [19, 21, 26, 30].

En la Figura 3.4 se muestra un ejemplo de curvas de polarización potenciodinámicas. En este caso, Wan et al. [25] comprobaron mediante el trazado de las curvas potenciodinámicas que las corrientes anódicas de las muestras con recubrimiento sufrían un descenso con respecto a la aleación sin tratar. Además, la muestra con recubrimiento de TiN presentaba la I_{corr} más baja, mientras que el E_{corr} del material recubierto con Ti-O/TiN era superior.

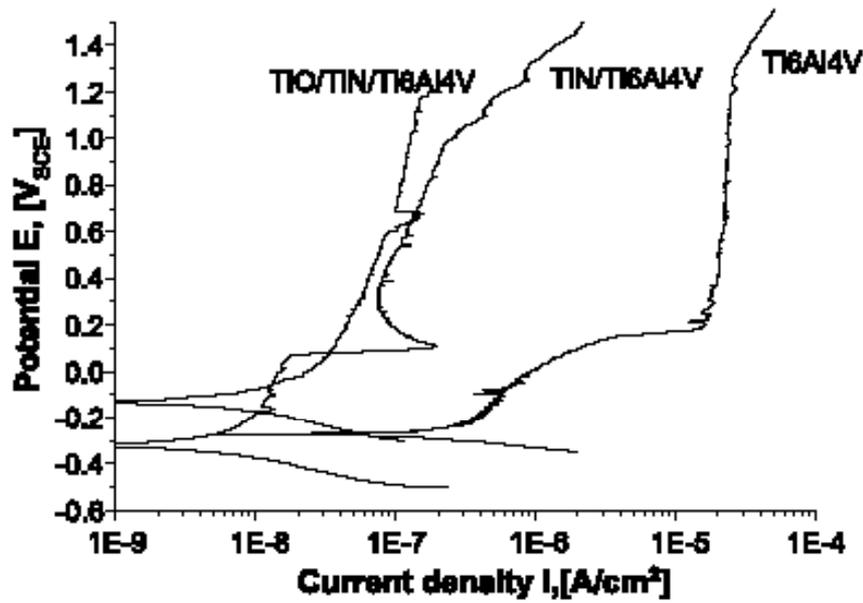


Figura 3.4. Curvas de polarización potenciodinámicas de muestras Ti6Al4V recubiertas con TiN, con Ti-O/TiN y no recubiertas. [25]

- Otras técnicas informan de la morfología y rugosidad de la superficie, como la microscopía de fuerza atómica (Atomic Force Microscopy, AFM) [21, 25, 26, 30] y la microscopía de barrido electrónico (Scanning electron Microscopy, SEM) [25, 26].

Centrándonos de nuevo en el estudio de Wan et al. [25], se empleó también la técnica de AFM (Figura 3.5), de manera que pudo comprobarse que los dos recubrimientos estudiados (TiN y Ti-O/TiN) presentaban granos de tamaño nanométrico y una superficie densa y suave, lo cual contribuía a explicar, en parte, su resistencia a corrosión y al desgaste.

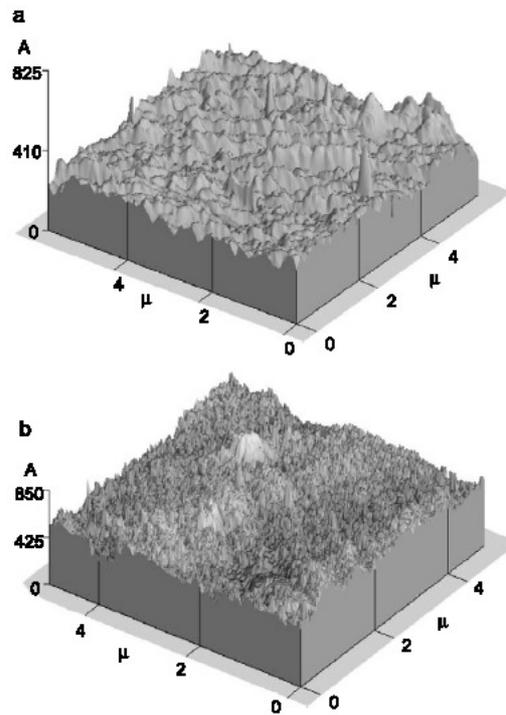


Figura 3.5. Morfología AFM de las capas de TiN y Ti-O/TiN sobre sustrato de silicio. a) Ti6Al4V recubierto de TiN y b) Ti6Al4V recubierto de Ti-O/TiN.

- Finalmente, otras técnicas están orientadas a proporcionar información sobre la composición de la superficie del biomaterial, como la difracción de rayos X (X-Ray Diffraction, XRD) [20, 23], la espectroscopía de infrarrojos (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR) [23] y la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (X-Ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) [29-30].

En las Figuras 3.6 y 3.7 se muestran ejemplos del empleo de estas técnicas, en concreto de XRD y FTIR, respectivamente. En el primer caso, Metikos-Hukovic et al. [20] aplicaron la técnica de XRD en las muestras de Ti, Ti6Al4V y Ti6Al6Nb recubiertas de fosfato cálcico y se identificaron así especies como el β -tricalcio fosfato y el hidroxiapatito carbonatado en la superficie de los biomateriales (Figura 3.6).

Asimismo, Gallardo et al. [23] aplicaron espectroscopía de infrarrojos para estudiar la evolución de los grupos CH₃ en los recubrimientos de SiO₂ en función de la temperatura de sinterización (entre 400 y 550°C). A partir de 550°C sólo hay contenidos residuales de grupos metilo, mientras que el comportamiento de los materiales tratados a 400 y 500°C es muy parecido (Figura 3.7).

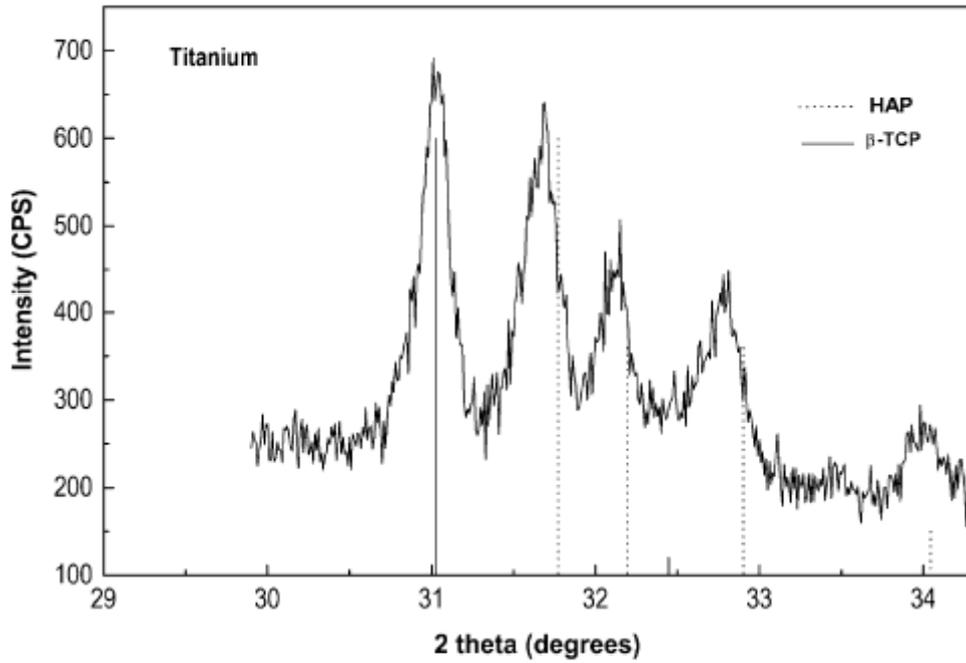


Figura 3.6. Patrón XRD grabado en la superficie de un electrodo de titanio con recubrimiento de fosfato cálcico mediante sol-gel. (—): β -fosfato tricálcico. (---): hidroxiapatito.

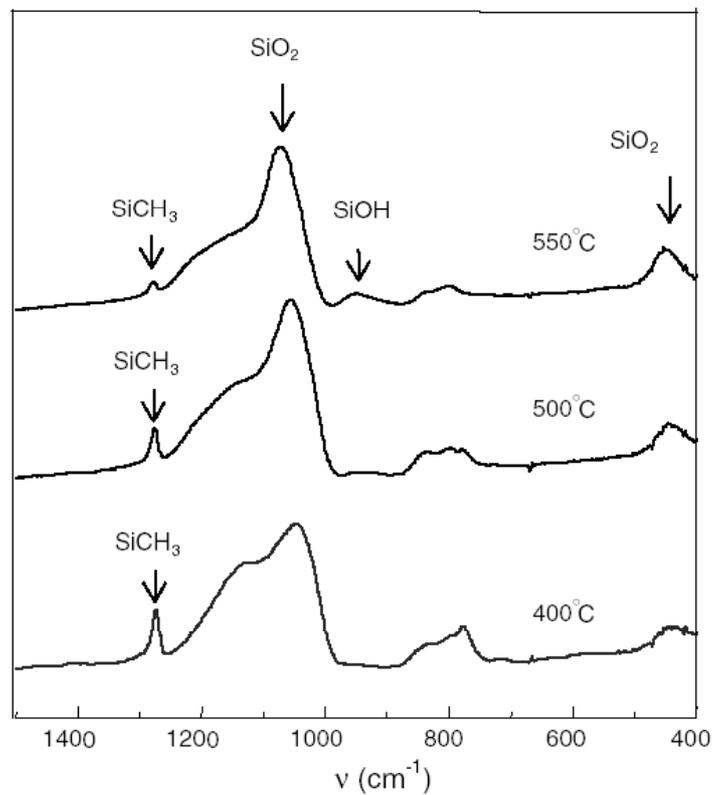


Figura 3.7. Espectro FTIR de los recubrimientos tratados a 400, 500 y 550°C. Se indican los picos de Si-CH₃.

3.2. MECANISMO DE CORROSIÓN Y COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO

Durante las tres últimas décadas la técnica de EIS ha demostrado ser ventajosa para la caracterización de capas de óxido en la superficie de los metales. Esta técnica requiere procedimientos mínimamente invasivos y a partir de los datos obtenidos en los ensayos electroquímicos es posible conseguir información de la disolución de la capa pasiva (en términos de velocidad y tipo de control) y las características de la capa pasiva (espesor, constante dieléctrica de la capa pasiva, coeficiente de difusión de las especies difundidas, etc.).

Un espectro de impedancias que se obtiene como respuesta a la señal de excitación de pequeña amplitud, es frecuentemente interpretada en términos de un circuito eléctrico equivalente, que se basa en un posible modelo físico cuyos elementos representan y caracterizan las propiedades electroquímicas de las capas de óxido y sus características estructurales o el proceso físico-químico que tiene lugar en el sistema de estudio. Dependiendo de si la capa de óxido tiene estructura de monocapa o multicapa, si es porosa o si el proceso de transferencia de carga está afectado por limitaciones difusivas, el espectro en un amplio rango de frecuencias podría presentar una, dos o más constantes de tiempo a causa de las características y procesos anteriores.

En la Tabla 3.3 se presentan los principales estudios efectuados en este ámbito durante los últimos años.

Tras el análisis de investigaciones previas puede concluirse que el estudio de la capa de óxido pasiva es fundamental, ya que es la que determina las propiedades de la superficie del biomaterial en lo referente, ya no sólo a la resistencia a la corrosión y al desgaste, sino también su estructura y morfología en vistas a la interacción con las biomoléculas y su influencia en la oseointegración del implante.

Principalmente se estudia la influencia de la composición del medio en el comportamiento electroquímico del material [31, 33-34, 38, 40] y las características de la capa pasiva [18, 31-32, 35-37, 39].

Los materiales más ampliamente estudiados son el titanio y sus aleaciones [31, 35-38, 40] y las aleaciones en base Co-Cr [18, 33-34, 39].

Tal y como se comprueba en la Tabla 3.3, las condiciones de ensayo apenas varían de un estudio a otro. Los electrodos auxiliar y referencia suelen ser de platino y de calomelanos saturado, respectivamente. Todos los rangos de frecuencias empleados se encuentran entre 1 MHz y 1 mHz, y la amplitud de la señal perturbación es de 5 a 10 mV, la cual se aplica, generalmente, a potencial a circuito abierto.

Como electrolito tienden a emplearse disoluciones con más especies aparte del NaCl. Es por ello que suele emplearse fluido corporal simulado, disolución fisiológica de Hank o disolución salina tampón fosfato. Suele ajustarse la disolución a pH 6,8 ó 7,4 y la temperatura se mantiene a 37 °C.

Por lo que respecta a los circuitos equivalentes más empleados en este tipo de aplicaciones, existe diversidad de modelos utilizados. Lo más común es ajustar el sistema al modelo simple o a uno que contemple una estructura bicapa, ya sea con grupos RC en paralelo o en serie, aunque también existen casos en los que conviene incluir el término de impedancia de Warburg para tener en cuenta posibles procesos difusivos en la superficie [18, 31].

En definitiva, la principal información que se obtiene sobre la capa pasiva y el comportamiento electroquímico del material es la siguiente:

- **Estructura de la capa pasiva** [18, 31, 34, 36-37, 40].

En la Figura 3.8 podemos comprobar que la forma del diagrama de Nyquist permite seguir los cambios en la estructura de la capa pasiva (y por tanto, cambios en el circuito eléctrico equivalente a emplear) en función del potencial aplicado [34]. La existencia de una constante de tiempo indica que la capa de óxido es homogénea, mientras que si se presentan dos constantes distintas, puede indicar la existencia de dos subcapas [37].

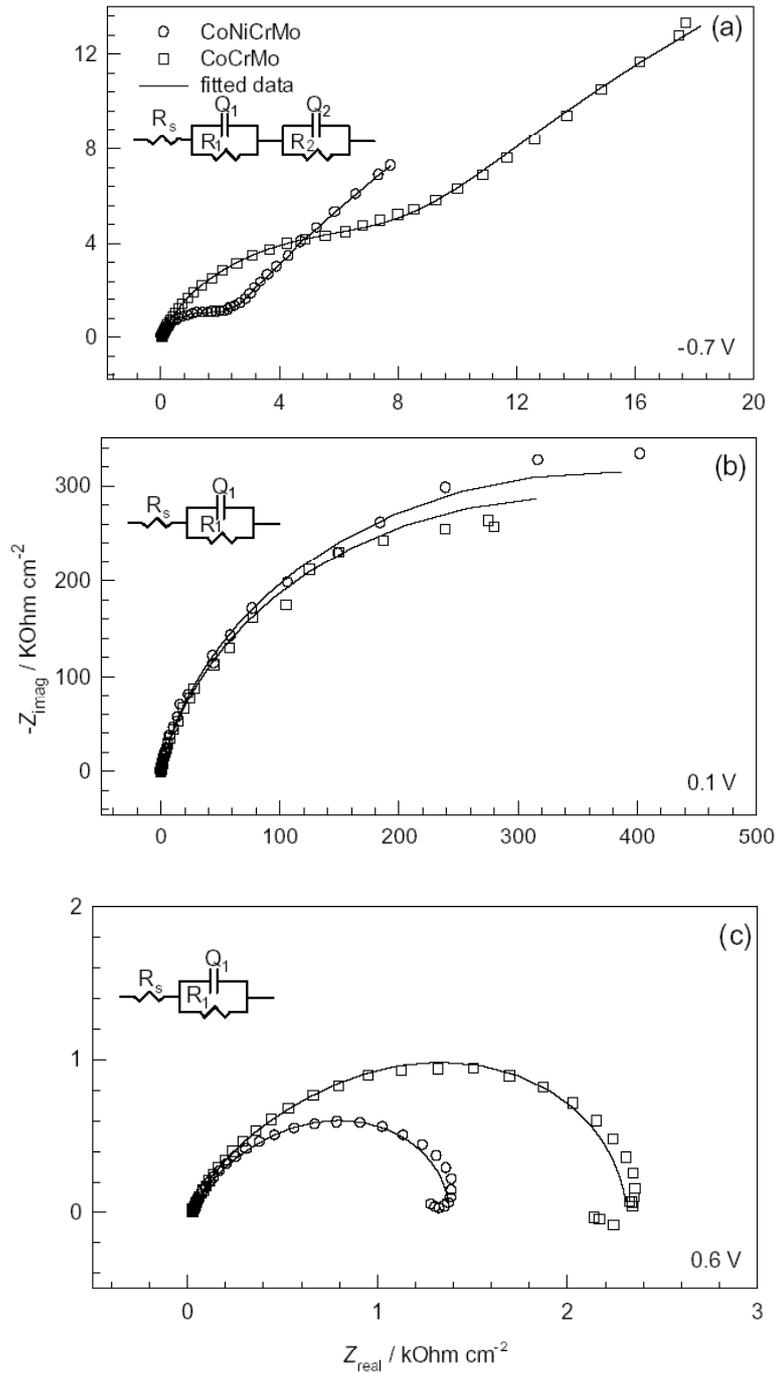


Figura 3.8. Diagrama de Nyquist, con los correspondientes circuitos equivalentes, para aleaciones CoNiCrMo y CoCrMo a distintos potenciales. a) $-0,7 \text{ V}$. b) $0,1 \text{ V}$. c) $0,6 \text{ V}$. [34]

· **Evolución de la capa pasiva** con el tiempo [18, 31, 33, 35, 40].

Para llevar a cabo estos análisis se monitorizan con el tiempo parámetros como la R_p o la C_p [31, 35]. Una disminución de la R_p sería indicativo de una disolución pasiva, que generalmente irá acompañada de un incremento de C_p .

En otros casos se obtienen los espectros de impedancias a un determinado potencial (OCP o una polarización constante) tras distintos periodos de inmersión. En un estudio efectuado por Tamilselvi et al. [40] sobre el comportamiento electroquímico de una nueva aleación de titanio también se comprobaba, mediante la variación del parámetro de desfase a partir de los diagramas de Bode, que al aumentar el tiempo de inmersión, la capa de óxido pasaba de ser muy estable y compacta (caracterizándose mediante un circuito eléctrico simple) a poseer una subcapa externa porosa de apatito y otra subcapa interna compacta de óxido (sustituyéndose el circuito eléctrico simple por otro con dos grupos RC en paralelo).

En la Figura 3.9 se muestra un ejemplo de la variación de un diagrama de Bode con el tiempo para una aleación de CoCrMo en NaCl. Puede observarse que la R_p aumenta con el tiempo de inmersión y la C_p disminuye, lo cual indica que la capa pasiva se vuelve más protectora con el tiempo.

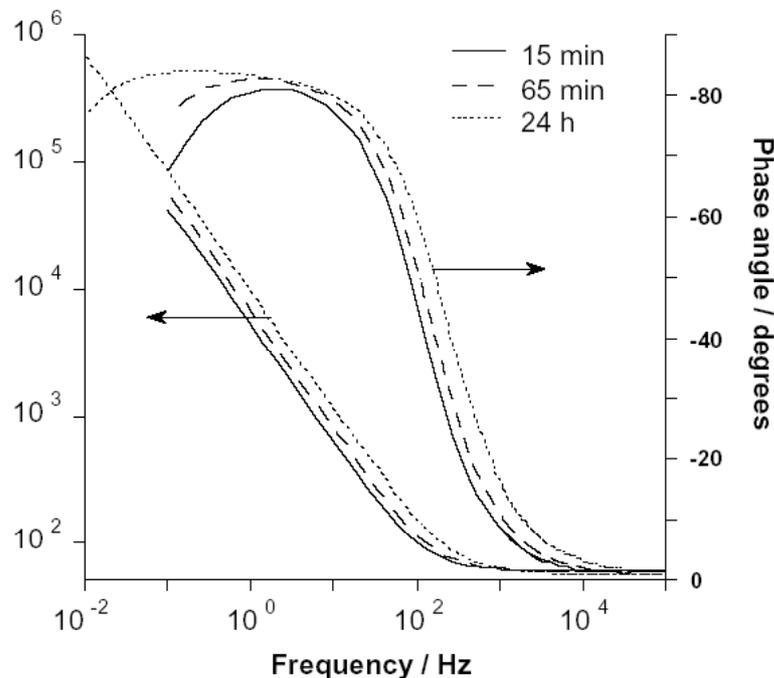


Figura 3.9. Medidas de EIS para la aleación CoCrMo tras distintos tiempos en una disolución de NaCl 0,14 M tamponada (pH 7,4, 37°C). OCP antes de la medida: 15 min, -381 mV; 65 min, -269 mV; y 24 h -99 mV. [33]

· **Disolución de especies** en el medio [18, 31, 33].

El parámetro de impedancia de Warburg (W) indica la existencia de procesos difusivos, lo que puede ser relacionado con la liberación de especies a la disolución. No obstante, este parámetro sólo informa de la capacidad bloqueante de la capa pasiva, de forma que no es posible saber la naturaleza de las especies que se disuelven mediante la técnica de EIS. En la Figura 3.10 se presenta la evolución de W con el tiempo de inmersión en un estudio de Fonseca et al. [31] sobre el comportamiento electroquímico del titanio en biofluidos artificiales con H_2O_2 . Cuanto mayor es el valor de W , mayor capacidad bloqueante tiene la capa de óxido superficial.

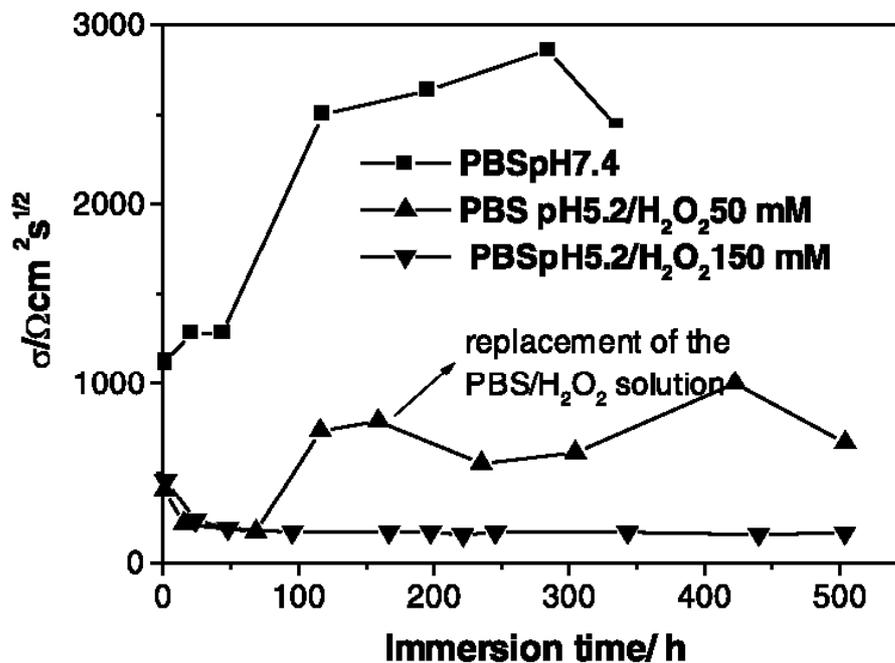


Figura 3.10. Evolución de la impedancia de Warburg, calculada mediante la simulación del espectro de impedancias para tres disoluciones de PBS. $T = 37^\circ C$. [31]

· **Resistencia a la corrosión** del material [18, 31, 33-34, 36].

Los parámetros de resistencia de los circuitos eléctricos equivalentes pueden relacionarse con la resistencia de polarización. En el caso de que la capa de óxido sea compacta y se utilice un circuito eléctrico simple, R_p se corresponde con R_1 . Por el contrario, si el óxido tiene una estructura bicapa y se utiliza un circuito con dos grupos RC (ya sea en paralelo o en serie), R_p será igual a R_2 o a $R_1 + R_2$, dependiendo de que la resistencia de la subcapa externa (R_1) sea despreciable frente a la de la interna (R_2) o no.

En la Figura 3.11b, se muestra la evolución de R_p con el tiempo presentada por Fonseca et al. en su estudio sobre el titanio en PBS [31], valores que se corresponden a los de R_2 del circuito equivalente empleado para la simulación de los espectros de impedancias registrados (Figura 3.11a).

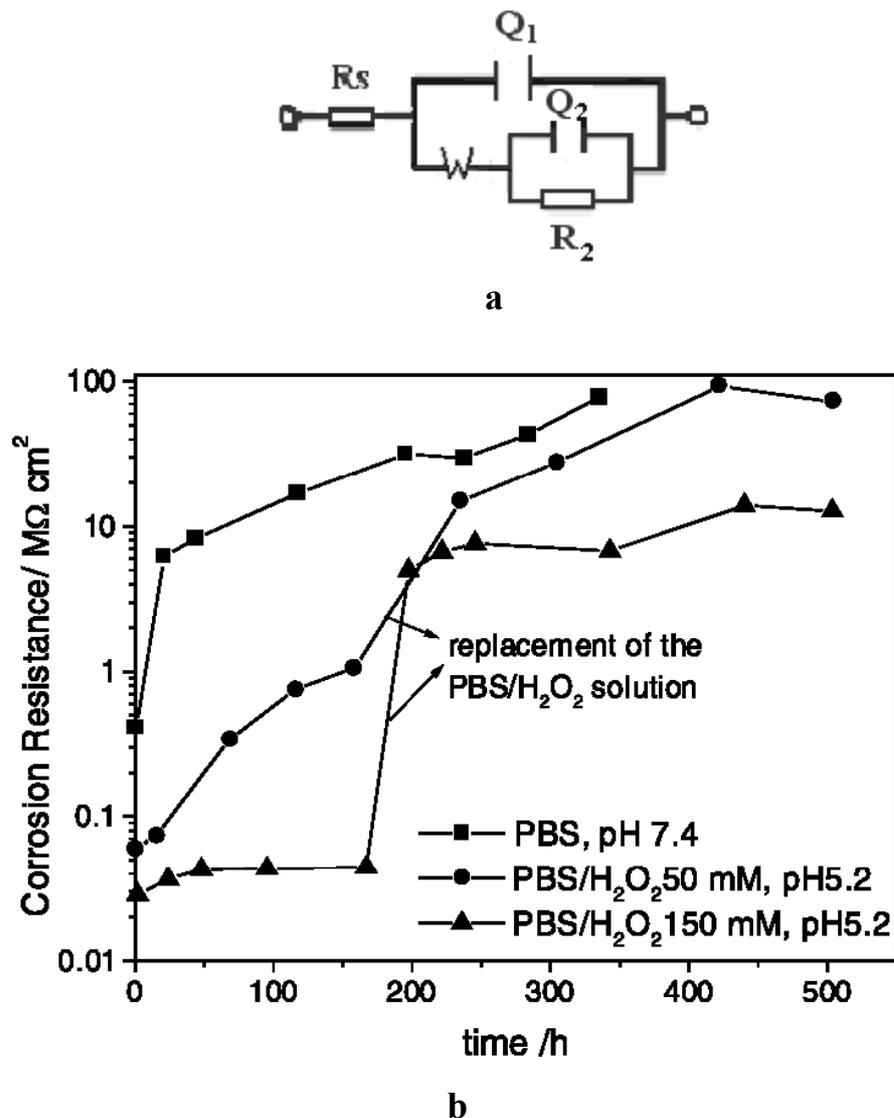


Figura 3.11. a) Circuito eléctrico equivalente empleado. b) Evolución de la resistencia a la corrosión con el tiempo de muestras de titanio inmersas en distintas disoluciones de PBS. Las disoluciones de PBS con H₂O₂ fueron reemplazadas por disoluciones de PBS tras 180 h. T = 37°C. [31]

Cabe indicar que, al igual que en el análisis de recubrimientos, en los estudios comentados se emplean otras técnicas a fin de contrastar y complementar la información obtenida de la técnica de EIS. De entre las técnicas utilizadas, cabe destacar las curvas potenciodinámicas [33, 36], XPS [33], voltametría cíclica [18, 33, 34] y SEM [31, 39].

3.3. ADSORCIÓN DE PROTEÍNAS, CÉLULAS Y TEJIDOS

Debido a que los implantes quirúrgicos están siendo aplicados a personas cada vez más jóvenes y a que la población vive durante más tiempo, es necesario garantizar una buena durabilidad a largo plazo y resistencia a la corrosión en los implantes [41]. Por lo tanto, conviene conocer la interacción entre los biomateriales y los tejidos a fin de mejorar la resistencia a la corrosión *in vivo* y la biocompatibilidad de los materiales. Una característica importante de un implante es su oseointegración, es decir, que haya un buen contacto entre el nuevo tejido óseo remodelado y la superficie del implante sin interposición de tejido fibrilar, lo que permite el apoyo y la transferencia de esfuerzos mecánicos del implante al tejido envolvente. La naturaleza de la superficie del material influirá directamente en las interacciones entre el tejido vivo y el implante.

La técnica de EIS representa un método muy sensible para el estudio *in situ* de la adsorción de moléculas orgánicas y biológicas, así como la caracterización de la adsorción de proteínas en la superficie de biomateriales.

En la Tabla 3.4 se presentan los principales estudios efectuados en relación a la adsorción de proteínas, células y tejidos en la superficie de los biomateriales.

Se ha comprobado que la interacción de los implantes con las especies orgánicas de los fluidos corporales ha sido objeto de estudio durante los últimos años, ya que es un aspecto fundamental que condiciona la aptitud de un material para su uso como implante.

Los materiales más ampliamente estudiados son principalmente el titanio y sus aleaciones [41-46, 48] y las aleaciones de Co-Cr-Mo [41, 44, 47], aunque también existen estudios con acero inoxidable AISI 316 [49, 50].

Queda reflejado en la Tabla 3.4 que las condiciones de ensayo son similares en todos los estudios. Los electrodos auxiliar y referencia suelen ser de platino y de calomelanos saturado, respectivamente, aunque en ocasiones se emplea grafito como electrodo auxiliar y Ag/AgCl como electrodo de referencia. El rango de frecuencias empleado es el usual en los ensayos electroquímicos, encontrándose acotado siempre entre 1 MHz y 1 mHz. La amplitud de la señal perturbación es de 5 ó 10 mV y se aplica a potencial a circuito abierto.

Para este tipo de aplicaciones, el electrolito empleado suele ser disolución salina tampón fosfato (PBS) con alguna proteína añadida, principalmente albúmina, o con cultivo de células osteoblásticas. También suelen emplearse, en vez de PBS, suero fetal bovino (SFB) o medio esencial mínimo. Suele ajustarse la disolución a pH 7,4 y la temperatura se mantiene a 37 °C.

Por lo que respecta al circuito equivalente empleado, los más utilizados vuelven a ser el circuito eléctrico simple y el circuito eléctrico que cuenta con dos grupos RC, ya sea dispuestos en paralelo o en serie. Se incluye el término de impedancia de Warburg en los casos en que aparecen procesos difusivos en la superficie [50].

La información principal que se extrae mediante EIS en lo referente a la adsorción de proteínas y células en la superficie es la siguiente:

· **Monitorización del proceso de adsorción** [41, 44, 45, 48, 49].

Generalmente es R_p el parámetro escogido para realizar el seguimiento con el tiempo de incubación, ya que un aumento de su valor indica un avance del proceso de adsorción [47]. Por otra parte, también puede escogerse C_p como parámetro a monitorizar. En ese caso C_p también informa de si la adsorción es homogénea o no, dependiendo de si su valor disminuye o aumenta, respectivamente [41, 46].

En la Figura 3.12 se muestra un ejemplo del registro de los valores de R_p (considerada como la suma de la resistencia del óxido y la resistencia de las células adsorbidas) para el Ti y la aleación Ti-6Al-4V con cultivo de células en función del periodo de incubación. Puede comprobarse que a medida que las células van

extendiéndose sobre la superficie del metal (24 h) los valores de R_p aumentan considerablemente en ambos materiales. Cuando las células alcanzan el periodo de proliferación (72 h), los valores de R_p se incrementan aún en mayor grado.

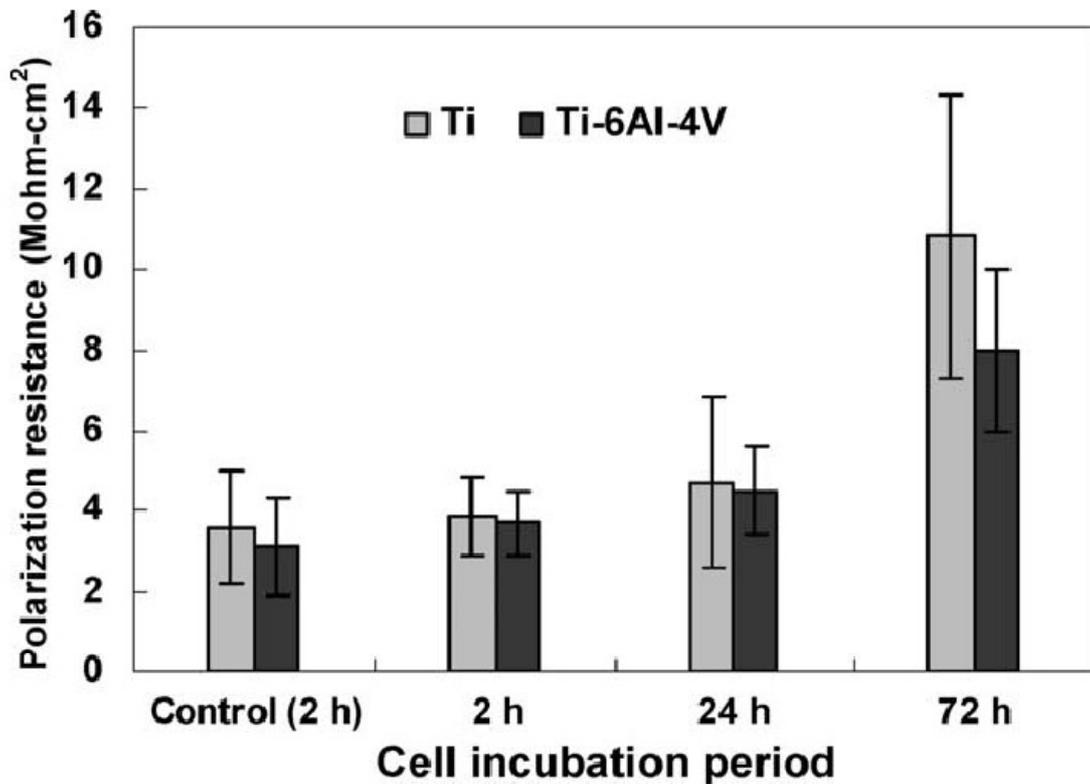


Figura 3.12. Resistencia de polarización de Ti y aleación de Ti-6Al-4V cultivada con células osteoblásticas U-2 tras distintos periodos de incubación. [45]

· **Cuantificación de las especies adsorbidas.** [50]

Aunque no es un recurso muy extendido en las investigaciones relacionadas con este campo, hay estudios en los que se relacionan los términos de R_p y C_p con la cantidad máxima de proteína adsorbida sobre la superficie del material y la concentración de proteína en la disolución [50]. R_p es inversamente proporcional a la densidad de carga superficial de las proteínas adsorbidas sobre los electrodos. La relación directa entre la cantidad de proteína adsorbida, Γ (mol/cm²) y la densidad de carga superficial, Q_{ADS} (C/cm²) se muestra en la siguiente expresión:

$$\Gamma = \frac{Q_{ADS}}{n \cdot F} \quad (\text{Ec. 3.4})$$

Donde n es el número de electrones transferidos y F es la constante de Faraday.

Smiechowski et al. [50] asumieron para el cálculo que el valor de n para todas las proteínas era igual a 1. La relación directa de Q_{ADS} con Γ se muestra en la siguiente expresión:

$$Q_{ADS} = \frac{F^2 A \Gamma}{4 \cdot R \cdot T} \quad (\text{Ec. 3.5})$$

Donde A es el área de los electrodos, R es la constante de gases ideales y T es la temperatura en Kelvin.

El análisis fue simplificado asumiendo que el proceso de adsorción de proteínas electroactivas contribuye al valor de la capacitancia de la interfase, es decir, al conjunto $C_{dl} - C_{ADS}$ (donde C_{dl} es la capacitancia de la doble capa y C_{ADS} es la capacitancia de adsorción).

La ecuación de Langmuir (Ec. 3.6) proporciona una relación entre la concentración de proteínas en la disolución, c , y la cantidad de material adsorbido en la superficie:

$$\frac{c}{\Gamma} = \frac{1}{B_{ADS} \Gamma_{MAX}} + \frac{c}{\Gamma_{MAX}} \quad (\text{Ec. 3.6})$$

Donde B_{ADS} es el coeficiente de adsorción y Γ_{MAX} representa la máxima cantidad de material que puede ser adsorbido en la superficie. Si se representa el término $\frac{c}{\Gamma}$ en función de c , se obtiene una línea recta de cuya pendiente y ordenada

es posible extraer Γ_{MAX} y B_{ADS} . El término B_{ADS} se relaciona con la afinidad de la proteína a los núcleos de adsorción de la superficie del electrodo a la temperatura considerada y puede obtenerse a partir de la energía libre de Gibbs de adsorción, ΔG_{ADS} . La energía libre de Gibbs de adsorción y B_{ADS} pueden calcularse a partir de la resistencia a la transferencia de carga relacionada con la adsorción (R_1) a través de esta modificación de la isoterma de Langmuir [52]:

$$\frac{c}{R_1^{-1}} = \frac{1}{B_{ADS} R_1^{-1} MAX} + \frac{c}{R_1^{-1} MAX} \quad (\text{Ec. 3.7})$$

· Influencia de las especies adsorbidas en la **resistencia a la corrosión** del material [42, 45, 46, 51].

El fenómeno de adsorción de proteínas influye en el circuito eléctrico equivalente a utilizar. En la Figura 3.13 se presentan los circuitos equivalentes empleados por Hiromoto et al. [42] en función de la disolución empleada. Puede observarse que se añade un grupo RC adicional en los casos en que existe adsorción de proteínas y células.

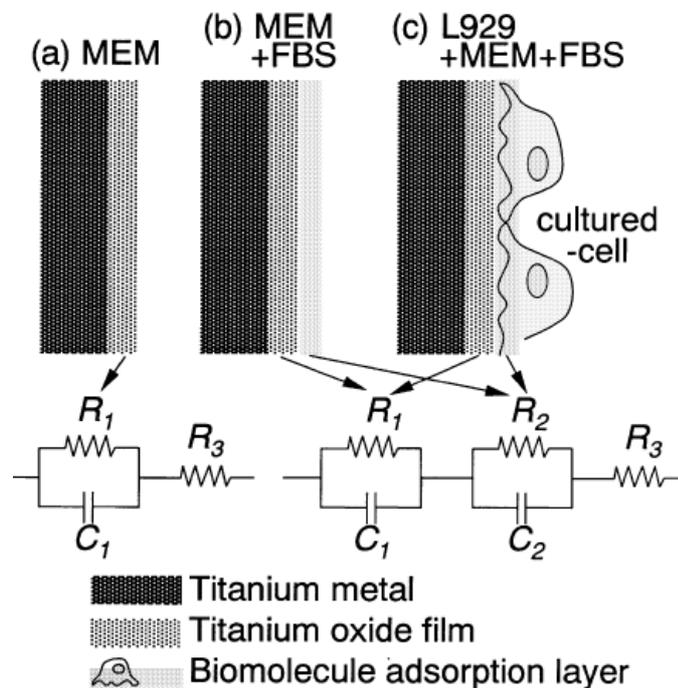


Figura 3.13. Modelos de la estructura de la superficie en diversas disoluciones y los correspondientes circuitos eléctricos equivalentes. R_3 : resistencia de la disolución. R_2 : resistencia de la capa de biomoléculas adsorbidas. R_1 : resistencia de la capa de TiO_2 . C_2 : capacitancia de la capa de biomoléculas adsorbidas. C_1 : capacitancia de la capa de TiO_2 .

En la Figura 3.14 puede comprobarse el efecto de la presencia de proteínas y células en el valor de la resistencia. Se representan los valores de R_3 , R_2 y R_1 para el titanio en las disoluciones estudiadas. La resistencia de la capa de biomoléculas (R_2) aumenta con la presencia de L929 (fibroblastos de murina) ya que se impide la difusión de iones y moléculas a través de la capa de biomoléculas adsorbidas al aumentar la densidad de biomoléculas con la adsorción de células. Por otra parte, la resistencia de la capa de óxido (R_1) disminuye con la adición de suero fetal bovino (FBS) al medio esencial mínimo (MEM) debido probablemente a la difusión y reacción entre la superficie de TiO_2 y las proteínas, por lo que la incorporación de proteínas a la capa de óxido sería la causa de la reducción de su resistencia.

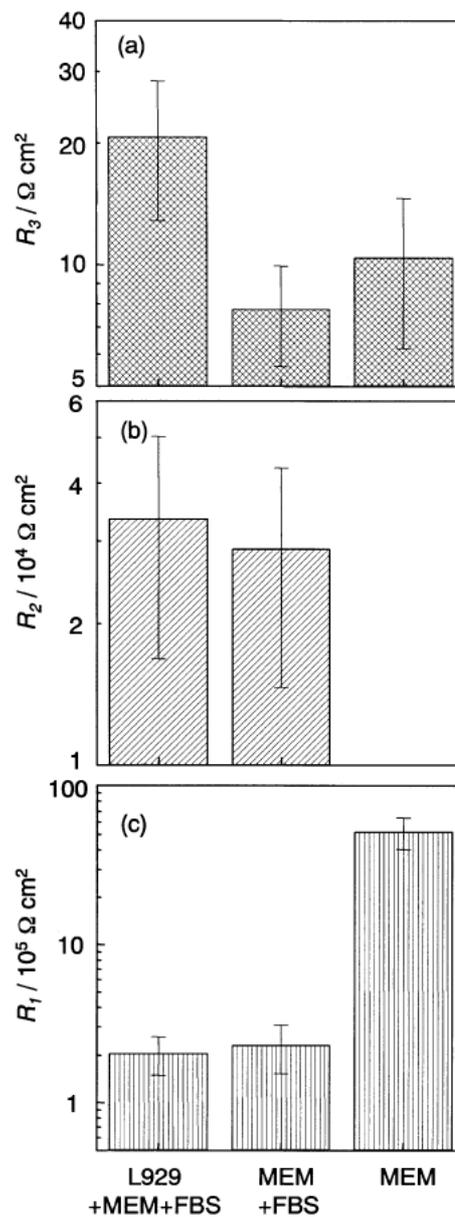


Figura 3.14. Valores de R_3 , R_2 y R_1 de los diagramas de Bode del titanio en diversos medios. [42]

3.4. ACABADO SUPERFICIAL

En el ámbito de los biomateriales las propiedades superficiales son factores determinantes en la adsorción de proteínas y la oseointegración. Además, el estado de la superficie también condiciona, en parte, la resistencia a la corrosión del implante. De hecho, en función de los parámetros que caracterizan las propiedades superficiales es posible determinar la aplicación concreta de un biomaterial.

Es posible relacionar los parámetros que se obtienen aplicando la técnica de EIS con las propiedades superficiales. Así, por ejemplo, la influencia de la rugosidad puede ser descrita midiendo la evolución de C_p con el tiempo.

La ventaja de usar la técnica de EIS para medir la rugosidad de la superficie es que el electrolito penetra dentro de poros y grietas, de manera que se registra toda la superficie del electrodo, siempre que se tome un rango de frecuencias lo suficientemente amplio. De hecho, cuanto más baja es la frecuencia, más profundos y cerrados son los poros que se detectan.

La Tabla 3.5 recoge las características principales de los estudios llevados cabo recientemente en relación con el análisis del acabado superficial de biomateriales mediante la técnica de EIS.

Tal y como se ha comprobado la técnica de impedancias también puede servir para analizar la influencia del acabado superficial en las propiedades de la interfase.

Para esta aplicación en concreto los estudios se realizan mayoritariamente sobre titanio puro con distintos acabados superficiales o recubrimientos [7, 53-56], aunque también se emplea con acero inoxidable 304 con distintos acabados superficiales [6].

Nuevamente, las condiciones de ensayo no presentan diferencias significativas entre los distintos estudios. Los electrodos auxiliar y referencia son de platino y de calomelanos saturado, respectivamente, aunque en ocasiones se emplea Ag/AgCl como electrodo de referencia. El rango de frecuencias empleado suele encontrarse entre 100 kHz y 1 MHz y la amplitud de la señal perturbación es de 10 mV, aplicándose siempre a potencial a circuito abierto.

Suelen emplearse disoluciones sencillas como electrolito, principalmente disoluciones salinas o disolución de PBS. El pH suele estar entre 6 y 8 y los ensayos se realizan a temperatura ambiente o a 37 °C.

En la mayoría de los estudios se empleó un circuito eléctrico simple en el que la capacitancia fue empleada para evaluar el área superficial efectiva.

A partir de los estudios consultados, las principales funciones que la técnica de EIS puede desarrollar en relación con el acabado superficial de los biomateriales son las siguientes:

- **Comparación de distintas superficies.** [7, 53-56]

Tras la búsqueda bibliográfica se ha visto que la aplicación más extendida de la técnica de EIS en relación con las propiedades superficiales se basa en su empleo para comparar aleaciones con distinto acabado superficial.

En la Figura 3.15 se presentan los diagramas de Bode de muestras de titanio de un estudio sobre distintos acabados superficiales [53]. Puede observarse que hay muestras concretas, como la especie con tratamiento de pulverizado de plasma a vacío (VPS), que poseen un comportamiento completamente distinto al resto a lo largo de todo el rango de frecuencias. La muestra de VPS presenta un comportamiento muy alejado del capacitativo, lo cual indica poco carácter pasivable. De esta manera, mediante la observación de los espectros de impedancias es posible discriminar aquellos tratamientos que merman las propiedades electroquímicas necesarias para un biomaterial.

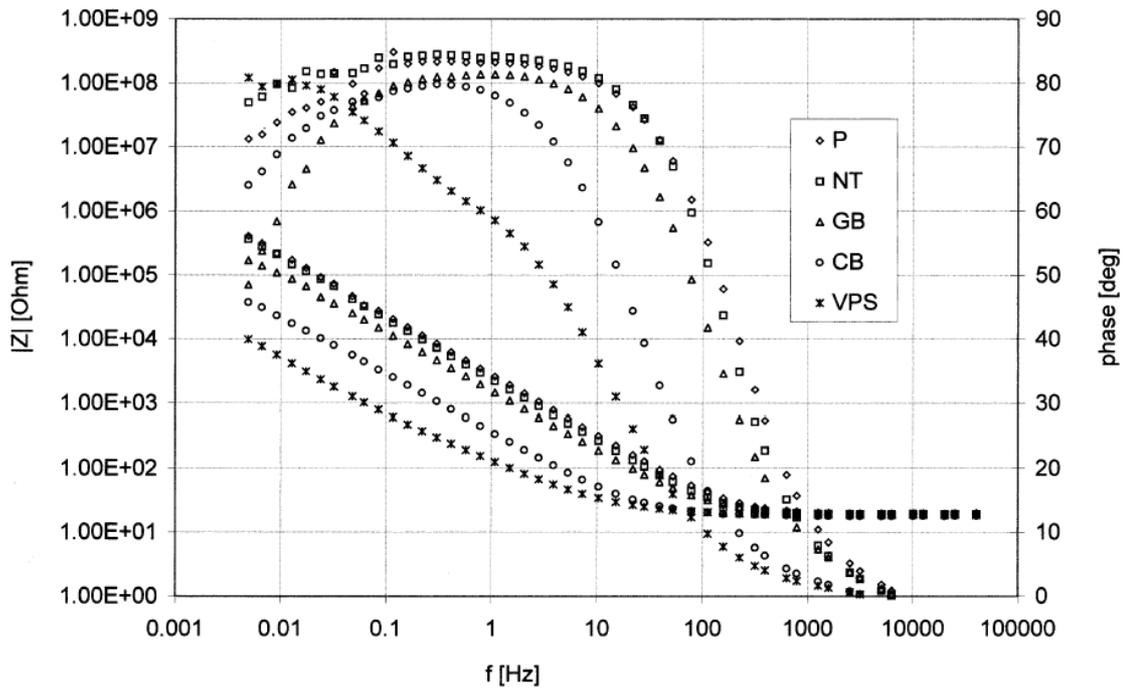


Figura 3.15. Resultados del espectro de impedancias para titanio con distintas modificaciones superficiales [53]

• **Medida de la rugosidad superficial.** [6, 7, 53-56]

Otra de las principales utilidades de la técnica de impedancias en la caracterización de la superficie es analizar la relación que existe entre la capacitancia (C) y el área superficial efectiva (A_{ef}) [7,56]:

$$C = \epsilon \epsilon_0 \frac{A_{ef}}{d} \quad (\text{Ec. 3.8})$$

donde ϵ es la constante dieléctrica del medio, ϵ_0 es la permitividad dieléctrica en el vacío, d es la distancia entre las capas cargadas.

A partir de esta expresión se comprueba que la capacitancia es proporcional al área superficial efectiva. Análogamente a una resistencia eléctrica, la resistencia de polarización es inversamente proporcional al área superficial, si los demás parámetros permanecen constantes. El parámetro n también es un indicador de la rugosidad, entendiéndose que ambos términos son inversamente proporcionales [54, 55].

• **Medida de la porosidad.** [56]

En su estudio sobre muestras de titanio con distintas técnicas de anodizado, Souza et al. [56] relacionan los parámetros del circuito equivalente empleado (Figura 3.16) con la porosidad de la superficie.

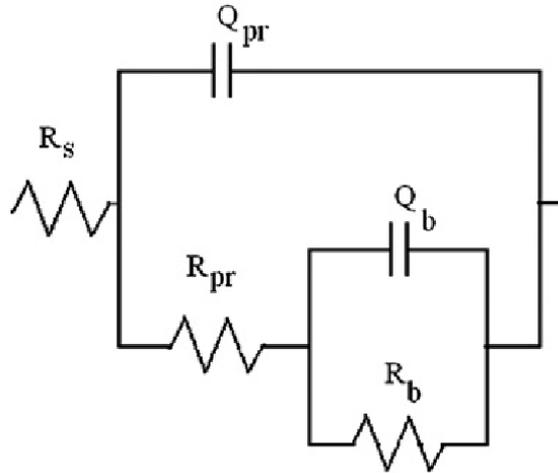


Figura 3.16. Circuito equivalente empleado para la interpretación del espectro de impedancias. R_s : resistencia de la disolución. R_{pr} : resistencia de la capa porosa. Q_{pr} : CPE de la capa porosa. R_b : resistencia de la capa barrera. Q_b : CPE de la capa barrera. [56]

Si la resistencia de la capa porosa (R_{pr}) disminuye, indica que los poros de la capa externa crecen. Por otra parte, el hecho de que Q_{pr} aumente, indica un adelgazamiento de la capa externa.

• **Influencia de la rugosidad superficial en la resistencia a corrosión.** [6]

La disolución de constituyentes de la aleación varía con el acabado superficial y se correlaciona con el área superficial efectiva (A_{ef}). En la Figura 3.17 se muestran los valores de la resistencia de polarización (R_p) para muestras de acero inoxidable 304 con distintos acabados superficiales, antes y después de ser expuestos durante una semana a fluido lisosomático artificial (ALF). Aunque antes de ser expuestos al fluido no se observan diferencias significativas entre el valor de R_p para los distintos acabados superficiales, esta situación cambia tras el periodo de inmersión. La liberación de iones metálicos del material hacia el electrolito se favorece a través de las imperfecciones, heterogeneidades y defectos de la superficie del material. Es por ello que la rugosidad de la superficie condiciona la resistencia a la corrosión del material [6].

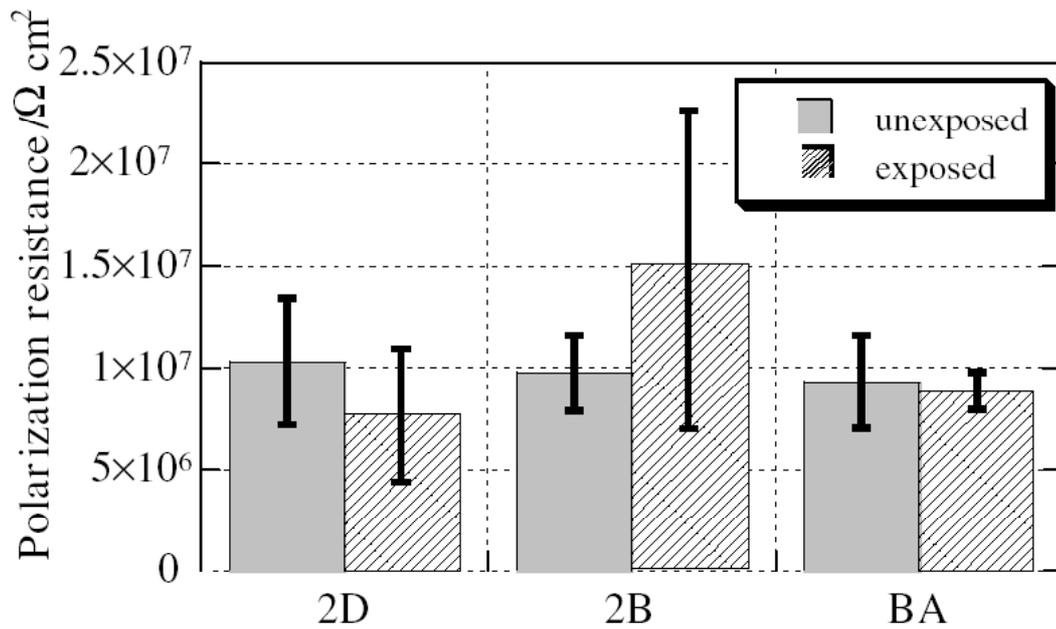


Figura 3.17. Resistencia a la corrosión (medida mediante EIS en disolución de PBS modificada de baja conductividad) de acero inoxidable 304 con diferentes acabados superficiales (2D, 2B y BA), expuesto y no expuesto a fluido lisosomático artificial (ALF) durante una semana. [6]

Tabla 3.1. Información y características de los estudios sobre recubrimientos de biomateriales empleando EIS.

REFERENCIA	APLICACIÓN	MATERIAL	MEDIO	CONDICIONES DE ENSAYO	CIRCUITO EQUIVALENTE	APORTACIONES
García et al. <i>Materials Letters</i> , 2003. [19]	Comportamiento electroquímico de biomaterial recubierto de capa de sílice e influencia del pH.	CoCrMo con recubrimiento de sílice obtenido por sol-gel.	Fluido corporal simulado (SBF) pH 7,38 y 0,7 T = 37°C	CE: Platino. RE: SCE. Potencial: OCP. Amplitud AC: 10 mV. Rango f: 50kHz-10mHz.	$R_s-(Q_1/R_1)$	$R_p (R_1)$ es mayor en disolución neutra \Rightarrow la capa superficial formada a pH 7,38 es más aislante por mayor concentración de especies agresivas en la disolución ácida.
Metikos-Hukovic et al. <i>Surface and Coatings Technology</i> , 2003. [20]	Caracterización de recubrimiento de fosfato cálcico.	Ti, Ti6Al4V y Ti6Al6Nb	Disolución fisiológica de Hank (DFH) pH 6,9	CE: Grafito. RE: Electrodo Saturado de Calomelanos (SCE). Potencial: OCP. Amplitud AC: 5 mV. Rango f: 10kHz-10mHz.	Ti: $R_s-(Q_1/Q_2/R_1)$ Ti6Al6Nb: $R_s-(Q_1/(R_1-Q_2))$ Ti6Al4V: $R_s-(Q_1/(R_1-W))$ $R_s-(Q_1/(R_1-Q_2))$	Dos subcapas en la superficie: interna compacta y externa porosa. Warburg representa difusión en la capa externa porosa. Disolución de subcapa externa en el Ti6Al6Nb
Oliveira et al. <i>Diamond and Related Materials</i> , 2003. [21]	Comportamiento electroquímico de recubrimientos de carbono.	Ti6Al4V	NaCl 0,5 M pH 5,8 T = 25°C	CE: Platino. RE: Ag/AgCl. Potencial: OCP. Amplitud AC: 10 mV. Rango f: 100kHz-10mHz.	Sin recubrimiento: $R_s-(Q_1/(R_1-(Q_2/(R_2-W))))$ Con recubrimiento: $R_s-(Q_1/(R_1-(Q_2/R_2)))_3$	Diferencias estructurales entre recubrimientos por distinto método de deposición. El depositado mediante CH ₄ y Ar aumenta la impedancia del sistema.

REFERENCIA	APLICACIÓN	MATERIAL	MEDIO	CONDICIONES DE ENSAYO	CIRCUITO EQUIVALENTE	APORTACIONES
Tan et al. <i>Biomaterials</i> , 2003. [22]	Monitorización de proceso de formación y la estabilidad de recubrimiento de polietilenimina (PEI) y heparina.	Acero inoxidable 316L	Mezcla (1:1) de $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ 2,5 mM en Na_2SO_4 0,05 mM	CE: Platino. RE: SCE. Potencial: 220 mV. Amplitud AC: 7 mV. Rango f: 66kHz-10mHz.	$R_s-(Q_1/R_1)$	Radio de diagrama de Nyquist \uparrow con n° de capas \Rightarrow velocidad transferencia carga \downarrow por aislamiento de PEI/heparina. Al \uparrow n° capas, más difícil acceso de $[Fe(CN)_6]^{4-}$ y $[Fe(CN)_6]^{3-}$ a superficie electrodo. Relación lineal directa entre R_p y n° capas.
Gallardo et al. <i>Corrosion Science</i> , 2004. [23]	Evolución de propiedades protectoras de recubrimiento híbrido de SiO_2 sol-gel y detección del mecanismo de corrosión.	Acero inoxidable 316L	SBF pH 7,4 T = 25°C	CE: Grafito. RE: SCE. Potencial: OCP. Amplitud AC: 10 mV. Rango f: 55kHz-10mHz.	$R_s-(Q_1/(R_1-(Q_2/R_2)-(Q_3/R_3)))$	Información de Nyquist y Bode: - Altas f (50kHz-0,1kHz) \Rightarrow Propiedades del recubrimiento. - f medias (0,1kHz-1Hz) $\Rightarrow R_p$ y defectos del recubrimiento. - Bajas f (1Hz-10mHz) \Rightarrow Procesos difusión. $R_1 = \frac{\rho \cdot d}{A_{def}}$ ρ y d : resistividad y espesor del recubrimiento. A_{def} : área de delaminación. Z a 1mHz alta \Rightarrow Alto efecto barrera \Rightarrow Recubrimiento aumenta protección a corrosión.

REFERENCIA	APLICACIÓN	MATERIAL	MEDIO	CONDICIONES DE ENSAYO	CIRCUITO EQUIVALENTE	APORTACIONES
Ji et al. <i>Colloids and Surfaces B: Biointerfaces</i> , 2004. [24]	Monitorización de proceso de formación de recubrimiento PEI/albúmina y su estabilidad tras 21 y 45 días en PBS.	Acero inoxidable 316L	Mezcla (1:1) de $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ 2,5 mM en Na_2SO_4 0,05 mM	CE: Platino. RE: SCE. Potencial: 220 mV. Amplitud AC: 7 mV. Rango f: 66kHz-10mHz.	$R_s-(Q_1/R_1)$	Cantidad BSA adsorbida \uparrow cuando n° capas \uparrow . Radio de Nyquist \uparrow con n° de capas \Rightarrow velocidad transferencia carga \downarrow por aislamiento de PEI/albúmina. Al \uparrow n° capas \Rightarrow \downarrow velocidad transferencia carga de $[Fe(CN)_6]^{4-}$ y $[Fe(CN)_6]^{3-}$. Relación lineal directa entre R_p y n° capas.
Wan et al. <i>Surface and Coatings Technology</i> , 2004. [25]	Resistencia a la corrosión de recubrimientos de TiN y Ti-O/TiN.	Ti6Al4V	DFH (desaireada con N_2) T ambiente	CE: Platino. RE: SCE. Potencial: OCP. Amplitud AC: 10 mV. Rango f: 10kHz-10 μ Hz.	$R_s-(Q_1/(R_1-(Q_2/R_2)))$	Ambos recubrimientos aumentan resistencia de polarización, R_p (R_2): TiN por su alta densidad y Ti-O/TiN por su alta E_{corr} . Los iones de Ti pueden desprenderse y acumularse en los tejidos, junto con la formación de residuos de abrasión por desgaste.

REFERENCIA	APLICACIÓN	MATERIAL	MEDIO	CONDICIONES DE ENSAYO	CIRCUITO EQUIVALENTE	APORTACIONES
Kim et al. <i>Thin Solid films</i> , 2005. [26]	Resistencia a la corrosión de recubrimientos de carbono.	Acero inoxidable 316L	NaCl 0,89% pH = 7,4 T = 37°C	CE: Grafito. RE: SCE. Potencial: OCP. Amplitud AC: 10 mV. Rango f: 10kHz-10mHz.	Rs-(Q ₁ /(R ₁ -(Q ₂ /R ₂)))	Monitorización del área de delaminación (A _d) y la fracción de volumen de agua asimilable (V): $A_d = \frac{\rho \cdot d}{R_{\text{poro}}} \quad V = \frac{\log \left[\frac{Cr(t)}{Cr(0)} \right]}{\log 80}$ ρ y d: resistividad y espesor del recubrimiento. R _{poro} : R ₁ . Cr(t) y Cr(0): capacitancia recubrimiento (C ₁) a tiempo t y tiempo inicial. Porosidad superficial (P) a partir de Rp (R ₂): $P = \frac{R_{p_{\text{sustrato}}}}{R_{p_{\text{recubrimiento/sustrato}}}} \cdot 10^{-\left \frac{\Delta E_{\text{corr}}}{\beta a} \right }$ ΔE _{corr} : diferencia potencial entre recubrimiento y sustrato. βa: pendiente anódica de Tafel.
Liu et al. <i>Journal of Materials Science</i> , 2005. [27]	Detección de microporos en recubrimiento de C por técnica de implantación de iones (PSII) y por deposición química por vapor (PECVD) y efecto en Rp para tiempos largos.	Acero inoxidable 316L recubierto mediante PSII o mediante PSII y PECVD	Fluido humano simulado de Tyrode pH 7,4 T = 37 ± 1°C	CE: Platino. RE: SCE. Potencial: OCP. Amplitud AC: 15 mV. Rango f: 30kHz-1mHz.	PECVD Rs-(Q ₁ /(R ₁ -(Q ₂ /(R ₂ -W)))) PECVD+PSII Rs-(Q ₁ /R ₁)	Impedancia de PECVD+PSII > Impedancia PECVD ⇒ Diferencias estructurales. En PECVD no degradación tras 1 h (una sola τ). Tras 48 h desfase=-70° ⇒ Disolución penetra por microporos y domina corrosión localizada ⇒ Dos constantes de tiempo. W ↑ con tiempo porque Rp (R ₂) ↓ y [O ₂] ↑ cerca del recubrimiento ⇒ Proceso de difusión. No diferencias para PECVD+PSII entre 1 y 72h, pero Z ↓ ⇒ Debilitamiento por lenta penetración de disolución por microporos. Rp (R ₁) y n ↓ con tiempo ⇒ Más conductora.

REFERENCIA	APLICACIÓN	MATERIAL	MEDIO	CONDICIONES DE ENSAYO	CIRCUITO EQUIVALENTE	APORTACIONES
Shih et al. <i>Journal of Controlled Release</i> , 2005. [28]	Investigar interacción entre heparina y capa de óxido del acero inoxidable 316LVM.	Acero inoxidable 316LVM	Disolución de Ringer T = 37°C	CE: Platino. RE: SCE. Potencial: OCP. Amplitud AC: 5 mV. Rango f: 100kHz-10mHz.	Rs-(Q ₁ /R ₁)	Aparece inductancia tras adición de heparina a la capa de óxido ⇒ Reacciones químicas y electroquímicas tras adición de heparina. Desfase presenta 2 picos sin heparina ⇒ 2 fases: una de óxido puro y otra de hidroxilos. Tras adición de heparina desaparece el 2º pico ⇒ Heparina interacciona con hidroxilos. Con moléculas de heparina C (Q ₁) ↑ mucho, pero los sulfatos hacen que Rp (R ₁) ↓ ⇒ constante de tiempo ↑ ⇒ Grado de trombosis ↓. porque velocidad de transferencia de carga ↓.
Advincula et al. <i>Journal of Biomedical Materials Research. Applied Biomaterials</i> , 2007. [29]	Caracterización electroquímica de recubrimiento de TiO nanoestructurado depositado mediante sol-gel.	Ti6Al4V	DFH (desaireada con N ₂) pH = 7,4 T = 37°C	CE: Grafito RE: SCE Potencial: OCP Amplitud AC: 10 mV Rango f: 100kHz-1mHz	Rs-(Q ₁ /R ₁)	Se demuestran propiedades protectoras y presencia de poros en el recubrimiento (por un desfase mayor). La impedancia está dominada por las propiedades del TiO ₂ .
Liu et al. <i>Applied Surface Science</i> , 2007. [30]	Comportamiento y propiedades electroquímicas superficiales de NiTi con iones implantados.	Aleación de NiTi con implantación de iones implantados.	SBF pH = 7,42 T = 37°C	CE: Grafito RE: SCE Potencial: OCP Amplitud AC: 10 mV Rango f: 100kHz-10mHz	NiTi: Rs-(Q ₁ /R ₁) NiTi con recubrimiento: Rs-(Q ₁ /(R ₁ -(Q ₂ /R ₂)))	Con recubrimiento: - Rp (R ₁ +R ₂) aumenta y rugosidad superficial disminuye (porque n ₁ aumenta). - Dos constantes de tiempo ⇒ capa externa con defectos y capa interna no porosa.

Tabla 3.3. Información y características de los estudios sobre mecanismos de corrosión y comportamiento electroquímico del material empleando EIS.

REFERENCIA	APLICACIÓN	MATERIAL	MEDIO	CONDICIONES DE ENSAYO	CIRCUITO EQUIVALENTE	APORTACIONES
Fonseca y Barbosa. <i>Corrosion Science</i> , 2001. [31]	Estudio de comportamiento electroquímico de Ti en biofluido artificial con H ₂ O ₂ .	Ti	a) Disolución PBS b) PBS con H ₂ O ₂ 50 mM c) PBS con H ₂ O ₂ 150 mM pH 5,2 T = 37°C	CE: Ti. RE: SCE. Potencial: OCP. Amplitud AC: 7 mV. Rango f: 64kHz-2mHz.	Rs-(Q ₁ /(W-(Q ₂ /R ₂)))	Se genera H ₂ O ₂ y pH 5,2 en reacción inflamatoria tras operación quirúrgica. Rp (R ₂), W y n ↓ al aumentar [H ₂ O ₂] ⇒ Aleación pierde resistencia a corrosión. A más W ⇒ el óxido tiene mayor capacidad bloqueante. Óxido con H ₂ O ₂ : + rugoso y - bloqueante. Con [H ₂ O ₂] el óxido tiene 2 capas: externa altamente porosa e interna, más densa, con carácter aislante.
Silva et al. <i>Journal of Materials Science: Materials in Medicine</i> , 2002. [32]	Caracterización de la capa de óxido de la superficie de Ta.	Ta	Disolución de NaCl 0,15 M	CE: Platino. RE: SCE. Potencial: OCP, 0,95V, 1,65V y 2,45V. Rango f: 100kHz-50mHz.	Rs-(Q ₁ /R ₁)	Rp (R ₁) disminuye entre 1,4 y 1,8 V ⇒ Corrosión localizada seguida de repasivación con crecimiento de capa.
Hodgson et al. <i>Electrochimica Acta</i> , 2004. [33]	Efecto de iones de la disolución y del tiempo de exposición en el comportamiento electroquímico de la capa pasiva.	Aleación CoCrMo (Co28Cr6Mo)	Disolución NaCl 0,14 M Fluido corporal simulado (SBF) pH 7,4 T = 37°C	CE: Platino. RE: SCE. Potencial: OCP y -0,1 V. Amplitud AC: 10 mV. Rango f: 100kHz-100mHz.	Rs-(Q ₁ /R ₁)	La capa pasiva cambió de composición y espesor con el potencial y el tiempo. Al ↑ tiempo ⇒ Z y n ↑ ⇒ Más protectora. Dos reacciones paralelas a 0,5 V: pasivación y reacción anódica de formación de Cr(VI). Si Rp (R ₁) aumenta ⇒ OCP más anódico.

REFERENCIA	APLICACIÓN	MATERIAL	MEDIO	CONDICIONES DE ENSAYO	CIRCUITO EQUIVALENTE	APORTACIONES
Kocijan et al. <i>Journal of Applied Electrochemistry</i> , 2004. [34]	Estudio de la influencia de la composición de la disolución en el comportamiento pasivo de la aleación.	Aleación Co-Cr-Mo y Co-Ni-Cr-Mo	a) DFH b) DFH + EDTA 0,1, 5 y 50 mM c) DFH + citrato 0,1, 5 y 50 mM) pH 7,8 T = 37°C	CE: Grafito. RE: SCE. Potencial: -0,7, -0,3, 0,1, 0,6 y 0,8 V. Amplitud AC: 10 mV. Rango f: 10kHz-1mHz.	A -0,7 V: Rs-(Q ₁ /R ₁)-(Q ₂ /R ₂) De -0,3 a 0,8 V: Rs-(Q ₁ /R ₁)	CoCrMo no afectado por adición de EDTA y citratos, pero CoNiCrMo sí. n próximo a 0,5 ⇒ procesos de difusión. En -0,3-0,1 V hay arco y Rp (R ₁) ≈ 10 ⁵ Ω·cm ² ⇒ capa óxido relativamente estable. A potenciales altos: arco que se curva a f bajas ⇒ reacción de oxidación.
Shukla et al. <i>Intermetallics</i> , 2005. [35]	Estudio de la resistencia a corrosión de la capa pasiva de aleaciones de Ti en función del tiempo de inmersión.	Ti puro y aleaciones de Ti-6Al-4V (Ti-V) y Ti-13.4Al-29Nb (Ti-Nb).	DFH T = 30°C	RE: SCE. Potencial: OCP. Amplitud AC: 10 mV. Rango f: 100kHz-10mHz.	Rs-(Q ₁ /R ₁)	n > 0,9 ⇒ Comportamiento de capa pasiva próximo al capacitativo. Rp (R ₁) ↑ con el tiempo para Ti y Ti-Nb. Rp 1° ↑ y después ↓ para Ti-V ⇒ El óxido de V se disuelve en presencia de Cl ⁻ . Rp de Ti-Nb > Rp de Ti ⇒ Ti tiene mayor estabilidad en la aleación. Orden Rp (= Orden de resistencia a corrosión) : Ti-Nb > Ti > Ti-V
De Assis et al. <i>Electrochimica Acta</i> , 2006. [36]	Evaluación de Rp en disoluciones fisiológicas artificiales y estructura de la capa pasiva.	Ti6al4V, Ti6Al7Nb y Ti13Nb13Zr	DFH pH 6,8 T = 37°C	CE: Pt. RE: SCE. Potencial: OCP. Amplitud AC: 10 mV. Rango f: 100kHz-10mHz.	Rs-(Q ₁ /(R ₁ -(Q ₂ /R ₂)))	θ ≈ -90° y Z altas a medias y bajas f ⇒ capa de óxido muy estable y alta Rp (R ₂). Dos constantes de tiempo (τ) ⇒ dos subcapas en el óxido: externa (porosa, baja Z, facilita osteointegración) e interna (compacta, alta Z, protege de corrosión). Comportamiento similar de las tres aleaciones ⇒ capa óxido similar (TiO ₂).

REFERENCIA	APLICACIÓN	MATERIAL	MEDIO	CONDICIONES DE ENSAYO	CIRCUITO EQUIVALENTE	APORTACIONES
Metikos-Hukovic et al. <i>Acta Biomaterialia</i> , 2006. [18]	Caracterización de la capa pasiva y de su disolución en el medio.	Co, Cr y Mo puros y aleación CoCrMo (30% Cr, 6% Mo y 64% Co)	DFH pH 6,8 T = 25°C	CE: Platino. RE: SCE. Potencial: OCP. Amplitud AC: 10 mV. Rango f: 100kHz-10mHz.	Co: $R_s-(Q_1/(R_1-(Q_2/L)))$ Cr: $R_s-(Q_1/(R_1-W))$ Mo y CoCrMo: $R_s-(Q_1/(R_1-(Q_2/R_2)))$	El espectro de impedancias cambia con el tiempo \Rightarrow Las propiedades de la capa pasiva cambian. Impedancia de CoCrMo \uparrow con el tiempo a baja y media f y más capacitativo \Rightarrow Capa pasiva más protectora. L en el Co indica proceso de adsorción. W en Cr indica difusión a través de la capa pasiva. R_p de CoCrMo (R_2) $>$ R_p de Cr (R_1) \Rightarrow Presencia beneficiosa de Mo.
Gnedenkov et al. <i>Russian Journal of Electrochemistry</i> , 2006. [37]	Estudio de las características de la capa de óxido superficial.	Ti con distintas estructuras de óxido en la superficie.	Disolución de NaCl 0,5 M y en HCl 1 M. T = 25°C	RE: SCE. Potencial: OCP. Amplitud AC: 10 mV. Rango f: 1MHz-10mHz.	Óxido natural $R_s-(Q_1/R_1)$ Óxido térmico $R_s-(Q_1/(R_1-(Q_2/R_2)))$	En óxido natural, $n = 0,95 \Rightarrow$ Baja rugosidad y óxido homogéneo. Óxido térmico: 2 picos en desfase \Rightarrow 2 constantes de tiempo \Rightarrow 2 subcapas (externa porosa e interna compacta).
Karthege et al. <i>Trends in Biomaterials & Artificial Organs</i> , 2006. [38]	Investigar efecto del pH en el comportamiento electroquímico del Ti-6Al-4V.	Ti-6Al-4V	Saliva artificial con 1% de NaF (NaHPO ₄ 0,26g/L, NaCl 6,7g/L, KSCN 0,33g/L, KH ₂ P ₄ O ₄ 0,2g/L, NaHCO ₃ 1,5g/L, KCl 1,2g/L). pH 3,5, 5,0 y 7,0 T = 37°C	CE: Platino. RE: SCE. Potencial: OCP. Amplitud AC: 10 mV. Rango f: 10kHz-10mHz.	$R_s-(Q_1/R_1)$	A pH 7 el desfase $\approx -80^\circ \Rightarrow$ la capa de óxido es estable. Si pH disminuye \Rightarrow el desfase disminuye $\Rightarrow R_p$ (R_1) disminuye y C_p (Q_1) aumenta \Rightarrow La aleación posee mayor resistencia a la corrosión a pH 7.

REFERENCIA	APLICACIÓN	MATERIAL	MEDIO	CONDICIONES DE ENSAYO	CIRCUITO EQUIVALENTE	APORTACIONES
Shih et al. <i>Journal of the Electrochemical Society</i> , 2006. [39]	Investigar cinética electroquímica en la interfase aleación/electrolito.	Aleaciones de Co-Ni-Cr-Mo con acabados superficiales distintos.	Disolución de Ringer (NaCl 9 g/L, CaCl ₂ ·2H ₂ O 0,17 g/L, KCl 0,4 g/L, NaHCO ₃ 2,1 g/L) pH 7,4 T = 37°C	CE: Platino. RE: SCE. Potencial: OCP. Amplitud AC: 5 mV. Rango f: 100kHz-1mHz.	Rs-(Q ₁ /R ₁)	Capa de óxido = condensador ⇒ La velocidad de transferencia de carga es función de la constante de tiempo (τ) de la capa de óxido (si τ aumenta ⇒ Menor grado de corrosión). Si la concentración de hidroxilos en la capa de óxido aumenta ⇒ La disolución del metal es menor.
Tamilselvi et al. <i>Trends in Biomaterials & Artificial Organs</i> , 2006. [40]	Investigar comportamiento electroquímico de una nueva aleación a 0, 120, 240 y 360 horas de inmersión.	Ti y Ti5Al2Nb1Ta	Disolución de Hank pH 7,4 T = 37°C	CE: Platino. RE: SCE. Potencial: OCP. Amplitud AC: 10 mV. Rango f: 10kHz-10mHz.	t = 0 h Rs-(Q ₁ /R ₁) t = 120, 240, 360 h Rs-(Q ₁ /(R ₁ -(Q ₂ /R ₂)))	En t=0 h : Desfase ≈ -90° y constante ⇒ la capa de óxido es muy estable. A t=120 h : Desfase ≈ -70° por proceso de difusión. Entre t=240 h y t=360 h : Desfase ≈ -40° por formación de capa de apatito en la superficie. A tiempos superiores a 120 h ⇒ Hay una subcapa externa porosa de apatito y una subcapa interna compacta de óxido.

Tabla 3.4. Información y características de los estudios sobre adsorción de proteínas, células y tejidos empleando EIS.

REFERENCIA	APLICACIÓN	MATERIAL	MEDIO	CONDICIONES DE ENSAYO	CIRCUITO EQUIVALENTE	APORTACIONES
Contu et al. <i>Journal of Biomedical Materials Research</i> , 2002. [41]	Monitorizar Rp de biomateriales con pulido mecánico y la influencia de especies orgánicas.	Ti, Ti6Al4V, Ti6Al7Nb y CoCrMo	a) Na ₂ SO ₄ 0,1 M pH 6 b) SFB con disolución antibiótica PSN y suspensión de nistaina (1mL por 100 ml de PBS) pH 7,1 T = 25 ± 1°C	CE: Platino. RE: SCE. Potencial: OCP. Amplitud AC: 10 mV. Rango f: 100kHz-1mHz.	Rs-(Q ₁ /R ₁)	En todos los ensayos se obtiene espectro de impedancia capacitivo con una τ. Si t _{exposición} ↑ ⇒ Rp (R ₁) ↑ y Cp ↓ (Q ₁). Con Cp ⇒ información de capa óxido y procesos de adsorción. Con Rp ⇒ procesos de transferencia de carga y disolución del material. Rp en suero mayor que en Na ₂ SO ₄ . Adsorción no homogénea: CPE=[(C _f) ⁻¹ +(C _{ad}) ⁻¹] ⁻¹ +[C _f) ⁻¹ +(C _{dl}) ⁻¹] ⁻¹ Capa de moléculas orgánicas compacta: CPE=[(C _f) ⁻¹ +(C _{ad}) ⁻¹ +(C _{dl}) ⁻¹] ⁻¹ C _f = C de la capa pasiva; C _{dl} = C de la doble capa; C _{ad} = C de adsorción.
Hiramoto et al. <i>Corrosion Science</i> , 2002. [42]	Comportamiento a corrosión y propiedades electroquímicas de la interfase metal/disolución.	Ti	a) Fibroblastos de murina (L929) con medio esencial mínimo (MEM) y suero fetal bovino (SFB). b) MEM+SFB c) MEM d) Disolución salina tampón fosfato (PBS)	CE: Platino. RE: SCE. Potencial: OCP. Amplitud AC: 5 mV. Rango f: 100kHz-1mHz.	MEM: Rs-(Q ₁ /R ₁) MEM+SFB y L929+MEM+SFB: Rs-(Q ₁ /(R ₁ -(Q ₂ /R ₂)))	Hay dos condensadores en titanio con PBS (capa de TiO ₂ y capa de fosfato de Ti) y dos condensadores en Ti con L929+MEM+SFB y en Ti con MEM+SFB, que corresponden a la adsorción de proteínas y a la capa de TiO ₂ .

REFERENCIA	APLICACIÓN	MATERIAL	MEDIO	CONDICIONES DE ENSAYO	CIRCUITO EQUIVALENTE	APORTACIONES
Mustafa et al. <i>Journal of Biomedical Materials Research</i> , 2002. [43]	Estudio de variaciones en las capas pasivas de superficies de Ti como respuesta a cultivo de células.	Ti bombardeado con partículas de TiO ₂ para generar rugosidades.	Medio esencial mínimo (MEM) con disolución de penicilina/estreptomina y L-glutamina y con 10% de suero fetal de ternero	CE: Pt. RE: Ag/AgCl. Potencial: OCP. Amplitud AC: 10 mV. Rango f: 10kHz-1mHz.	Rs-(Q ₁ /R ₁)	$Cp = \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot \frac{A}{d}$ <p>Cp: capacitancia (Q₁), ε: constante dieléctrica del óxido, ε_0: permitividad dieléctrica en el vacío, A: área superficial efectiva, d: espesor de la capa pasiva. Cultivo de células no disminuye Rp pero Cp aumenta ⇒ Mayor área superficial efectiva (más microporos abiertos).</p>
Contu et al. <i>Journal of Biomedical Materials Research</i> , 2003. [44]	Monitorizar Rp de biomateriales con pulido por chorro de arena y la influencia de especies orgánicas.	Ti, Ti6Al4V, Ti6Al7Nb y CoCrMo	a) Na ₂ SO ₄ 0,1 M pH 6 b) SFB con disolución antibiótica PSN y suspensión de nistaina (1mL por 100 ml de PBS) pH 7,1 T = 25°C	CE: Platino. RE: SCE. Potencial: OCP. Amplitud AC: 10 mV. Rango f: 100kHz-1mHz.	Rs-(Q ₁ /(R ₁ -(Q ₂ /R ₂)))	Si el tiempo de exposición aumenta ⇒ Rp ↑ en las aleaciones, pero Rp ↓ en Ti. La superficie bombardeada con arena tiene estructura bicapa: una externa porosa y una interna compacta. Rp es mayor en muestras bombardeadas porque mejora la estabilidad de la capa pasiva y es independiente del medio.
Huang. <i>Biochemical and Biophysical Research Communications</i> , 2004. [45]	Monitorización y análisis de los procesos de crecimiento de células sobre los metales.	Ti y Ti6Al4V	Medio McCoy 5A completo con cultivo de células osteoblásticas (10 ⁵ células/3,8 cm ²). T = 37°C	CE: Platino. RE: SCE. Potencial: OCP. Amplitud AC: 10 mV. Rango f: 100kHz-10mHz.	Rs-(Q ₁ /R ₁)-(Q ₂ /R ₂)	Z y Rp (R ₁ +R ₂) aumentan con el periodo de incubación y son mayores que en las muestras control ⇒ La adsorción de células aumenta la Rp. Rp de Ti6Al4V < Rp de Ti ⇒ Menos células adsorbidas en Ti6Al4V que en Ti.

REFERENCIA	APLICACIÓN	MATERIAL	MEDIO	CONDICIONES DE ENSAYO	CIRCUITO EQUIVALENTE	APORTACIONES
Cheng et al. <i>Biomaterials</i> , 2005. [46]	Influencia de fosfato cálcico, Fibrinógeno y BSA en Rp a OCP y en la corriente anódica.	Ti	a) PBS b) PBS + Iones Ca c) PBS + Fibrinógeno d) PBS + BSA pH 7,4 T = 37°C	CE: Platino. RE: SCE. Potencial: OCP.	Rs-(Q ₁ /R ₁)	Con calcio: Rp (R ₁) aumenta y Cp (Q ₁) ↓ ⇒ La capa de fosfato cálcico bloquea el transporte de oxígeno y de productos. Con BSA y Fibrinógeno la Cp ↑ ⇒ La capa es más porosa. Si adsorción no homogénea ⇒ Cp ↑: $C_p = [(C_f)^{-1} + (C_{ad})^{-1}]^{-1} + [(C_f)^{-1} + (C_{dl})^{-1}]^{-1}$ Si adsorción homogénea ⇒ Cp ↓: $C_p = [(C_f)^{-1} + (C_{ad})^{-1} + (C_{dl})^{-1}]^{-1}$
Hsu et al. <i>Journal of Materials Chemistry and Physics</i> , 2005. [47]	Comportamiento electroquímico de la aleación en disoluciones biológicas.	Aleación Co-Cr-Mo	a) Orina, pH 6,1-6,6 b) Suero, pH 7,6-7,74 c) Fluido conjuntivo, pH 7,9-8,2 T = 37 ± 1°C	CE: Platino. RE: SCE. Potencial: OCP. Amplitud AC: 10 mV. Rango f: 300kHz-10mHz.	Rs-(Q ₁ /R ₁)	Relación entre Rp (R ₁) e i _{corr} : $i_{corr} = \frac{R \cdot T}{n \cdot F \cdot R_p}$ R: constante gases; T: temperatura absoluta; n: electrones; F: Faraday Rp en orina < Rp en conjuntivo y suero. La interfase se desvía de un condensador ideal puro (n está entre 0,78 y 0,93)
Huang et al. <i>Scripta Materialia</i> , 2005. [48]	Caracterización de la capa de TiO ₂ generada por anodizado galvanodinámico y monitorización de proceso de adsorción de células.	Ti con tratamiento anódico.	Medio de cultivo de células de McCoy 5A (5·10 ⁴ células/cm ²). pH 7,9-8,2 T = 37°C	CE: Platino. RE: SCE. Potencial: OCP. Amplitud AC: 5 mV. Rango f: 1MHz-1mHz.	Rs-(Q ₁ /R ₁)	Si n° de células y proteínas adsorbidas en superficie aumenta ⇒ Rp aumenta. Impedancia a 1 mHz ≈ Resistencia a transferencia carga de sustrato frente a capa biológica adsorbida ⇒ A mayor impedancia, mejor adhesión de células (mayor biocompatibilidad). Impedancia de Ti con anodizado mayor que en Ti sin ⇒ Mejor biocompatibilidad.

REFERENCIA	APLICACIÓN	MATERIAL	MEDIO	CONDICIONES DE ENSAYO	CIRCUITO EQUIVALENTE	APORTACIONES
Rondelli et al. <i>Journal of Biomedical Materials Research. Applied Biomaterials</i> , 2006. [49]	Monitorizar cambios electroquímicos y caracterizar estructura de la superficie con células y proteínas y sus mecanismos de adsorción.	Acero inoxidable AISI 316L y aleación equiatómica NiTi.	a) PBS b) MEM c) MEM con 10% de SFB d) MEM con 10% de SFB y L929	CE: Grafito RE: SCE Potencial: OCP Amplitud AC: 10 mV Rango f: 1kHz-1mHz	$R_s-(Q_1/R_1)-(Q_2/R_2)$	Dos subcapas en superficie: una interna compacta y una externa porosa. La Rp (R_2) es inversamente proporcional a la velocidad de corrosión. Las células afectan al comportamiento a corrosión y a la biocompatibilidad del material.
Smiechowski et al. <i>Biosensors and Bioelectronics</i> , 2006. [50]	Estudio de presencia y concentración de proteínas globulares en la superficie del biomaterial.	Acero inoxidable SS316 y platino	Disoluciones en PBS de: a) β -Amilasa, b) Albúmina de suero bovino (BSA), c) Dehidrogenasa alcohol de hígado (LADH) y d) Anhidrasa carbónica bovina (CA). A 10, 100 μ g/ml y 1 mg/ml. pH = 7,4-7,5 T = 25°C	Dos discos paralelos de acero inoxidable y platino sobre cobre recubierto de oro. Potencial: OCP, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 V. Amplitud AC: 5 mV Rango f: 100kHz-10MHz	$R_s-(Q_1/R_1)-(Q_2/(R_2-W))$	La impedancia (Z) disminuye a baja frecuencia (f) al aumentar el potencial. Z a alta f no depende del potencial. Z es mayor en disoluciones con proteínas y aumenta cuanto mayor es el $PM_{proteína}$. R y Q de baja f tienen relación con la cantidad de proteína adsorbida. Al aumentar la concentración de proteínas \Rightarrow La cantidad de proteínas adsorbidas aumenta. EIS permitió calcular el coeficiente de adsorción y la cantidad máxima de proteína adsorbida.

REFERENCIA	APLICACIÓN	MATERIAL	MEDIO	CONDICIONES DE ENSAYO	CIRCUITO EQUIVALENTE	APORTACIONES
Igual Muñoz y Mischler. <i>Journal of the Electrochemical Society</i> , 2007. [51]	Investigar efecto de interacción de fosfatos y albúmina en fluido corporal simulado sobre comportamiento pasivo de CoCrMo.	Co-Cr-Mo	a) Disolución de NaCl 0,14 M b) PBS (NaCl 0,14 M, KH ₂ PO ₄ 1 mM, KCl 3 mM y Na ₂ HPO ₄ 10 mM) c) NaCl+Albúmina 0,5 g/L d) PBS+Albúmina 0,5 g/L pH 7,4 T = 37°C	CE: Platino. RE: SCE. Potencial: OCP y -0,1 V. Amplitud AC: 10 mV. Rango f: 100kHz-1mHz.	Rs-(Q ₁ /R ₁)-(Q ₂ /R ₂)	Típico estado pasivo: impedancia alta con carácter capacitativo. La albúmina aumenta i _p y los fosfatos la disminuyen. Ambos aumentan Cp (Q ₂ +Q ₂). Albúmina y fosfato compiten en adsorción. A -0,1 V albúmina baja el desfase y los fosfatos aumentan la Rp (R ₁ +R ₂). La composición medio no afecta al espesor de la capa pasiva y afectan poco a su composición.

Tabla 3.5. Información y características de los estudios sobre el acabado superficial de los biomateriales empleando EIS.

REFERENCIA	APLICACIÓN	MATERIAL	MEDIO	CONDICIONES DE ENSAYO	CIRCUITO EQUIVALENTE	APORTACIONES
Lange et al. <i>Biomolecular Engineering</i> , 2002. [53]	Caracterización físico-química de la superficie de Ti con distintos acabados superficiales.	Ti con distintos acabados superficiales.	Disolución de NaCl 0,9 N pH 7,8	CE: Pt. RE: SCE. Potencial: OCP. Amplitud AC: 5-10 mV. Rango f: 40kHz-100μHz.	Todos los acabados: $R_s-(Q_1/R_1)$ Pulverizado de plasma a vacío: $R_s-(Q_1/R_1)-(Q_2/R_2)$	Si rugosidad $\uparrow \Rightarrow$ Área efectiva (A_{ef}) $\uparrow \Rightarrow$ Densidad corriente $\uparrow \Rightarrow R_p (R_1, R_1+R_2) \downarrow$. Dependencia de curvas de impedancia con la rugosidad. Cp (Q_1) relación con superficie activa y n relación con estructura de la superficie.
Norlin et al. <i>Biomolecular Engineering</i> , 2002. [7]	Comparar superficies de electrodos de Ti y Pt puros con distintos recubrimientos.	Ti y Pt puros, Pt y Ti recubiertos de TiN, y Pt y Ti platinizados.	PBS Temperatura ambiente	CE: Pt. RE: Ag/AgCl. Potencial: OCP. Amplitud AC: 10 mV. Rango f: 10kHz-5mHz.	$R_s-(Q_1/R_1)$	Al platinizar y recubrir con TiN $\Rightarrow \uparrow A_{ef}$. Si $A_{ef} \uparrow \Rightarrow C_p (Q_1) \uparrow$ y $R_p (R_1) \downarrow$. A altas f $\Rightarrow Z$ independiente de f y atribuida a R_s (resistencia del electrolito) A bajas f $\Rightarrow Z$ atribuida a R_p
Kirbs et al. <i>Materials Science and Engineering</i> , 2003a. [54]	Determinación de dimensión fractal de la superficie del Ti con varias rugosidades.	Ti con distintos acabados superficiales.	PBS pH 7,2 T = 22 ± 1°C	CE: Pt. RE: SCE. Potencial: OCP. Amplitud AC: 10 mV. Rango f: 10kHz-1mHz.	Todos los acabados: $R_s-(Q_1/R_1)$ Pulverizado de plasma a vacío: $R_s-(Q_1/R_1)-(Q_2/R_2)$	Si n disminuye \Rightarrow La rugosidad es mayor. EIS es buen método no destructivo para determinar parámetros que caracterizan la heterogeneidad de una superficie rugosa.
Kirbs et al. <i>Materials Science and Engineering</i> , 2003b. [55]	Caracterización físico-química de superficie de Ti con distintos acabados superficiales.	Ti con distintos acabados superficiales.	PBS pH 7,2 T = 22 ± 1°C	CE: Pt. RE: SCE. Potencial: OCP. Amplitud AC: 10 mV. Rango f: 10kHz-1mHz.	$R_s-(Q_1/R_1)$	Si la rugosidad aumenta \Rightarrow El desfase máximo se da a frecuencias más bajas. Si n disminuye \Rightarrow La rugosidad aumenta. La capacitancia (Q_1) es directamente proporcional a la rugosidad.

REFERENCIA	APLICACIÓN	MATERIAL	MEDIO	CONDICIONES DE ENSAYO	CIRCUITO EQUIVALENTE	APORTACIONES
Herting et al. <i>Corrosion Science</i> , 2006. [6]	Medir área superficial electroquímicamente activa (A_{ef}) y comparar entre distintos acabados superficiales.	Acero inoxidable 304 de acabados superficiales: 2B, 2D y BA	PBS pH = 6,4 T = 37°C	CE: Pt. RE: Ag/AgCl. Potencial: OCP. Amplitud AC: 10 mV. Rango f: 10kHz-5mHz.	$R_s-(Q_1/R_1)$	La disolución de los constituyentes de la aleación varía con el acabado superficial y tiene relación con el área superficial efectiva (A_{ef}). R_p (R_1) aumenta cuando la concentración de cromo en la superficie aumenta. EIS da medida no cuantitativa de A_{ef} pero permite comparar relativamente los acabados. A_{ef} es proporcional a la capacitancia (Q_1).
Souza et al. <i>Surface & Coatings Technology</i> , 2007. [56]	Dependencia de morfología de la superficie en el comportamiento electroquímico.	Ti con distintos anodizados en disolución de HF.	Disolución de NaCl al 0,8%.	CE: Pt. RE: SCE. Potencial: OCP. Amplitud AC: 10 mV. Rango f: 100kHz-10mHz.	$R_s-(Q_1/(R_1-(Q_2/R_2)))$	Si R_{poro} (R_1) disminuye \Rightarrow Capa externa más poros. HF ayuda formación de capa pasiva, pero si el tiempo de exposición es prolongado \Rightarrow Capa de óxido porosa y anódica. El sellado tras anodizado aumenta R_p (R_2). Si Q_{poro} (Q_1) aumenta \Rightarrow Capa externa más fina. Más tiempo en HF \Rightarrow Más poroso \Rightarrow C_p (Q_2) aumenta. El sellado tapa poros \Rightarrow C_p disminuye. El anodizado puede provocar porosidad.



Capítulo 4

VALIDACIÓN DE LA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA DE
IMPEDANCIAS ELECTROQUÍMICAS EN LA
CARACTERIZACIÓN DE IMPLANTES METÁLICOS



4. VALIDACIÓN DE LA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIAS ELECTROQUÍMICAS EN LA CARACTERIZACIÓN DE IMPLANTES METÁLICOS

Una vez analizado el estado actual de la técnica de Espectroscopía de Impedancias Electroquímicas para el estudio de biomateriales, se va a llevar a cabo una aplicación de la misma al estudio del comportamiento electroquímico de una aleación de CoCrMo en electrolitos que simulen el fluido humano.

4.1. LA ALEACIÓN Co-Cr-Mo CON ALTO CONTENIDO EN CARBONO

Para que un material sea aceptado en su aplicación como biomaterial tiene que cumplir una serie requisitos: no debe ser tóxico (por lo que debe superar una serie de normas muy estrictas [57]), no debe de ser cancerígeno, debe presentar una elevada biocompatibilidad con el medio al cual esté expuesto y no debe generar efectos adversos en el organismo. Así, cuando se estudie la posibilidad de utilización de un determinado material, hay que tener en cuenta tres conceptos clave: biocompatibilidad, biofuncionalidad y biodegeneración [58].

Los materiales metálicos juegan un papel esencial contribuyendo a la reparación o reemplazo de tejido óseo dañado. Los metales son más adecuados para aplicaciones que impliquen esfuerzo o carga en comparación con materiales cerámicos o poliméricos debido a que combinan una elevada resistencia mecánica y a la fractura [10]. No obstante, la principal limitación de estos materiales metálicos es la liberación de iones metálicos tóxicos que pueden llevar a reacciones adversas del tejido y/o reacciones de hipersensibilidad [15]. Estos materiales, además, tienden a deteriorarse por oxidación en contacto con el aire o por corrosión *in vivo*, pasando a un estado de menor energía. Este proceso desencadena normalmente un debilitamiento del implante y reacciones de los tejidos adyacentes a los productos de corrosión formados. Esto limita el número de biomateriales metálicos para la fabricación de implantes a unos pocos como el acero inoxidable AISI 316L, aleaciones de cromo-cobalto y aleaciones de titanio. Cada material tiene sus propias ventajas. En el estudio que aquí se ha realizado se ha seleccionado una aleación de CoCrMo.

Existen básicamente dos tipos de aleaciones cobalto-cromo; una de ellas es la aleación CoCrMo que se emplea para piezas moldeadas (basado en la colada del metal en estado líquido sobre un molde que es el negativo de la pieza), mientras que la otra aleación de CoNiCrMo es adecuada para piezas forjadas en caliente (donde la pieza se obtiene sometiendo al material a altas presiones y temperaturas mediante una matriz que es el

negativo de la pieza). Para este tipo de aleaciones no se emplean técnicas tradicionales de mecanizado, pues endurecen rápidamente por acritud y la manufacturación de las mismas resulta compleja. Además de las dos aleaciones mencionadas existen otras dos aleadas con hierro y tungsteno, que son raramente utilizadas en la fabricación de implantes.

Las composiciones químicas, así como las propiedades mecánicas que se exigen a estas aleaciones para usos en implantes vienen reguladas por las siguientes especificaciones:

- CoCrMo F75-07. *Standard specification for Cobalt-28Chromium-6Molybdenum Alloy Castings and Casting Alloy for Surgical Implant Applications.* [59]
- CoCrWNi F90-07. *Standard specification for Wrought Cobalt-20Chromium-15Tungsten-10Nickel Alloy for Surgical Implant Applications.* [60]
- CoNiCrMo. F562-07. *Standard specification for Wrought 35Cobalt-35Nickel-20Chromium-10Molybdenum Alloy for Surgical Implant Applications.* [61]

A continuación se muestran, en las Tablas 4.1 y 4.2, la composición química y las propiedades mecánicas de la aleación de Co-Cr-Mo que se ha empleado en los ensayos de validación de la técnica de EIS. Los dos componentes básicos de esta aleación son el cromo y el cobalto. El molibdeno es añadido para producir una microestructura de granos más finos que otorgan mayor resistencia al material.

Tabla 4.1. Composición de la aleación Co-Cr-Mo.

Elemento	Composición (%)	
	Mínimo	Máximo
Co	57,4	62,4
Cr	27	30
Mo	5	7
Ni	-	2,5
Fe	-	0,75
C	-	0,35
Si	-	1
Mn	-	1

Tabla 4.2. Propiedades mecánicas de la aleación Co-Cr-Mo.

Co-Cr-Mo	
Resistencia a tracción	655 MPa
Límite de fluencia	450 MPa
Módulo de elasticidad	220-234 GPa
Alargamiento	8 %
Reducción del área	8 %
Resistencia a fatiga	310 MPa

La aleación moldeable Co-Cr-Mo se ha utilizado durante décadas en usos dentales y, recientemente, en la fabricación de prótesis articulares (Figura 4.1) [62]. Su biocompatibilidad está estrechamente ligada a su elevada resistencia a la corrosión, la cual se atribuye a la formación espontánea de una capa pasiva de óxido de cromo. La integridad de dicho óxido ha sido correlacionada con la estabilidad química y mecánica del implante. A pesar de la estabilidad química de las aleaciones, la liberación de iones metálicos en los tejidos corporales es bien conocida [63-65]. Esto tiene lugar por diversos mecanismos, entre los cuales se incluyen:

- La **disolución uniforme pasiva** a causa de la difusión lenta de los iones metálicos a través de la capa pasiva.
- La **pérdida local de la pasividad** como consecuencia de varios tipos de corrosión localizada o diversos sucesos mecánicos como la “fretting corrosion”. Las características de la capa de óxido de las aleaciones de Co-Cr-Mo son muy importantes, ya que determinan las propiedades superficiales del implante. Pese a ello, los estudios electroquímicos sobre la pasividad de los implantes de Co-Cr-Mo son escasos [33, 62, 66-69].

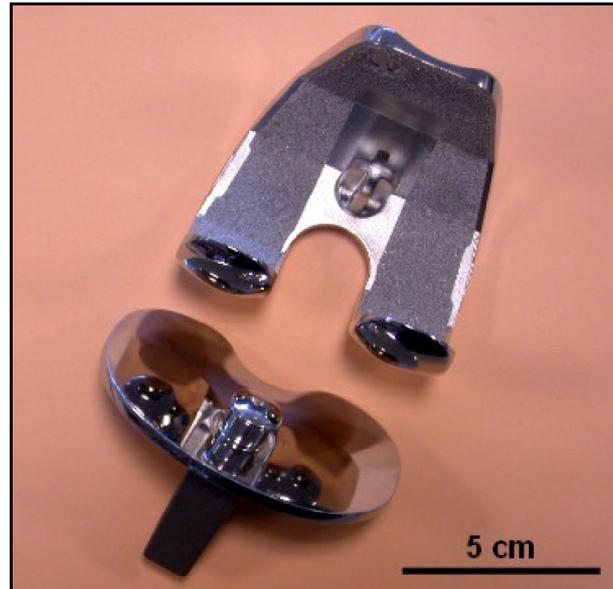


Figura 4.1. Prótesis de rodilla de Co-Cr-Mo

Durante las tres últimas décadas, la técnica de EIS ha demostrado ser ventajosa para la caracterización de capas de óxido en la superficie de los metales. Esta técnica requiere procedimientos mínimamente invasivos y a partir de los datos obtenidos en los ensayos electroquímicos es posible conseguir información de la disolución de la capa pasiva (en términos de velocidad y tipo de control) y las características de la capa pasiva (espesor, constante dieléctrica de la capa pasiva, coeficiente de difusión de las especies difundidas, etc.).

En este estudio se pretende comprobar la utilidad de la técnica de EIS en el análisis de la estabilidad a la corrosión de la aleación de Co-Cr-Mo con alto contenido en carbono y las propiedades de la capa de óxido en distintas disoluciones fisiológicas en función de las condiciones de pasividad que se establezcan (potencial de pasivación aplicado).

4.2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

4.2.1. MATERIALES Y EQUIPOS

El **material** ensayado corresponde a un tipo de metal protésico comúnmente empleado en sustitución articular o implantes: una aleación de Co-Cr-Mo con alto contenido en carbono.

La probeta de Co-Cr-Mo utilizada en los ensayos como electrodo de trabajo, consiste en una barra cilíndrica maciza de 40 mm de largo y 6 mm de diámetro embutida en resina de 40 mm de largo y 10 mm de diámetro, dejando como superficie de trabajo la sección transversal, que consta de un círculo de 6 mm de diámetro ($A = 0,28 \text{ cm}^2$).

En la Figura 4.2 se muestra una imagen del electrodo de trabajo (biomaterial) empleado en el presente estudio.



Figura 4.2. Probeta del material protésico (Co-Cr-Mo con alto contenido en C).

La composición de la aleación de Co-Cr-Mo estudiada se presenta en la Tabla 4.3:

Tabla 4.3. Composición de la probeta empleada.

Co-Cr-Mo	
Elemento	Composición (%)
Carbono	0,19
Cobalto	63,14
Cromo	28,16
Molibdeno	5,82
Manganeso	0,43
Níquel	0,39
Silicio	0,73
Boro	0,002
Titanio	0,03
Fósforo	0,003
Azufre	0,004
Aluminio	< 0,01

El dispositivo básico empleado para caracterizar el comportamiento electroquímico del material consiste en una celda electroquímica vertical y un potenciostato con configuración de tres electrodos. El montaje experimental aparece representado en la Figura 4.3.

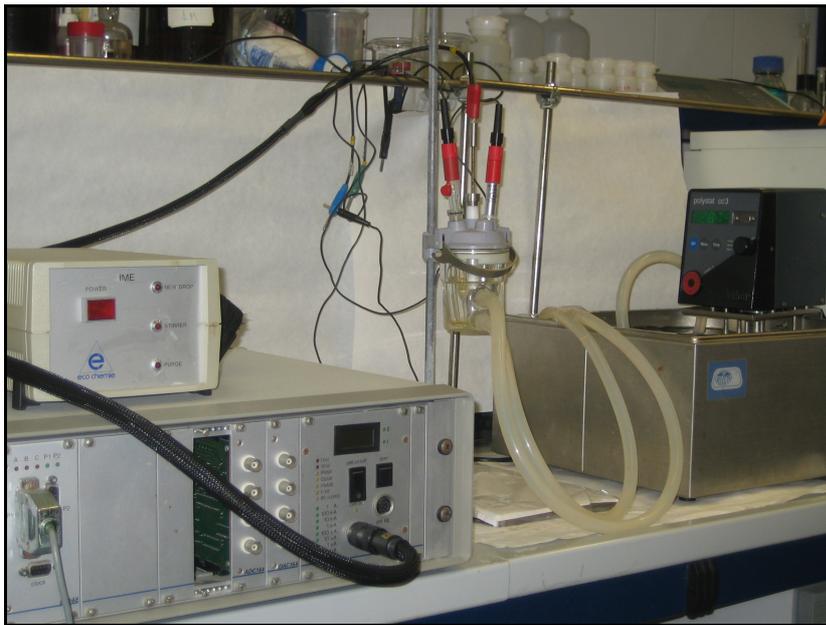


Figura 4.3. Montaje experimental

La **celda electroquímica** consta de un electrodo de trabajo, que corresponde al material ensayado; un electrodo de referencia, que en este caso se trata de un electrodo de Ag/AgCl KCl 3M; y de un electrodo auxiliar (electrodo de platino). Todos los potenciales medidos durante los ensayos, tanto potenciodinámicos como potencioestáticos, han sido referidos al electrodo de Ag/AgCl KCl 3M, por lo que todos los datos de potencial presentados en el Apartado 4.3, *Resultados*, se encuentran referidos a este mismo electrodo. Durante la experimentación, todos los electrodos se encuentran inmersos en 50 mL de disolución electrolítica, la cual permanece aireada. En la Figura 4.4a se muestra la disposición de dichos electrodos en el interior de la celda electroquímica.

La celda electroquímica se encuentra termostatada a través de una camisa concéntrica por la que circula refrigerante (Figura 4.4b). Esto permite que la disolución que contiene la celda se mantenga a la temperatura deseada. Con la finalidad de alcanzar las condiciones más próximas al comportamiento de los biomateriales en el interior del organismo humano, todos los ensayos se realizan a una temperatura de 37 °C.

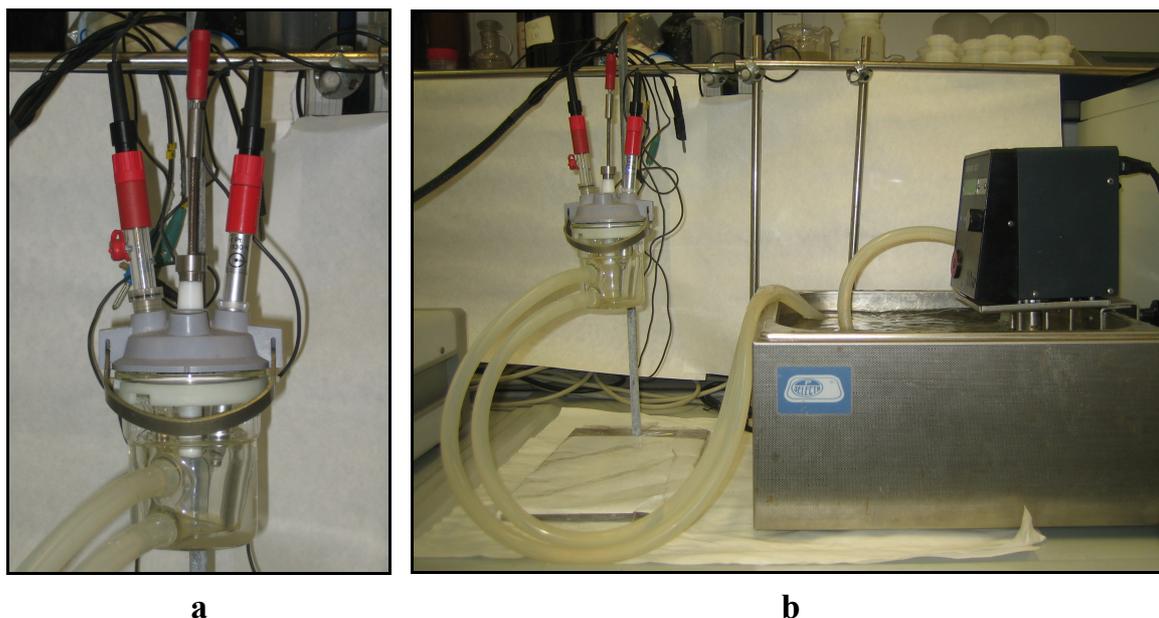


Figura 4.4. Detalles del montaje experimental. *a)* Disposición de los electrodos en la celda electroquímica vertical. *b)* Conexión de la celda al baño.

Para la obtención de las distintas medidas electroquímicas se ha empleado un **potenciostato Autolab PGSTAT20**. El equipo está controlado por un ordenador personal, utilizando el paquete de software GPES (General Purpose Electrochemical System) Versión 4.8b de Eco Chemie, específico para el control de este potenciostato y el tratamiento de datos posterior. Para la realización de los ensayos electroquímicos potenciostáticos y de impedancias, se ha utilizado un **potenciostato Voltalab** con la misma configuración de tres electrodos.

4.2.2. DISOLUCIONES

El fluido humano se compone principalmente de sales, fosfatos y proteínas. Entre las sales presentes en el suero, las que se encuentran en mayor proporción son el NaCl y el KCl con una concentración de 8 g/L y 0,2 g/L, respectivamente, y otras minoritarias como el CaCl₂ y el MgCl₂ que no superan los 0,15 g/L. Por otra parte, los fosfatos presentes en el suero humano son inferiores a los 2 g/L encontrándose asociados a distintos iones (principalmente en forma de Na₂HPO₄ y KH₂PO₄). Por último, cabe destacar el elevado número de proteínas presentes: 54-62% de Albúmina, 9-15% de α -globulinas, 8-13% de β -globulinas y 14-19% de γ -globulinas, porcentajes sobre el peso global de proteínas. En cuanto a los valores mencionados, indicar que son valores medios y que, por tanto, pueden existir ciertas variaciones dependiendo del individuo.

Es conveniente que las **disoluciones** utilizadas para la realización de los ensayos sean similares a las del fluido humano y no demasiado complejas para poder observar la influencia de determinados compuestos sobre el comportamiento electroquímico de los biomateriales. De esta manera se logra una caracterización lo más cercana posible a la del material protésico en el interior del organismo.

En la Tabla 4.4 se muestran las distintas disoluciones empleadas en la realización de las experiencias, indicándose para cada una de ellas las sustancias que la integran, así como la concentración de las mismas. Como puede apreciarse, todas las disoluciones elaboradas intentan simular la concentración de las especies en el fluido humano.

Tabla 4.4. Composición de las disoluciones empleadas en el estudio.

Disolución	Concentración (g/L)				
	NaCl	KCl	Na ₂ HPO ₄	KH ₂ PO ₄	Albúmina
NaCl	8	-	-	-	-
NaCl + Albúmina	8	-	-	-	0,5
PBS	8	0,2	1,44	0,25	-
PBS + Albúmina	8	0,2	1,44	0,25	0,5

La utilización de estas cuatro disoluciones en el estudio permite, por una parte, determinar la influencia de la albúmina y de los fosfatos de manera individual sobre el comportamiento electroquímico del Co-Cr-Mo y por otro lado, observar el efecto conjunto de los fosfatos y de la proteína sobre dicho comportamiento electroquímico.

Es conveniente señalar, por último, que el pH de cada una de las disoluciones mencionadas ha sido ajustado a 7,4, valor que coincide con el del suero humano.

4.2.3. PREPARACIÓN SUPERFICIAL

La **preparación superficial** de los electrodos se efectúa de acuerdo con la norma ASTM-G5 [70]. Según esta norma, los electrodos se someten a un esmerilado húmedo con lija de SiC de grado 500 para eliminar los defectos de mayor tamaño, tales como poros, picaduras, etc. A continuación, se procede a un desbastado húmedo con lija de SiC de grado 1000 para eliminar las rayas profundas que ha dejado la lija anterior. Estas operaciones de preparación superficial de los electrodos se han realizado en una pulidora-desbastadora de plato giratorio *Struers LaboPol-21*, que trabaja a una velocidad de 300 r.p.m (Figura 4.5). Seguidamente, tras el lijado, se lava la superficie transversal con agua destilada, secándose finalmente con aire.



Figura 4.5. Pulidora Struers

Una vez tratada la superficie del material, se coloca la probeta en un soporte metálico que establece la conexión eléctrica del material con el potenciostato. Para ello se emplean una serie de componentes que permiten la adecuada colocación del electrodo en la celda electroquímica, entre los que destacan: el soporte metálico que se une al electrodo de trabajo mediante una unión atornillada, una envoltura de teflón que ajusta la altura del electrodo en el interior de la celda mediante una rosca metálica y una unión metálica situada al final del soporte que une éste con el cable del potenciostato (Figura 4.6).



Figura 4.6. Componentes para la disposición de los electrodos de trabajo en el interior de la celda

4.2.4. ENSAYOS POTENCIODINÁMICOS. CURVAS DE POLARIZACIÓN

Tras la preparación superficial del material se procede a la obtención de las *curvas potenciodinámicas o de polarización*. Cabe destacar que la polarización puede producirse espontáneamente debido a que la reacción implicada esté termodinámicamente favorecida, o bien puede provocarse mediante la aplicación de una corriente externa. Así, se conoce como *curva potenciodinámica* al registro de la variación de intensidad o de potencial cuando se aplica, respectivamente, un potencial o intensidad creciente al electrodo [71].

Las *Curvas Potenciodinámicas* se obtienen conectando el material a ensayar (electrodo de trabajo) al potencioestado. Este dispositivo aplica un determinado potencial entre el electrodo de trabajo y un electrodo de referencia y mide la intensidad que circula entre el electrodo de trabajo y un electrodo auxiliar. En la Figura 4.7 se puede observar, de manera esquemática la disposición de los electrodos en la celda electroquímica y las conexiones de éstos con el potencioestado.

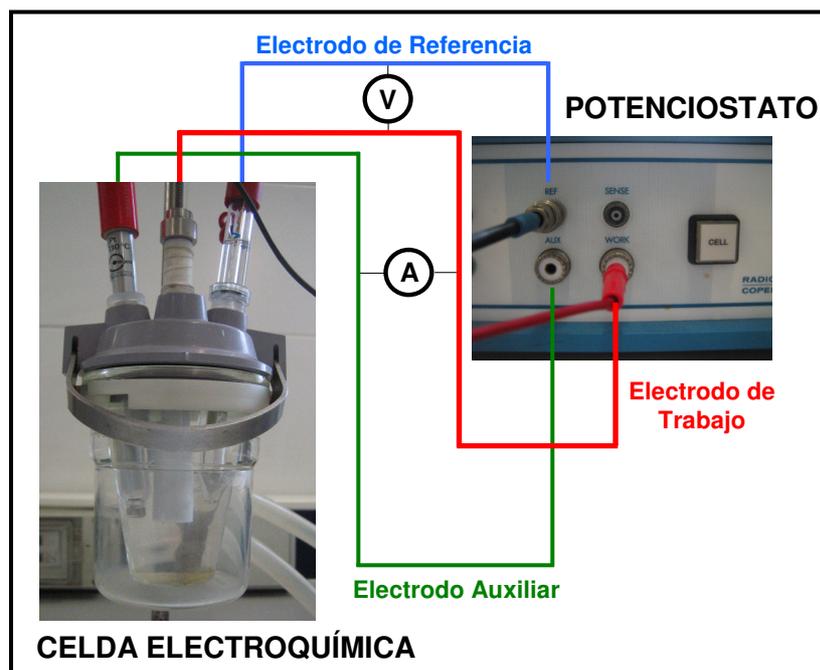


Figura 4.7. Disposición de los electrodos en conexión con el potencioestado.

Previamente al trazado de las curvas de polarización, se mide el Potencial a Circuito Abierto durante 20 minutos.

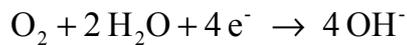
Hay que tener en cuenta que la naturaleza electroquímica de los procesos de corrosión de un metal en medio acuoso permite que se relacionen las cantidades eléctricas de potencial (E), corriente (I) y resistencia (R) con los procesos químicos y de transporte de

materia que se dan lugar durante la corrosión metálica. El potencial de electrodo se relaciona directamente con las variables termodinámicas que determinan la espontaneidad del proceso.

El potencial en las áreas anódicas está definido por la relación metal/ión metálico:



Por su parte, el potencial en las áreas catódicas vendrá definido por el tipo de reacción o reacciones que predominen en el proceso catódico. En el caso de electrolitos aireados neutros o básicos, la reacción de reducción será:



Teniendo en cuenta el principio de que toda la superficie electródica es equipotencial, es decir, posee el mismo potencial eléctrico en toda la superficie, el metal que sufre corrosión tiende a asumir un único potencial de electrodo, haciendo que todas las áreas anódicas y catódicas se polaricen entre sí para alcanzar un solo valor de potencial, el cual se conoce como potencial de circuito abierto (OCP) [72].

Tal como indica la norma ASTM G15 (Standard Terminology to Corrosion and Corrosion Testing) [73], el potencial a circuito abierto es el potencial del electrodo de trabajo medido respecto a un electrodo de referencia cuando no circula intensidad de corriente desde o hacia su superficie. En los ensayos realizados, se ha efectuado un registro del OCP del electrodo de trabajo durante 20 minutos con una frecuencia de adquisición de 2 Hz.

Las curvas de polarización realizadas a continuación consisten en el registro de la intensidad que circula a través del sistema electroquímico de trabajo cuando se impone sobre él un barrido de potenciales que empieza en un potencial inferior al de corrosión (-1,5 V) y avanza en sentido anódico (hasta los 1,5 V, en este caso). La velocidad del barrido de potenciales ha de ser lo suficientemente lenta para permitir el intercambio de cargas en la interfase del material. Por esta razón, los ensayos se efectúan a una velocidad de barrido de 2 mV/s. En todos los ensayos se han realizado un mínimo de dos repeticiones para verificar la reproducibilidad de las medidas.

De acuerdo con la terminología expuesta en la norma ASTM G15 [73], se indican las siguientes definiciones de interés en relación a este apartado:

- *Potencial de Corrosión (E_{corr}) y Densidad de corriente de Corrosión (i_{corr}):* El potencial de corrosión es el potencial de equilibrio de un metal o aleación en un electrolito respecto de un electrodo de referencia. La densidad de corriente

(intensidad/superficie) que circula a través de una pila electroquímica al potencial de corrosión es la densidad de corriente de corrosión. Los parámetros E_{corr} e i_{corr} han sido obtenidos a partir de las curvas potenciodinámicas aplicando el método de intersección, también llamado método de las pendientes de Tafel.

- *Velocidad de Corrosión*: Pérdida de masa que tiene lugar por unidad de tiempo.
- *Densidad de corriente de pasivación (i_p)*: Valor de la intensidad de corriente por unidad de superficie que permanece estable para un intervalo de potenciales (conocido como zona de pasivación), y que se alcanza tras una caída significativa de la respuesta en intensidad debido a la formación de una capa pasiva.

En la Figura 4.8 se presenta un gráfico en el que se ha dibujado una curva con todos los parámetros que de ella se pueden obtener para el caso de la aleación de Co-Cr-Mo, la cual no es susceptible de la aparición de picaduras.

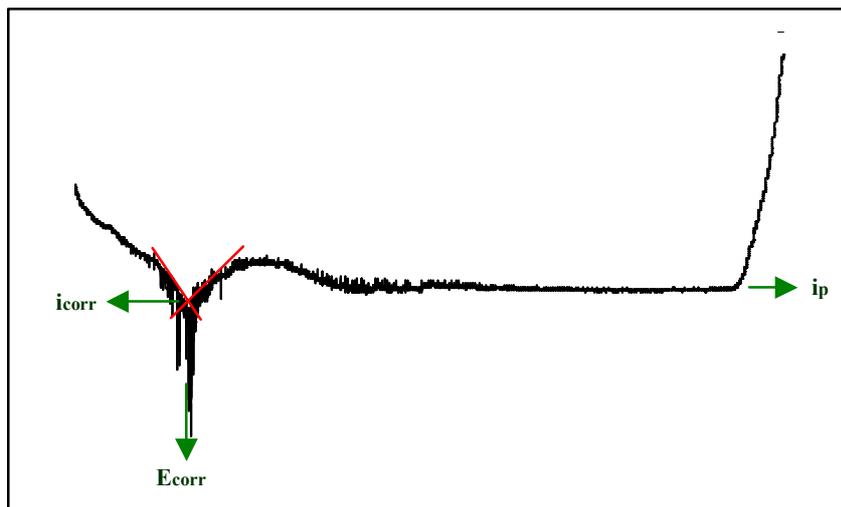


Figura 4.8. Parámetros obtenidos a partir de una curva potenciodinámica.

Las curvas de polarización se obtuvieron en cada una de las distintas disoluciones estudiadas (NaCl 8 g/L, NaCl 8 g/L con albúmina 0,5 g/L, PBS y PBS con albúmina 0,5 g/L), habiendo mantenido el material en la disolución a potencial a circuito abierto (OCP) durante 20 minutos. Todos los ensayos fueron llevados a cabo a 37 °C.

La obtención de las curvas de polarización del material en cada una de las cuatro disoluciones que simulan el fluido humano permite evaluar la influencia de la albúmina y de los fosfatos en la resistencia a la corrosión de la aleación. Además, servirán de punto de partida para la caracterización electroquímica de la aleación distinguiendo la zona de pasividad de la misma en la que llevar a cabo el estudio de EIS.

4.2.5. ENSAYOS POTENCIOSTÁTICOS

La caracterización de la zona de pasividad de la aleación en cada una de las disoluciones permitió la determinación de los potenciales de pasivación a aplicar en los ensayos potencioestáticos (0, 100, 250 y 500 mV). De esta manera, se efectuaron, por duplicado, los ensayos potencioestáticos para cada uno de los potenciales de pasivación en cada una de las cuatro disoluciones estudiadas. Todos los ensayos se realizaron a 37 °C.

La secuencia experimental implementada se describe a continuación.

4.2.5.1. Potencial a circuito abierto

El primer método electroquímico empleado para la evaluación de la resistencia a la corrosión de las aleaciones biomédicas consiste en la medida del potencial a circuito abierto (OCP) durante un tiempo de 20 minutos. A través de la medida directa del OCP se pretende caracterizar el comportamiento del material en las distintas disoluciones que simulen el fluido humano en condiciones de equilibrio.

Tal como indica la norma ASTM G15 [72], el potencial a circuito abierto es el potencial del electrodo de trabajo medido respecto a un electrodo de referencia cuando no hay circulación de corriente. En los ensayos realizados se ha medido el potencial del electrodo de trabajo sin paso de corriente durante 20 minutos. El valor de OCP se determina como la media aritmética de los potenciales medidos durante los últimos 5 minutos, tiempo en el que se considera que se ha estabilizado el sistema (ASTM G-5 [70]).

4.2.5.2. Limpieza catódica

Tras la medida del OCP se procede a una limpieza catódica de la superficie del material. Para ello, se aplica un potencial de -1150 mV durante 5 minutos, potencial suficientemente negativo (muy por debajo del potencial de corrosión) como para reducir la posible capa de óxido que se haya podido generar en la superficie del electrodo y de esta manera equiparar las condiciones iniciales del material para todos los ensayos efectuados.

4.2.5.3. Aplicación del potencial de pasivación

A continuación, se realiza una cronoamperometría, que consiste en la medida de la intensidad que circula a través del electrodo de trabajo cuando se aplica al sistema un potencial fijo durante una hora.

A fin de evaluar la influencia del potencial de pasivación en la formación de la capa de óxido en la superficie del biomaterial se aplican distintos potenciales pertenecientes al dominio pasivo obtenido en las curvas de polarización potenciodinámicas (0, 100, 250 y 500 mV). De las curvas potencioestáticas se podrán establecer cinéticas de pasivación a un potencial constante de los biomateriales en cada una de las disoluciones.

4.2.6. ENSAYOS DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIAS ELECTROQUÍMICAS

La última técnica empleada para determinar el mecanismo de corrosión que tiene lugar sobre la aleación Co-Cr-Mo pasivada es la *Espectroscopia de Impedancias Electroquímicas* a un potencial constante (o en modo potencioestático).

Como ya se ha comentado en el Apartado 2.1, la *Espectroscopia Electroquímica de Impedancias* (EIS) es una técnica no destructiva, particularmente sensible a pequeños cambios en el sistema que permite la caracterización de las propiedades de materiales y sistemas electroquímicos. El fundamento de dicha técnica consiste en la aplicación al sistema de una onda senoidal de potencial (a distintas frecuencias) y del registro de la respuesta de intensidad de dicho sistema. Así, la impedancia se define como el cociente entre el potencial aplicado y la intensidad medida a la salida [2].

El ensayo de EIS se realizó en condiciones potencioestáticas a distintos potenciales (0, 100, 250 y 500 mV) aplicados durante una hora para promover la pasivación del material, mediante la imposición de un potencial eléctrico senoidal entre la muestra estudiada y el electrodo de referencia con una amplitud de 10 mV, y con un barrido de frecuencias desde 100 kHz a 1 Hz. No se prolongó el barrido a frecuencias inferiores debido a que los datos obtenidos para esas frecuencias eran inestables y no resultaban útiles para caracterizar el sistema.

Los datos obtenidos en este ensayo permitirán la elaboración de los diagramas de Nyquist y de Bode para el análisis de los mismos a través del uso de Circuitos Eléctricos Equivalentes.

4.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.3.1. POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO

A continuación, se muestran los resultados obtenidos de todas las medidas realizadas de OCP. Cabe destacar que, aunque a la hora de su representación los ensayos han sido identificados en función del potencial de pasivación aplicado, éste no influye en el valor del OCP, ya que la aplicación del potencial fue, en todos los casos, posterior a la medición del OCP. Por lo tanto, al ser el tratamiento previo igual en todos los ensayos, el valor del OCP debe estar condicionado únicamente por la disolución empleada.

4.3.1.1. Disolución de NaCl 8 g/L

En la Figura 4.9 se presenta la evolución temporal del OCP para el conjunto de experiencias efectuadas en una disolución de NaCl de 8 g/L:

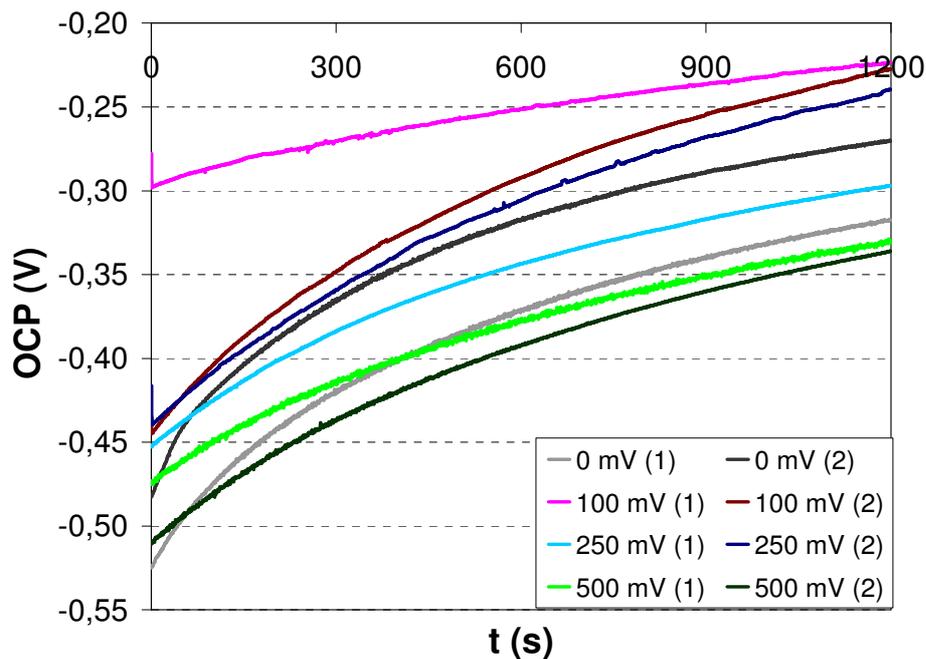


Figura 4.9. Evolución temporal del OCP para la aleación Co-Cr-Mo con alto contenido en carbono en una disolución de NaCl 8 g/L.

En la Figura 4.9 puede observarse que para que el OCP se estabilice, el tiempo escogido para el registro de este parámetro (20 minutos) resulta insuficiente, ya que en todos los casos el sistema parece no haber alcanzado el estado estacionario. En un primer momento, hubiera sido lógico pensar que debería prolongarse el tiempo de adquisición de datos hasta, por ejemplo 60 minutos, garantizando así una medida estable del OCP. No

obstante, estudios realizados por Hodgson et al. [33] demuestran que el tiempo de inmersión de las aleaciones Co-Cr-Mo es crítico en las propiedades de pasividad de las mismas y que 60 minutos es también un tiempo insuficiente para estabilizar el OCP de las aleaciones de Co-Cr-Mo.

De todas formas, hay que destacar que el objetivo de la medida de OCP previo a la pasivación es simplemente reproducir condiciones iniciales similares y no el estudio en sí de la evolución temporal del propio OCP. Por tanto, los registros efectuados durante 20 minutos permiten una comparación cualitativa del OCP en función del medio empleado.

Debido al hecho de que, tal y como se ha comentado, el potencial de pasivación se aplica tras el registro del OCP y, por tanto, no influye en éste, cabría esperar que los valores de OCP obtenidos para los ensayos correspondientes a una misma disolución fueran similares. En este caso, los registros presentan cierta dispersión entre sí, ya que tras 20 minutos de inmersión el valor del potencial varía considerablemente según el ensayo. Además, a pesar de que el OCP aumenta en todos los casos, este aumento no es exactamente igual en todos los ensayos.

Tras efectuar el promedio entre los distintos ensayos, el valor medio de OCP obtenido es de $-291 \pm 43,1$ mV.

El hecho de que la evolución del OCP en el primer ensayo a potencial de pasivación de 100 mV sea distinta a las demás puede deberse a que la adquisición de datos comenzara transcurrido cierto tiempo desde la inmersión del material en la disolución, por lo que los momentos iniciales en los que el potencial varía más rápidamente no fueron observados en este caso. Como la tendencia de este ensayo es claramente distinta a las demás se ha optado por excluirlo a la hora de calcular el valor medio del OCP y la dispersión del mismo, así como en la cuantificación del grado de estabilización del OCP que se presenta a continuación.

Cabe destacar, por tanto, que en caso de aleaciones pasivables como la que es objeto de estudio, es muy importante mantener una metodología experimental determinada, siendo especialmente crítica la definición de parámetros como el OCP.

A fin de poder cuantificar el grado de estabilización que alcanza el valor de OCP tras 20 minutos de inmersión en cada una de las disoluciones, se efectúa un ajuste lineal de los valores correspondientes al último minuto de adquisición de datos y se toma el valor de la pendiente de dicho ajuste como una medida de la velocidad de cambio del OCP.

En la Tabla 4.5 se presentan los valores de pendiente en mV/min obtenidos para cada uno de los ensayos efectuados en disolución de NaCl 8 g/L.

Tabla 4.5. Valores de pendiente del ajuste lineal de los valores de OCP registrados durante un minuto tras 20 minutos de inmersión en NaCl 8 g/L.

NaCl 8 g/L	
ENSAYO	PENDIENTE (mV/min)
0 mV (1)	4,08
0 mV (2)	3,23
100 mV (2)	5,27
250 mV (1)	3,42
250 mV (2)	6,78
500 mV (1)	3,97
500 mV (2)	4,43
MEDIA	4,45 ± 1,23

Tal y como se observa en la Tabla 4.5, existe cierta dispersión en los valores de pendiente obtenidos y el valor medio es demasiado alto como para considerar que el sistema se ha estabilizado. No obstante, en un estudio previo efectuado por Contu et al. para la caracterización de materiales de implante en suero fetal bovino y sulfato de sodio mediante espectroscopía de impedancias electroquímicas [44] se analizaba la influencia del periodo de inmersión en el valor del OCP y se comprobó que una aleación de Co-Cr-Mo sufría un ennoblecimiento del potencial tras 20 horas de inmersión en suero fetal bovino, de manera que cabe pensar que prolongar en el presente estudio el periodo de inmersión de 20 a 60 minutos, tal y como se sugería previamente, tampoco garantiza la obtención del valor final de OCP. Como el objetivo principal es ver la influencia de la composición del medio en el comportamiento pasivo de las aleaciones Co-Cr-Mo, puede emplearse para ello los valores de OCP obtenidos.

4.3.1.2. Disolución de NaCl 8 g/L con albúmina 0,5 g/L

La evolución temporal del OCP para las experiencias efectuadas en una disolución de NaCl de 8 g/L y albúmina 0,5 g/L se presentan en la Figura 4.10.

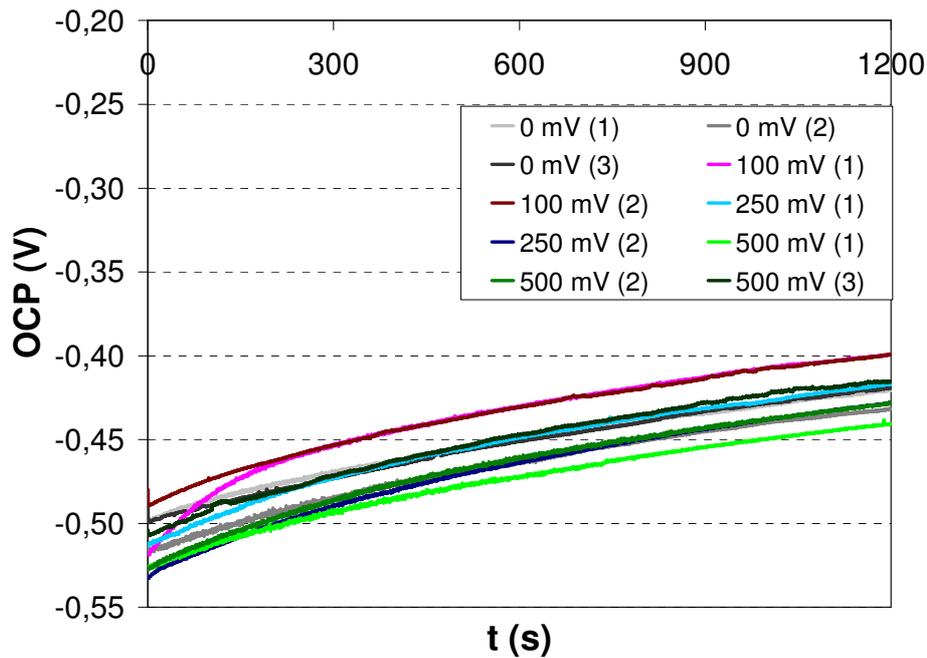


Figura 4.10. Evolución temporal del OCP para la aleación Co-Cr-Mo con alto contenido en carbono en una disolución de NaCl 8 g/L y albúmina 0,5 g/L.

En el caso de la disolución de NaCl 8 g/L y albúmina 0,5 g/L, puede comprobarse a simple vista que existe una menor dispersión entre los distintos ensayos que para la disolución de NaCl (las desviaciones estándar del valor medio de OCP en las disoluciones de NaCl y de NaCl con albúmina son $\pm 43,1$ mV y $\pm 13,3$ mV, respectivamente). Además, el valor de potencial final obtenido es menor que en ausencia de albúmina (el valor medio de OCP, en este caso, es de -421 mV, frente a los -291 mV en la disolución de NaCl), lo cual parece indicar que la presencia de la proteína desplaza el OCP hacia valores más activos.

Nuevamente, tal y como ocurría en los ensayos anteriores, el OCP aumenta con el tiempo, aunque en este caso la estabilización del OCP es más rápida. Este hecho se comprueba mediante los valores de velocidad de variación del OCP durante el último minuto de ensayo, que en este caso resulta menor que en la disolución sin albúmina. Además, también se reduce la desviación estándar de este parámetro, tal y como se muestra en la Tabla 4.6:

Tabla 4.6. Valores de pendiente del ajuste lineal de los valores de OCP registrados durante un minuto tras 20 minutos de inmersión en NaCl 8 g/L y albúmina 0,5 g/L.

NaCl 8 g/L + Albúmina 0,5 g/L	
ENSAYO	PENDIENTE (mV/min)
0 mV (1)	2,63
0 mV (2)	2,18
0 mV (3)	1,73
100 mV (1)	2,34
100 mV (2)	2,74
250 mV (1)	2,80
250 mV (2)	2,78
500 mV (1)	2,59
500 mV (2)	2,77
500 mV (3)	1,95
MEDIA	2,46 ± 0,42

4.3.1.3. Disolución de PBS

A continuación, en la Figura 4.11, se presenta la evolución temporal del OCP para las experiencias efectuadas en una disolución de PBS:

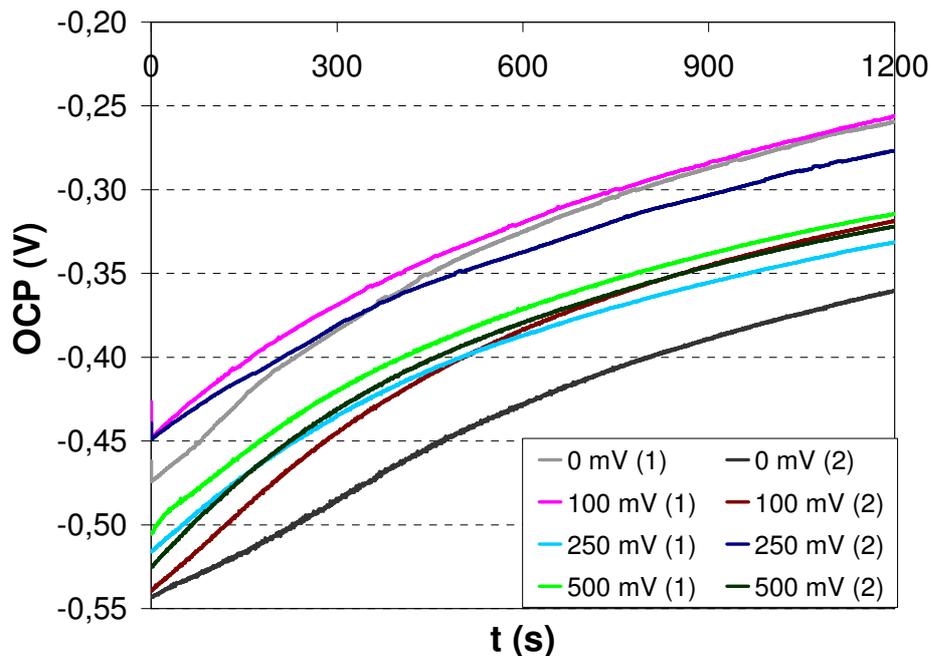


Figura 4.11. Evolución temporal del OCP para la aleación Co-Cr-Mo con alto contenido en carbono en una disolución de PBS.

Al observar la Figura 4.11 se comprueba que los valores de OCP en PBS presentan una dispersión intermedia respecto a la de los valores de OCP obtenidos en las disoluciones de NaCl 8 g/L y NaCl 8 g/L con albúmina 0,5 g/L (las desviaciones estándar en disolución de NaCl, disolución de NaCl con albúmina y disolución de PBS son, respectivamente, $\pm 43,1$ mV, $\pm 13,3$ mV y $\pm 36,9$ mV). No obstante, en este caso las tendencias de dichos registros no presentan variaciones importantes entre sí, hecho que sí tenía lugar en la disolución de NaCl 8 g/L.

A la vista de los resultados obtenidos en esta disolución, se pone de manifiesto el hecho de que la introducción de fosfatos en el medio disminuye levemente el valor del OCP (el valor medio del OCP con fosfatos es -307 mV, mientras que en la disolución de NaCl era de -291 mV).

En la Tabla 4.7 se presentan los valores de pendiente en mV/min obtenidos para cada uno de los ensayos efectuados en disolución de PBS.

Tabla 4.7. Valores de pendiente del ajuste lineal de los valores de OCP registrados durante un minuto tras 20 minutos de inmersión en PBS.

PBS	
ENSAYO	PENDIENTE (mV/min)
0 mV (1)	4,58
0 mV (2)	5,01
100 mV (1)	4,99
100 mV (2)	4,61
250 mV (1)	4,10
250 mV (2)	4,72
500 mV (1)	3,97
500 mV (2)	4,15
MEDIA	4,51 \pm 0,40

La dispersión entre los valores de pendiente obtenidos en los distintos ensayos es pequeña en relación con las disoluciones anteriores. Si se comparan los valores de las Tablas 4.5 y 4.7 puede afirmarse que la velocidad de variación del OCP tras 20 minutos de inmersión es ligeramente superior con fosfatos; si bien, la presencia de esta especie contribuye a disminuir la dispersión en los valores de velocidad de variación del OCP tras 20 minutos de inmersión.

4.3.1.4. Disolución de PBS con albúmina 0,5 g/L

La Figura 4.12 muestra la evolución temporal del OCP para el conjunto de experiencias efectuadas en una disolución de PBS y de albúmina 0,5 g/L:

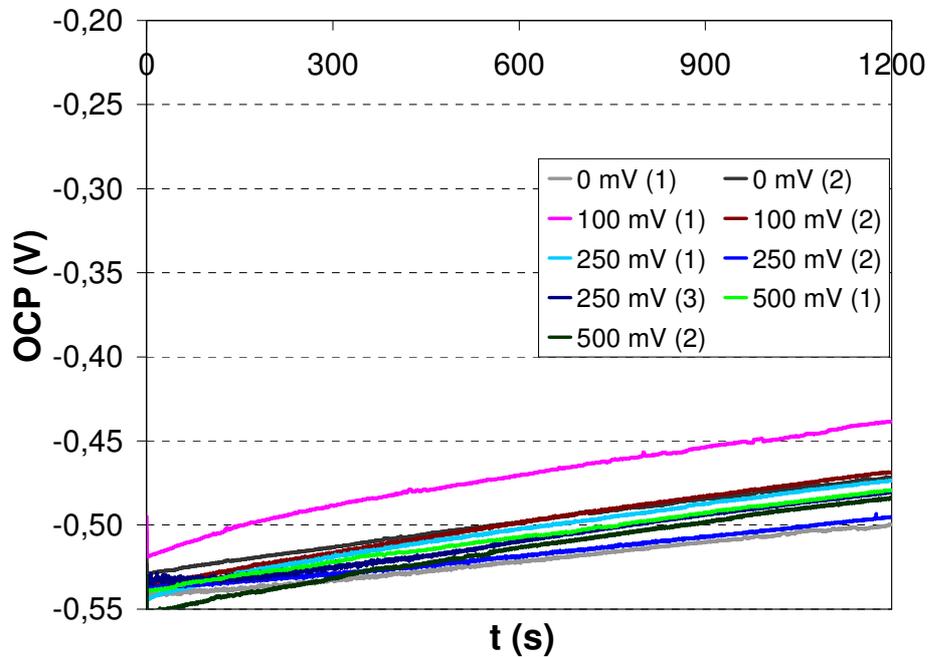


Figura 4.12. Evolución temporal del OCP para la aleación Co-Cr-Mo con alto contenido en carbono en una disolución de PBS y de albúmina 0,5 g/L.

Tal y como ocurría en la disolución de NaCl con albúmina, la variación entre los ensayos es muy pequeña (la desviación estándar es de $\pm 11,2$ mV), exceptuando el caso del primer ensayo a potencial de pasivación de 100 mV, el cual se desvía de la tendencia general. Por ello, este ensayo no será incluido en los cálculos de OCP y velocidad de variación del mismo.

El valor medio del OCP en disolución de PBS con albúmina es de $-483 \pm 11,2$ mV, por lo que se constata, nuevamente, que el valor del OCP disminuye al introducir albúmina en el medio, si se compara este resultado con el de la disolución de PBS.

Los valores de la velocidad de variación del OCP tras 20 minutos de inmersión en la disolución se presentan en la Tabla 4.8. Comparando los valores de esta tabla con los de la Tabla 4.6 se comprueba que, cuando hay albúmina en el medio, la presencia de fosfatos contribuye a estabilizar antes el valor del OCP, además de disminuir notablemente la dispersión de los datos de velocidad de variación de OCP.

Tabla 4.8. Valores de pendiente del ajuste lineal de los valores de OCP registrados durante un minuto tras 20 minutos de inmersión en PBS con albúmina 0,5 g/L.

PBS + Albúmina 0,5 g/L	
ENSAYO	PENDIENTE (mV/min)
0 mV (1)	2,20
0 mV (2)	1,74
100 mV (2)	2,51
250 mV (1)	2,39
250 mV (2)	2,41
250 mV (3)	2,54
500 mV (1)	2,63
500 mV (2)	2,54
MEDIA	2,37 ± 0,29

4.3.1.5. Influencia de la disolución en el OCP del Co-Cr-Mo

En este apartado se procederá a comparar los valores medios de OCP, junto con sus correspondientes desviaciones estándar, obtenidos en cada una de las disoluciones. También se analizarán los resultados obtenidos de velocidad de variación del potencial a circuito abierto tras 20 minutos de inmersión.

En la Tabla 4.9 se muestran los valores medios del OCP obtenidos tras 20 minutos de inmersión en cada una de las disoluciones estudiadas.

Tabla 4.9. Valores del OCP para la aleación Co-Cr-Mo con alto contenido en carbono tras 20 minutos de inmersión, en función del medio empleado.

Co-Cr-Mo	NaCl	NaCl + Albúmina	PBS	PBS + Albúmina
OCP (mV)	-291 ± 43,1	-421 ± 13,3	-307 ± 36,9	-483 ± 11,2

Tal y como puede observarse en la Tabla 4.9, el valor de OCP depende de la composición del medio. Los valores de OCP obtenidos resultan ligeramente inferiores a los publicados por Hiromoto et al. [74] en un estudio sobre el comportamiento a la corrosión de distintas aleaciones de Co-Cr-Mo en disolución salina, disolución de Hank y en medio de cultivo celular. La disolución salina y la disolución de Hank empleadas por Hiromoto et

al. tienen una composición similar a las disoluciones de NaCl y PBS del presente estudio, respectivamente, y los valores de OCP obtenidos en su estudio para la aleación de Co-Cr-Mo son de $-0,268$ V y de $-0,303$ V en disolución salina y PBS, respectivamente. Estos valores de OCP son, como ya se ha comentado, superiores aunque muy similares a los obtenidos en el presente estudio con la disolución de NaCl y de PBS ($-0,291$ y $-0,307$ V, respectivamente). El hecho de que los valores de OCP de ambos estudios no coincidan puede deberse a diversos factores, tales como que las aleaciones empleadas no son exactamente de la misma composición, la disolución salina no tiene la misma concentración de NaCl o a que en la disolución de Hank existen más especies presentes además de los fosfatos, como es el caso de sulfatos y carbonatos, que también influyen en el valor del OCP. Como hay una cierta controversia en cuanto a la formulación del fluido humano, es comprensible que existan discrepancias entre los resultados de estudios distintos.

Por otra parte, no aparecen diferencias significativas entre los valores de OCP de las disoluciones exentas de albúmina (NaCl 8 g/L y PBS); si bien, se observa que la introducción de fosfatos en el medio disminuye la desviación estándar del mismo. Estos resultados coinciden con los obtenidos por Hiromoto et al., ya que no se apreciaban diferencias significativas entre los valores de OCP de la disolución salina y la disolución de Hank empleadas en su trabajo de investigación, y las desviaciones estándar eran inferiores en el caso de los ensayos en disolución de Hank, atribuyéndose este hecho a la adsorción de fosfato sobre la superficie del biomaterial [74].

En la Figura 4.13 se representa gráficamente la media de los valores de OCP obtenidos en función de la composición del electrolito en que se sumerge la aleación:

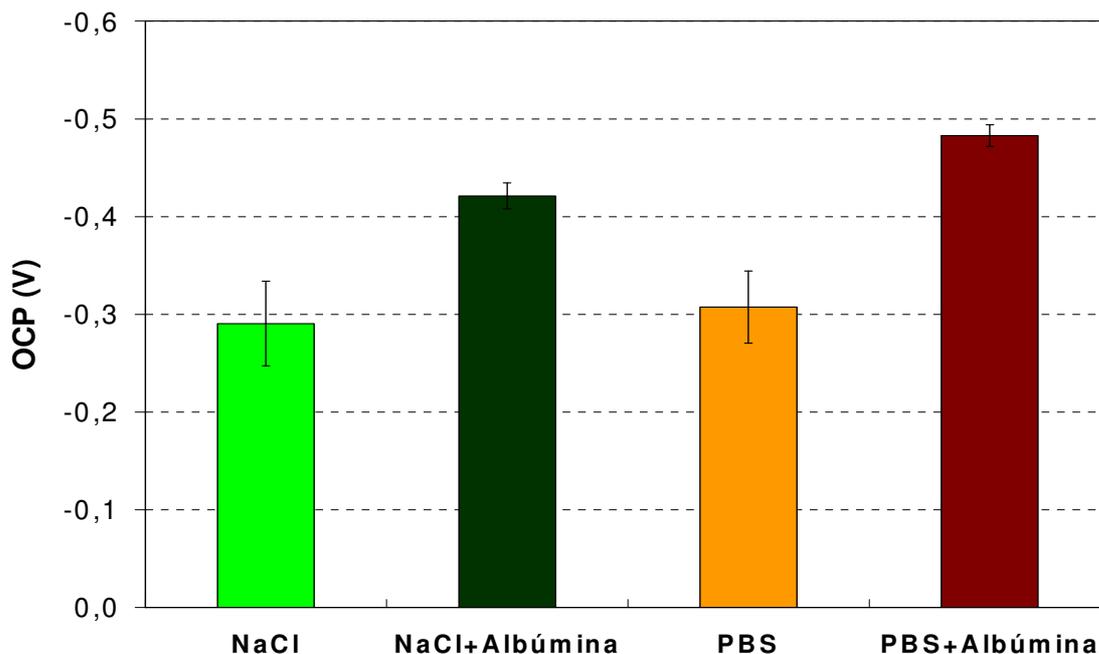


Figura 4.13. Valor del OCP tras 20 minutos para la aleación Co-Cr-Mo con alto contenido en carbono, en función del medio.

En la Figura 4.13 se observa que al introducir albúmina en el medio, el valor del OCP se desplaza a valores más activos, siendo este desplazamiento más acentuado en presencia de fosfatos. La razón de que el valor de OCP sea menos noble cuando hay albúmina en el medio puede deberse a que en presencia de proteínas por una parte la velocidad de la reacción de reducción catódica del O_2 es menor [49] y por otra a que la albúmina acelera la disolución del cobalto [75]. También se constata que esta proteína contribuye a disminuir la dispersión de los valores de OCP, ya que en el caso de las disoluciones con albúmina, las desviaciones estándar son similares entre sí e inferiores a las de las disoluciones exentas de la misma.

Por lo que respecta a la velocidad de variación del OCP con el tiempo, en la Tabla 4.10 se recogen las medias de la pendiente del ajuste lineal de los valores de OCP.

Tabla 4.10. Valores de la pendiente del ajuste lineal de los datos de potencial a circuito abierto registrados durante un minuto para la aleación Co-Cr-Mo, según la disolución empleada, tras 20 minutos de inmersión.

Co-Cr-Mo	NaCl 8 g/L	NaCl 8 g/L + Albúmina	PBS	PBS + Albúmina
Pendiente (mV/min)	$4,45 \pm 1,23$	$2,46 \pm 0,42$	$4,51 \pm 0,40$	$2,37 \pm 0,29$

Tal y como se observa en la Tabla 4.10, la presencia de albúmina contribuye a acelerar la estabilización del OCP, ya que la velocidad de variación del mismo de inmersión es menor en las disoluciones con albúmina. Esto podría relacionarse con el hecho de que la albúmina acelera la disolución del cobalto [75], alcanzándose por ello antes las condiciones de equilibrio. La influencia de los fosfatos, sin embargo, parece depender de la presencia de la proteína en el medio, ya que en ausencia de albúmina retarda ligeramente la estabilización del OCP (el valor de la pendiente aumenta), mientras que en presencia de la proteína contribuye a disminuir la velocidad de variación del OCP.

Por lo que respecta a la desviación estándar del valor de la pendiente del ajuste lineal, ésta es máxima en el caso de la disolución de NaCl 8 g/L. Tanto la presencia de albúmina como la de fosfatos contribuyen a la reducción de la desviación estándar de este parámetro. Este hecho puede atribuirse a la falta de tamponación de la disolución en el caso de la disolución salina y a la adsorción de los dos compuestos, fosfato y albúmina, sobre la superficie del Co-Cr-Mo.

Los valores de la pendiente del ajuste lineal de los valores finales de OCP resultan demasiado altos como para considerar que este parámetro se ha estabilizado.

4.3.2. CURVAS DE POLARIZACIÓN

El siguiente método electroquímico empleado para la caracterización de la aleación Co-Cr-Mo consiste en la realización de barridos potenciodinámicos (medida de densidad de corriente en función del potencial aplicado). La obtención de las curvas de polarización permite caracterizar el comportamiento biocorrosivo del material protésico desde un punto de vista cinético.

Para ello, se obtendrán una serie de parámetros electroquímicos (potencial de corrosión, intensidad de corrosión, potencial de rotura) que permitirán establecer diferencias de comportamiento electroquímico del Co-Cr-Mo en las distintas disoluciones. Otro parámetro relevante será el rango de potencial en el cual la aleación se encuentra en la zona de pasividad, rango que resulta variable dependiendo de la disolución de trabajo.

A continuación se muestran los resultados obtenidos.

En la Figura 4.14 se representan las curvas de polarización obtenidas para el Co-Cr-Mo en las distintas disoluciones estudiadas, con el fin de realizar una comparación entre todas ellas.

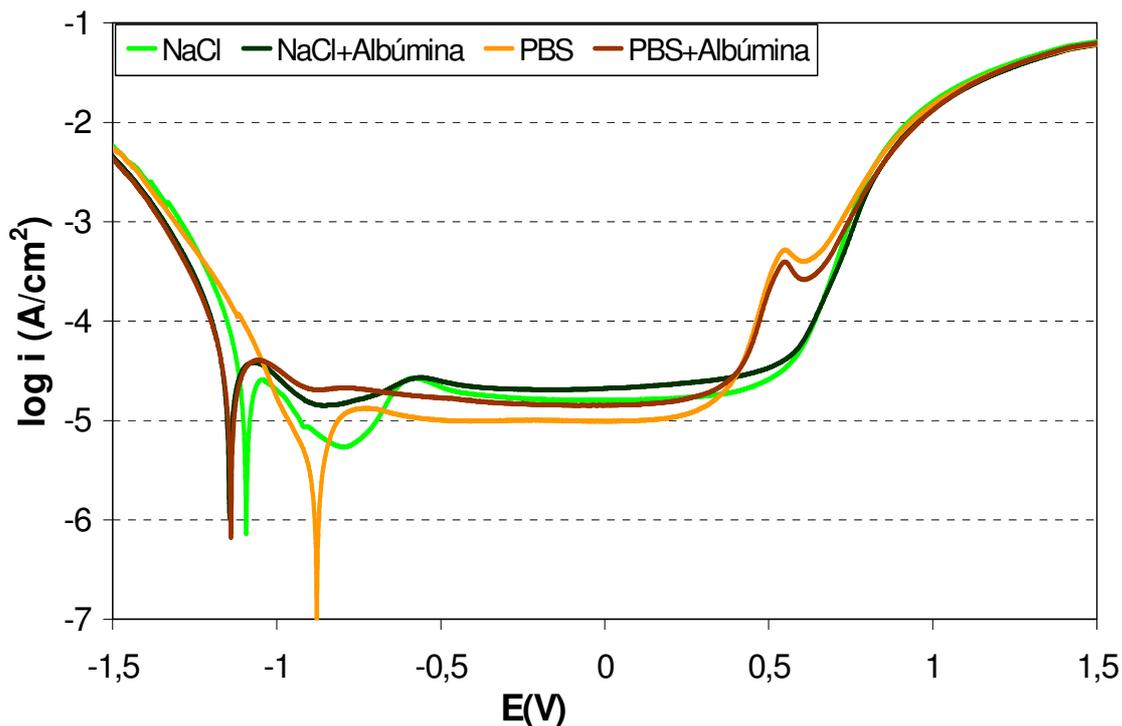


Figura 4.14. Curvas de polarización potenciodinámicas para la aleación Co-Cr-Mo en las distintas disoluciones empleadas.

Se observan claras variaciones en el comportamiento electroquímico de la aleación Co-Cr-Mo dependiendo del medio en el cual sea obtenida la curva de polarización, lo que indica la sensibilidad del biomaterial a variaciones en la composición química del medio. Se distinguen claramente cuatro dominios de potencial:

- A valores de potencial por debajo de $-1,15$ V se encuentra el *dominio catódico*, donde la densidad de corriente es de signo negativo y es fruto de la reacción de reducción del agua, principalmente. Se observa cómo las disoluciones que contienen albúmina disminuyen ligeramente el valor de densidad de corriente catódica respecto del resto de disoluciones.
- La *zona de transición* se encuentra entre el dominio de la corriente catódica y la anódica y queda comprendida entre los potenciales de $-1,1$ V y $-0,7$ V. Tal y como se observa en la Figura 4.14, la presencia de la albúmina desplaza el E_{corr} hacia potenciales más catódicos. En cambio, los fosfatos tienen un efecto opuesto. En presencia de ambas especies, el potencial se desplaza hacia valores más catódicos, siendo así la albúmina la que determina el comportamiento electroquímico del biomaterial en este medio.
- La *zona pasiva* comprende un rango de potenciales desde los $-0,4$ V hasta los $0,5$ V, aproximadamente, aunque en el caso de las disoluciones de PBS, esta zona comienza a potenciales inferiores ($-0,8$ V y $-0,6$ V en presencia o ausencia de

albúmina, respectivamente). Este dominio se caracteriza por la presencia de una capa de óxidos que contiene principalmente Cr_2O_3 , con una menor contribución de óxidos de cobalto y molibdeno [18, 68]. Como consecuencia de la formación de dicha capa, la densidad de corriente permanece constante en todo un ancho rango de potencial, correspondiendo su valor a la densidad de corriente de pasivación. Los fosfatos contribuyen a reducir la densidad de corriente de pasivación, mientras que la albúmina tiende a aumentar su valor. En este dominio pasivo es donde se seleccionarán los potenciales aplicados en los ensayos potencioestáticos y de EIS.

- En el *dominio transpasivo* se produce un aumento brusco en la densidad de corriente a partir de un determinado valor de potencial. Este aumento se debe a la oxidación del agua y parte de los óxidos formados. Cabe destacar que la presencia de fosfatos en el medio (con o sin albúmina) genera la aparición de un pico característico en torno a los 0,5 V, que posiblemente pueda ser atribuido a la formación de complejos fosfato-cromo que activan la disolución transpasiva [76]. En anteriores estudios similares con la misma aleación se ha asociado el pico anódico en torno a 0,5 V con la oxidación transpasiva de la especie Cr(III) presente en la capa pasiva a Cr(VI) [18, 33].

En la Tabla 4.11 aparecen indicados los valores del potencial y densidad de corrosión para el Co-Cr-Mo en las distintas disoluciones empleadas, obtenidos por interpolación de las *rectas de Tafel*. A partir de los valores obtenidos se podrá evaluar el comportamiento del biomaterial en función de la disolución. Además, también se presentan los valores de OCP ya comentados en el Apartado 4.3.1.

Tabla 4.11. Valores de OCP, potencial de corrosión y densidad de corriente de corrosión para la aleación Co-Cr-Mo según la disolución empleada.

Co-Cr-Mo	NaCl	NaCl + Albúmina	PBS	PBS + Albúmina
OCP (V)	-0,282 ± 0,046	-0,421 ± 0,013	-0,307 ± 0,037	-0,478 ± 0,018
E_{corr} (V)	-1,090 ± 0,020	-1,140 ± 0,020	-0,880 ± 0,005	-1,140 ± 0,001
i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	9,6 ± 1,0	11,5 ± 0,5	2,1 ± 0,1	11,6 ± 0,1

Se observa, en primer lugar, que el potencial de corrosión determinado a partir de las curvas de polarización es, en todos los casos, más activo que el obtenido por las medidas del potencial a circuito abierto. Esto es debido a la polarización aplicada en los

ensayos potenciodinámicos, ya que el barrido comienza en potenciales catódicos respecto al potencial de corrosión y la posible capa pasiva formada sobre la superficie del metal es eliminada parcial o completamente debido al elevado potencial de reducción inicial aplicado [36, 77, 78].

Observando los resultados de la Tabla 4.11, se aprecia cómo la albúmina desplaza el E_{corr} hacia valores de potencial algo más activos (de -1.090 mV hasta -1.140 mV). Por otra parte, la i_{corr} aumenta en la disolución que contiene albúmina (de 9.6 hasta 11.5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$), fenómeno que indica que la albúmina disminuye la resistencia a la corrosión de la superficie del biomaterial.

En la zona de pasividad, la albúmina no tiene ningún efecto significativo sobre este rango de potenciales; sin embargo aumenta la densidad de corriente de pasivación, de $16,3$ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (disolución de NaCl) a $21,3$ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (disolución de NaCl con albúmina).

A continuación, se analizan las curvas de polarización correspondientes a la disolución de NaCl y a la de NaCl con albúmina comparando las ramas catódicas y anódicas de las mismas mediante diagramas de Evans.

Por lo que respecta a la rama catódica (Figura 4.15), se observa cómo existe un cierto desplazamiento de la misma en presencia de albúmina hacia valores de densidad de corriente más bajos. Dicho desplazamiento puede indicar que la albúmina actúa con cierto carácter inhibitorio de la reacción catódica.

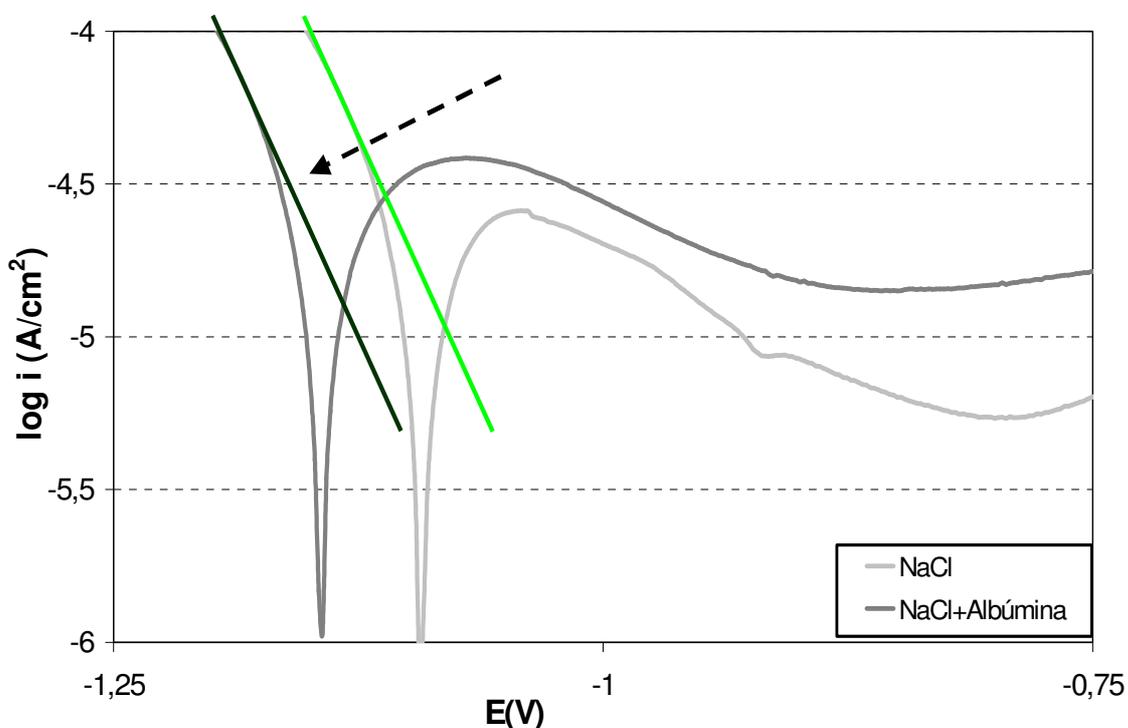


Figura 4.15. Comparación de las ramas catódicas de las curvas de polarización para la aleación Co-Cr-Mo en disolución de NaCl 8 g/L y en NaCl 8 g/L con albúmina 0,5 g/L.

Por otra parte, como se observa en la Figura 4.16, la rama anódica sufre un desplazamiento hacia valores de densidad de corriente superiores en la disolución que contiene albúmina, lo que implica que la albúmina puede actuar acelerando la reacción de oxidación.

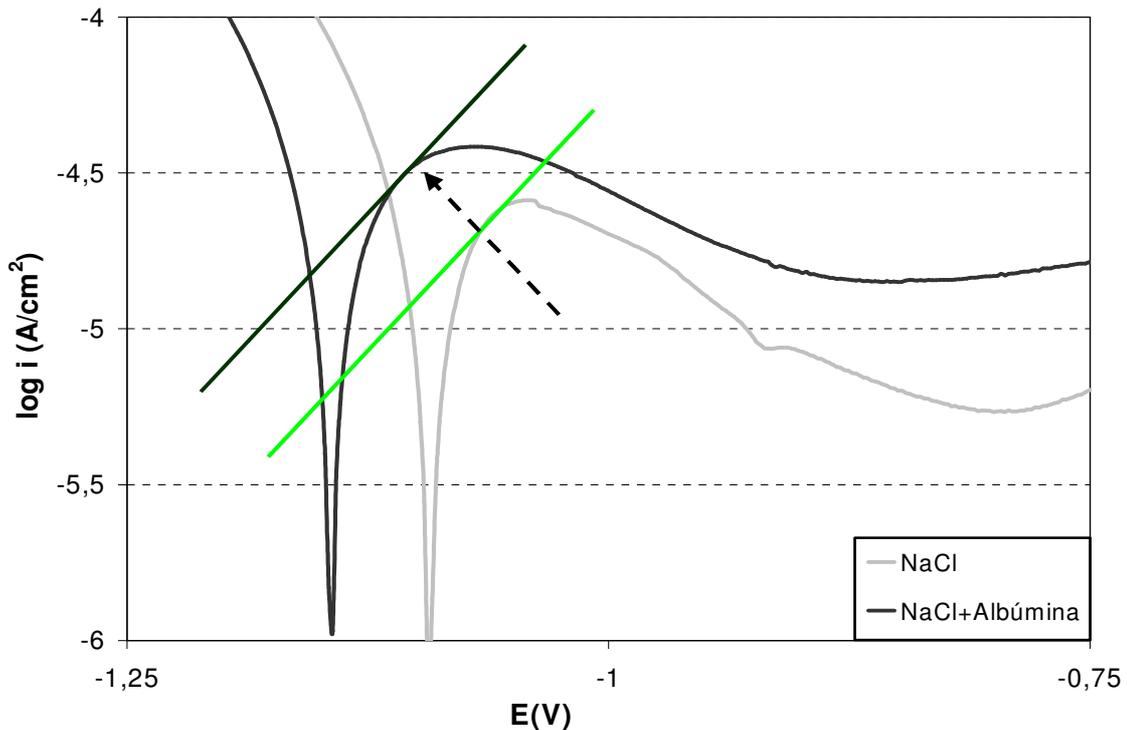


Figura 4.16. Comparación de las ramas anódicas de las curvas de polarización para la aleación Co-Cr-Mo en disolución de NaCl 8 g/L y en NaCl 8 g/L con albúmina 0,5 g/L.

Comparando las dos representaciones, se puede concluir que la proteína puede actuar simultáneamente inhibiendo la reacción catódica y acelerando la reacción de oxidación. El mecanismo que se atribuye a la albúmina para explicar este comportamiento es su adsorción sobre la superficie del biomaterial debido su gran afinidad por el cromo [79]. Por una parte, el tamaño de la albúmina adsorbida sobre la superficie del biomaterial impide la accesibilidad del oxígeno a la superficie del mismo retardando la reacción de reducción del agua (efecto inhibidor catódico). La proteína se encuentra cargada negativamente porque el pH del medio es más básico que el de su punto isoeléctrico (en torno a 4,8), lo cual favorece la conducción de las especies catiónicas a través de la capa y la migración de estas a la disolución (efecto acelerador del proceso biocorrosivo) [80].

A continuación, se comentará la influencia de los fosfatos en el comportamiento biocorrosivo de la aleación protésica Co-Cr-Mo, comparando para ello las curvas de polarización de NaCl y de PBS. Como se puede apreciar en la Tabla 4.11, el efecto de los

fosfatos en el medio es muy notable, desplazándose el E_{corr} hacia valores bastante más positivos (de -1.090 hasta -880 mV) y disminuyendo considerablemente la i_{corr} (desde $9,6$ hasta $2,1$ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$). Por tanto, los fosfatos actúan como inhibidor anódico retardando la reacción de oxidación del material en cuestión, oponiendo una mayor resistencia al efecto biocorrosivo de la superficie del material.

En cuanto a la zona de pasividad, que comprende desde -0.5V hasta los $0,25$ V, se observa cómo su amplitud se ve mermada en comparación con la disolución de NaCl; sin embargo se obtiene un valor de densidad de corriente de pasivación de $10,1$ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (inferior al del resto de disoluciones).

En la Figura 4.17 se muestra, de manera esquemática, el desplazamiento de la rama anódica de la disolución de fosfatos hacia valores de potencial superiores. Por tanto, se puede concluir que los fosfatos actúan con carácter inhibidor de la reacción anódica a causa, posiblemente, de una posible precipitación de esta especie sobre la superficie del material. Recientes estudios demuestran que la actividad del cobalto disminuye en presencia de fosfatos como consecuencia de la formación de fosfatos de cobalto insolubles, o como mínimo a la incorporación de iones fosfato en la capa de óxido superficial. Este fenómeno produce un efecto inhibidor en el proceso de corrosión del cobalto en la región de estabilidad del Co(II) [81].

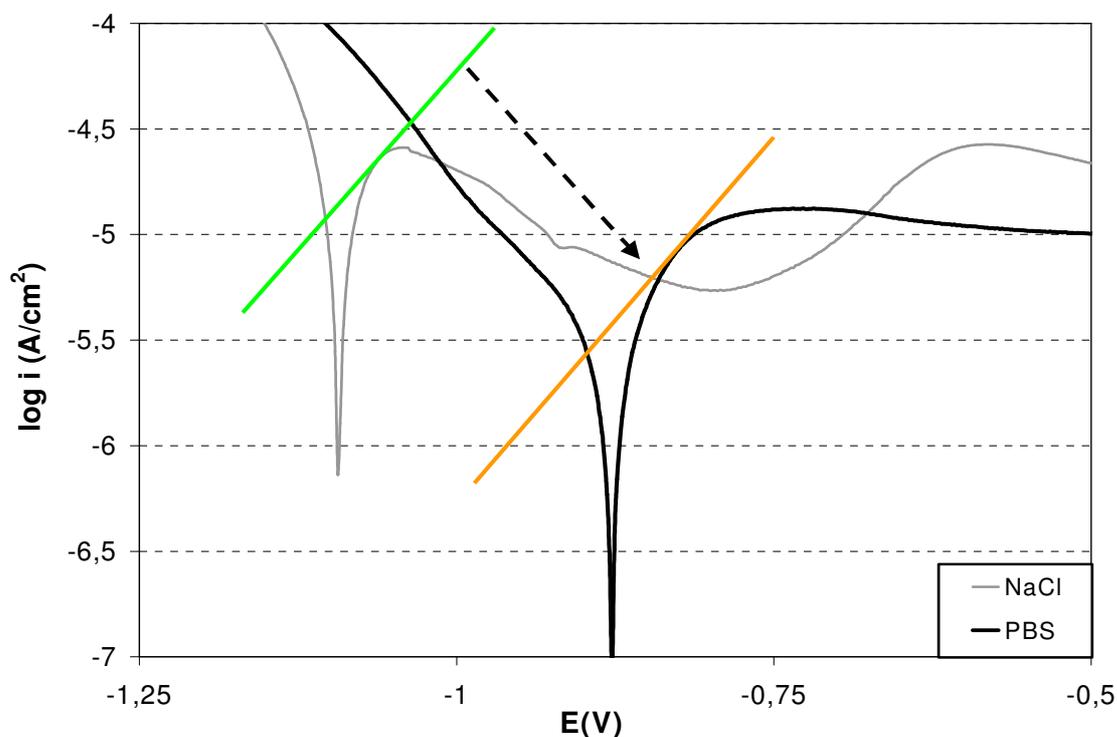


Figura 4.17, Comparación de las ramas anódicas de las curvas de polarización para la aleación Co-Cr-Mo en disolución de NaCl 8 g/L y en PBS.

Por último, se analiza el efecto conjunto de la albúmina y los fosfatos. Como puede apreciarse en la Figura 4.14, si comparamos la curva de polarización correspondiente al NaCl con la que contiene fosfatos y albúmina, el E_{corr} aparece algo desplazado hacia potenciales menores (desde los -1.090 hasta los -1.140mV). Atendiendo a la i_{corr} se observa un cierto aumento (de $9,6$ a $11,6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$). Partiendo de los resultados obtenidos, se puede afirmar que cuando se adicionan albúmina y fosfatos en la disolución, el proceso de biocorrosión se ve favorecido a valores de potencial inferiores.

En el caso de la disolución de fosfatos con albúmina, la zona de pasividad comprende un rango de potenciales desde $-0,75 \text{ V}$ hasta $0,25 \text{ V}$, aproximadamente. A su vez el valor de densidad de corriente de pasivación se caracteriza por ser intermedio al del resto de disoluciones, muy semejante al de la disolución de NaCl ($i_p = 14.9 \mu\text{A}/\text{cm}^2$).

Observando la rama catódica en la Figura 4.18, se puede comprobar que existe un desplazamiento de ésta hacia valores de densidad de corriente menores, lo que implica que la disolución inhibe la reacción de reducción. Distintos pueden ser los mecanismos por los cuales la velocidad de la reacción catódica se ve mermada; adsorción de proteína y/o precipitación de fosfatos en la superficie del electrodo impidiéndose así la accesibilidad del oxígeno, repulsión entre las cargas negativas de las especies (tanto de la albúmina como de los fosfatos) e incluso impedimento estérico por parte de todas las especies presentes en el medio.

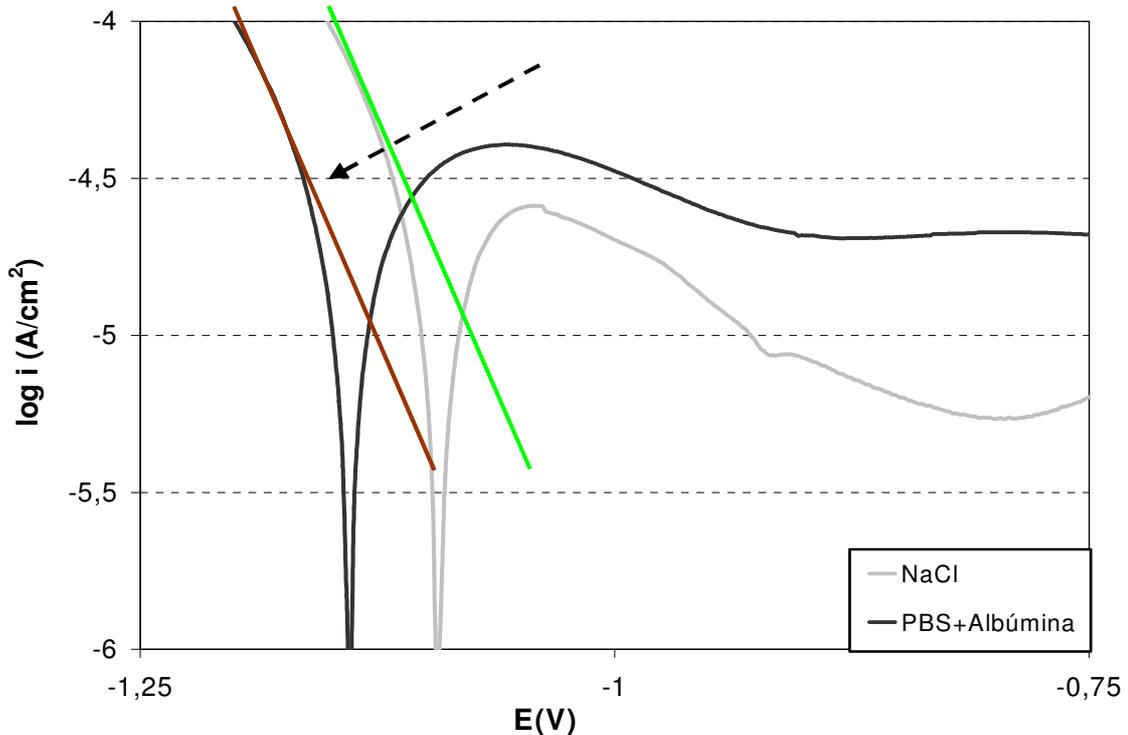


Figura 1.18. Comparación de las ramas catódicas de las curvas de polarización para la aleación Co-Cr-Mo en disolución de NaCl 8 g/L y en PBS con albúmina $0,5 \text{ g/L}$.

Finalmente, la Figura 4.19 representa el desplazamiento de la pendiente de la rama anódica. Este desplazamiento de la curva hacia valores mayores de densidad de corriente es debido a que la disolución actúa acelerando la reacción de oxidación sobre la superficie del biomaterial. Este hecho se debe a que las sustancias presentes en el medio favorecen la circulación de las especies oxidadas, lo que puede atribuirse a la albúmina (ya que en el pH del medio la proteína se encuentra cargada negativamente).

Cabe tener en cuenta que, a pesar de que los fosfatos en disolución también se encuentran cargados negativamente, éstos tienen un efecto inhibitor de la reacción de oxidación, tal y como ya se ha comentado. De todos modos, al interactuar con la albúmina puede que su influencia se vea modificada, pasando a favorecer la reacción de oxidación.

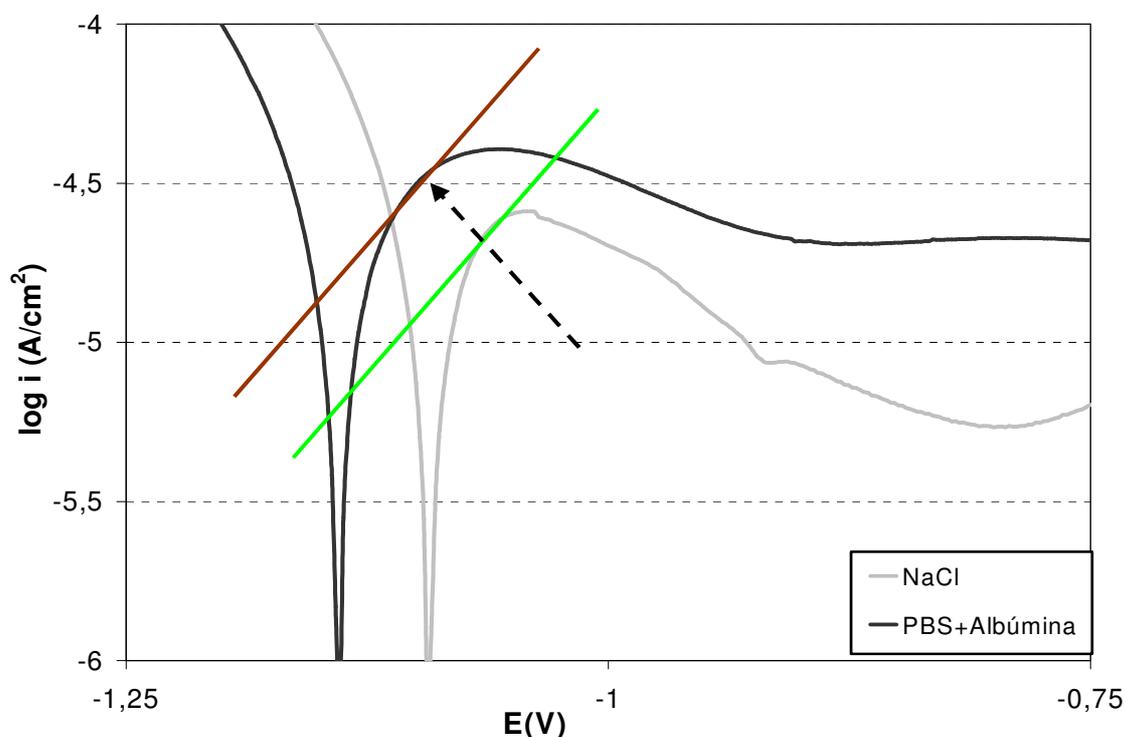


Figura 4.19. Comparación de las ramas anódicas de las curvas de polarización para la aleación Co-Cr-Mo en disolución de NaCl 8 g/L y en PBS con albúmina 0,5 g/L.

Cabe destacar la diferencia del comportamiento entre la disolución que únicamente contienen fosfatos en su composición y la que incorpora albúmina. Como se ha observado, los fosfatos tienen carácter inhibitor de la reacción anódica. En cambio, éstos aceleran la reacción de oxidación cuando la albúmina está presente. Por esto, se puede afirmar que existe una cierta relación de competencia entre ambas especies en cuanto a su influencia sobre el comportamiento biocorrosivo del material protésico.

4.3.3. CINÉTICA DE PASIVACIÓN

Tal y como se ha comentado en el Apartado 4.2, *Metodología experimental*, con el fin de analizar el comportamiento pasivo de la aleación, se aplicaron durante una hora potenciales dentro de la zona de pasivación del material registrándose la respuesta en densidad de corriente. De esta forma se promueve la formación de la capa pasiva en la superficie de la aleación y se analizan sus características. Los resultados obtenidos de las curvas de polarización, ya comentados en el Apartado 4.3.2, permitieron determinar los valores de potencial escogidos. De esta manera, se aplicaron potenciales de pasivación de valor 0, 100, 250 y 500 mV en cada una de las disoluciones estudiadas, tras una limpieza electroquímica catódica.

A partir de los datos de densidad de corriente registrados durante la aplicación de los potenciales de pasivación se obtuvieron parámetros relacionados con la cinética de pasivación, tales como la densidad de corriente de pasivación, la carga y la velocidad de pasivación. Los resultados obtenidos se presentan a continuación.

4.3.3.1. Densidad de corriente de pasivación (i_p)

Cuando un metal se encuentra inmerso en un medio, la corriente eléctrica generada por el transporte de carga eléctrica de los iones en disolución y por los electrones en el metal, da una idea de la velocidad de las reacciones o procesos involucrados [82]. Por esta razón, la corriente es una variable que permite medir la velocidad de corrosión de un metal en un medio agresivo, donde un aumento en ésta indica un incremento en el deterioro del metal.

En este caso, la densidad de corriente de pasivación fue calculada como la media aritmética de los valores de densidad de corriente correspondientes al último minuto de registro tras la aplicación durante una hora de un potencial dentro de la zona de pasivación del Co-Cr-Mo.

En la Tabla 4.12 se presentan los valores de densidad de corriente de pasivación obtenidos para la aleación Co-Cr-Mo en cada una de las disoluciones empleadas y en función del potencial de pasivación aplicado.

Tabla 4.12. Valores de i_p para todas las disoluciones estudiadas y todos los potenciales de pasivación aplicados.

i_p ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)				
E_{pas} (mV)	NaCl	NaCl + Albúmina	PBS	PBS + Albúmina
0	$0,71 \pm 0,07$	$0,46 \pm 0,01$	$0,59 \pm 0,14$	$0,36 \pm 0,07$
100	$0,80 \pm 0,07$	$0,48 \pm 0,03$	$0,73 \pm 0,06$	$0,50 \pm 0,16$
250	$0,80 \pm 0,05$	$0,51 \pm 0,13$	$0,73 \pm 0,11$	$0,52 \pm 0,17$
500	$1,28 \pm 0,08$	$1,30 \pm 0,07$	$8,73 \pm 0,43$	$9,80 \pm 1,27$

Tal y como se observa en la Tabla 4.12, no existen variaciones considerables en la i_p para una determinada composición del medio con potenciales de pasivación inferiores a los 500 mV, lo que implica que la capa pasiva se mantiene estable en el rango de potenciales considerado; únicamente se observa una ligera tendencia al aumento de i_p con el potencial aplicado. Por otra parte, los valores de i_p en ese mismo rango de potenciales son similares entre las distintas disoluciones estudiadas. No obstante, la i_p máxima tiene lugar siempre en la disolución de NaCl. Se observa que la introducción de albúmina en el medio disminuye la i_p , lo cual se explica por el hecho de que la se adsorbe sobre la superficie del material [51]. La presencia de fosfatos, en cambio, sólo disminuye ligeramente el valor de i_p .

Cuando el potencial de pasivación es de 500 mV se produce un aumento de la i_p con respecto a los potenciales de pasivación inferiores, independientemente de la composición del medio. Esto puede deberse a la proximidad de la zona transpasiva, que conlleva a una pérdida de estabilidad de la capa pasiva.

En la Figura 4.20 se representan los valores de densidad de corriente de pasivación obtenidos, en función del potencial de pasivación aplicado, para cada una de las disoluciones estudiadas.

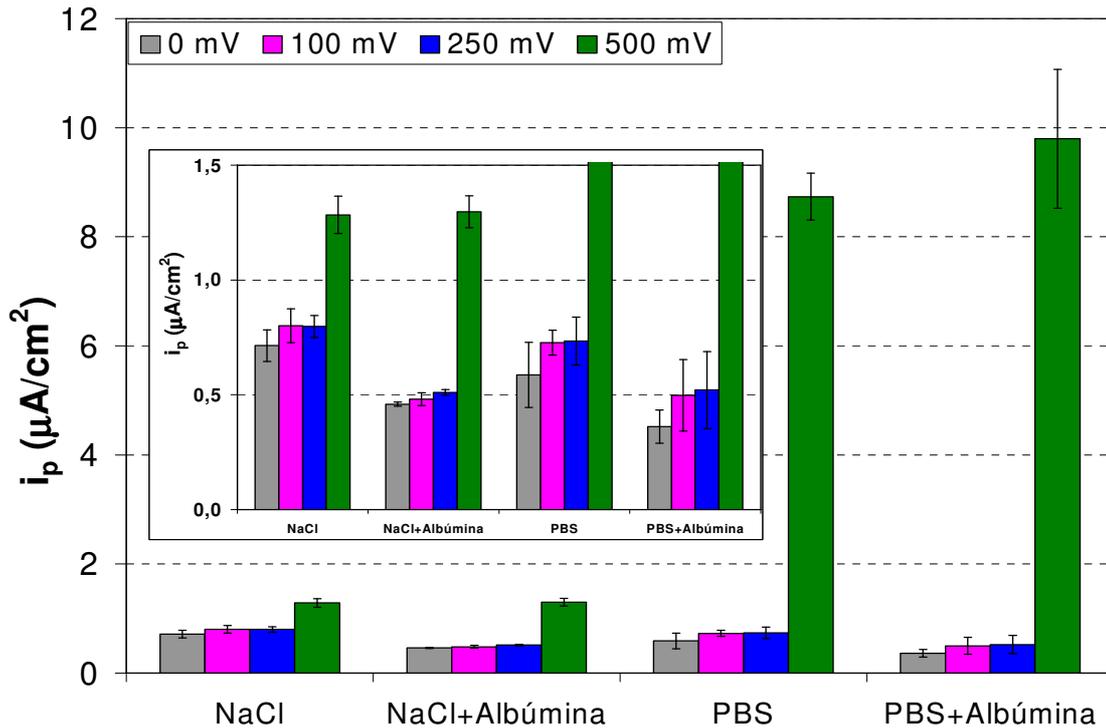


Figura 4.20. Valores de densidad de corriente de pasivación, en función del potencial de pasivación, de la aleación Cr-Co-Mo con alto contenido en carbono, en las distintas disoluciones empleadas.

En la Figura 4.20 se observa que el incremento del valor de i_p a 500 mV es mucho más pronunciado en presencia de fosfatos, lo que implica que estos compuestos contribuyen a desestabilizar la capa pasiva cerca de la zona transpasiva del material. Este notable aumento en el valor de la i_p a 500 mV en presencia de fosfatos puede relacionarse con el pico anódico característico observado en torno a este potencial al efectuar las curvas potenciodinámicas de la aleación en las disoluciones con fosfatos (Véase Figura 4.14). Dicho pico, tal y como se ha comentado anteriormente, puede atribuirse a la formación de complejos fosfato-cromo que activan la disolución transpasiva [76].

En la Figura 4.20 también se observa que tanto la albúmina como los fosfatos contribuyen a disminuir la i_p a potenciales inferiores a 500 mV y que esta disminución es más acusada en presencia de albúmina.

4.3.3.2. Carga (Q)

El siguiente parámetro que se ha determinado para la caracterización cinética del proceso pasivo de la aleación es la carga que circula a través de la pila de corrosión durante un determinado periodo de tiempo (1 hora). Este parámetro está relacionado con la pérdida de material y por tanto, con el proceso de corrosión del mismo.

La carga (Q) del sistema se identifica con la siguiente expresión en función de la densidad de corriente, i :

$$Q = \int i \, dt \quad (\text{Ec. 4.1})$$

Al disponer únicamente de datos discretos registrados cada medio segundo, el cálculo de Q se ha simplificado mediante la siguiente expresión:

$$Q = 0,5 \cdot \sum i \quad (\text{Ec. 4.2})$$

Donde i es la densidad de corriente registrada durante los 60 minutos en los que se aplica el potencial de pasivación.

En la Tabla 4.13 se muestran los valores de carga obtenidos, en función del potencial de pasivación aplicado (E_{pas}), para cada una de las disoluciones estudiadas.

Tabla 4.13. Valores de carga para todas las disoluciones estudiadas y todos los potenciales de pasivación aplicados.

Q (A·s)				
E_{pas} (mV)	NaCl	NaCl + Albúmina	PBS	PBS + Albúmina
0	0,13 ± 0,022	0,08 ± 0,006	0,13 ± 0,029	0,07 ± 0,003
100	0,21 ± 0,004	0,10 ± 0,001	0,15 ± 0,029	0,10 ± 0,026
250	0,20 ± 0,032	0,10 ± 0,006	0,18 ± 0,048	0,10 ± 0,029
500	0,19 ± 0,001	0,11 ± 0,003	0,19 ± 0,004	0,13 ± 0,001

En primer lugar, cabe destacar que la carga no presenta la misma tendencia en función del potencial aplicado que la i_p , ya que, conforme aumenta el potencial, la carga aumenta, se mantiene o incluso disminuye dependiendo de la disolución empleada, tal y como se observa en la Figura 4.21:

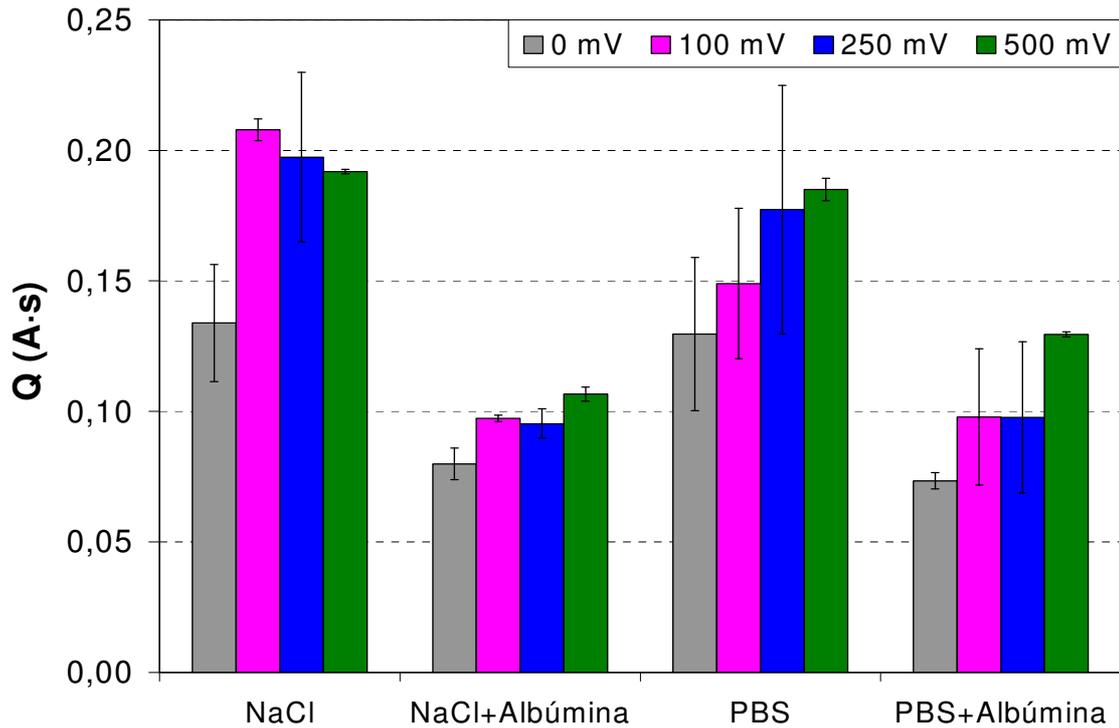


Figura 4.21. Valores de carga, en función del potencial de pasivación, de la aleación Cr-Co-Mo con alto contenido en carbono, en las distintas disoluciones empleadas.

Por otra parte, tanto la presencia de albúmina como la de fosfatos disminuyen notablemente el valor de la carga para cualquier potencial dentro del rango estudiado, siendo el efecto de la albúmina más notable que el de los fosfatos. Esto se debe al efecto barrera que ocasiona la adsorción de estas especies en la superficie del material. El hecho de que la carga en la disolución de PBS con albúmina sea superior a 500 mV que en la disolución de NaCl con albúmina es comprensible debido al pico anódico que tiene lugar en presencia de fosfatos en torno a ese potencial, el cual eleva el valor de i_p y, por consiguiente, influye en el valor de la carga aumentándola.

La disminución del valor de la carga por el efecto de la albúmina y los fosfatos puede relacionarse, también, con el hecho de que estas especies disminuyan el valor del pico de densidad de corriente que tiene lugar en los instantes iniciales de aplicación del potencial de pasivación, y que contribuye notablemente al valor final de la carga.

La presencia conjunta de los dos compuestos produce también una disminución de la carga. De hecho, el efecto de la albúmina en presencia de fosfatos es el de disminuir la carga con respecto a la disolución de PBS.

Por lo tanto, puede concluirse que tanto la albúmina como los fosfatos producen una disminución de la velocidad de disolución pasiva.

4.3.3.3. Velocidad de pasivación

Al aplicar un determinado potencial de pasivación a una aleación, la densidad de corriente, i , disminuye rápidamente con el tiempo durante los momentos iniciales. Si se considera despreciable la contribución de carga de la doble capa, la disminución del paso de corriente puede relacionarse con el crecimiento de la capa pasiva en la superficie del material. La cinética de crecimiento de la capa pasiva se ajusta al modelo de Macdonald, que viene dado por la siguiente expresión [83]:

$$i = A \cdot t^{-n} \quad (\text{Ec. 4.3})$$

O lo que es lo mismo:

$$\log i = \log A - n \cdot \log t \quad (\text{Ec. 4.4})$$

Donde A y n son constantes que dependen del potencial aplicado y de las características del electrolito.

En la Figura 4.22 se presenta la evolución de la densidad de corriente con el tiempo durante los primeros 10 minutos de aplicación de los potenciales de pasivación estudiados, para todas las disoluciones empleadas:

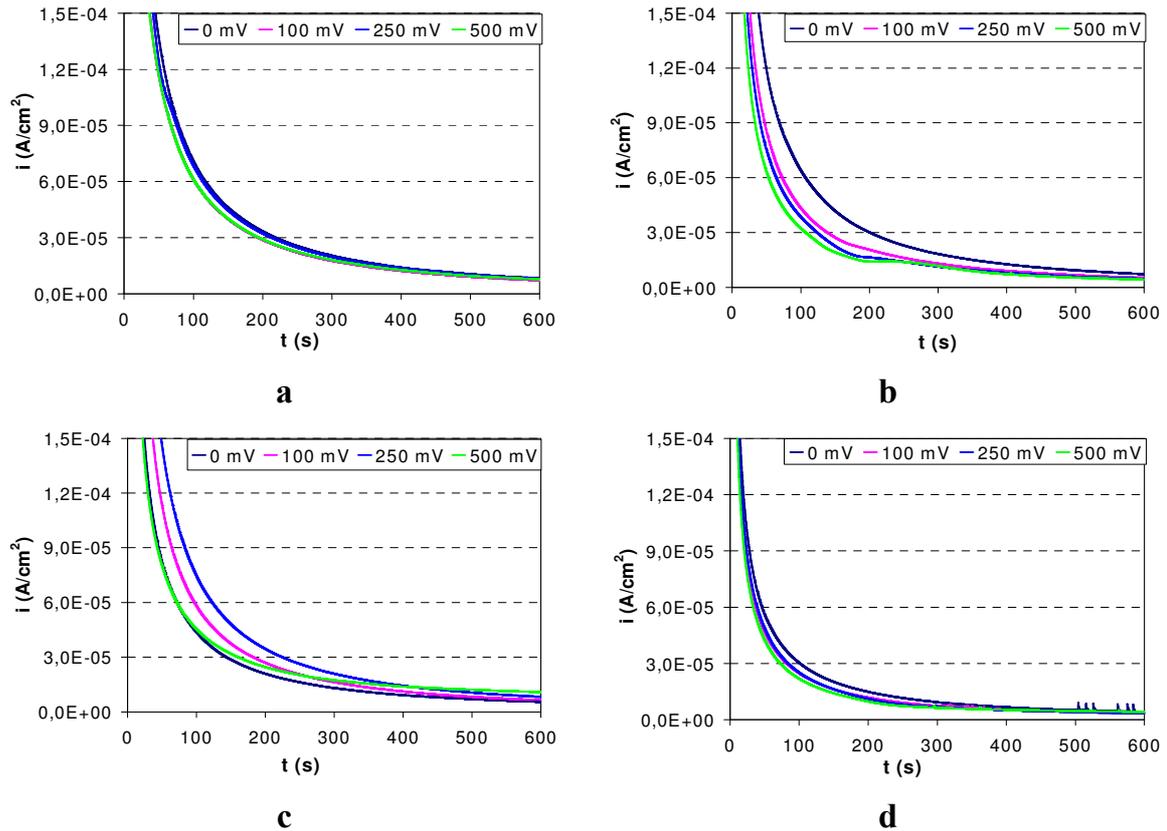


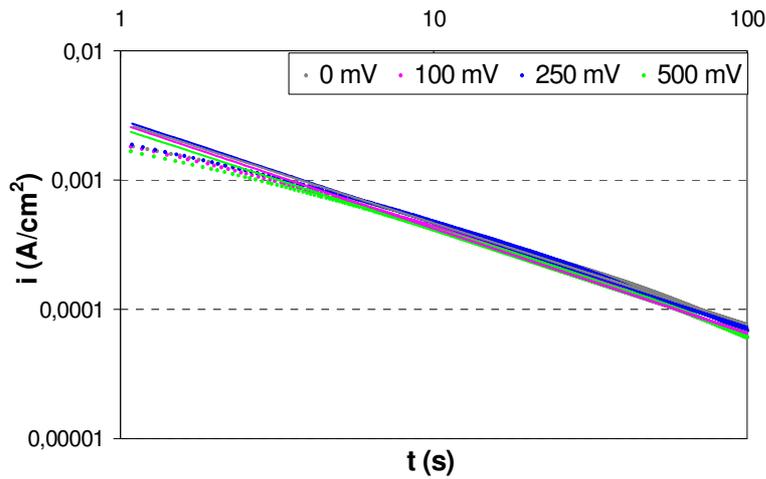
Figura 4.22. Evolución temporal de la densidad de corriente, durante los primeros 10 minutos, de la aleación Cr-Co-Mo con alto contenido en carbono para todos los potenciales de pasivación aplicados, en las distintas disoluciones estudiadas. **a)** NaCl 8 g/L. **b)** NaCl 8 g/L con albúmina 0,5 g/L. **c)** PBS. **d)** PBS con albúmina 0,5 g/L.

A primera vista no parece haber una influencia concreta en la velocidad a la que la densidad de corriente se aproxima a i_p en función del potencial aplicado.

Por el contrario, sí se observa cierta influencia de la disolución, ya que en PBS con albúmina 0,5 g/L y en NaCl 8 g/L la diferencia entre las curvas de los distintos potenciales es mucho menor que en el resto de disoluciones. Además, la presencia de albúmina en el medio parece acelerar ligeramente el proceso de disminución de la densidad de corriente

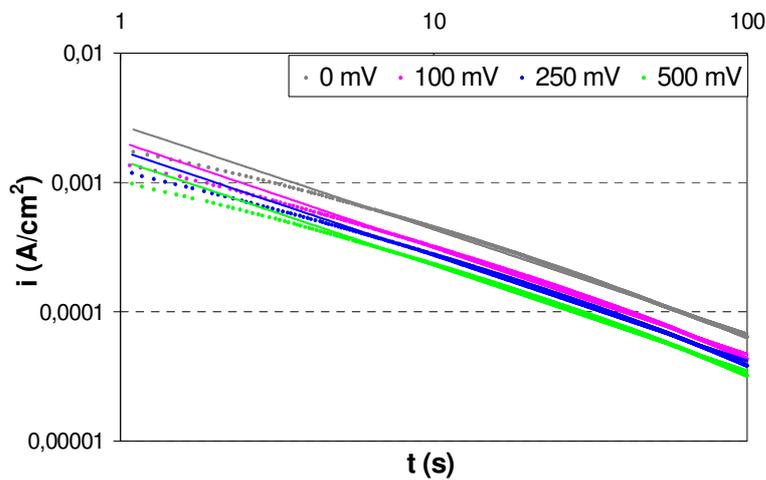
Para obtener una valoración cuantitativa de la velocidad de pasivación, es más conveniente emplear la expresión 4.4. El valor de n de esta ecuación representa la velocidad de crecimiento de la capa pasiva del material y se obtiene a partir de la pendiente del tramo lineal de la representación de $\log(i)$ vs $\log(t)$ en los momentos iniciales de aplicación del potencial de pasivación.

A continuación, en la Figura 4.23 se expone, para todas las disoluciones estudiadas y los potenciales de pasivación aplicados, la representación de $\log(i)$ vs $\log(t)$ y los parámetros del ajuste lineal efectuado, junto con el error cuadrático correspondiente.



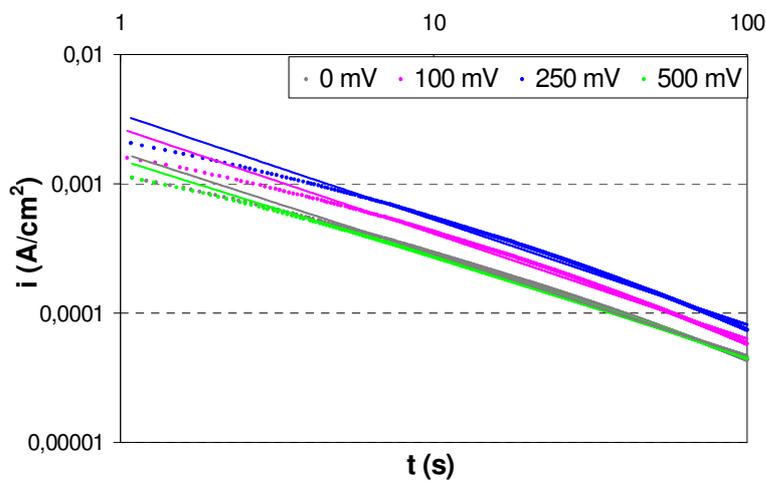
a

E_{pas} (mV)	n	logA	R^2
0	-0,78	-2,55	0,994
100	-0,81	-2,56	0,996
250	-0,80	-2,53	0,994
500	-0,79	-2,60	0,995



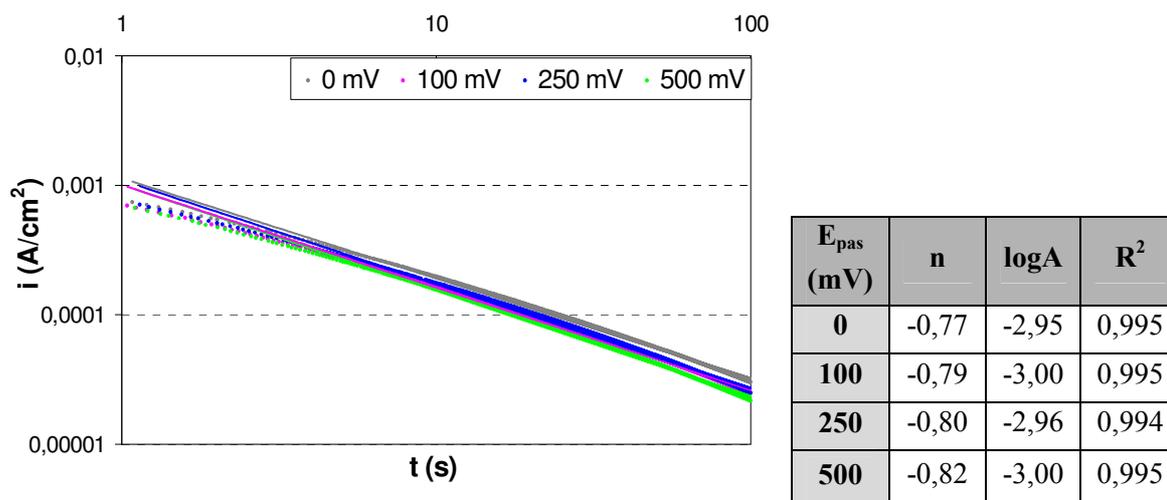
b

E_{pas} (mV)	n	logA	R^2
0	-0,81	-2,56	0,995
100	-0,82	-2,69	0,994
250	-0,81	-2,75	0,994
500	-0,82	-2,83	0,994



c

E_{pas} (mV)	n	logA	R^2
0	-0,76	-2,76	0,994
100	-0,81	-2,57	0,992
250	-0,81	-2,46	0,992
500	-0,76	-2,82	0,998



d

Figura 4.23. Representación y parámetros del ajuste del tramo lineal de la representación gráfica $\log(i)$ vs $\log(t)$, para la aleación Cr-Co-Mo, en las distintas disoluciones estudiadas. **a)** NaCl 8 g/L. **b)** NaCl 8 g/L con albúmina 0,5 g/L. **c)** PBS. **d)** PBS con albúmina 0,5 g/L.

Al comparar los parámetros obtenidos, en primer lugar destaca el hecho de que todos los ajustes tienen un error muy pequeño, siendo el error cuadrático muy próximo a la unidad en todos los casos.

No obstante, el parámetro de interés en la velocidad de pasivación es la pendiente del ajuste lineal. En la Tabla 4.14 se recogen los valores de n para todos los potenciales de pasivación aplicados y todas las disoluciones estudiadas.

Tabla 4.14. Valores de la pendiente del ajuste lineal de la representación $\log(i)$ vs $\log(t)$ para todas las disoluciones estudiadas y todos los potenciales de pasivación aplicados.

E_{pas} (mV)	NaCl	NaCl + Albúmina	PBS	PBS + Albúmina
0	- 0,781	- 0,808	- 0,785	- 0,773
100	- 0,810	- 0,821	- 0,813	- 0,790
250	- 0,804	- 0,813	- 0,813	- 0,803
500	- 0,790	- 0,815	- 0,756	- 0,818

Tal y como se observa en la Tabla 4.14, la pendiente del ajuste lineal mantiene valores similares en todos los casos, sin que pueda apreciarse una influencia clara del potencial de pasivación o de la composición del medio en las pequeñas variaciones de

valor de la misma. Por esta razón, puede concluirse que la velocidad de crecimiento de la capa pasiva no depende de la composición del medio (presencia de albúmina y fosfatos) ni del potencial de pasivación aplicado.

4.3.3.4. Cinética en potenciales alejados de la zona de pasivación

Hasta este momento, se ha analizado el comportamiento y propiedades del material tras ser sometido a potenciales incluidos dentro de la zona pasiva del mismo, la cual ya ha sido determinada en el Apartado 4.3.2. Sin embargo, a fin de estudiar la cinética del material a potenciales que se encuentren fuera de su zona pasiva, se aplicaron, durante una hora, potenciales de -500 mV y 700 mV a la aleación Co-Cr-Mo en disolución de NaCl 8 g/L con albúmina 0,5 g/L. Estos potenciales no han sido aplicados en todas las disoluciones porque la zona de interés en este estudio es la zona pasiva y el único objetivo en este caso concreto es el de comprobar las discrepancias que presumiblemente deben existir con respecto a potenciales dentro de la zona pasiva del material.

En la Figura 4.24 se muestra la evolución temporal de la densidad de corriente, durante los primeros 10 minutos, del material en disolución de NaCl 8 g/L con albúmina 0,5 g/L para todos los potenciales aplicados, incluyendo aquellos fuera de la zona pasiva:

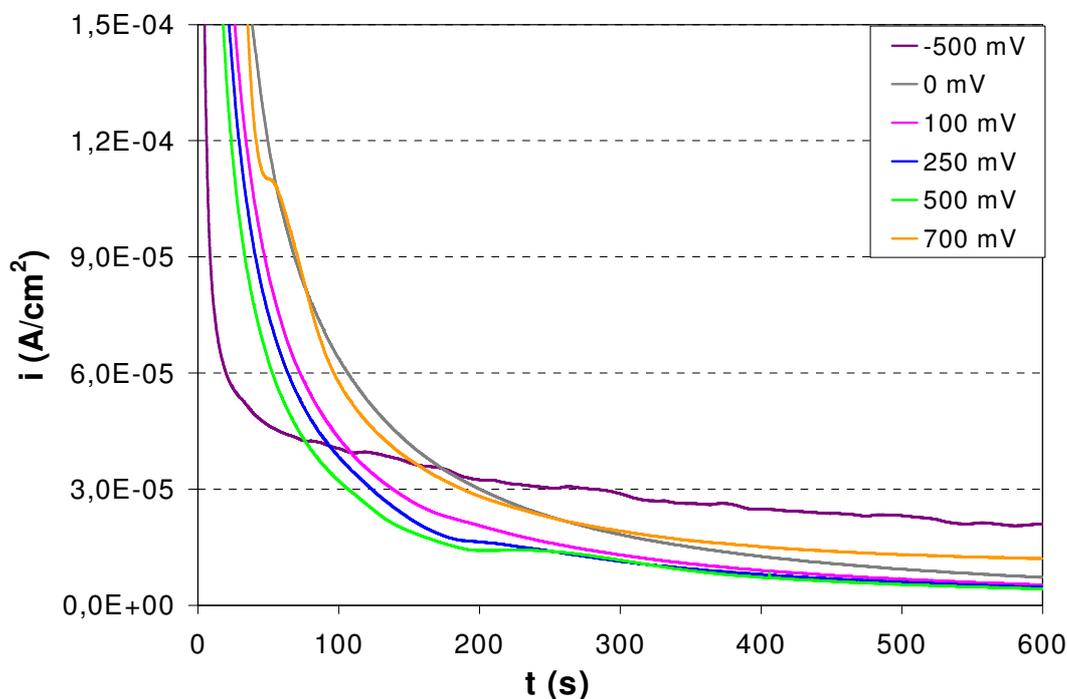


Figura 4.24. Evolución temporal de la densidad de corriente, durante los primeros 10 minutos, de la aleación Cr-Co-Mo con alto contenido en carbono para todos los potenciales de pasivación aplicados, en las distintas disoluciones estudiadas.

Como puede observarse, los registros de densidad de corriente a -500 mV y 700 mV son más inestables que el resto. Esto puede atribuirse a la ausencia de formación de la capa pasiva, en el caso de -500 mV y a la inestabilidad de la misma a 700 mV, ya que en este caso el material se encuentra en la zona transpasiva.

Aunque no quede reflejado en la Figura 4.24, debido a que en ella se representa el periodo inicial de aplicación del potencial, cabe destacar que para tiempos mayores, la densidad de corriente a -500 mV sufre un descenso paulatino hasta alcanzar valores negativos debido a la influencia del dominio catódico. Por otra parte, a 700 mV la densidad de corriente aumenta conforme transcurre el tiempo hasta ser notablemente superior a los valores obtenidos para los potenciales dentro del rango de pasivación. Esto se debe a la inestabilidad de la capa pasiva a este potencial, ya que la aleación se encuentra en la zona transpasiva y se favorece la disolución de iones metálicos.

En la Figura 4.25 se representa el tramo lineal del gráfico logarítmico de la densidad de corriente en función del tiempo para los potenciales de -500 mV y 700 mV junto con los potenciales de pasivación analizados. Se observa que, como cabía esperar, en el caso de los potenciales -500 mV y 700 mV los datos no pueden ajustarse satisfactoriamente a una recta y, por tanto, no puede extraerse información acerca de la velocidad de pasivación del material. Esto es lógico ya que, como ya se ha comentado, estos potenciales se encuentran fuera de la zona de pasivación del Co-Cr-Mo.

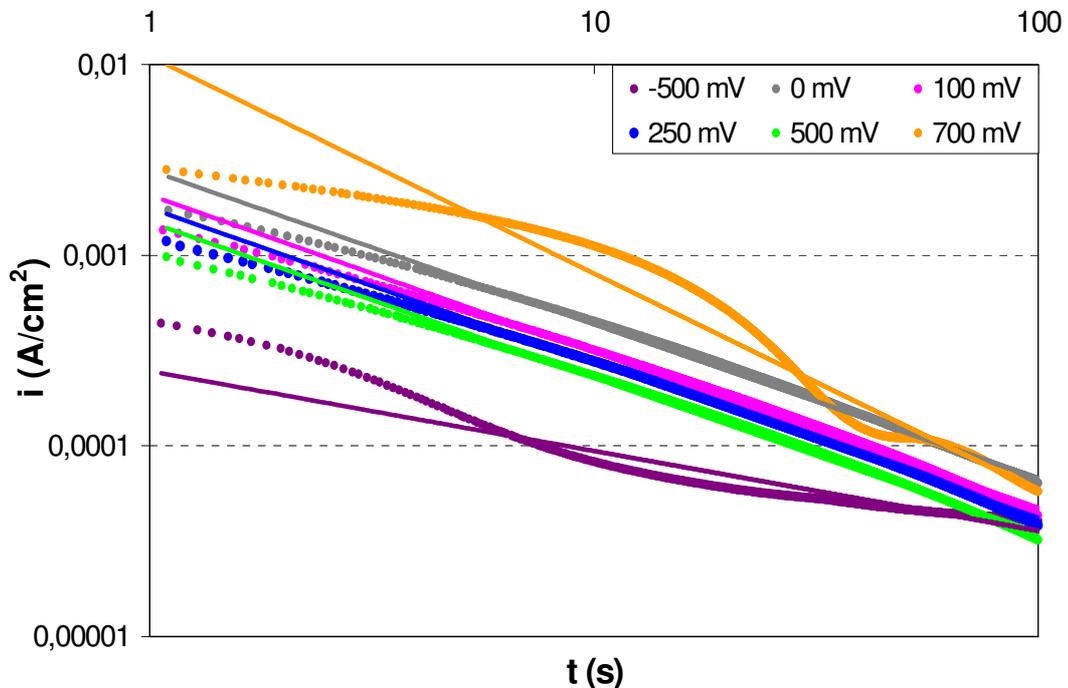


Figura 4.25. Representación y parámetros del ajuste del tramo lineal de la representación gráfica $\log(i)$ vs $\log(t)$, para la aleación Cr-Co-Mo, en las distintas disoluciones estudiadas.

En la Tabla 4.15 se muestran los parámetros del ajuste lineal de los datos de la representación anterior. De esta manera puede comprobarse el ajuste lineal deficiente de los datos en el caso de los potenciales de -500 mV y 700 mV, puesto que los errores cuadráticos están notablemente más alejado de la unidad que en el resto de potenciales. Además, los valores de n y $\log A$ para estos dos potenciales son muy distintos a los obtenidos para el resto de potenciales de pasivación aplicados, verificando así que nos encontramos fuera de la zona de pasivación.

Tabla 4.15. Parámetros del ajuste del tramo lineal de la representación gráfica $\log(i)$ vs $\log(t)$, para la aleación Cr-Co-Mo en NaCl 8 g/L con albúmina 0,5 g/L, en función del potencial aplicado.

E_{pas} (mV)	n	$\log A$	R^2
-500	-0,418	-3,609	0,898
0	- 0,808	-2,601	0,998
100	- 0,821	-2,746	0,999
250	- 0,813	-2,812	0,999
500	- 0,815	-2,884	0,999
700	-1,139	-1,957	0,955

4.3.4. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIAS ELECTROQUÍMICAS

Por último, se muestran los resultados correspondientes a la aplicación de la técnica de Espectroscopía de Impedancias Electroquímicas (EIS) que, como ya se ha comentado en apartados anteriores, permite obtener información acerca del mecanismo de disolución de la película pasiva y de las características de la misma.

En primer lugar, se comentarán los resultados obtenidos en las distintas disoluciones empleadas y a los potenciales de pasivación aplicados, analizando los gráficos más significativos (Bode y Nyquist). Los resultados obtenidos serán ajustados a un modelo eléctrico, obteniendo así parámetros eléctricos, tales como la capacitancia (C), la resistencia de polarización (R_p) y la constante de tiempo (τ). Dichos parámetros pueden relacionarse con las características electroquímicas de la capa pasiva y, por tanto, con el comportamiento frente a la corrosión de la aleación.

Tal y como se ha comentado, los datos obtenidos al aplicar la técnica de impedancias permiten simular el comportamiento electroquímico del sistema al de un circuito eléctrico equivalente. La elección de un circuito eléctrico u otro dependerá de las

características electroquímicas de la interfase del material/electrolito. Existe una gran variedad de circuitos eléctricos equivalentes. En la Figura 4.26 se muestran dos ejemplos de los circuitos equivalentes más comúnmente empleados [20, 84]:

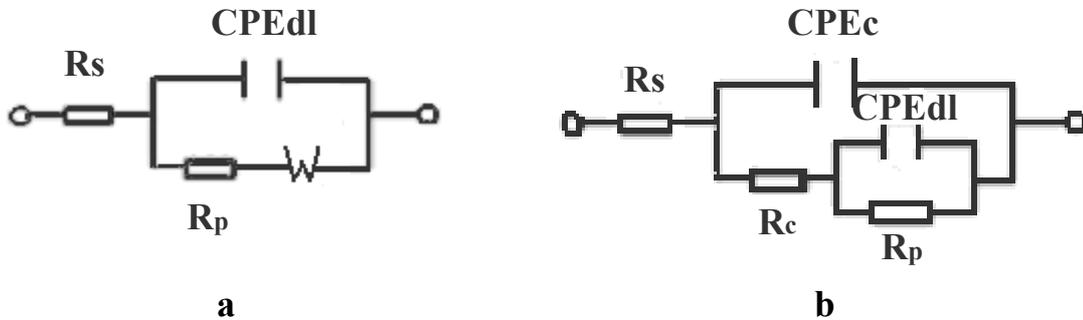


Figura 4.26. Esquema de dos circuitos eléctricos equivalentes comunes. a) Circuito equivalente de un sistema con proceso de transferencia de carga simple con difusión de especies a la interfase. b) Circuito equivalente de un metal con recubrimiento polimérico o con una subcapa externa porosa en la capa pasiva. R_s : resistencia de la disolución. CPE_{dl} : elemento de fase constante de la doble capa de Helmholtz. R_p : resistencia de polarización. W : impedancia de Warburg, asociada a los procesos de difusión. CPE_c : elemento de fase constante del recubrimiento polimérico o la capa externa porosa. R_c : resistencia del recubrimiento polimérico o la capa externa porosa.

Aunque en materiales como el Co-Cr-Mo pueden emplearse para el ajuste modelos eléctricos más complejos, se ha optado por ajustar el sistema a un circuito eléctrico simple, que permite establecer correlaciones entre los parámetros electroquímicos del sistema y elementos de impedancia característicos.

En la Figura 4.27 se muestra el modelo eléctrico escogido para el ajuste del sistema real a partir de los datos obtenidos experimentalmente:

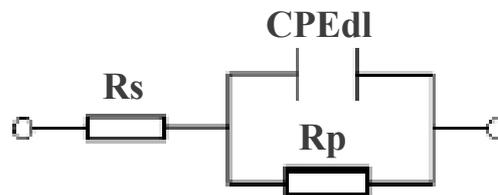


Figura 4.27. Esquema del circuito eléctrico equivalente para un sistema de corrosión simple con control de la transferencia de carga. R_s : resistencia del electrolito. CPE_{dl} : elemento de fase constante de la doble capa de Helmholtz. R_p : resistencia de polarización.

La expresión de la impedancia (Z) en este tipo de circuito es la siguiente [85]:

$$Z = R_s + \frac{R_p}{1 + R_p \cdot CPE_{dl} \cdot (j \cdot \omega)^n} \quad (\text{Ec. 4.5})$$

Se ha escogido un elemento de fase constante (CPE) en vez de un condensador ideal a fin de poder tener en cuenta las heterogeneidades de la superficie pasivada. Por esta razón, uno de los parámetros que se obtiene al modelizar el sistema es el coeficiente de idealidad n , de forma que la respuesta del sistema real se parece más a la ideal conforme el valor de n es más próximo a la unidad y, por tanto, más homogénea es la superficie.

Cabe recordar que en el presente estudio el principal objetivo es comprobar la validez de la técnica de EIS para este tipo de sistemas, por lo que no es tan importante el modelo escogido en sí, sino que éste permita desvelar la existencia o no de diferencias en el comportamiento electroquímico del material dependiendo del potencial de pasivación aplicado o la composición de la disolución empleada. Además, hay que tener en cuenta que los datos registrados a bajas frecuencias no son fiables en este sistema en concreto, por lo que resulta más adecuado trabajar con el modelo eléctrico simple. La inconsistencia de los datos a bajas frecuencias se debe a que en ese rango de frecuencias, los factores externos, tales como el ruido instrumental o la caída óhmica del sistema, afectan más a la contribución de la señal.

En la Figura 4.28 se muestran los gráficos obtenidos al emplear la técnica EIS (diagramas de Nyquist y Bode), para el Co-Cr-Mo en disolución de NaCl 8 g/L. Los datos experimentales (representados en forma de puntos discretos) se han representado junto con los ajustes obtenidos mediante la modelización de los mismos a un circuito eléctrico equivalente simple (representados en trazo continuo).

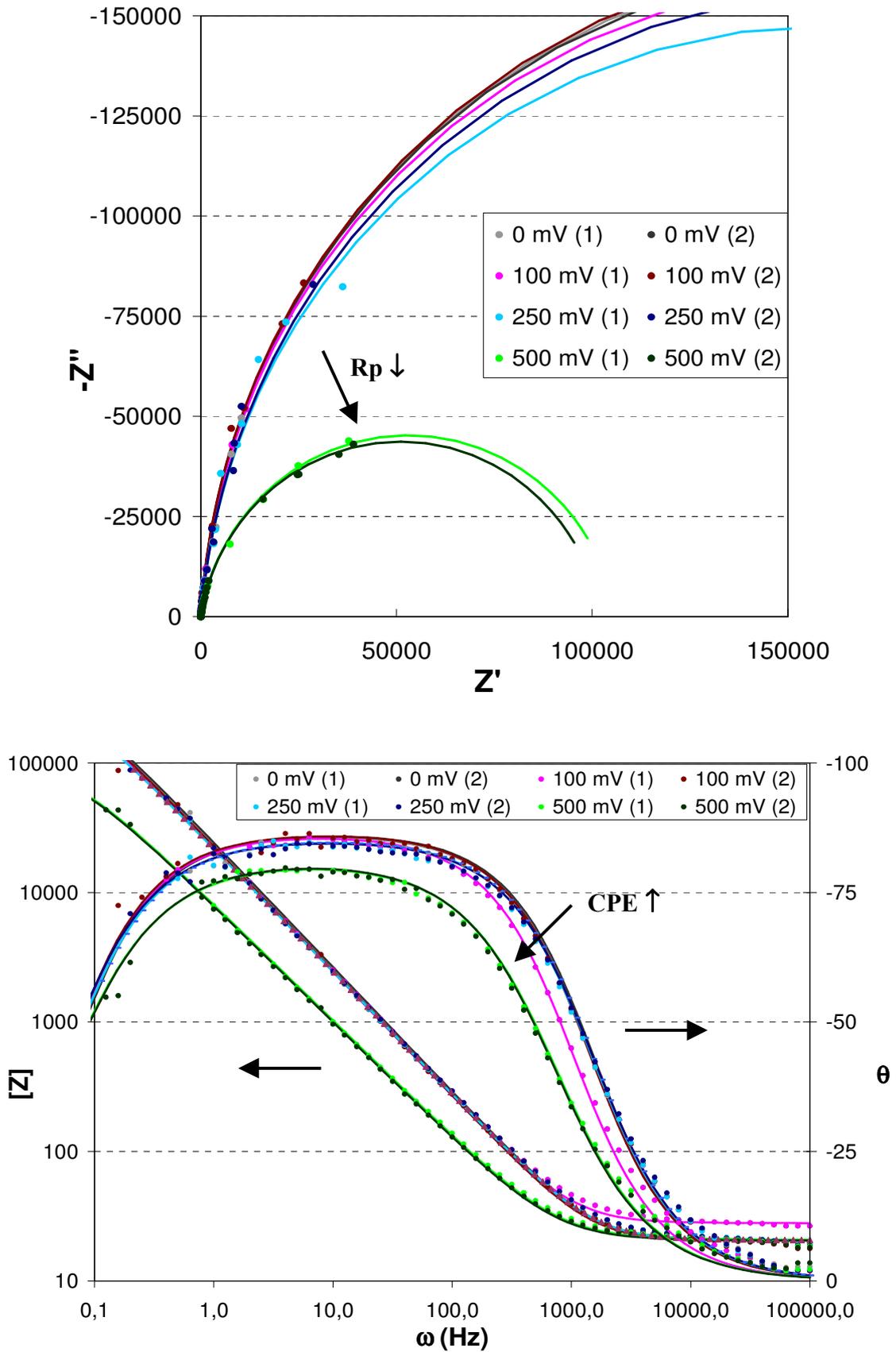


Figura 4.28. Diagramas de Nyquist y Bode para la aleación Co-Cr-Mo con alto contenido en carbono, en disolución NaCl 8 g/L.

Como se puede observar en la Figura 4.28, apenas existen diferencias en los diagramas entre 0 y 250 mV. No obstante, al aplicar 500 mV, el radio del semicírculo en el diagrama de Nyquist sufre una reducción considerable, lo cual se traduce en una disminución de la resistencia de polarización (R_p) o lo que es lo mismo, de la resistencia a la corrosión. Además, tanto el módulo de la impedancia como el desfase sufren un desplazamiento hacia frecuencias más bajas, fenómeno que lleva asociado un aumento de la capacitancia (C), lo cuál se relaciona con un aumento del área superficial efectiva. El coeficiente de idealidad (n) disminuye a 500 mV, lo que indica que la superficie es menos homogénea que a potenciales inferiores. Todos estos aspectos indican que a 500 mV la capa pasiva se deteriora y la resistencia a la corrosión es menor, confirmando que nos encontramos próximos a la zona transpasa del material, mientras que a potenciales inferiores las propiedades electroquímicas de la capa pasiva apenas varían.

Al variar de disolución, vuelve a cumplirse que las propiedades electroquímicas del Co-Cr-Mo se mantienen más o menos constantes entre 0 y 250 mV y a 500 mV la resistencia de polarización y n sufren un notable descenso y la capacitancia, por el contrario, aumenta. En las Figuras 4.29, 4.30, 4.31 se muestran los diagramas de Nyquist y Bode, tanto de los datos experimentales como de los modelos, para la aleación Co-Cr-Mo en NaCl 8 g/L con albúmina 0,5 g/L, en PBS y en PBS con albúmina 0,5 g/L, respectivamente.

Cabe destacar que, entre 0 y 250 mV, existe una mayor dispersión entre los diagramas de unos ensayos y otros cuando existen fosfatos en el medio.

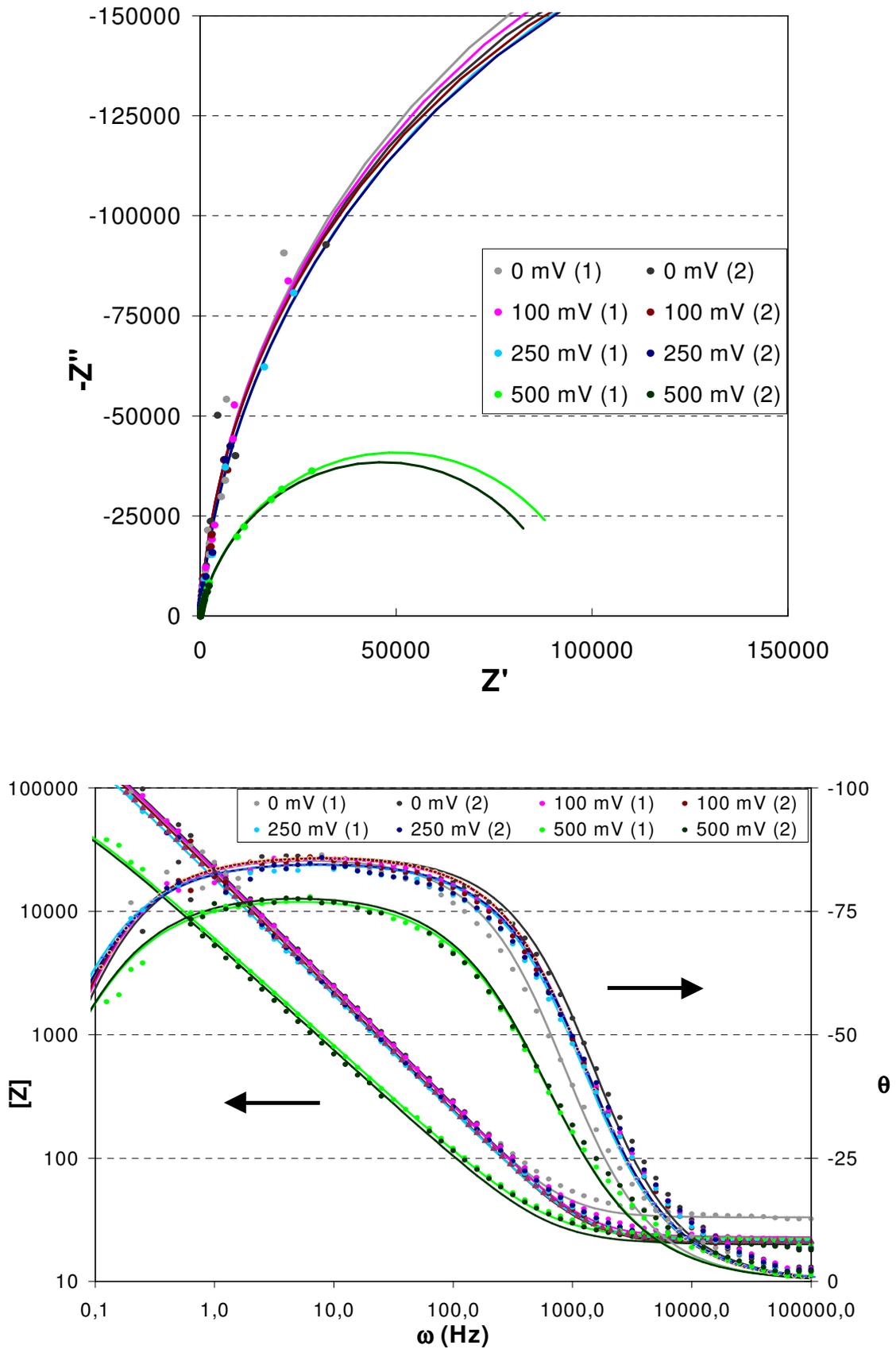


Figura 4.29. Diagramas de Nyquist y Bode para la aleación Co-Cr-Mo con alto contenido en carbono, en disolución NaCl 8 g/L con albúmina 0,5 g/L.

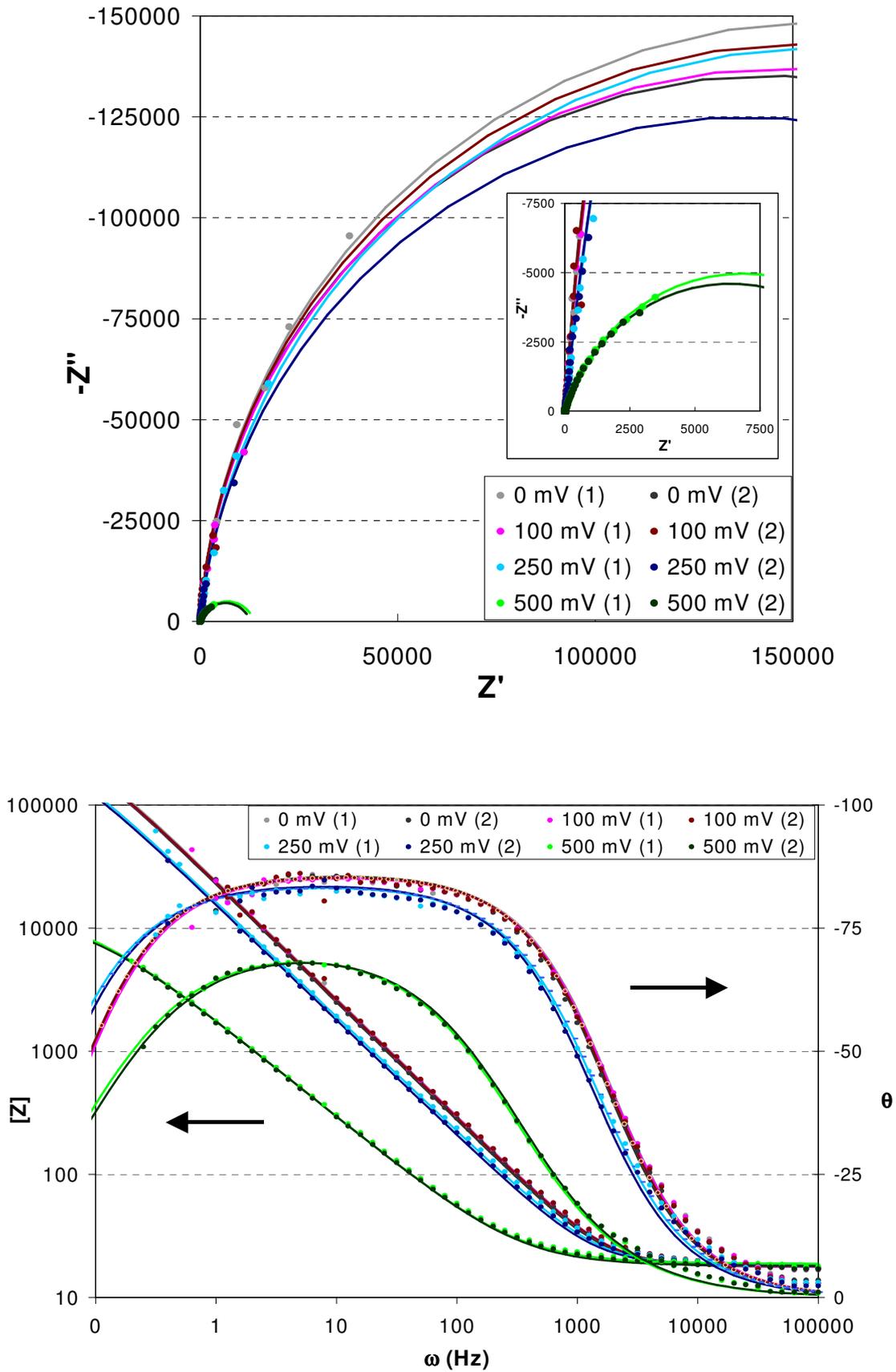


Figura 4.30. Diagramas de Nyquist y Bode para la aleación Co-Cr-Mo con alto contenido en carbono, en disolución PBS.

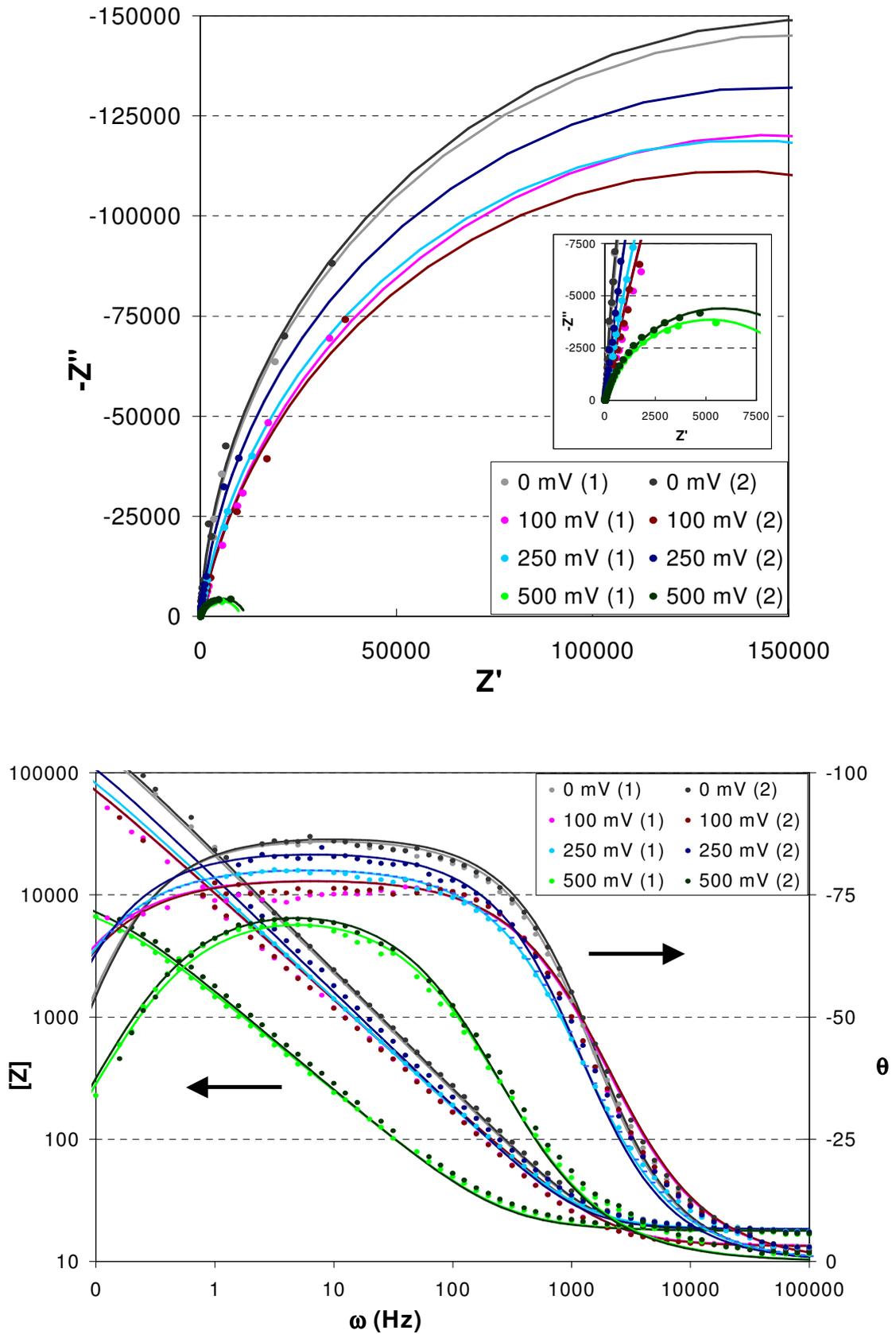


Figura 4.31. Diagramas de Nyquist y Bode para la aleación Co-Cr-Mo con alto contenido en carbono, en disolución PBS con albúmina 0,5 g/L.

Puede comprobarse que el circuito eléctrico equivalente escogido permite ajustar satisfactoriamente los datos experimentales.

En la Tabla 4.16 se presentan los valores de los elementos eléctricos tras el ajuste de los datos experimentales al circuito eléctrico equivalente de la Figura 4.27 para todos los ensayos realizados.

Tabla 4.16. Valores de resistencia de la disolución (R_s), elemento de fase constante (CPEdl), coeficiente de idealidad (n) y resistencia de polarización (R_p) para todos los ensayos efectuados.

DISOLUCIÓN	E_{pas} (mV)	R_s ($\Omega \cdot cm^2$)	CPEdl ($\mu F/cm^2$)	n	R_p ($M\Omega \cdot cm^2$)
NaCl	0	21	7,4	0,96	0,30
		21	7,0	0,96	0,31
	100	28	7,7	0,96	0,29
		21	7,6	0,96	0,30
	250	21	8,0	0,95	0,29
		21	8,0	0,95	0,29
	500	21	23,5	0,90	0,11
		21	24,0	0,90	0,10
NaCl + Albúmina	0	33	8,0	0,96	0,42
		20	7,5	0,96	0,39
	100	23	7,8	0,96	0,40
		21	8,4	0,96	0,38
	250	21	9,5	0,93	0,40
		21	9,0	0,94	0,39
	500	22	33,0	0,80	0,10
		20	35,0	0,80	0,09
PBS	0	18	7,1	0,96	0,32
		18	7,5	0,96	0,30
	100	18	7,3	0,96	0,29
		18	7,3	0,96	0,31
	250	18	9,9	0,94	0,30
		18	10,1	0,94	0,29
	500	19	125,0	0,8	0,01
		18	125,0	0,8	0,01
PBS + Albúmina	0	18	8,0	0,96	0,35
		18	7,5	0,97	0,37
	100	18	8,7	0,95	0,35
		18	8,7	0,95	0,35
	250	18	14,0	0,90	0,30
		18	11,5	0,94	0,33
	500	18	139,0	0,82	0,01
		18	129,0	0,83	0,01

A partir de estos parámetros es posible caracterizar el comportamiento electroquímico del material. Dicha caracterización se basará en los valores de capacitancia y constante de tiempo (C y τ , respectivamente), que se calculan a partir de los parámetros anteriores, y en los valores de la resistencia de polarización (R_p).

4.3.4.1. Capacitancia (C)

Cuando un metal es inerte respecto a la disolución en la que está inmerso, tiene un comportamiento puramente capacitativo. Esto ocurre cuando el metal o aleación forma una capa de óxido estable en la interfase. La expresión compleja de la impedancia Z para un condensador es:

$$Z = \frac{1}{C \cdot j \cdot \omega} \quad (\text{Ec. 4.6})$$

Donde C la capacitancia, j la unidad imaginaria y $\omega = 2\pi f$ la frecuencia angular.

El elemento de fase constante (CPE) es un elemento intuitivo del circuito que fue descubierto al observar la respuesta de sistemas reales. En algunos sistemas, el diagrama de Nyquist no resulta ser un semicírculo con centro en el eje de abscisas, tal y como cabría esperar, sino que el centro se encuentra a cierta distancia por debajo de este eje.

Esta depresión del semicírculo se explica por una serie de fenómenos, dependiendo de la naturaleza del sistema en cuestión. Sin embargo, la explicación más común es que una propiedad del sistema no es homogénea o que hay cierta dispersión en el valor de alguna propiedad física del mismo.

Aunque se emplea el CPE como un elemento de circuito fundamental, las primeras explicaciones para sistemas reales en los que el diagrama de Nyquist no es un semicírculo, sino un arco de círculo, con el centro del mismo debajo del eje de abscisas, modelaban el semicírculo como un sistema con una distribución de constantes de tiempo [86]:

$$Z = \frac{R_p}{1 + (j \cdot \omega \cdot \tau)^n} \quad (\text{Ec. 4.7})$$

Donde R_p es la resistencia de polarización y corresponde a la longitud de la intersección con el eje, τ es la constante de tiempo y n está relacionado con el ángulo de inclinación, como puede observarse en la Figura 4.32:

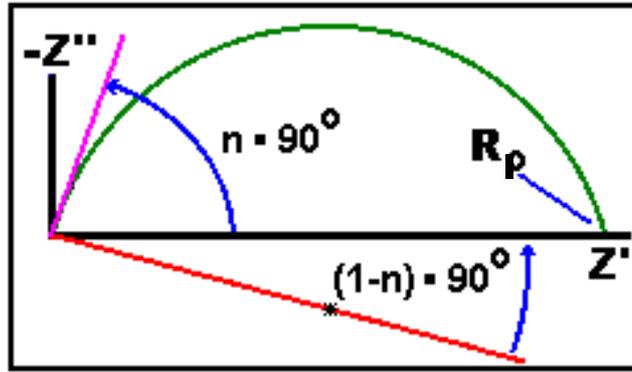


Figura 4.32. Diagrama de Nyquist de un CPE.

El diagrama de Nyquist de un CPE se trata de una línea recta que forma un ángulo de $(n \cdot 90)^\circ$ con el eje de abscisas, tal y como se muestra de color rosa en la Figura 4.32. El diagrama para una resistencia en paralelo con un CPE se muestra de color verde. En este caso, el centro del semicírculo se encuentra desplazado hacia abajo un ángulo de $[(1-n) \cdot 90]^\circ$.

Orazem et al. [87] indicaron que el valor de impedancia Z puede obtenerse también a partir de la combinación en paralelo de una resistencia y un CPE, de acuerdo con la siguiente expresión:

$$Z = \frac{R_p}{1 + R_p \cdot CPE \cdot (j \cdot \omega)^n} \quad (\text{Ec. 4.8})$$

El programa de ajuste de EIS empleado utiliza la expresión Ec. 4.7. Las expresiones Ec. 4.7 y Ec. 4.8 son análogas, ya que se cumple:

$$R_p \cdot CPE = \tau^n \quad (\text{Ec. 4.9})$$

Por esta razón, si se desea relacionar el CPE con una capacitancia real C :

$$\tau = C \cdot R_p \quad (\text{Ec. 4.10})$$

Se deduce de las expresiones Ec. 4.9 y Ec. 4.10 que:

$$C = \frac{\sqrt[n]{CPE \cdot R_p}}{R_p} \quad (\text{Ec. 4.11})$$

En la Tabla 4.17 se muestran los valores de capacitancia calculados a partir de los datos de CPE y Rp obtenidos al aplicar la técnica de EIS, junto con sus correspondientes desviaciones estándar.

Tabla 4.17. Valores de capacitancia para todas las disoluciones estudiadas y todos los potenciales de pasivación aplicados.

C ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)				
E_{pas} (mV)	NaCl	NaCl + Albúmina	PBS	PBS + Albúmina
0	7,4 \pm 0,31	8,1 \pm 0,43	7,6 \pm 0,28	8,0 \pm 0,40
100	7,9 \pm 0,13	8,5 \pm 0,44	8,0 \pm 0,15	9,2 \pm 0,00
250	8,4 \pm 0,02	9,9 \pm 0,41	10,7 \pm 0,14	14,3 \pm 2,48
500	26,2 \pm 0,32	40,2 \pm 1,31	141,5 \pm 1,90	145,6 \pm 7,66

En primer lugar se observa que, en general, la capacitancia sólo aumenta ligeramente entre potenciales de 0 a 250 mV y no experimenta cambios importantes hasta que se aplica 500 mV, caso en el que la capacitancia aumenta considerablemente. No obstante, en presencia de fosfatos, el aumento del valor de C ya se aprecia a 250 mV, aunque dicho incremento es mucho más pronunciado a 500 mV. Con todo esto, se puede concluir que la influencia del potencial en el comportamiento electroquímico del material depende de la composición del medio.

Por otra parte, la presencia de albúmina influye en la capacitancia aumentando su valor independientemente del potencial aplicado; si bien, dicho incremento es más pronunciado a 500 mV. Para explicar este fenómeno es conveniente indicar que la capacitancia es directamente proporcional al área superficial efectiva, A_{ef} , e inversamente proporcional al espesor de la capa de óxido, d [7, 43, 88]:

$$C = \frac{\epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot A_{ef}}{d} \quad (\text{Ec. 4.12})$$

donde ϵ es la constante dieléctrica del óxido y ϵ_0 es la permitividad dieléctrica en el vacío (8.85×10^{-12} F/m).

Como la presencia de albúmina no produce una reducción de la capa pasiva, los resultados obtenidos llevan a pensar que la albúmina se adsorbe a la superficie del material, aumentando el área superficial efectiva [7, 43, 50].

Por otra parte, puede considerarse que el elemento de fase constante tiene la contribución de la capacitancia de la capa de óxido en la superficie del biomaterial (C_f) y de la capacitancia de la doble capa (C_{dl}). Estas capacitancias se disponen en serie proporcionando así el valor de CPE [41, 46]:

$$CPE=[(C_f)^{-1}+(C_{dl})^{-1}]^{-1} \quad (\text{Ec. 4.13})$$

Sin embargo, si se adsorben en la superficie proteínas, debe considerarse un nuevo condensador (C_{ad}) y, en el caso de que la superficie no se cubra homogéneamente, la corriente circulará a través de dos caminos paralelos: uno constituido por combinación en serie de C_f y C_{dl} y el segundo por combinación en serie de C_f y C_{ad} , por lo que el valor total de CPE aumenta con respecto al caso de no absorción por la aparición del segundo término que se suma:

$$CPE=[(C_f)^{-1}+(C_{ad})^{-1}]^{-1}+[(C_f)^{-1}+(C_{dl})^{-1}]^{-1} \quad (\text{Ec. 4.14})$$

La aparición del término de C_{ad} explica, por tanto, el hecho de que la capacitancia aumente en presencia de albúmina.

En la Figura 4.33 se representan los valores de C obtenidos para la aleación en las distintas disoluciones empleadas, en función del potencial aplicado.

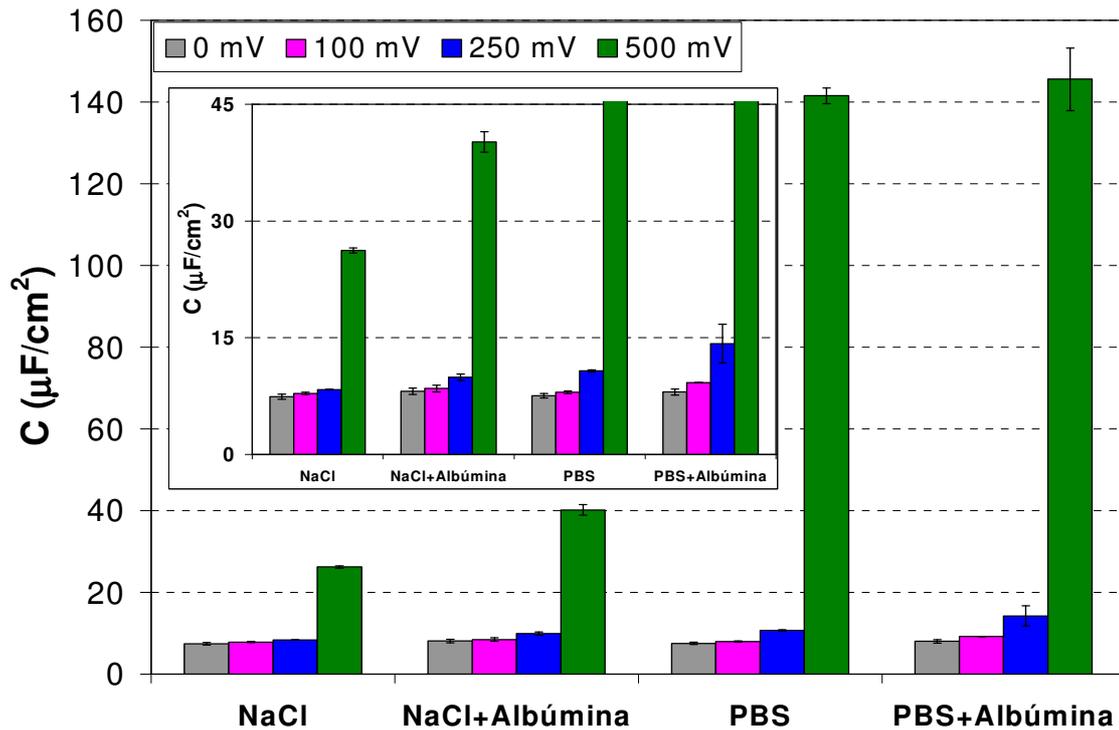


Figura 4.33. Valores de capacitancia, en función del potencial de pasivación, de la aleación Cr-Co-Mo con alto contenido en carbono, en las distintas disoluciones empleadas.

En la Figura 4.33 se observa que la capacitancia aumenta a 500 mV, con respecto a los potenciales inferiores, independientemente de la disolución. Este hecho se debe a la proximidad del sistema a la zona transpasiva (Véase Figura 4.14), lo que deriva en una reducción de la capa pasiva y un aumento en la porosidad de la misma.

Existen estudios anteriores donde se analiza el comportamiento electroquímico de aleaciones de Co-Cr-Mo mediante EIS. Sin embargo, la mayoría de ellos aplican la técnica de impedancias a potencial a circuito abierto [18, 33, 44, 47]. Tal y como se ha comprobado en el Apartado 4.3.1, el OCP es inferior al rango de potenciales aplicados (0–0,5 V), por lo que no resulta adecuado comparar los valores de capacitancia obtenidos con los publicados en los estudios comentados. Además, el problema de realizar la medida de EIS a potencial a circuito abierto es que el valor del OCP depende de la disolución y, por tanto, es difícil extraer conclusiones.

Kocijan et al. [34] estudiaron el comportamiento electroquímico de distintas aleaciones en base Co donde sí se aplicaba la técnica de EIS tras polarizar el material a distintos potenciales (-0,7 , -0,3 , 0,1 , 0,6 , y 0,8 V respecto a un electrodo saturado de calomelanos, SCE). El dato de capacitancia correspondiente a la aleación Co-Cr-Mo estudiada por Kocijan et al. en disolución de Hank aplicando 0,1 V respecto a SCE (0,132 V respecto a un electrodo Ag/AgCl con KCl 3 M), podría ser comparado con el obtenido

en el presente estudio para el caso del material en disolución de PBS a un potencial de 0,1 V respecto al electrodo de referencia empleado (Ag/AgCl con KCl 3 M). Si se procede de esta manera, se comprueba que el dato de capacitancia obtenido en el presente estudio es del mismo orden que el publicado por Kocijan et al. ($8,0 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ y $18,3 \mu\text{F}/\text{cm}^2$, respectivamente). Es lógico que ambos valores no coincidan, debido a que las condiciones de ambos ensayos no son iguales. Otro aspecto a destacar del estudio de Kocijan et al. es que, al igual que se ha comprobado en el presente estudio, la capacitancia aumenta considerablemente al aplicar potenciales cerca de la zona transpasiva, con respecto a potenciales inferiores (los valores de Kocijan et al. de capacitancia para 0,132 V y 0,632 V respecto al electrodo Ag/AgCl con KCl 3 M son $18,3 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ y $300 \mu\text{F}/\text{cm}^2$, respectivamente).

En otro estudio efectuado por Hanawa et al. [68], donde se caracterizaba la capa pasiva de una aleación de Co-Cr-Mo, se indica que el cromo y el molibdeno se distribuyen predominantemente en la parte interna de la película pasiva. En este estudio también se concluyó que el cobalto presente en la superficie del film se disuelve al sumergir el material en una disolución fisiológica. Esto puede explicar el hecho de que los valores de capacitancia sean tan elevados a 500 mV en presencia de fosfatos pues, como ya se ha comentado, a ese potencial la porosidad de la capa de óxido superficial aumenta, lo que permite que los fosfatos tengan más acceso al cromo y formen complejos con éste, contribuyendo así al incremento de la heterogeneidad de la superficie.

4.3.4.2. Resistencia de polarización (R_p)

La resistencia de polarización, resistencia a la transferencia de carga o resistencia farádica, corresponde a la longitud de la intersección del semicírculo con el eje de abscisas en el diagrama de Nyquist (Véase Figura 4.26).

La resistencia de polarización, R_p , es un parámetro que permite determinar la impedancia del sistema, tal y como se deduce de la expresión (Ec. 4.5) de Z para el tipo de circuito eléctrico simple empleado en la modelización de los datos experimentales [85]:

$$Z = R_s + \frac{R_p}{1 + R_p \cdot \text{CPEdl} \cdot (j \cdot \omega)^n} \quad (\text{Ec. 4.5})$$

R_p se asocia comúnmente a procesos de corrosión, siendo inversamente proporcional a la velocidad de la reacción electroquímica asociada al proceso de corrosión. Constituye, por tanto, una medida de la resistencia a la corrosión del material.

En la Tabla 4.18 se muestran los valores de R_p obtenidos en los ensayos realizados:

Tabla 4.18. Valores de resistencia de polarización para todas las disoluciones estudiadas y todos los potenciales de pasivación aplicados.

R_p ($M\Omega \cdot cm^2$)				
E_{pas} (mV)	NaCl	NaCl + Albúmina	PBS	PBS + Albúmina
0	$0,302 \pm 0,005$	$0,405 \pm 0,021$	$0,308 \pm 0,014$	$0,361 \pm 0,014$
100	$0,296 \pm 0,002$	$0,394 \pm 0,014$	$0,300 \pm 0,008$	$0,352 \pm 0,000$
250	$0,290 \pm 0,004$	$0,395 \pm 0,002$	$0,293 \pm 0,011$	$0,315 \pm 0,016$
500	$0,104 \pm 0,003$	$0,096 \pm 0,005$	$0,013 \pm 0,001$	$0,011 \pm 0,001$

En primer lugar, se observa que tanto la albúmina como los fosfatos contribuyen a aumentar el valor de R_p , independientemente del potencial aplicado; si bien, la influencia de la albúmina es más acusada.

Cabe destacar que para implantes quirúrgicos altamente resistentes a la corrosión, R_p debe ser del orden de $1 M\Omega \cdot cm^2$ [45, 89], lo cual se cumple en nuestro caso.

En la Figura 4.34 se representan, en función de la disolución empleada y el potencial aplicado, los valores de R_p obtenidos para la aleación de Co-Cr-Mo.

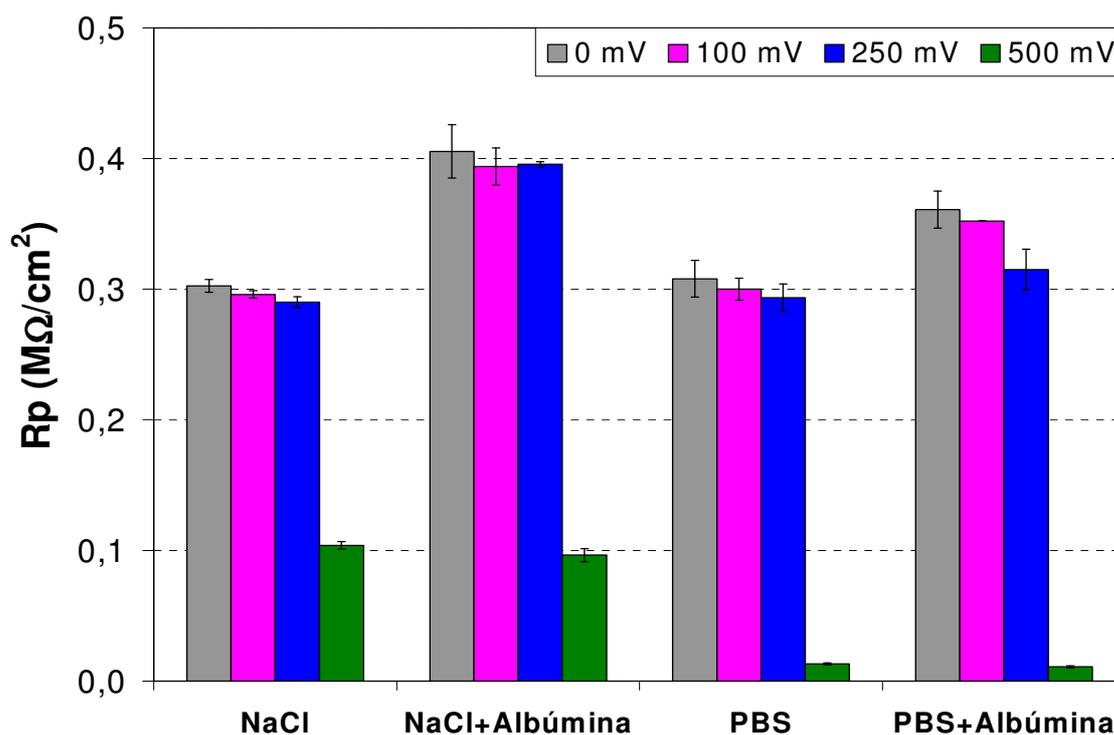


Figura 4.34. Valores de resistencia de polarización, en función del potencial de pasivación, de la aleación Cr-Co-Mo con alto contenido en carbono, en las distintas disoluciones empleadas.

La resistencia de polarización facilita una medida de la resistencia a la corrosión y su valor es proporcional al espesor de la capa pasiva del material e inversamente proporcional al área superficial [6, 7, 43]. Tal y como cabía esperar en vista a los valores de i_p obtenidos, los valores de R_p se mantienen dentro del mismo orden a potenciales entre 0 y 250 mV independientemente de la composición del medio, aunque se observa un ligero descenso del valor de R_p conforme aumenta el potencial. R_p disminuye considerablemente a 500 mV en todas las disoluciones, siendo este hecho mucho más acusado en presencia de fosfatos, lo cuál demuestra la formación de complejos entre los iones fosfato y cromo, favoreciéndose la reducción de la capa pasiva a potenciales próximos a la zona transpasiva.

La albúmina actúa aumentando R_p debido al efecto barrera que causa la adsorción de la proteína en la superficie del material. El efecto de la albúmina parece perder importancia conforme aumenta el potencial aplicado, cobrando más protagonismo la influencia de éste sobre el valor de la resistencia de polarización. Debido al hecho de que tanto la albúmina y los fosfatos elevan el valor de R_p , cabría esperar que los valores de este parámetro en disolución de PBS con albúmina fueran los más altos y, sin embargo, los valores de R_p en NaCl con albúmina son superiores. Esto puede deberse a que, como se ha comentado anteriormente, los fosfatos producen un aumento de R_p mucho más leve que la albúmina y al estar las dos especies en disolución existe una competencia entre ambas

especies para adsorberse en la superficie del material, pudiendo haber tenido lugar, en este caso, una adsorción preferencial del fosfato, lo cual explicaría el predominio de la influencia de esta especie.

Cabe destacar que los resultados de R_p obtenidos concuerdan con los de i_p ya comentados. Teóricamente, un aumento de la resistencia de polarización debería ir acompañado de una disminución de la densidad de corriente de pasivación. Si se comparan las Figuras 4.20 y 4.34 se observa que los parámetros de i_p y R_p siguen tendencias contrarias, tanto en función del potencial como en función de la composición del medio.

Para una misma disolución, la i_p aumentaba conforme aumentaba el potencial aplicado debido al abandono paulatino de la zona pasiva, mientras que la R_p , como cabía esperar, disminuye.

Por lo que respecta a la disolución, en el Apartado 4.3.3.1 ya se comentó que la influencia general de la albúmina y los fosfatos sobre la i_p era la de disminuir su valor. En cambio, en el presente apartado se ha comprobado como estas especies tienen el efecto opuesto sobre la R_p .

De esta manera se demuestra que los resultados obtenidos mediante la técnica de EIS y los obtenidos mediante técnicas de corriente continua son coherentes y, por tanto, puede afirmarse que ambas técnicas son complementarias.

4.3.4.3. Constante de tiempo (τ)

Para un circuito RC como el de la Figura 4.35, con una resistencia y una capacitancia en paralelo, si la conexión tiene lugar a tiempo $t = 0$, entonces el estado cero del condensador es:

$$v_c(0) = V_0 \quad (\text{Ec. 4.15})$$

donde $v_c(0)$ es el estado inicial del condensador y V_0 es la diferencia existente en el circuito a tiempo 0.

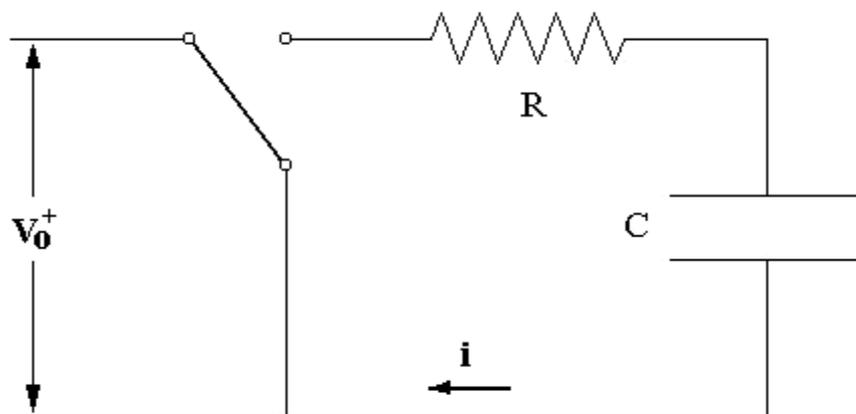


Figura 4.35. Esquema de un circuito RC simple. R : resistencia. C : capacitancia. i : densidad de corriente.

A $t = 0$, la corriente cambia bruscamente desde cero a un valor de $-V_0/R$.

Cuando el interruptor está cerrado, la ecuación de Kirchoff para el voltaje a $t > 0$ es:

$$\sum v = 0 = V_0 - \frac{1}{C} \cdot \int_0^t i \, dt - R \cdot i \quad (\text{Ec. 4.16})$$

Si se aplican diferenciales a fin de eliminar la integral y se reagrupan los términos, se obtiene:

$$\sum R \cdot \frac{di}{dt} + \frac{1}{C} \cdot i = 0 \quad (\text{Ec. 4.17})$$

La solución de i para esta ecuación es:

$$i = \frac{V_0}{R} \cdot e^{-\frac{t}{RC}} \quad (\text{Ec. 4.18})$$

la cual se presenta de forma general como:

$$\frac{i}{I_0} = e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (\text{Ec. 4.19})$$

Donde I_0 corresponde al valor de la intensidad que circula por el sistema para tiempo $t = 0$ y τ es la constante de tiempo del sistema, que se calcula a partir de los parámetros electroquímicos según la siguiente ecuación [90]:

$$\tau = R \cdot C \quad (\text{Ec. 4.20})$$

donde R tiene unidades de Voltios/Amperio y C tiene unidades de Coulomb/Voltios, por lo que se deduce que la constante de tiempo tiene unidades de segundos.

La constante de tiempo representa el tiempo en el cual el factor exponencial es $e^{-1} = 0,368$, es decir, se corresponde con el tiempo en el cual la corriente sufre un descenso del 37% respecto del valor inicial. La constante de tiempo da, por tanto, una idea de la rapidez con la que varía la densidad de corriente, lo cual puede relacionarse con la velocidad de corrosión o la velocidad de disolución pasiva cuando nos encontramos en el dominio pasivo. De hecho, la velocidad de transferencia de carga es función de la constante de tiempo de la capa de óxido, de modo que cuanto más elevado es el valor de τ , menor corrosión tiene lugar, según la siguiente expresión [39]:

$$q = k(1 - e^{-t/\tau}) \quad (\text{Ec. 4.21})$$

Donde q es la tasa de carga, k es una constante y τ la constante de tiempo.

En la Tabla 4.19 se presentan los valores de constante de tiempo calculados a partir de los datos de EIS para todos los potenciales aplicados y las disoluciones estudiadas.

Tabla 4.19. Valores de la constante de tiempo para todas las disoluciones estudiadas y todos los potenciales de pasivación aplicados.

τ (s)				
E_{pas} (mV)	NaCl	NaCl + Albúmina	PBS	PBS + Albúmina
0	2,2 ± 0,06	3,3 ± 0,34	2,3 ± 0,02	2,9 ± 0,03
100	2,3 ± 0,02	3,3 ± 0,05	2,4 ± 0,02	3,2 ± 0,00
250	2,4 ± 0,04	3,9 ± 0,19	3,2 ± 0,07	4,5 ± 0,56
500	2,7 ± 0,04	3,9 ± 0,07	1,9 ± 0,13	1,6 ± 0,04

Tal y como se observa en la Tabla 4.19, para una misma disolución la constante de tiempo aumenta conforme el potencial aplicado es mayor. No obstante, en presencia de fosfatos la constante de tiempo disminuye al aplicar 500 mV, lo cual podría atribuirse a la existencia del pico anódico en torno a ese potencial donde la i_p aumenta notablemente con respecto a potenciales inferiores.

Por otra parte, la presencia de albúmina en el medio hace que la τ aumente ligeramente para cualquier potencial a excepción del caso de la disolución de PBS y albúmina a 500 mV, donde, tal y como ocurría en el parámetro de R_p , predomina la influencia de los fosfatos frente a la de la albúmina.

El hecho de que la albúmina incremente el valor de la constante de tiempo puede relacionarse con la propiedad de esta proteína, ya comentada en el Apartado 4.3.4.2, de aumentar la resistencia de polarización.

En la Figura 4.36 se representan los valores de τ expuestos en la Tabla 4.19, a fin de visualizar gráficamente la evolución de la constante de tiempo con el potencial en las distintas disoluciones empleadas:

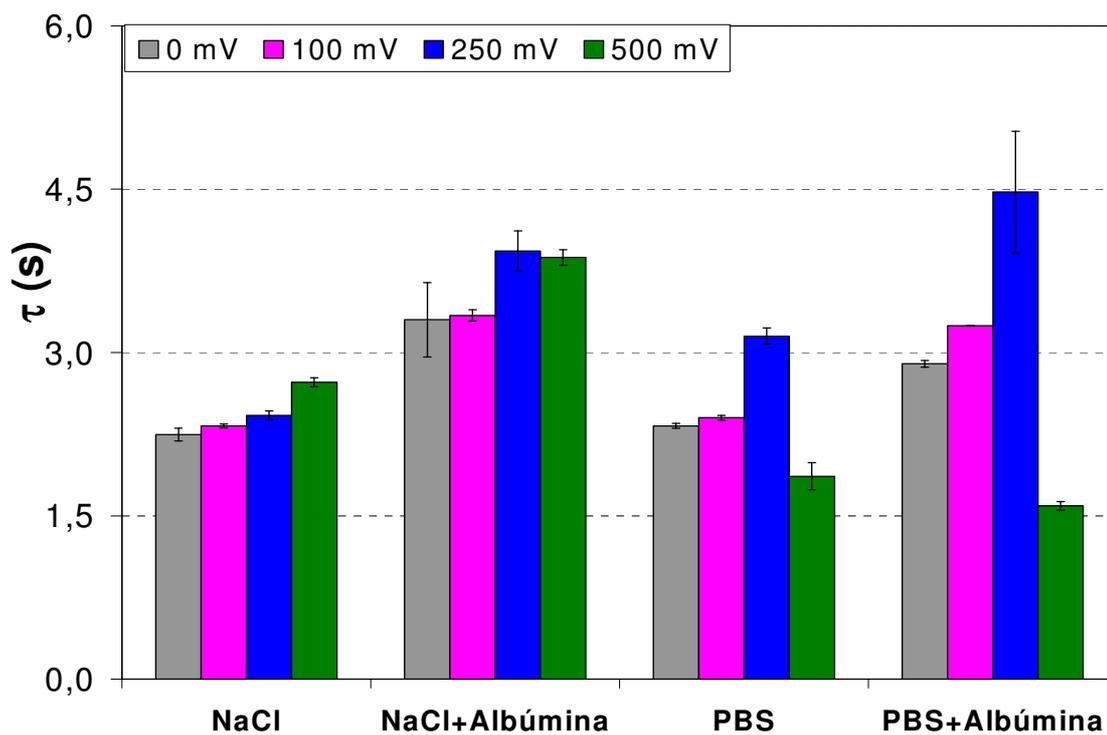


Figura 4.36. Valores de la constante de tiempo, en función del potencial de pasivación, de la aleación Cr-Co-Mo con alto contenido en carbono, en las distintas disoluciones empleadas.

Capítulo 5

CONCLUSIONES

5. CONCLUSIONES

En este apartado se efectúa una síntesis del trabajo realizado y se recogen las conclusiones generales más importantes a las que se ha llegado tras la realización de la presente Tesis de Máster.

- Se ha evaluado la aplicación de la técnica de Espectroscopía de Impedancias Electroquímicas (EIS) dentro del campo de los biomateriales mediante una búsqueda bibliográfica de los estudios más relevantes en ese ámbito durante los últimos años (2001-2007).
- Se ha comprobado experimentalmente la utilidad de la técnica de EIS mediante su aplicación práctica en la determinación de la influencia del potencial en las propiedades de pasividad de una aleación de Co-Cr-Mo con alto contenido en carbono inmerso en disoluciones fisiológicas de distinta composición.

Tras la búsqueda bibliográfica relacionada con la aplicación de la técnica de EIS en la caracterización electroquímica de biomateriales, puede concluirse lo siguiente:

- La Espectroscopía de Impedancias Electroquímicas se trata de una técnica relativamente sencilla y precisa para la caracterización electroquímica de materiales.
- Entre los estudios realizados hasta la fecha, las condiciones de ensayo apenas varían con relación a la caracterización de implantes. Por otra parte, esta técnica proporciona resultados satisfactorios tanto en la caracterización general de biomateriales como en su aplicación a análisis más concretos de fenómenos de adsorción, pasividad, etc.
- Las aplicaciones más importantes de la técnica de EIS dentro del campo de los biomateriales, son la caracterización de la interfase biomaterial/fluido humano, el análisis de recubrimientos, el estudio de los procesos de adsorción de proteínas y células sobre la superficie y las propiedades de la interfase en función del acabado superficial del biomaterial.
- Se ha comprobado que, generalmente, no es necesario el empleo de un circuito eléctrico equivalente muy complejo para caracterizar fielmente el sistema real; de hecho, lo más común es emplear como primera opción un circuito eléctrico simple y aumentar su complejidad cuando se aumenta también el conocimiento del comportamiento electroquímico del sistema.

- Los resultados obtenidos mediante la técnica de EIS suelen complementarse y contrastarse con la de otras técnicas analíticas de carácter electroquímico (medidas de OCP, voltametrías cíclicas, etc...) y análisis de superficies (SEM, XPS, etc...).
- **La técnica de Espectroscopía de Impedancias Electroquímicas resulta, actualmente, de gran utilidad en el ámbito de los biomateriales** y su uso se va generalizando, a la vez que amplía sus posibilidades y aplicaciones, por lo que **se perfila como una técnica fundamental en este campo de investigación de cara al futuro** (tal y como sería el uso de las bioimpedancias).

El estudio de la influencia del potencial de pasivación y de la presencia de fosfatos y albúmina en el comportamiento electroquímico en disoluciones diseñadas para simular el fluido humano de una aleación de Co-Cr-Mo con alto contenido en carbono empleando la técnica de EIS, ha permitido comprobar la utilidad de esta técnica en la caracterización electroquímica de biomateriales. Junto a la técnica de EIS se han aplicado una serie de medidas electroquímicas complementarias como son: Potencial a Circuito Abierto (OCP), Curvas de Polarización Potenciodinámicas, Ensayos Potenciostáticos. Por tanto, aplicando las técnicas comentadas al CoCrMo en disoluciones que presentan composiciones similares a las del fluido humano, las principales conclusiones que se extraen son:

Técnica a Circuito Abierto (OCP)

- En todos los ensayos efectuados los valores del **OCP** aumentan con el tiempo. El valor del potencial a circuito abierto depende de la composición del medio, de manera que la albúmina desplaza el OCP a valores más activos y acelera su estabilización, mientras que los fosfatos provocan una reducción más leve del OCP.

Técnica de barridos potenciodinámicos

- Las Curvas de Polarización Potenciodinámicas revelan que el biomaterial es pasivable y que alcanza dicha pasividad de forma espontánea.
- Los fosfatos actúan como inhibidor anódico en el CoCrMo, mientras que la albúmina tiene un efecto doble, por un lado actúa como inhibidor catódico y por otro, acelera la reacción de disolución metálica.

Técnica de ensayos potenciostáticos

- Los Barridos Potenciostáticos muestran, igual que en el caso de las curvas de polarización, que el material es pasivable.
- La densidad de corriente de pasivación (i_p) aumenta con el potencial de pasivación aplicado, siendo este aumento más notable a 500 mV por la proximidad a la zona transpasiva del material. La albúmina reduce el valor de i_p independientemente del potencial aplicado. Los fosfatos provocan una disminución en el valor de i_p excepto cuando se trabaja a 500 mV, donde se produce el efecto contrario.
- La adsorción de la albúmina y los fosfatos en la superficie del material provoca una disminución en la carga.
- La velocidad de crecimiento de la capa pasiva resulta independiente de la composición del medio y del potencial de pasivación aplicado.

Técnica de Espectroscopía de Impedancias Electroquímicas

- Se ha caracterizado la interfase biomaterial / fluido humano a través de la técnica de EIS. El modelo eléctrico escogido para la interpretación del espectro de impedancias ha resultado ser válido para ajustarse correctamente a la respuesta experimental del biomaterial estudiado en el fluido humano simulado.
- La resistencia de polarización (R_p) disminuye con el potencial aplicado, independientemente del medio. Tanto la albúmina como los fosfatos aumentan el valor de R_p . La adsorción de las dos especies sobre la superficie del CoCrMo actúa de barrera frente a la disolución pasiva.
- Por lo que respecta a la capacitancia, la presencia de albúmina aumenta su valor, mientras que los fosfatos parecen no tener influencia sobre este parámetro.
- Existe una adsorción competitiva entre la albúmina y los fosfatos sobre la superficie del material.
- Los resultados obtenidos mediante la aplicación de la técnica de EIS han resultado ser coherentes con los obtenidos mediante las técnicas de corriente continua (barridos potenciostáticos y potenciodinámicos).
- De acuerdo con los resultados obtenidos, se concluye que **la influencia de las especies en disolución en el comportamiento electroquímico del material depende del potencial de pasivación aplicado, y que la técnica de EIS permite caracterizar la interfase biomaterial/electrolito bajo condiciones de pasividad.**

Capítulo 6

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS



6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Macdonald, J.R.; Johnson, W.B.: Fundamentals of impedance spectroscopy. Barsoukov, E.; Macdonald, J.R. (editores). *Impedance Spectroscopy. Theory, experiment and applications*, 2ª Edición. New Jersey, John Wiley & Sons, Inc., 2005, pp. 1-26.
- [2] Mansfeld, F.; Shih, H.; Tsai, C.H.: Análisis of EIS data por common corrosion proceses. Scully, J.R.; Silverman, D.C.; Kendig, M.W. (editores). *Electrochemical impedance. Análisis and interpretation*. Philadelphia, American Society for Testing and Materials, 1993, pp. 37-53.
- [3] Kelly, R.G.; Scully, J.R.; Shoesmith, D.W.; Buchheit, R.G.: *Electrochemical techniques in corrosion science and engineering*. New York-Basel, Marcel Dekker, 2003.
- [4] Juttner, K.: Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) of corrosion process on inhomogeneous surfaces. *Electrochimica Acta*, vol. 35, nº 10: pp. 1501-1508, 1990.
- [5] Igual Muñoz, A.; García Antón, J.; Guiñón, J.L.; Pérez Herranz, V.: The effect of chromate in the corrosion behavior of duplex stainless steel in LiBr solutions. *Corrosion Science*, vol. 48: pp. 4127-4151, 2006.
- [6] Herting, G.; Wallinder, I.O.; Leygraf, C.: Factors that influence the release of metals from stainless steels exposed to physiological media. *Corrosion Science*, vol. 48: pp.2120-2132, 2006.
- [7] Norlin, A.; Pan, J.; Leygraf, C.: Investigation of interfacial capacitance of Pt, Ti and TiN coated electrodes by electrochemical impedance spectroscopy. *Biomolecular Engineering*, vol. 19: pp. 67-71, 2002.
- [8] Walter, G.W.: A review of impedance plot methods used for corrosion performance analysis of painted metals. *Corrosion Science*, vol. 26, nº 9: pp. 681-703, 1986.
- [9] Mansfeld, F.: Use of Electrochemical Impedance Spectroscopy for the study of corrosion protection by polimer coatings. *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 25: pp. 187-202, 1995.
- [10] Staiger, M.P.; Pietak, A.M.; Huadmai, J.; Dias, G.: Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials. *Biomaterials*, vol. 27: pp. 1728–1734, 2005.
- [11] Kruger, J.: *Fundamental aspects of the corrosion of metallic implants, Corrosion and degradation of implant materials*. ASTM STP 684, Syrett, B.C., Acharya, A (editores), Baltimore, American Society for Testing and Materials, 1979, pp. 107-127.

- [12] Zitter, H.; Plenk Jr., H.: The electrochemical behavior of metallic implant materials as an indicator of their biocompatibility. *Journal of Biomedical Materials Research*, vol. 21: pp. 881-896, 1987.
- [13] Bolz, A.; Schaldach, M.: Haemocompatibility optimisation of implants by hybrid structuring. *Medical and Biological Engineering and Computation*, vol. 31: pp. s123-s130, 1993.
- [14] Kovacs, P.; Davidson, J.A.: Chemical and electrochemical aspects of the biocompatibility of titanium and its alloys. Brown S.A. y Lemons J.E. (editores): *Medical applications of titanium and its alloys: The material and biological issues*. ASTM STP 1272, Ann Harbor, American Society for Testing and Materials, 1996, pp. 163-177.
- [15] Wapner, K.L.: Implications of metallic corrosion in total knee arthroplasty. *Clinical Orthopedis and Related Research*, vol. 271: pp. 12-20, 1991.
- [16] Mansfeld, F.; Lin, S.; Chen, C.; Sihn, H.: Minimization of high-frequency phase shifts in impedance measurements. *Journal of the Electrochemical Society. Electrochemical Science and Technology*, vol. 135, nº 4: pp. 906-907, 1988.
- [17] Guadarrama-Muñoz, F.; Mendoza-Flores, J.; Duran-Romero, R.; Genesca, J.: Electrochemical study on magnesium anodes in NaCl and CaSO₄-Mg(OH)₂ aqueous solutions. *Electrochimica Acta*, vol. 51: pp. 1820-1830, 2006.
- [18] Metikos-Hukovic, M., Pilic, Z., Babic, R., Omanovic, D.: Influence of alloying elements on the corrosion stability of CoCrMo implant alloy in Hank's solution. *Acta Biomaterialia*, vol. 2: pp. 693-700, 2006.
- [19] García, C.; Galliano, P.; Ceré, S.: Electrochemical evaluation of resistance to localised corrosion of vitreous coatings containing particles applied on metallic substrates for biomedical applications. *Materials Letters*, vol. 57: pp. 1810-1814, 2003.
- [20] Metikos-Hukovic, M.; Tkalcec, E.; Kwokal, A.; Piljac, J.: An in vitro study of Ti and Ti-alloys coated with sol-gel derived hydroxyapatite coatings. *Surface and Coatings Technology*, vol. 165: pp. 40-50, 2003.
- [21] Oliveira, M.A.S.; Vieira, A.K.; Massi, M.: Electrochemical behavior of the Ti-6Al-4V alloy coated with a-C:H films. *Diamond and Related Materials*, vol. 12: pp. 2136-2146, 2003.
- [22] Tan, Q., Ji, J., Barbosa, M.A., Fonseca, C., Shen, J.: Constructing thromboresistant surface on biomedical stainless steel via layer-by-layer deposition anticoagulant. *Biomaterials*, vol. 24: pp. 4699-4705, 2003.

- [23] Gallardo, J., Durán, A., de Damborenea, J.J.: Electrochemical and in vitro behaviour of sol-gel coated 316L stainless steel. *Corrosion Science*, vol. 46: pp. 795-806, 2004.
- [24] Ji, J., Tan, Q., Fan, D.-Z., Sun, F.-Y., Barbosa, M.A., Shen, J.: Fabrication of alternating polycation and albumin multilayer coating onto stainless steel by electrostatic layer-by-layer adsorption. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, vol. 34: pp. 185-190, 2004.
- [25] Wan, G.J.; Huang, N.; Leng, Y.X.; Yang, P.; Chen, J.Y.; Wang, J.; Sun, H.: TiN and Ti-O/TiN films fabricated by PIII-D for enhancement of corrosion and wear resistance of Ti-6Al-4V. *Surface and Coatings Technology*, vol. 186: pp. 136-140, 2004.
- [26] Kim, H.-G.; Ahn, S.-H.; Kim, J.-G.; Park, S.J.; Lee, K.-R.: Electrochemical behavior of diamond-like carbon films for biomedical applications. *Thin Solid films*, vol. 475: pp. 291-297, 2005.
- [27] Liu, C.; Yang, D.; Qi, M.; Deng, X.: Advances in DLC coatings by hybrid PIS and PECVD as a barrier to corrosion in simulated body fluid. *Journal of Materials Science*, vol. 40: pp. 5603-5608, 2005.
- [28] Shih, C.-M.; Lin, S.-J.; Su, Y.-Y.; Shih, C.-C.: Amorphous oxide – a platform for drug delivery. *Journal of Controlled Release*, vol. 102: pp. 539-549, 2005.
- [29] Advincula, M.C.; Petersen, D.; Rahemtulla, F.; Advincula, R.; Lemons, J.E.: Surface analysis and biocorrosion properties of nanostructured surface sol-gel coatings on Ti6Al4V titanium alloy implants. *Journal of Biomedical Materials Research. Part B: Applied Biomaterials*, vol. 80, nº 1: pp. 107-120, 2007.
- [30] Liu, X.M.; Wu, S.L.; Chu, P.K.; Chung, C.Y.; Chu, C.L.; Yeung, K.W.K.; Lu, W.W.; Cheung, K.M.C.; Luk, K.D.K.: Effects of water plasma immersion ion implantation on surface electrochemical behavior of NiTi shape memory alloys in simulated body fluids. *Applied Surface Science*, vol. 253: pp. 3154-3159, 2007.
- [31] Fonseca, C., Barbosa, M.A.: Corrosion behaviour of titanium in biofluids containing H₂O₂ studied by electrochemical impedance spectroscopy. *Corrosion Science*, vol. 43: pp. 547-559, 2001.
- [32] Silva, R.A.; Walls, M.; Rondot, B.; da Cunha, B.; Guidoin, R.: Electrochemical and microstructural studies of tantalum and its oxide films for biomedical applications in endovascular surgery. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, vol. 13: pp.495-500, 2002.
- [33] Hodgson, A.W.E., Kurz, S., Virtanen, S., Fervel, V., Olsson, C.-O.A., Mischler, S.: Passive and transpassive behaviour of CoCrMo in simulated biological solutions. *Electrochimica Acta*, vol. 49: pp. 2167-2178, 2004.

- [34] Kocijan, A., Milosev, I., Merl, D.K., Pihlar, B.: Electrochemical study of Co-based alloys in simulated physiological solution. *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 34: pp. 517-524, 2004.
- [35] Shukla, A.K.; Balasubramaniam, R.; Bhargava, S.: Properties of passive film formed on CP titanium, Ti-6Al-4V and Ti-13.4Al-29Nb alloys in simulated human body conditions. *Intermetallics*, vol. 13: pp. 631-637, 2005.
- [36] De Assis, S.L., Wolyneec, S., Costa, I.: Corrosion characterization of titanium alloys by electrochemical techniques. *Electrochimica Acta*, vol. 51: pp. 1815-1819, 2006.
- [37] Gnedenkoy, S.V.; Sinebryukhov, S.L.; Sergienko, V.I.: Electrochemical impedance simulation of a metal oxide heterostructure/electrolyte interface: A review. *Russian Journal of Electrochemistry*, vol. 42, n° 3: pp. 197-211, 2006.
- [38] Karthega, M.; Tamilselvi, S.; Rajendran, N.: Effect of pH on the corrosion behaviour of Ti-6Al-4V alloy for dental implant application in fluoride media. *Trends in Biomaterials & Artificial Organs*, vol. 20, n° 1: pp. 31-34, 2006.
- [39] Shih, C.-C., Shih, C.-M., Chou, K.-Y., Lin, S.-J., Su, Y.-Y.: Electrochemical behavior of MP35N implant alloy in simulated physiological media. *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 153, n° 10: pp. B403-B410, 2006.
- [40] Tamilselvi, S.; Rajendran, N.: Electrochemical studies on the stability and corrosion resistance of Ti-5Al-2Nb-1Ta alloy for biomedical applications. *Trends in Biomaterials & Artificial Organs*, vol. 20, n° 1: pp. 49-52, 2006.
- [41] Contu, F., Elsener, B., Böhni, H.: Characterization of implant materials in fetal bovine serum and sodium sulfate by electrochemical impedance spectroscopy. I. Mechanically polished samples. *Journal of Biomedical Materials Research*, vol. 62a, n° 3: pp. 412-421, 2002.
- [42] Hiromoto, S.; Noda, K.; Hanawa, T.: Development of electrolytic cell with cell-culture for metallic biomaterials. *Corrosion Science*, vol. 44: pp. 955-965, 2002.
- [43] Mustafa, K.; Pan, J.; Wroblewski, J.; Leygraf, C.; Arvidson, K.: Electrochemical impedance spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy analysis of titanium surfaces cultured with osteoblast-like cells derived from human mandibular bone. *Journal of Biomedical Materials Research*, vol. 59, n° 4: pp. 655-664, 2002.
- [44] Contu, F., Elsener, B., Böhni, H.: Characterization of implant materials in fetal bovine serum and sodium sulfate by electrochemical impedance spectroscopy. II. Coarsely sandblasted samples. *Journal of Biomedical Materials Research*, vol. 67a, n° 1: pp. 246-254, 2003.

- [45] Huang, H.-H.: In situ surface electrochemical characterizations of Ti and Ti-6Al-4V alloy cultured with osteoblast-like cells. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, vol. 314: pp. 787-792, 2004.
- [46] Cheng, X., Roscoe, S.G.: Corrosion behavior of titanium in the presence of calcium phosphate and serum proteins. *Biomaterials*, vol. 26: 7350-7356, 2005.
- [47] Hsu, R.W.-W., Yang, C.-C., Huang, C.-A., Chen, Y.-S.: Electrochemical corrosion studies on Co-Cr-Mo implant alloy in biological solutions. *Materials Chemistry and Physics*, vol 93: pp. 531-538, 2005.
- [48] Huang, H.-H.; Pan, S.-J.; Lu, F.-H.: Surface electrochemical impedance in situ monitoring of cell-cultured titanium with a nano-network surface layer. *Scripta Materialia*, vol. 53: pp. 1037-1042, 2005.
- [49] Rondelli, G.; Torricelli, P.; Rimondini, L.; Giardino, R.: In vitro corrosion study by EIS of an equiatomic NiTi alloy and an implant quality AISI 316 stainless steel. *Journal of Biomedical Materials Research: Applied Biomaterials*, vol. 79B, nº 2: pp. 320-324, 2006.
- [50] Smiechowski, M.F.; Lvovich, V.F.; Roy, S.; Fleischman, A.; Fissell, W.H.; Riga, A.T.: Electrochemical detection and characterization of proteins. *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 22: pp. 670-677, 2006.
- [51] Igual Muñoz, A., Mischler, S.: Interactive effects of albumin and phosphate ions on the corrosion of CoCrMo implant alloy. *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 154, nº 10: pp. C562-C570, 2007.
- [52] Wright, J.E.I.; Cosman, N.P.; Fatih, K.; Omanovic, S.; Roscoe, S.G.: Electrochemical impedance spectroscopy and quartz crystal nanobalance (EQCN) studies of insulin adsorption on Pt. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 564: pp. 185-197, 2004.
- [53] Lange, R.; Lüthen, F.; Beck, U.; Rychly, J.; Baumann, A.; Nebe, B.: Cell-extracellular matrix interaction and physico-chemical characteristics of titanium surfaces depend on the roughness of the material. *Biomolecular Engineering*, vol. 19: pp. 255-261, 2002.
- [54] Kirbs, A.; Lange, R.; Nebe, B.; Rychly, R.; Müller, P.; Beck, U.: On the description of the fractal nature of microstructured surfaces of titanium implants. *Materials Science and Engineering*, vol. C23: pp. 413-418, 2003.
- [55] Kirbs, A.; Lange, R.; Nebe, B.; Rychly, R.; Baumann, A.; Neumann, H.-G.; Beck, U.: Methods for the physical and chemical characterisation of surfaces of titanium implants. *Materials Science and Engineering*, vol. C23: pp. 425-429, 2003.

- [56] Souza, M.E.P.; Ballester, M.; Freire, C.M.A.: EIS characterisation of Ti anodic oxide porous films formed using modulated potential. *Surface & Coatings Technology*, vol. 201: pp. 7775-7780, 2007.
- [57] ISO-10993: Part 1-18. Biological Evaluation of Medical Devices. Conjunto genérico de normas publicadas por la Organización Internacional de Normalización (ISO), 1992-2003.
- [58] Comín, M., Dejoz, R., Atienza, C., Prat, J., Peris, J.L., Vera, P., Gil, A., Reig, C.: *Biomecánica articular y sustituciones protésicas*. Instituto de Biomecánica de Valencia (IBV), Valencia, 1998.
- [59] ASTM Standard F 75, 2007, *Standard Specification for Cobalt-28Chromium-6Molybdenum Alloy Castings and Casting Alloy for Surgical Implant Applications*, ASTM International, Philadelphia, PA, www.astm.org.
- [60] ASTM Standard F 90, 2007, *Standard Specification for Wrought Cobalt-20Chromium-15Tungsten-10Nickel Alloy for Surgical Implant Applications*, ASTM International, Philadelphia, PA, www.astm.org.
- [61] ASTM Standard F 562, 2007, *Standard Specification for Wrought 35Cobalt-35Nickel-20Chromium-10Molybdenum Alloy for Surgical Implant Applications*, ASTM International, Philadelphia, PA, www.astm.org.
- [62] Contu, F., Elsner, B., Bohni, H. : Corrosion behaviour of CoCrMo implant during fretting in bovine serum. *Corrosion Science*, vol. 47 : pp. 1863-1875, 2005.
- [63] Okazaki, Y., Gotoh, E.: Comparison of metal release from various metallic biomaterials in vitro. *Biomaterials*, vol. 26: pp. 11-21, 2005.
- [64] Hanawa, T.: Metal ion release from metal implants. *Materials Science and Engineering: C*, vol. 24: pp. 745–752, 2004.
- [65] Lin, H., Bumgardner, J.D.: Changes in surface oxide composition of Co–Cr–Mo implant alloy by macrophage cells and their released reactive chemical species. *Biomaterials*, vol. 25: pp. 1233–1238, 2004.
- [66] Milosev, I., Strehblow, H.H.: The composition of the surface passive film formed on CoCrMo alloy in simulated physiological solution. *Electrochimica Acta*, vol. 48: pp. 2767–2774, 2003.
- [67] Kocijan, A., Milosev, I., Pihlar, B.: Cobalt-based alloys for orthopaedic applications studied by electrochemical and XPS analysis. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, vol. 15: pp. 643–650, 2004.

- [68] Hanawa, T., Hiromoto, S., Asami, K.: Characterization of the surface oxide film of a Co–Cr–Mo alloy after being located in quasi-biological environments using XPS. *Applied Surface Science*, vol. 183: 68–75, 2001.
- [69] Li, Y., Wang, K., He, P., Huang, B.X., Kovacs, P.: Surface-enhanced Raman spectroelectrochemical studies of corrosion films on implant Co-Cr-Mo alloy in biosimulating solutions. *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 30: pp. 97-103, 1999.
- [70] ASTM G 5, *Standard Terminology Relating to Corrosion and Corrosion Testing*, 1994.
- [71] Ferrer Giménez, C., Amigó Borrás, V., Salvador Moya, M.D., Cárcel González, A., Segovia López, E.F.: *Fundamentos de Ciencias de los Materiales*, Tomo II. Universidad Politécnica de Valencia. Valencia, 2000.
- [72] Calderón, J.A., Rossa Mattos, O., Esteves Barcia, O.: Análisis de la evolución del potencial de circuito abierto del cobalto en medio levemente alcalino. *Revista Facultad de Ingeniería*, nº 38: pp. 20-30, 2006.
- [73] ASTM G-15, *Standard Terminology Relating to Corrosion and Corrosion Testing*, 2004.
- [74] Hiromoto, S., Onodera, E., Chiba, A., Asami, K., Hanawa, T.: Microstructure and corrosion behaviour in biological environments of the newforged low-Ni Co–Cr–Mo alloys. *Biomaterials*, vol. 26: pp. 4912-4923, 2005.
- [75] Clark, G.C.F.; Williams, D.F.: The effects of proteins on metallic corrosion. *Journal of Biomedical Materials Research*, vol. 16: pp. 125-134, 1982.
- [76] Olsson, O.A., Landolt, D.: Passive films on stainless steels- chemistry, structure and grown. *Electrochimica Acta*, vol. 48: pp. 1093-1104, 2003.
- [77] Igual Muñoz, A., García Antón, J., López Nuévalos, S., Guiñón, J.L., Pérez Herranz, V.: Corrosion studies of austenitic and duplex stainless steels in aqueous lithium bromide solution at different temperatures. *Corrosion Science*, vol. 46: pp. 2955-2974, 2004.
- [78] Montañés. M.T., García –Antón, J., Pérez-Herranz, V., Sánchez-Tovar, R.: Reynolds number influence on the galvanic corrosion of the copper/AISI 304 pair in aqueous LiBr solutions. *Corrosion*, 2007, submitted for its publication.
- [79] Morais, S., Sousa, J.P., Fernandes, M.H., Carvalho, G.S.: In vitro biomineralization by osteoblast-like cells I. Retardation of tissues mineralization by metal salts. *Biomaterials*, vol. 19: pp. 13-21, 1998.

- [80] Morais, S., Sousa, J.P., Fernandes, M.H., Carvalho, G.S., De Bruijn, J.D., Van Blitterswijk, C.A.: Effects of AISI 316L corrosion products in in vivo bone formation. *Biomaterials*, vol. 19: pp. 999-1007, 1998.
- [81] Lakatos-Varsányi, M., Falkenberg, F., Olefjord, I.: The influence of phosphate on repassivation of 304 stainless steel in neutral chloride solution. *Electrochimica Acta*, vol. 43: pp. 187-197, 1998.
- [82] Marcus, P.: *Corrosion mechanisms in theory and practise*. 2ª edición, revisado y ampliado. Marcel Dekker, Inc. Nueva York-Basel, 2002.
- [83] Hassan, H.H.: Effect of chloride ions on the corrosion behaviour of steel in 0,1 M citrate. *Electrochimica Acta*, vol. 51: pp. 526-535, 2005.
- [84] Attar, M.M., Naderi, R., Moayed, M.H.: Investigation on the effect of various surface preparations on corrosion performance of powder coated steel by EIS. *Materials and Corrosion*, vol. 56, nº 5: pp. 325-328, 2005.
- [85] Hubrecht, J.: Electrochemical impedance spectroscopy as a surface analytical technique for biomaterials. Helsen, J.A. y Breme, H.J. (editores): *Metals as Biomaterials*. Londres, John Wiley, 1998, pp. 405-466.
- [86] Impedance Spectroscopy, JR Macdonald, ed., John Wiley, 1987. See Sec 2.1.2.3 and Sec. 2.2.3.4
- [87] Orazem, M.E., Shukla, P., Membrino, M.A.: Extension of the measurement model approach for deconvolution of underlying distributions for impedance measurements. *Electrochimica Acta*, vol. 47: pp. 2027-2034, 2002.
- [88] Mansfeld F. Analysis and interpretation of EIS data for metals and alloys. Technical report 26. Solartron-Schlumberger; Hampshire, England: 1993. chapter 4.
- [89] Jones, D.A.: *Principles and prevention of corrosion*, 2ª edición. Prentice-Hall, Upper Saddle River, NJ, 1996, pp. 143-167.
- [90] Eggers, W.J., Mason, J., Scully, J.R., Spotnitz, R., Taylor, S.R.: *A short course on Electrochemical Impedance Spectroscopy. Theory, applications and laboratory instruction*. Charlottesville, Virginia, Center for Electrochemical Science and Engineering, Universidad de Virginia, 2002, pp. 2-25 – 2-26.