



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA

MÁSTER OFICIAL EN SEGURIDAD  
INDUSTRIAL Y MEDIO AMBIENTE

**CARACTERIZACIÓN Y ESTUDIO DEL  
COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE  
ALEACIONES DE TITANIO PARA USO BIOMÉDICO**

**TRABAJO DE FIN DE MÁSTER**

**AUTORA:**

**Alba Dalmau Borrás**

**DIRECTORAS:**

**Dra. D<sup>a</sup> Anna Igual Muñoz**

**Dra. D<sup>a</sup> Virginia Guiñón Pina**

**Valencia, Julio 2012**



## **INDICE**

<b>CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>1</b>
1. OBJETIVOS .....	1
2. JUSTIFICACIÓN.....	2
3. ALEACIONES BIOMÉDICAS EN BASE TITANIO.....	4
3.1. Caracterización del titanio y de sus aleaciones.....	7
3.2. Procesos de fabricación .....	12
3.3. Aplicación biomédica.....	15
4. FENÓMENOS DE CORROSIÓN.....	17
4.1. Aspectos básicos de la corrosión.....	17
4.2. Disolución pasiva .....	18
5. BIBLIOGRAFÍA .....	22
<b>CAPÍTULO 2: METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....</b>	<b>25</b>
1. MATERIALES EMPLEADOS.....	25
2. ANÁLISIS METALOGRAFICO .....	26
2.1. Medida de la porosidad.....	27
2.2. Caracterización microestructural.....	28
3. DISOLUCIÓN EMPLEADA.....	29
4. MONTAJE EXPERIMENTAL.....	30
5. MEDIDAS ELECTROQUÍMICAS.....	31
5.1. Curvas de polarización potenciodinámicas .....	32
5.2. Ensayos potencioestáticos .....	33
5.3. Técnica de Impedancia Electroquímica (EIS).....	33

## INDICE

---

6.	SECUENCIA EXPERIMENTAL.....	38
6.1.	Dominio anódico .....	38
6.2.	Dominio catódico .....	41
	<b>CAPÍTULO 3: RESULTADOS.....</b>	<b>43</b>
1.	ANÁLISIS METALOGRAFICO .....	43
1.1.	Porosidad.....	43
1.2.	Microestructura.....	46
2.	RESULTADOS ELECTROQUÍMICOS .....	50
2.1.	Curvas de polarización potenciodinámicas .....	50
2.2.	Ensayos potencioestáticos .....	56
2.3.	Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) .....	64
3.	BIBLIOGRAFÍA .....	79
	<b>CAPÍTULO 4: DISCUSIÓN.....</b>	<b>81</b>
1.	INFLUENCIA DEL PROCESO DE FABRICACIÓN.....	81
2.	INFLUENCIA DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA .....	89
2.1.	Niobio (Nb).....	89
2.2.	Estaño (Sn).....	91
3.	BIBLIOGRAFÍA .....	94
	<b>CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES .....</b>	<b>99</b>

# CAPÍTULO 1

## INTRODUCCIÓN

---

### **1. OBJETIVOS**

El objetivo principal del presente Trabajo de Fin de Máster es la caracterización electroquímica de distintas aleaciones de titanio obtenidas mediante pulvimetalurgia en un medio acuoso que simula de manera aproximada el fluido sinovial humano que permanece en contacto con la prótesis dentro del organismo. La utilización del suero permite caracterizar el comportamiento electroquímico del material con una disolución muy similar a la que realmente estará en contacto con la prótesis metálica dentro del organismo.

Del mismo modo, se pretende comparar dos aleaciones de Ti-6Al-4V obtenidas mediante técnicas de fabricación distintas (pulvimetalurgia y forja) donde se pueda analizar cómo influye el proceso de fabricación en el comportamiento electroquímico de esta aleación. Una vez estudiado el proceso de fabricación, se estudiarán aleaciones tipo  $\beta$  de Ti-Nb-Sn con el objetivo de estudiar su comportamiento frente a la corrosión.

Por otro lado, la presencia de especies oxidantes o agentes mecánicos puede producir ciertas inestabilidades y modificaciones en la superficie del material en condiciones de pasividad, estado en el que se encuentra la prótesis de manera espontánea. Así, el estudio de la influencia del potencial sobre el comportamiento electroquímico de los materiales se realiza con finalidad de analizar las posibles variaciones superficiales que se puedan dar en el biomaterial debido a la presencia de los agentes comentados.

El Trabajo de Fin de Máster se ha realizado dentro del desarrollo del proyecto de investigación *Estudio de propiedades físico-químicas de interfase biomaterial/suero fisiológico para determinar mecanismos de degradación tribo-electroquímicos de aleaciones biomédicas* del Ministerio de Educación, Cultura y Deporte (MAT2011-22481).

## **2. JUSTIFICACIÓN**

La durabilidad de una prótesis articular depende del control tanto de su resistencia a la corrosión como de su comportamiento frente al desgaste; por lo tanto, ambos fenómenos deben ser tenidos en cuenta en el proceso de desarrollo y fabricación de nuevos materiales y diseños protésicos.

El envejecimiento de la población junto con el incremento de la esperanza de vida, obligan al desarrollo de implantes quirúrgicos que tengan un periodo de vida útil cada vez mayor. Para conseguir este objetivo, es necesario desarrollar diseños de implantes y biomateriales que consigan minimizar su deterioro como consecuencia de los procesos de biocorrosión y desgaste. Para ello, será necesaria una caracterización previa todos aquellos materiales empelados comúnmente como prótesis.

En particular, dentro del campo de la cirugía ortopédica de cadera y rodilla, existe un creciente interés en la prótesis con contacto metal-metal por su reducido desgaste en comparación con las prótesis convencionales metal-polietileno. Este interés lleva asociada una necesidad de conocer mejor el comportamiento de estas prótesis frente a los procesos de degradación como es la corrosión [1].

De este modo, mediante la caracterización electroquímica de los biomateriales en disoluciones que simulan el fluido humano, quedará estudiado uno de los procesos necesarios para incidir en el aumento de la durabilidad de los biomateriales, el fenómeno de la biocorrosión. A continuación se exponen los principales puntos que justifican la investigación dentro de esta área:

- **Necesidad de contemplar los problemas de biocorrosión en aleaciones biomédicas**

El desarrollo de nuevos biomateriales debe garantizar su durabilidad minimizando su deterioro como consecuencia de los procesos de biocorrosión. Hay que tener en cuenta que el medio en el que deben trabajar las prótesis es uno de los más agresivos que se conocen. Una prótesis se supone que debe soportar sollicitaciones mecánicas (multiaxiales, cíclicas o una combinación de ambas) en una solución salina corrosiva y a una temperatura normal del cuerpo humano (37°C). Como consecuencia de todos estos factores, el conocimiento y evaluación del proceso corrosivo que tiene lugar en los distintos biomateriales es un factor esencial a la hora del diseño de biomateriales que sean capaces de sustituir a largo plazo partes del cuerpo humano, no sólo para aumentar su durabilidad sino para minimizar la posible liberación de iones metálicos dentro del organismo, como posibles causantes de efectos fisiológicos perjudiciales, alergia, toxicidad e incluso problemas cancerígenos.

En el presente Trabajo de Fin de Máster se consideran los problemas de corrosión en condiciones similares a las que se encuentran dentro del cuerpo humano. El uso de métodos de ensayo *in-vitro* que evalúen los fenómenos de corrosión permitirán estudiar la viabilidad de técnicas de ensayo mucho más rápidas y sensibles.

- **Necesidad de aumentar la fiabilidad de los métodos de ensayo predictivos**

Los biomateriales y los procesos de fabricación empleados para la obtención de nuevos implantes quirúrgicos deben cumplir con un alto nivel de exigencia, garantizando un buen comportamiento y durabilidad de los mismos.

Por este motivo, antes de lanzar un nuevo producto al mercado (ya sea por novedades en el material, en el proceso de fabricación o en el diseño), siempre es necesario realizar un control riguroso de las propiedades del mismo. El nuevo implante deberá demostrar unas buenas propiedades mecánicas, excelente resistencia a la corrosión, biocompatibilidad con el cuerpo humano y buenas propiedades de desgaste y fricción.

Todos estos controles se realizan mediante ensayos *in-vitro*, donde se intentan reproducir unas condiciones lo más parecidas a las fisiológicas (a las que se vería sometido el implante en el interior del cuerpo humano). Sin embargo, aunque estos ensayos se utilicen para predecir el comportamiento del implante en condiciones normales de uso, no dejan de ser una aproximación a la realidad. Por este motivo, cuanto más completo sea el proceso de evaluación de un nuevo implante y más fiables sean los métodos de ensayo utilizados, mayores serán las probabilidades de éxito del mismo una vez implantados en el paciente.

Por todo lo expuesto, puede afirmarse que el estudio realizado tiene cabida dentro de las miras establecidas en el Máster Oficial en Seguridad Industrial y Medio Ambiente. Asimismo, para su realización ha resultado de gran importancia el conocimiento de *Diseño de Reactores Electroquímicos y Corrosión*, materias impartidas en el Máster.

### **3. ALEACIONES BIOMÉDICAS EN BASE TITANIO**

Los biomateriales son materiales naturales o artificiales utilizados para la formación de estructuras o implantes capaces de sustituir las estructuras biológicas perdidas o dañadas y recuperar su forma y función biomecánica en el interior del cuerpo humano. La “European Society for Biomaterials” definió en 1896 el concepto de biomaterial como *un material no biológico que se utiliza en un dispositivo médico, destinado a interactuar con sistemas biológicos* [2].

Los materiales utilizados para implantes ortopédicos deben tener las siguientes características [3]:

- **Propiedades mecánicas**

Las propiedades mecánicas deben ser tales que satisfagan las exigencias a las que estén sometidas las estructuras del cuerpo humano a las que reemplazan. Algunas de las propiedades más importantes son la dureza, la resistencia a la tracción, el módulo elástico y la elongación. El material que reemplazará el hueso debe poseer un módulo de Young equivalente al del mismo, el cual varía entre 4 y 30 GPa, dependiendo del tipo de hueso y la dirección de medida [4,5].

- **Biocompatibilidad**

Los materiales empleados como implantes no deben ser tóxicos y no deben causar ninguna reacción inflamatoria ni alérgica en el cuerpo humano, es decir, no debe provocar rechazo con el cuerpo humano. El éxito de los biomateriales es principalmente dependiente de la reacción del implante con el cuerpo humano. Actualmente sigue investigándose aspectos relacionados con la biocompatibilidad por ser uno de los problemas aún no resueltos [6-8].

- **Alta resistencia a la corrosión y al desgaste**

Una baja resistencia al desgaste y a la corrosión de los implantes en el cuerpo humano implica la liberación de iones metálicos no compatibles. Estos iones son la principal causa de reacciones alérgicas y tóxicas [9].

- **Oseointegración**

La incapacidad de la superficie del implante para integrarse con el hueso adyacente y a otros tejidos puede implicar una pérdida del implante. Los materiales con una superficie apropiada son esenciales para integrar el implante al hueso adyacente. Los compuestos de la superficie y la rugosidad y la topografía superficiales juegan un papel importante en el desarrollo de una buena oseointegración.

Los biomateriales metálicos empleados actualmente pueden dividirse en cuatro subgrupos: aceros inoxidables, aleaciones de cobalto (Co), aleaciones de titanio (Ti) y otros metales como tantalio, oro, amalgamas dentales, etc. [10]. Sin embargo, existen algunas limitaciones y una tendencia a la pérdida de propiedades con su uso prolongado por numerosas razones, entre las que cabe destacar el elevado módulo de elasticidad comparativamente con el hueso y su baja resistencia al desgaste, entre otras incompatibilidades biológicas [3]. En la Tabla 1 se muestran las principales características de dichas aleaciones.

**Tabla 1.** Principales características de los materiales de los implantes ortopédicos metálicos - adaptado de [11].

	<b>Aceros inoxidables</b>	<b>Aleaciones de Co</b>	<b>Aleaciones de Ti</b>
Denominación	ASTM F-138 (‘316 LDVM’)	ASTM F-75 ASTM F-799 ASTM F-1537 (fundido y forjado)	ASTM F-67 (ISO 5832/II) ASTM F-136 (ISO 5832/II) ASTM F-1295 (fundido y forjado)
Principales elementos aleantes (% en peso)	Fe (var.) Cr (17-20) Ni (12-14) Mo (2-4)	Co (var.) Cr (19-30) Mo (0-10) Ni (0-7)	Ti (var.) Al (6) V (4) Nb (7)
Ventajas	Coste, disponibilidad, procesado.	Resistencia al desgaste y a la corrosión, resistencia a la tracción.	Biocompatibilidad, resistencia a la corrosión, módulo mínimo, resistencia a la tracción.
Desventajas	Comportamiento a largo plazo, alto módulo.	Biocompatibilidad, alto módulo.	Resistencia al desgaste, baja fuerza de cizallamiento
Principales utilidades	Uso temporal.	Piezas para uso odontológico y prótesis.	Uso para largo plazo, servicio permanente.

Además de reunir los requisitos mínimos para cualquier biomaterial, el titanio posee otras características como su baja densidad, elevada dureza, buena resistencia frente a la corrosión, inactividad con el ambiente biológico,

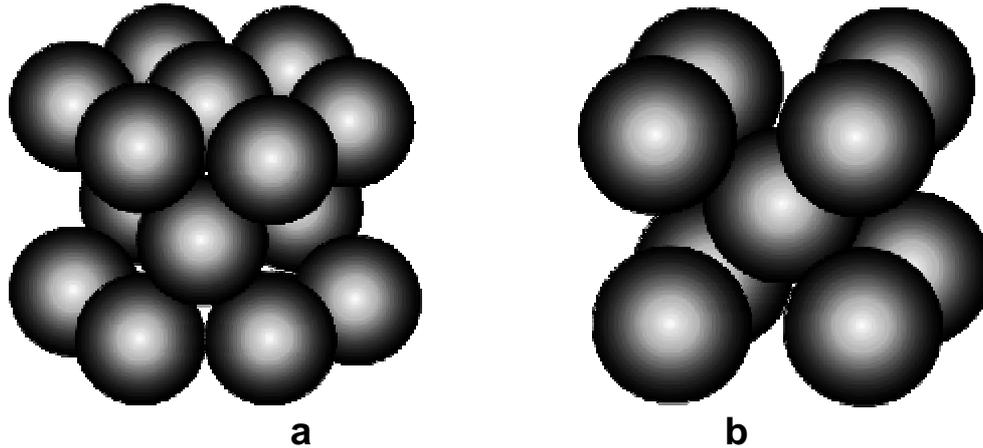
bajo módulo elástico y elevada capacidad de acople con tejidos y hueso, lo que hace del titanio una buena opción de elección como biomaterial [3].

El uso del titanio y de sus aleaciones se encuentra limitado en el uso del titanio comercialmente puro (Ti c.p.) y de la aleación Ti-6Al-4V, los cuales presentan limitaciones para su uso prolongado: elevado módulo de elasticidad comparativamente con el hueso, y baja resistencia al desgaste. Estudios recientes revelan la toxicidad del vanadio, tanto el estado elemental como en óxido, el cual está presente en la superficie de la aleación en forma de  $V_2O_5$  [12,13]. Es por ello que se están desarrollando nuevas aleaciones sin vanadio ni aluminio, pues ambos muestran una elevada citotoxicología y una respuesta negativa *in vivo*, pudiendo inducir demencia senil, desórdenes neurológicos y reacciones alérgicas [14-16].

Con el objetivo de mejorar el diseño y superar las limitaciones del titanio y de sus aleaciones, estudios recientes se centran en la modificación superficial del metal y en su modificación microestructural, añadiendo otros elementos aleantes.

### **3.1. CARACTERIZACIÓN DEL TITANIO Y DE SUS ALEACIONES**

El titanio (Ti) es un elemento alotrópico, pues puede formar más de una estructura cristalina. A bajas temperaturas, el Ti se encuentra formando una estructura hexagonal o hpc (*hexagonal close packed*), comúnmente conocida como  $\alpha$ . Por encima de los 882.5 °C se transforma en una estructura cúbica o bcc (*body centred cubic*), también conocida como  $\beta$  [17]. En la Figura 1 se muestra la estructura  $\alpha$  y  $\beta$ . Tanto las impurezas inherentes que puede tener (O, C, H..) como la presencia de otros elementos aleados modifican la temperatura de transición, estabilizando así una u otra fase.

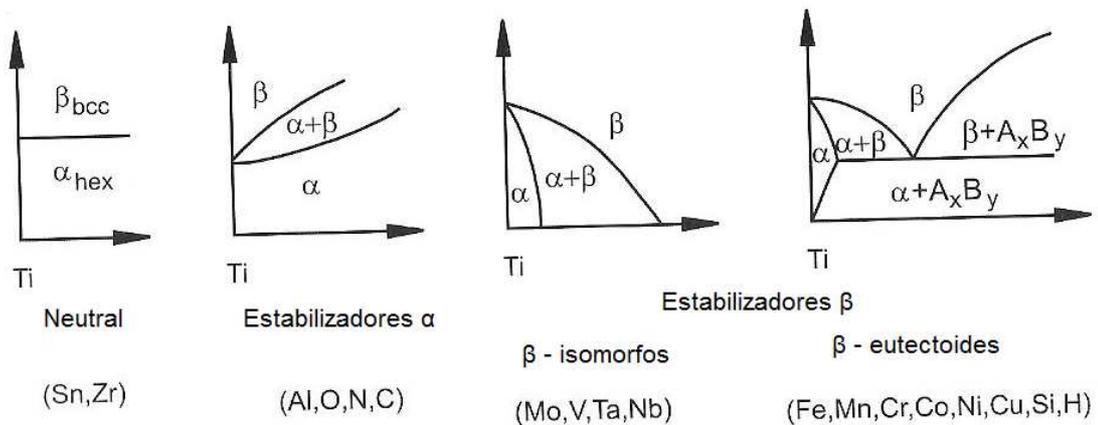


**Figura 1.** Estructura atómica del titanio a) α-HC; b) β-CC.

Los elementos aleantes del Ti pueden dividirse en tres grupos:

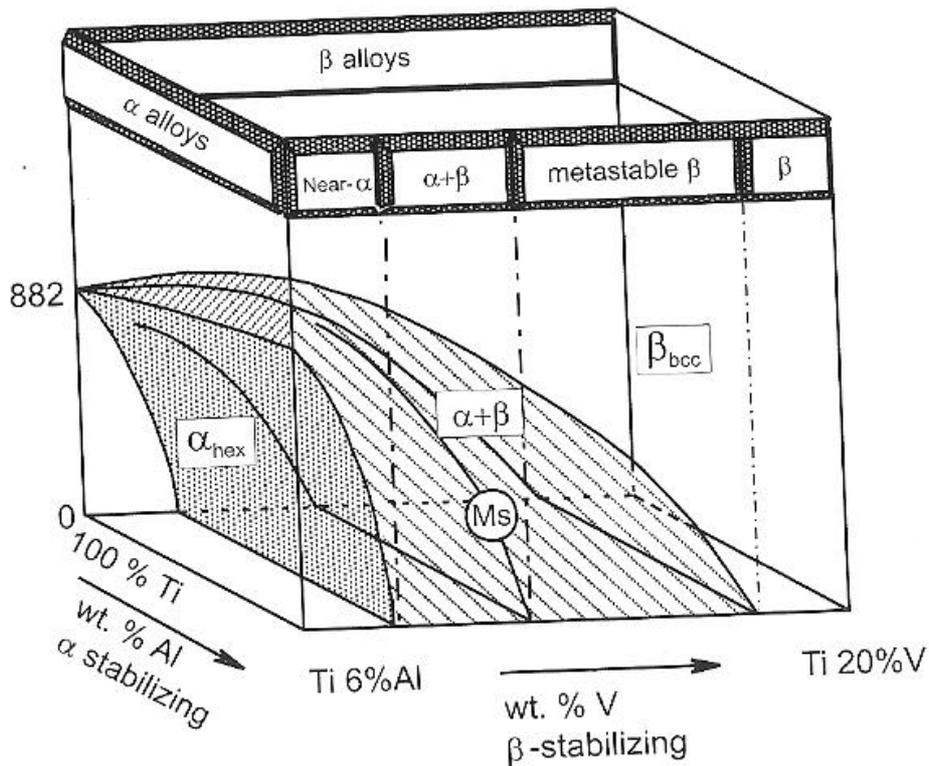
- Estabilizadores  $\alpha$ , como el Al, O, N, C...
- Estabilizadores  $\beta$ , dentro de los cuales se pueden encontrar los  $\beta$ -isomorfos como el Mo, W, V, Nb, Ta, etc. y los  $\beta$ -eutectoides como el Cu, Mg, Fe, Ni, Co, Mn, Cr, Si, H...
- Elementos neutros, como Zr y Sn.

El titanio puro y las aleaciones que contienen estabilizadores de la fase  $\alpha$  (elementos alfégenos) son hexagonales a temperatura ambiente. Estos elementos aumentan la temperatura de transición  $\alpha - \beta$  ( $T_{\beta}$ ). Por el contrario, elementos betágenos, generalmente los metales bcc de transición, tienen el efecto contrario, rebajan  $T_{\beta}$ . Se consigue así obtener aleaciones en fase  $\beta$  a temperatura ambiente, que suelen deformarse bien, aunque son susceptibles de fragilizarse a bajas temperaturas, por la posible precipitación de otras fases. La Figura 2 muestra un esquema de la influencia de los elementos aleantes en el diagrama de fase de las aleaciones de Ti.



**Figura 2.** Influencia de los elementos aleantes en el diagrama de fase de la aleaciones de Ti – adaptado de [17].

Las aleaciones de Ti se clasifican en aleaciones  $\alpha$ ,  $\alpha + \beta$  y  $\beta$ , pudiendo subdividirse en aleaciones cercanas a  $\alpha$  y aleaciones  $\beta$  metaestables [11,17]. Esta clasificación se encuentra esquematizada en la Figura 3. De acuerdo con este esquema, las aleaciones tipo  $\alpha$  comprenden al Ti c.p. y a aquellas aleaciones que contengan únicamente elementos estabilizadores de la fase  $\alpha$  y/o neutros. Si se le añaden elementos estabilizadores de la fase  $\beta$  en pequeña proporción, estas aleaciones serán cercanas a  $\alpha$ . Las aleaciones  $\alpha + \beta$  son las más empleadas y se caracterizan porque a temperatura ambiente poseen de un 5 a un 40 % de fase  $\beta$ . Si la proporción de los estabilizadores de la fase  $\beta$  es incrementada hasta un punto donde esta fase pueda ser retenida por un enfriamiento rápido, las aleaciones pasan a ser  $\beta$  metaestables. Finalmente, las aleaciones que poseen una única fase  $\beta$  marcan el final de las aleaciones de Ti convencionales [17].



**Figura 3.** Diagrama de fase tridimensional de las aleaciones de Ti [17].

Las propiedades de las aleaciones de titanio están determinadas esencialmente por dos factores: la composición química y la microestructura. La composición química de las aleaciones de titanio determina las propiedades y la fracción del volumen de las fases  $\alpha$  y  $\beta$ . Comparado con la estructura bcc o  $\beta$ , la hexagonal  $\alpha$  es más compacta y densa, teniendo una estructura cristalina anisotrópica, caracterizada por las siguientes propiedades:

- Mayor resistencia a la deformación plástica
- Menor ductibilidad
- Mecánica y propiedades físicas anisotrópicas
- Velocidad de difusión dos veces más baja
- Mayor resistencia a fluencia

En la Tabla 2 se muestran las principales diferencias entre las propiedades mecánicas, físicas y tecnológicas de los tres tipos de aleaciones de Ti.

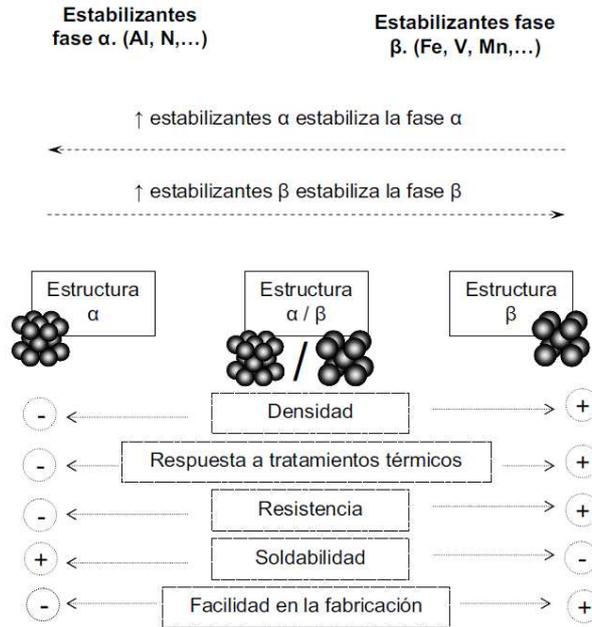
**Tabla 2.** Propiedades de las aleaciones de Ti  $\alpha$ ,  $\alpha + \beta$  y  $\beta$  – adaptado de [17].

	$\alpha$	$\alpha + \beta$	$\beta$
<b>Densidad</b>	+	+	-
<b>Fuerza</b>	-	+	++
<b>Ductibilidad</b>	- / +	+	+ / -
<b>Resistencia a la fractura</b>	+	- / +	+ / -
<b>Resistencia a la fluencia</b>	+	+ / -	-
<b>Comportamiento frente a la corrosión</b>	++	+	+ / -
<b>Comportamiento frente a la oxidación</b>	++	+ / -	-
<b>Soldabilidad</b>	+	+ / -	-
<b>Conformado en frío</b>	--	-	- / +

Cuando se quieren diseñar aleaciones de titanio, conviene saber en qué categoría van a entrar. Para ello se usa el contenido global de los elementos alfégenos y betágenos, tomando como referencia los contenidos equivalentes de aluminio y molibdeno, respectivamente. Existen varias fórmulas para hallar los contenidos equivalentes en molibdeno y aluminio de los diferentes elementos aleantes del titanio, y estimar la variación de  $T_{\beta}$  en función del contenido de los elementos [17].

Además de las fases  $\alpha$  y  $\beta$ , en las aleaciones de titanio pueden coexistir otras fases en equilibrio o fuera de él, pudiendo ser inducidas por tratamientos térmicos. En particular, se descubrió que en algunas aleaciones  $\beta$  podía coexistir una fase cúbica diferente de la  $\beta$ , denominada  $\beta'$  o  $\omega$ . Esto suele ser frecuente en las aleaciones  $\beta$  metaestables [11,17].

A modo de síntesis, la Figura 4 resume la evolución de diversas propiedades en función del tipo de estructura,  $\alpha$  o  $\beta$ . Las aleaciones tipo  $\alpha + \beta$  poseen propiedades intermedias, lo que les confiere gran interés industrial.



**Figura 4.** Efecto de los elementos aleantes en la microestructura de las aleaciones de titanio [18].

### 3.2. PROCESOS DE FABRICACIÓN

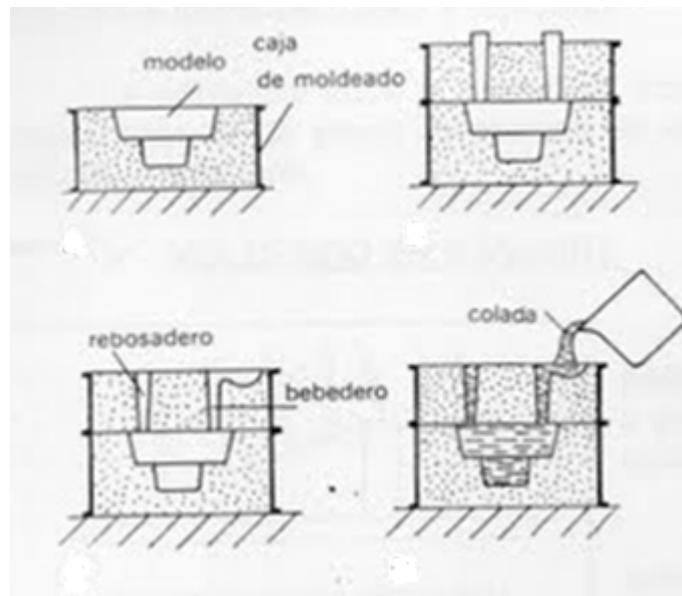
El titanio es uno de los elementos más abundante de la tierra, y suele encontrarse formando compuestos, como el rutilo ( $\text{TiO}_2$ ) o la ilmenita ( $\text{FeTiO}_2$ ). Separar el titanio de los otros elementos resultó ser una tarea muy complicada, debido a la gran afinidad del titanio por otros elementos como el oxígeno, el nitrógeno y el hidrógeno [19]. Se tuvo que esperar hasta los años 1937-1940 para que se desarrollara un método, atractivo desde un punto de visto comercial, que permitiera la obtención de un titanio puro y dúctil: el denominado proceso Kroll.

Una vez obtenido el titanio, se procede a su mecanizado y procesado. Las técnicas para la obtención de piezas de titanio son las siguientes [17]:

- Fundición

El proceso para producir piezas u objetos útiles con metal fundido se le conoce como proceso de fundición. Esta técnica consiste en vaciar metal fundido en un recipiente con la forma de la pieza u objeto que se desea fabricar y esperar a que se endurezca al enfriarse.

El titanio y la mayoría de aleaciones de titanio son fundibles. La fundición es un proceso de bajo costo relativo. Sin embargo los moldes para moldeo por compresión y moldeo por inyección así como las matrices para la fundición a presión, son muy costosos.



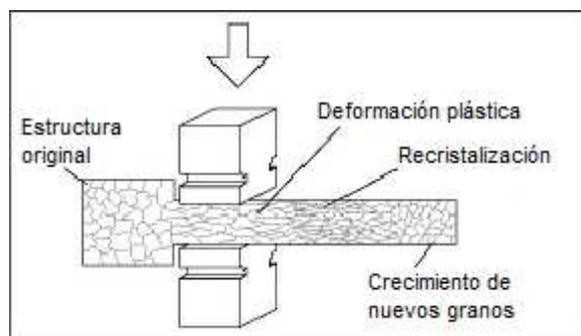
**Figura 5.** Proceso de fundición o colado – moldeo en arena.

- Forjado

El forjado es un proceso de deformación en el cual el material se comprime entre los dados, usando una fuerza de impacto o una presión gradual para formar la pieza. El proceso puede realizarse en frío o en caliente, la selección de la temperatura es decidida por factores como la facilidad y el coste que involucre la deformación, la producción de piezas con ciertas características mecánicas o de acabado superficial. Este proceso es la operación más antigua para formado de materiales. En la actualidad esta técnica es un proceso industrial muy importante, empleado por la industria del

acero y de otros metales. Las forjas son homogéneas, sin porosidades, vacíos, inclusiones y otros defectos.

El forjado puede ser considerado el método clásico de obtención de piezas metálicas con un acabado cercano a la forma final permitiendo un gran ahorro al no tener que realizar post-procesados. En muchas ocasiones, la producción de piezas complejas mediante otros métodos convencionales suele ser difícil y/o caro. Las propiedades mecánicas (como la resistencia, la ductilidad y la dureza) son mucho mejor en una forja que en el metal base, pues posee cristales orientados al azar.



**Figura 6.** Proceso de forjado

- Pulvimetalurgia (PM)

La pulvimetalurgia ofrece una herramienta viable para la producción de componentes complejos empleando el mínimo mecanizado, lo que hace que los costes disminuyan considerablemente. Esta técnica suele aplicarse en materiales relativamente caros, como las aleaciones de titanio, donde más del 95% de metal tiene que ser eliminado, dependiendo de la complejidad del componente.

La obtención de piezas por vía pulvimetalúrgica incluye dos etapas básicas: en primer lugar, la obtención del polvo y, en segundo lugar, su compactación y sinterización. En una primera fase ocurre la compactación de los polvos, la cual se realiza en frío con una prensa uniaxial manual y una matriz de acción simple, es decir, solo existe el movimiento relativo entre el punzón de la matriz y el cuerpo de la matriz que permanece inmóvil. Así se obtiene la pieza en verde. La presión de compactación en el presente estudio

es de 400MPa y no se emplea ningún lubricante para evitar la contaminación con restos de lubricante.

En la fase de sinterizado se ha empleado el ciclo térmico esquematizado en la Figura 7.

El calentamiento inicial de 800<sup>0</sup>C se mantiene durante 30 min para atemperar el horno y el material, de esta forma se evitan los agrietamientos por gradientes térmicos. El proceso de sinterización en sí tiene una duración de 2 horas a 1250<sup>0</sup>C, seguido de un enfriamiento gradual hasta alcanzar la temperatura ambiente. Todo este proceso se lleva a cabo en un horno de tubo en alto vacío (<10<sup>-4</sup> bar).

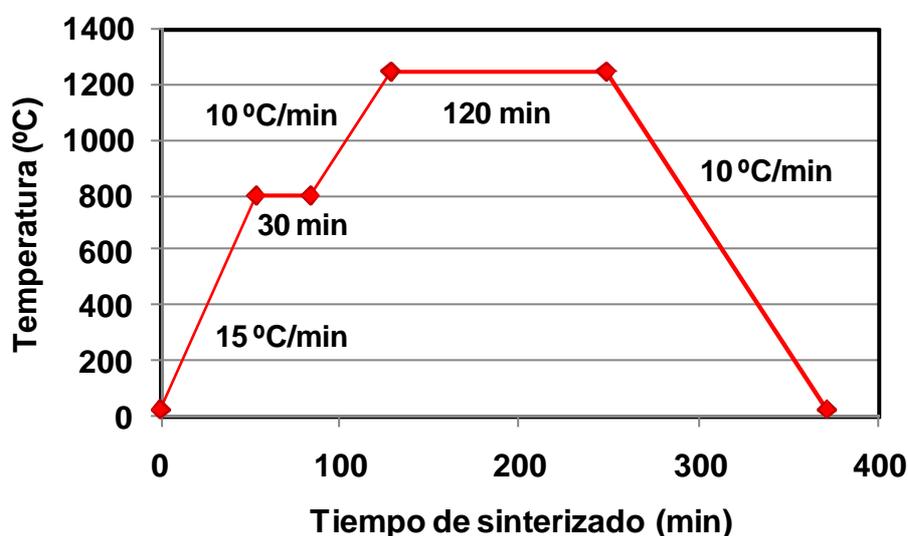
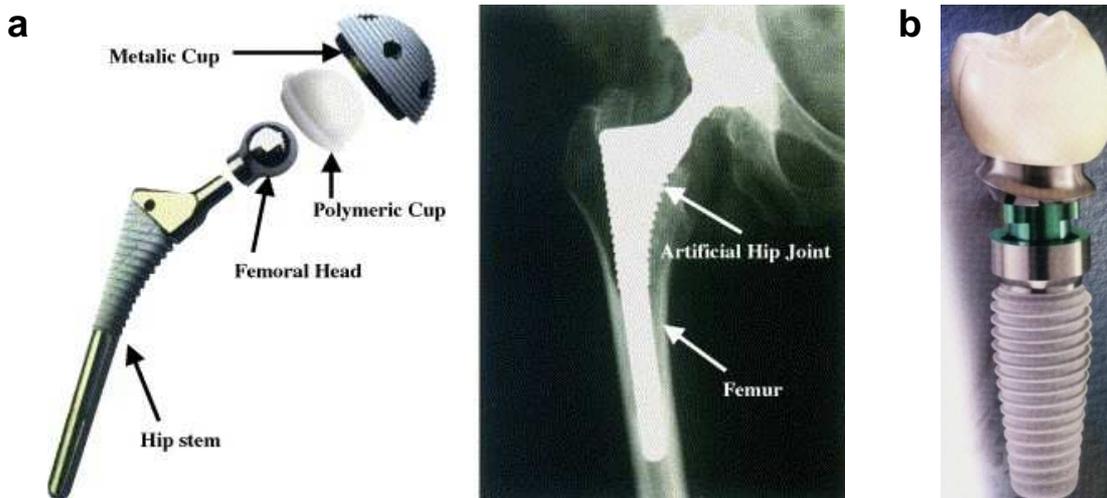


Figura 7. Ciclo térmico de sinterizado aplicado para las aleaciones de el presente Trabajo de Fin de Máster.

### 3.3. APLICACIÓN BIOMÉDICA

La elección del titanio y de sus aleaciones como material en implantes quirúrgicos es debido a su baja densidad, elevada dureza, buena resistencia frente a la corrosión, inactividad con el ambiente biológico, bajo módulo elástico y elevada capacidad de acople con tejidos y hueso. La dureza de las aleaciones de titanio es muy cercana a la del acero 316 L y su densidad es inferior en 55%, comparando durezas específicas (dureza/densidad) [20].

Las primeras aplicaciones de titanio en implantes médicos, quirúrgicos y dentales datan de la época de la 2ª Guerra Mundial como resultado de las exigencias solicitadas por la industria aeroespacial y militar en el procesado del metal [20]. A continuación se muestran imágenes reales de una prótesis de cadera y de un implante dental, ambas de titanio.



**Figura 8.** Piezas de titanio para uso biomédico: a) Prótesis de cadera b) Implante dental [20].

En las últimas décadas, las aleaciones de titanio han demostrado ser apropiadas como materiales para implantes, cumpliendo relativamente bien con los criterios de resistencia y biocompatibilidad. El Ti c.p. es de hecho el metal más biocompatible [12]. Sin embargo, debido a sus propiedades mecánicas las aleaciones más utilizadas son las de Ti-6Al-4V o Ti-5Al-2.5Fe. Estas aleaciones presentan signos de toxicidad a largo plazo debido a sus elementos aleantes. Además, aun teniendo un módulo elástico más parecido al del hueso que otros materiales metálicos que se han usado en implantes, sigue siendo demasiado alto (Figura 9), lo que puede originar fallos en algunos implantes. En consecuencia, se sigue investigando en el desarrollo de nuevas aleaciones de titanio más eficaces como biomaterial.

Estos desarrollos se centran en aleaciones de tipo  $\beta$ , por el control que se puede hacer de su microestructura durante el procesado a través de los tratamientos térmicos, y por presentar un módulo elástico más bajo que las aleaciones de tipo  $\alpha$  o  $\alpha + \beta$ . Así, se están investigando nuevas familias de biomateriales, compuestos esencialmente de Ti, Nb, Ta, Zr, Mo y/o Sn, que

presentan un módulo de Young bajo, comprendido entre 50 y 80 GPa, dependiendo de la composición y del procesado.

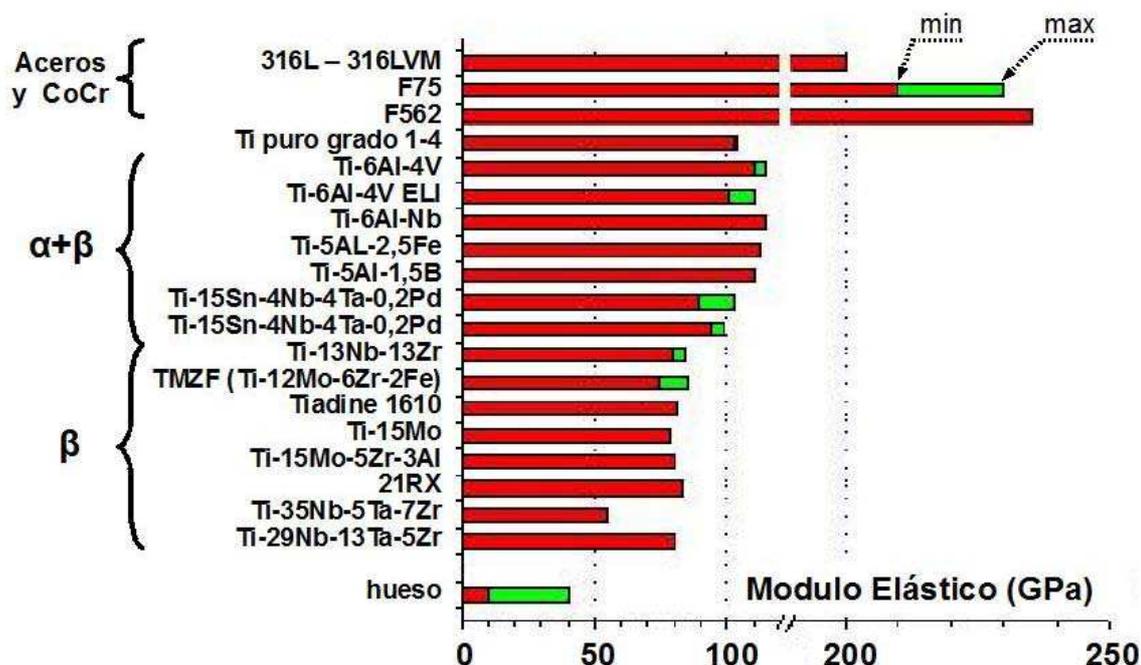


Figura 9. Comparación del módulo de Young de distintos biomateriales – Adaptado de [7].

Por otra parte, también existe interés de desarrollar un material con superficie más rugosa y/o porosa dada la necesidad de crear una superficie más favorable al crecimiento del hueso sin deteriorar las buenas características de la capa protectora de óxidos formada por el titanio [20].

## 4. FENÓMENOS DE CORROSIÓN

### 4.1. ASPECTOS BÁSICOS DE LA CORROSIÓN

Según la definición descrita en la norma americana ASTM G15-08 [21], la corrosión es *la reacción química o electroquímica entre un material, normalmente un metal, y su medio, la cual produce un deterioro del material y de sus propiedades.*

Un metal, a través de la corrosión, retorna a la forma combinada formando óxidos, sulfuros, hidróxidos..., que es la forma en que habitualmente

se encuentran en la naturaleza por tratarse de formas termodinámicamente más estables.

La reacción básica de corrosión (oxidación del metal) se puede expresar de la siguiente manera:



Cabe decir que el proceso de corrosión es natural y espontáneo, y que, cuanto mayor es la energía consumida en la obtención del metal a partir del mineral, más fácilmente revierte el material al estado combinado. Es decir, la metalurgia extractiva y la corrosión son procesos de acción opuesta.

Para que el proceso global de corrosión esté perfectamente definido, la reacción de oxidación del metal (Ecuación 1) tiene que ocurrir acompañada de la reacción de reducción:



Para que pueda existir la corrosión electroquímica tiene que existir un medio capaz de conducir los iones, llamado electrolito. También un sistema de conducción eléctrica es necesario para cerrar el circuito y constituir la denominada Pila de Corrosión.

Para mejor comprensión de los equilibrios químicos presentes en la corrosión de metales se llevan a cabo ensayos electroquímicos como las curvas de polarización potenciodinámicas, en las cuales se realiza un registro de la variación de intensidad o de potencial cuando se aplica, respectivamente, un potencial o intensidad creciente al electrodo. Cabe destacar que la polarización puede producirse espontáneamente, porque la reacción implicada esté termodinámicamente favorecida, o puede provocarse mediante la aplicación de una corriente externa.

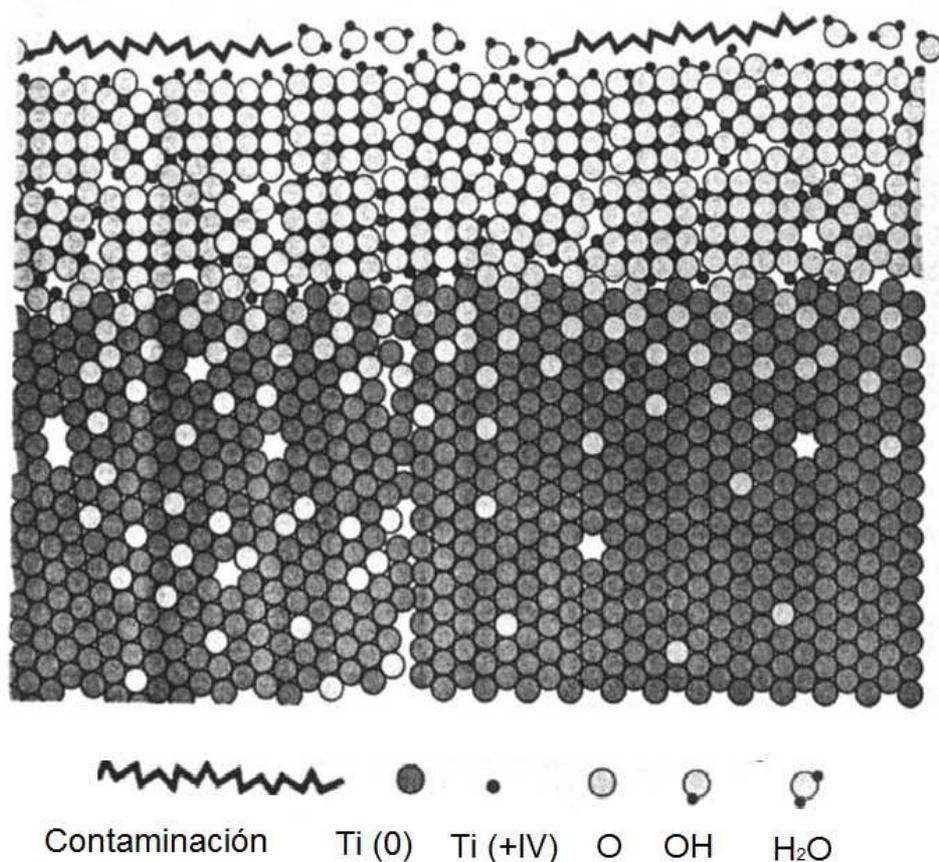
### **4.2. DISOLUCIÓN PASIVA**

Una de las propiedades más importantes en el titanio es la presencia de óxidos en su superficie, los cuales se forman espontáneamente en la superficie del metal en presencia de aire. Muchas de las propiedades del titanio están

presentes como resultado de la estabilidad y la estructura de la capa de óxidos del titanio y de sus aleaciones, la cual sólo presenta unos pocos nanómetros de espesor, dependiendo de los elementos aleantes [20].

Las características del crecimiento de la capa pasiva a temperatura ambiente en el Ti c.p. se esquematizan en la Figura 10 y se resumen a continuación [20]:

- La película formada es amorfa o nanocristalina, de unos 3 – 7 nm de espesor y compuesta principalmente por óxido estable de titanio  $TiO_2$ .
- La interfase  $TiO_2/Ti$  tiene un ratio de concentración de O/Ti que varía gradualmente de 2 a 1 en la capa pasiva, teniendo un ratio mucho menor en el seno de la disolución.
- Los cationes de Ti adsorben el agua a la superficie del metal. Además, algunas especies orgánicas como hidrocarburos se adsorben formando metal-especies orgánicas, como alcóxidos y carboxilatos de titanio que se depositan en la parte más externa de la capa pasiva.



**Figura 10.** Esquema de la capa pasiva de óxido formada en titanio puro – Adaptado de [20].

La estabilidad del titanio en varias condiciones de potencial y pH se puede observar en los diagramas de Pourbaix. Los diagramas tienen tres zonas distintas: inmunidad, corrosión y pasividad. La zona de inmunidad es la región en la cual el metal está estable, i.e. no hay corrosión; la zona de corrosión es la región en la cual el “film” de óxido es soluble; y la región de pasividad es la región en la cual se forma un “film” insoluble, que impide la corrosión [16]. En la Figura 11 se muestra el diagrama de Pourbaix del titanio en agua.

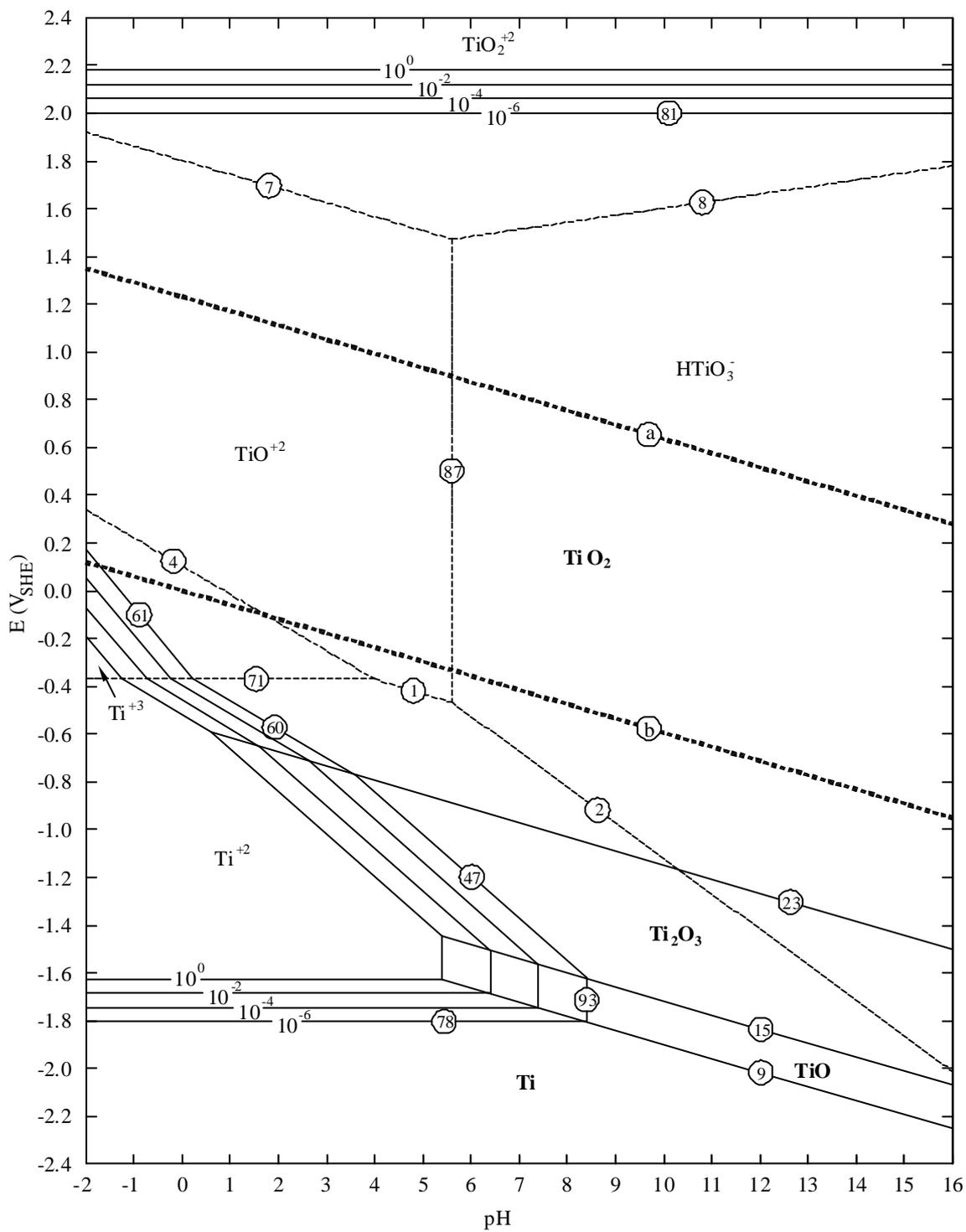


Figura 11. Diagrama de Pourbaix del sistema Ti – H<sub>2</sub>O a 25°C [22]

## 5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Valero Vidal, C. (2012). *Study Of The Degradation Mechanisms Of The CoCrMo Biomedical Alloy In Physiological Media By Electrochemical Techniques And Surface Analysis*. Doctoral Thesis, Universidad Politécnica de Valencia.
- [2] *Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine*, Elsevier Publishers, Amsterdam, 2004.
- [3] Geetha, M., Singh, A. K., Asokami, R., Gogia, A. K. (2008). Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review. *Progress In Materials*, 54, 397-425.
- [4] Katz, L.J. (1980). Anisotropy of Young's modulus of bone. *Nature*, 283, 106-107.
- [5] Black, J., Hastings, G.W. (1998). *Handbook of biomaterials properties*. London UK: Chapman and Hall.
- [6] Wolner, C., Nauer, G. E., Trummer, J., Putz, V., Tschegg, S. (2006). Possible reasons for the unexpected bad biocompatibility of metal-on-metal hip implants, *Materials Science and Engineering: C*, 26, 34-40.
- [7] Yoshimitsu, O., Emiko, G., Miki, N., Shin-ichi, K., Takeshi, M., Kihei, K. (2008). Osteocompatibility of stainless steel, Co-Cr-Mo, Ti-6Al-4V and Ti-15Zr-4Nb-4Ta alloy implants in rat bone tissue. *Materials transactions*, 2005, 1610-1617.
- [8] Spriano, S., Verné, E., Faga, M.G., Bugliosi, S., Maina, G. (2005). Surface treatment on an implant cobalt alloy for high biocompatibility and wear resistance. *Wear*, 259, 919-925.
- [9] Williams, D.F. (2008). On the mechanisms of biocompatibility. *Biomaterials*, 29, 2941-2953

- [10] Freese, H.L., Volas, M.G., Wood, J.R., Textor, M. (2001). Titanium and its Alloys in Biomedical Engineering. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, 9374-9381.
- [11] Long, M., Rack, H.J. (1998). Titanium alloys in total joint replacement – a materials science perspective. *Biomaterials*, 19, 1621-1639.
- [12] Eisenbarth, E., Velten, D., Müller, M., Thull, R., Breme, J. (2004). Biocompatibility of  $\beta$ -stabilizing elements of titanium alloys. *Biomaterials*, 25, 5705-5713.
- [13] Rehder, D. (2003). Biological and medicinal aspects of vanadium. *Inorganic Chemistry Communications*, 6, 604-617.
- [14] Cremasco, A., Osório, W.R., Freire, C.M.A., García, A., Caram, R. (2008). Electrochemical corrosion behavior of a Ti-35Nb alloy for medical prostheses. *Electrochimica Acta*, 53, 4867-4874.
- [15] Khan, M.A., Williams, R.L., Williams, D.F. (1999). The corrosion behaviour of Ti-6Al-4V, Ti-6Al-7Nb and Ti-13Nb-13Zr in protein solutions. *Biomaterials*, 20, 631-637.
- [16] Xu, L.J., Chen, Y.Y., Liu, Z.G., Kong, F.T. (2006). The microstructure and properties of Ti-Mo-Nb alloys for biomedical application. *Journal of Alloys and Compounds*, 453, 320-324.
- [17] Leyens, C., Peters, M. (2003). *Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications*. Germany: Wiley-VCH.
- [18] Baeslack, W. A. (1993). Weld solidification and HAZ liquation in a metastable-beta titanium alloy-beta-21S. *Materials Characterization*, 30, 147-154
- [19] Lütjering, G., Williams, J. C. (2003). *Titanium*. UK: Springer.
- [20] Liu, X., Chu, P. K., Ding, C. (2004). Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications. *Materials Science and Engineering*, 47, 49-121.
- [21] ASTM G15: Terminología standard relacionada con la Corrosión y ensayos de corrosión.

- [22] Muñoz-Portero, M.J., García-Antón, J., Guiñón, J.L., Levia-García, R. (2011). Pourbaix diagrams for titanium in concentrated lithium bromide solutions at 25°C. *Corrosion Science*, 53, 1440-1450.

# CAPÍTULO 2

## METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

---

### 1. MATERIALES EMPLEADOS

Las aleaciones de titanio empleadas para el presente estudio se detallan en la Tabla 3. La justificación de las aleaciones de titanio empleadas se debe al posterior estudio de la influencia de varios factores sobre las mismas:

- a) **Influencia del proceso de fabricación:** Se han escogido dos aleaciones de titanio con la misma composición química, pero con procesos de fabricación diferentes. Estas aleaciones son Ti-6Al-4V obtenido mediante forja (F) y Ti-6Al-4V obtenido mediante pulvimetalurgia (PM). De este modo, se puede analizar cómo influye el proceso de fabricación en el comportamiento electroquímico de las aleaciones de titanio.
- b) **Influencia de la composición química al añadir niobio (Nb):** La adición de Nb implica un cambio importante en las propiedades mecánicas del material, al ser el Nb un estabilizador de la fase  $\beta$ . Es por ello que las aleaciones seleccionadas para este estudio son el Ti en condiciones puras (c.p.), Ti-20Nb y Ti-30Nb.
- c) **Influencia de la composición química al añadir estaño (Sn):** Mediante la adición de Sn se consigue una aleación más homogénea, pues éste favorece la difusión del Nb en el titanio con la consiguiente estabilización de la fase  $\beta$ . En este caso, las aleaciones empleadas serán Ti-30Nb, Ti-30Nb-2Sn y Ti-30Nb-4Sn. De este modo, manteniendo la composición de Nb constante, se puede estudiar cómo afecta la adición de Sn al comportamiento electroquímico de la aleación.

**Tabla 3.** Composición química de las aleaciones de titanio empleadas en % en peso.

Tipo aleación	Técnica	%Ti	%Nb	%Sn	Fase
Ti c.p.	PM	100	0	0	$\alpha$
Ti-6Al-4V	Forja	90	0	0	$\alpha + \beta$
Ti-6Al-4V	PM	90	0	0	$\alpha + \beta$
Ti-20Nb	PM	80	20	0	$\alpha + \beta$
Ti-30Nb	PM	70	30	0	$\beta$
Ti-30Nb-2Sn	PM	68	30	2	$\beta$
Ti-30Nb-4Sn	PM	66	30	4	$\beta$

Las probetas de las aleaciones de titanio obtenidas por PM son barras cilíndricas de 2.6 cm de diámetro y de 0.6 cm de espesor. En el caso del material de forja son piezas cuadradas de 2 cm de lado y del mismo espesor.



**Figura 12.** Probetas de titanio empleadas (a) PM (b) Forja.

## **2. ANÁLISIS METALOGRAFICO**

La influencia de la porosidad y de la microestructura en las aleaciones de titanio es un factor crítico debido a que su estructura es determinante para comprender el comportamiento electroquímico de las aleaciones.

En este apartado se detalla el proceso experimental seguido para la medida de la porosidad y para la caracterización microestructural de los materiales escogidos.

## 2.1. MEDIDA DE LA POROSIDAD

A continuación se explican los pasos seguidos para la obtención de la medida de la porosidad.

El desbaste es el primer paso en la preparación superficial de las muestras y consiste en eliminar las deformaciones y defectos que se pudieran haber formado en la confección de las probetas metálicas mediante fricción con material abrasivo. El abrasivo empleado es papel esmeril de carburo de silicio y el equipo utilizado es la lijadora *Struers Labopol-21* (Figura 13).



**Figura 13.** Lijadora – pulidora Struers Labopol-21.

El desbaste se realiza sometiendo al material a un lijado de grado 500, 1000, 2400 y de 4000. Al pasar de una lija a la siguiente se lava la muestra con agua destilada con el objetivo de eliminar las partículas que hayan podido quedar de la etapa anterior. Otra consideración a tener en cuenta es la de girar la muestra 90° al pasar de una lija a la siguiente, de forma que las rayas de la etapa anterior sean eliminadas.

Durante el desbaste, la muestra se coloca sobre la lija ejerciendo una presión moderada y uniforme. Si la presión es demasiado elevada, se pueden ocasionar problemas de rayas no uniformes o partículas embebidas en la matriz; si la presión no es suficiente no se realizará el adecuado desprendimiento del material. La presión debe ser uniforme en toda la superficie para evitar que ésta bisele, lo que dificultará su observación en el microscopio óptico. Para que el abrasivo se desgaste uniformemente, la

muestra debe moverse en sentido radial, manteniéndose en la misma posición durante las últimas vueltas con el fin de obtener todas las rayas en la misma dirección.

El desbaste finaliza cuando al pasar el material por la lija de grado 4000 no se observan rayas de la etapa anterior, quedando una superficie homogénea.

El pulido es el siguiente paso dentro de la determinación de la porosidad de la muestra. Consiste en eliminar las irregularidades superficiales que hayan quedado tras la etapa de desbaste con el fin de alcanzar una superficie especular. Para realizar el pulido se coloca en el disco de la misma lijadora (Struers Labopol-21) un plato giratorio con un paño adherido. Sobre dicho paño se vierte un preparado de polvo de diamante BUEHLER de 3  $\mu\text{m}$  (abrasivo). La muestra se coloca sobre el paño sin ejercer demasiada fuerza y moviéndose en sentido circular contrario al del disco que contiene el paño. Para facilitar el correcto deslizamiento de la muestra sobre el paño se emplea aceite como lubricante. Posteriormente se perfecciona el acabado con un preparado de sílice coloidal MASTERMET, el cual se mezcla con  $\text{H}_2\text{O}_2$  en la proporción de 4:1. El proceso de pulido queda finalizado cuando, al observar la estructura al microscopio óptico no se observe ninguna marca. Al finalizar el proceso de pulido se limpia la muestra con alcohol en un baño de ultrasonidos, y finalmente se seca con aire comprimido.

Una vez la superficie de la aleación queda uniforme, la muestra es observada en el microscopio. En este caso, se ha empleado el microscopio NIKON LV100, con cuyo software se han obtenido las imágenes de la superficie porosa de las aleaciones y los valores de porosidad de las mismas.

### **2.2. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL**

Para obtener la microestructura de las piezas, el procedimiento es análogo al de la obtención de la medida de la porosidad, pero, una vez pulidas las muestras, se somete a un ataque químico antes de ser observadas en el microscopio óptico.

El ataque comprende los procesos empleados para revelar las características estructurales del material que no son evidentes en estado pulido. Tras el pulido, la superficie puede mostrar aspectos estructurales como grietas, poros, corrosión intergranular e incluso inclusiones no metálicas, es por ello que la microestructura precisa de un ataque para ser visible.

El ataque que se va a emplear para revelar la microestructura de las aleaciones de titanio es el ataque químico con reactivo Kroll cuya composición es de 3 ml HF, 6 ml HNO<sub>3</sub> y 100 ml H<sub>2</sub>O.

Para realizar el ataque se introducen las muestras en el reactivo, con la ayuda de unas pinzas, durante unos segundos, hasta que la superficie adquiera un color más oscuro. A continuación se limpian con agua destilada y se secan con aire comprimido. Se debe tener en cuenta no sumergir la probeta en el reactivo más del tiempo indicado para el revelado de las microestructuras, pues de excederse en el tiempo, el material puede mancharse, impidiéndose así su correcta observación ya que puede tener lugar la formación picaduras de corrosión superficiales. Tras el revelado, todas muestras se analizan en el microscopio óptico.

### **3. DISOLUCIÓN EMPLEADA**

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 y otras minoritarias como el CaCl<sub>2</sub> y el MgCl<sub>2</sub> 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 Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> y KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>). También existe un elevado número de proteínas: 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 y de las circunstancias.

Para poder simplificar el mecanismo y estudiar únicamente el comportamiento electroquímico de las aleaciones, en los ensayos realizados se

ha utilizado una disolución de fosfatos, PBS (*Phosphate Buffered Solution*), cuya composición queda detallada en la Tabla 4.

Tabla 4. Composición de la disolución de PBS.

Compuesto	Concentración (g/l)
NaCl	8
KCl	0.2
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	1.44
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0.25

#### 4. MONTAJE EXPERIMENTAL

El dispositivo experimental empleado para llevar a cabo la secuencia de medidas electroquímicas consiste en una celda electroquímica con una configuración de tres electrodos y un potenciostato *AUTOLAB 302N*.

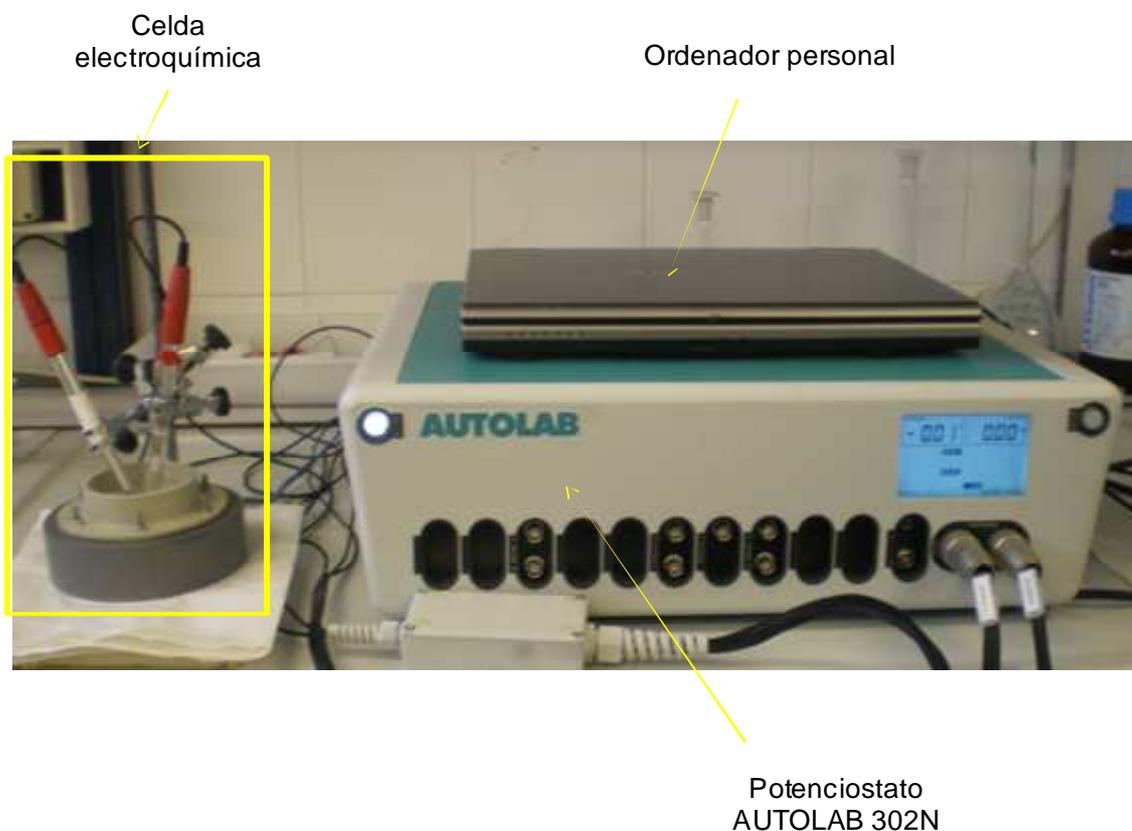


Figura 14. Montaje experimental empleado.

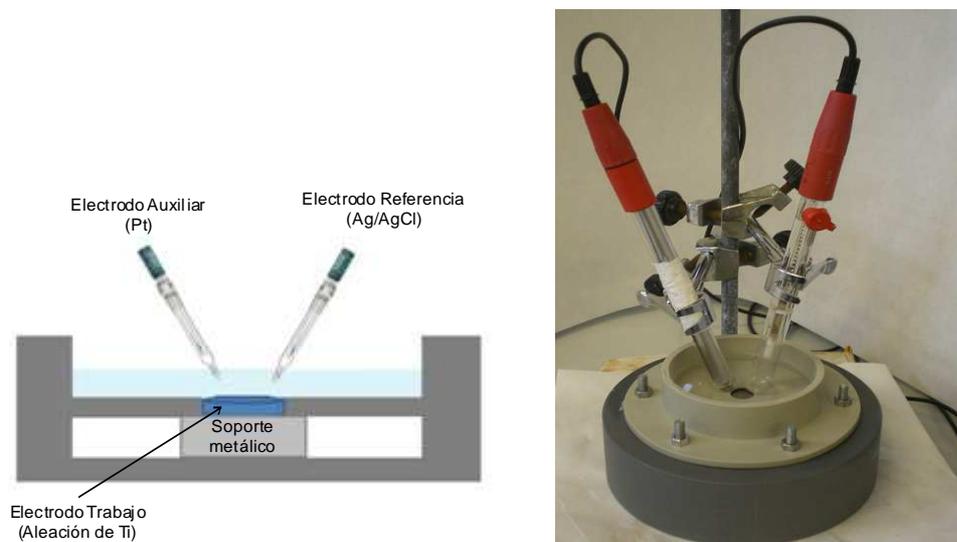
La temperatura de la disolución empleada para los ensayos se ha controlado mediante un foco de 100W de potencia, lo que permite que la misma se mantenga a la temperatura de  $37 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ , que corresponde a la temperatura del cuerpo humano.

El sistema se compone de tres electrodos:

- Electrodo de Trabajo: probetas de titanio
- Electrodo Auxiliar: electrodo de platino (Pt)
- Electrodo de Referencia: Ag/AgCl (KCl 3M)

Es importante destacar que todos los potenciales mencionados en el presente estudio son respecto al electrodo de referencia empleado, cuya diferencia entre el electrodo estándar de hidrógeno (SHE) es de 0.205V.

El esquema de la distribución experimental de la celda electroquímica es el siguiente:



**Figura 15.** Disposición de los electrodos en la celda electroquímica.

## **5. MEDIDAS ELECTROQUÍMICAS**

En este apartado se describen con detalle cada una de las técnicas electroquímicas empleadas en el presente estudio.

## 5.1. CURVAS DE POLARIZACIÓN POTENCIODINÁMICAS

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.

Las curvas de polarización potenciodinámicas 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 y avanza en sentido anódico hasta el potencial deseado. La velocidad del barrido de potenciales ha de ser lo suficientemente lenta como para permitir el intercambio de cargas que se producen en la interfase del material.

De acuerdo con la terminología expuesta en la norma ASTM G15 (*Standard Terminology to Corrosion and Corrosion Testing*), 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  $i_{corr}$  y  $E_{corr}$  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.

## 5.2. ENSAYOS POTENCIOSTÁTICOS

La realización del ensayo potencioestático, cronoamperometría, consiste en la medida de la intensidad que circula a través del electrodo de trabajo cuando se aplica al sistema un potencial constante.

## 5.3. TÉCNICA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

La *Espectroscopia de Impedancia Electroquímica* (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. De este modo, la impedancia se define como el cociente entre el potencial aplicado y la intensidad medida a la salida.

Por tanto, la respuesta de un sistema a una perturbación senoidal se puede emplear para calcular la impedancia como función de la frecuencia de perturbación. 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.

La corriente resultante tiene la misma frecuencia que el potencial aplicado pero diferente magnitud y fase, de acuerdo con la Ecuación 1.

$$Z^* = \frac{E_0}{I_0} = \frac{E_0 \cdot \text{sen}(\omega \cdot t)}{I_0 \cdot \text{sen}(\omega \cdot t + \phi)} = Z_0 \cdot \frac{\text{sen}(\omega \cdot t)}{\text{sen}(\omega \cdot t + \phi)} \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde  $E_0$  es el potencial,  $I_0$  es la intensidad,  $\omega$  es la frecuencia,  $t$  es el tiempo y  $\phi$  es el desfase. De este modo, la impedancia ( $Z^*$ ) puede expresarse en función de una magnitud  $Z_0$  y un desfase  $\phi$ .

Al ser la impedancia un número complejo, se puede representar en dos tipos de coordenadas: cartesianas y 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 determinar a partir de las siguientes expresiones:

$$Z^* = a \cdot \cos(\phi) + b \cdot \text{sen}(\phi) \cdot i = Z' + Z'' = \frac{1}{G} - \frac{i}{\omega \cdot C} \quad \text{Ecuación 2}$$

$$|Z^*| = \sqrt{a^2 + b^2}(\phi) = \tan^{-1}\left(\frac{b}{a}\right) \quad \text{Ecuación 3}$$

Donde  $a$  y  $b$  son constantes.

La admitancia, la inversa de la impedancia, es la función de transferencia del sistema cuando la perturbación senoidal se superpone al potencial aplicado en modo potencioestático. Luego, la impedancia representa la función de transferencia del sistema en modo galvanostático, es decir, cuando la perturbación senoidal se superpone a la intensidad aplicada. Así pues, la impedancia puede representarse gráficamente de dos formas:

- **Diagrama de Nyquist** (Figura 16), 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.

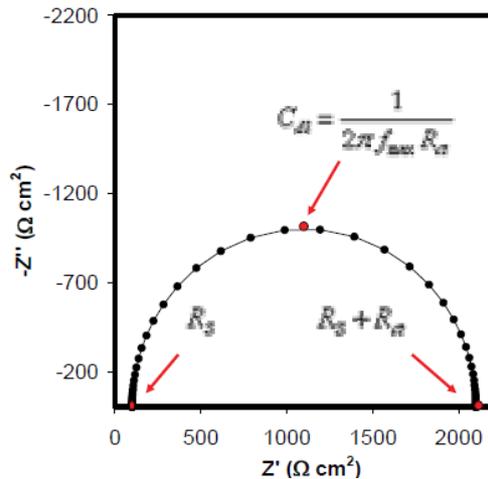


Figura 16. Representación de un Espectro de Impedancias mediante el Diagrama de Nyquist.

- **Diagramas de Bode** (Figura 17), donde se representa, por un lado, el módulo de la impedancia en función de la frecuencia, en coordenadas logarítmicas, y, por otro lado, el desfase en función de la frecuencia, en coordenadas semilogarítmicas. La información que se obtiene de este tipo de representación va encaminada al comportamiento de la impedancia en función de la frecuencia.

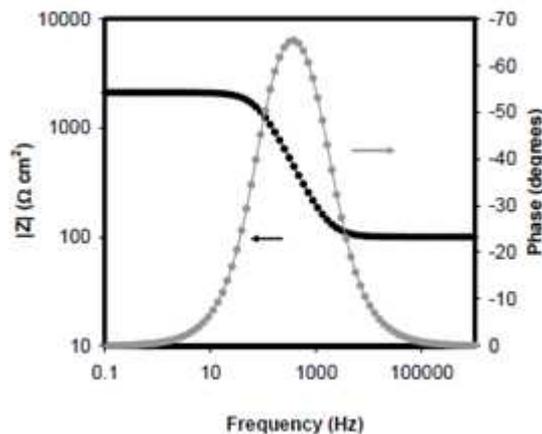


Figura 17. Representación de un Espectro de Impedancias mediante el Diagrama de Bode.

Existen varias técnicas disponibles para obtener el espectro de impedancias. El método más preciso para medir impedancias es la técnica de

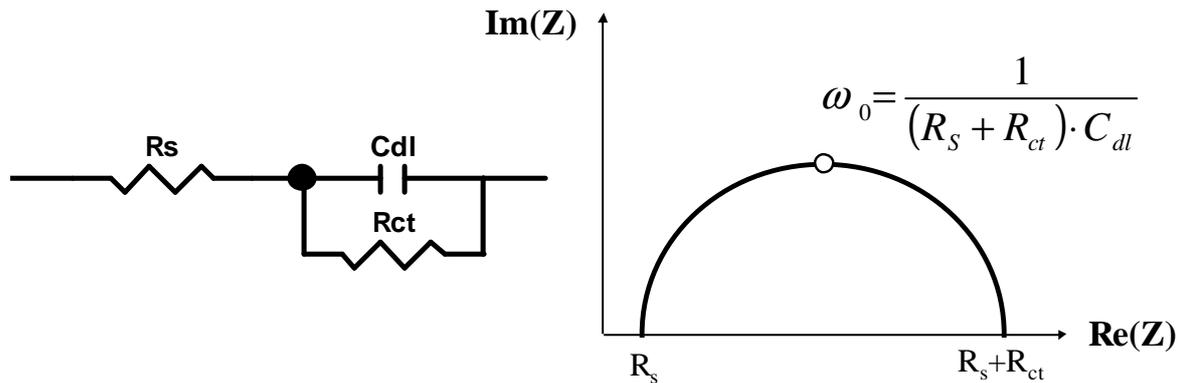
correlación de una onda seno, que mide una frecuencia cada vez y el espectro se construye barriendo la frecuencia de la señal aplicada. La señal medida se multiplica con una onda seno y una onda coseno de referencia obtenida del generador e integrada sobre el total del número de ciclos. El uso de esta 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 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.

Debido a que se trata de una función de transferencia de un sistema, existen dos formas de abordar la obtención del modelo al que ajustar los datos experimentales:

- Mediante un planteamiento teórico, en el que se propone una hipótesis de lo que está sucediendo, a partir de la cual se propone un modelo teórico y con los datos experimentales se busca conocer los parámetros de este modelo, que a su vez se pueden relacionar con las propiedades físicas y químicas del sistema.
- 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, 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 un conjunto de circuitos sencillos del tipo mostrado en la Figura 18.



**Figura 18.** Circuito eléctrico equivalente más sencillo. Esquema eléctrico (izquierda) Representación de su impedancia en el diagrama de Nyquist con los elementos más significativos (derecha)

En la Figura 18 se representa a la izquierda el circuito equivalente más sencillo al que se pueden ajustar los datos, cuando sólo se tiene en cuenta la transferencia de carga. El análisis de estos sistemas electroquímicos básicos se puede representar por un circuito equivalente en forma de resistencias en serie ( $R_s$ ) conectadas a una capacitancia y a una resistencia en paralelo ( $C_{dl}$  y  $R_{ct}$ ). La resistencia en serie representa la resistencia del electrolito cuyo valor se puede calcular realizando un barrido a altas frecuencias. La resistencia en paralelo es el término de la resistencia a la transferencia de carga. La capacitancia de la doble capa ( $C_{dl}$ ) está relacionada con las interacciones que tienen lugar en la interfase electrodo/electrolito. En la parte derecha de Figura 18 se representa el espectro de impedancias que se corresponde con el circuito comentado, calculado a partir de la Ecuación 4.

$$Z = R_s + \left( \frac{1}{\frac{1}{R_{ct}} + i\omega \cdot C_{dl}} \right) \quad \text{Ecuación 4}$$

De los cortes con el eje  $Z'$  se puede calcular el valor de las resistencias  $R_s$  y  $R_{ct}$ , y del valor de la frecuencia en el punto máximo se puede calcular el valor de la capacitancia de la doble capa electroquímica. 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.

## **6. SECUENCIA EXPERIMENTAL**

Antes de realizar cualquier ensayo se realiza un pretratamiento superficial de las piezas, el cual consiste en desengrasar las muestras con acetona y limpiarlas con etanol en un baño de ultrasonidos durante 10 minutos. En el caso del material forjado, se realiza un desbaste previo y un pulido, tal y como se describe en el punto 2.1 del presente capítulo.

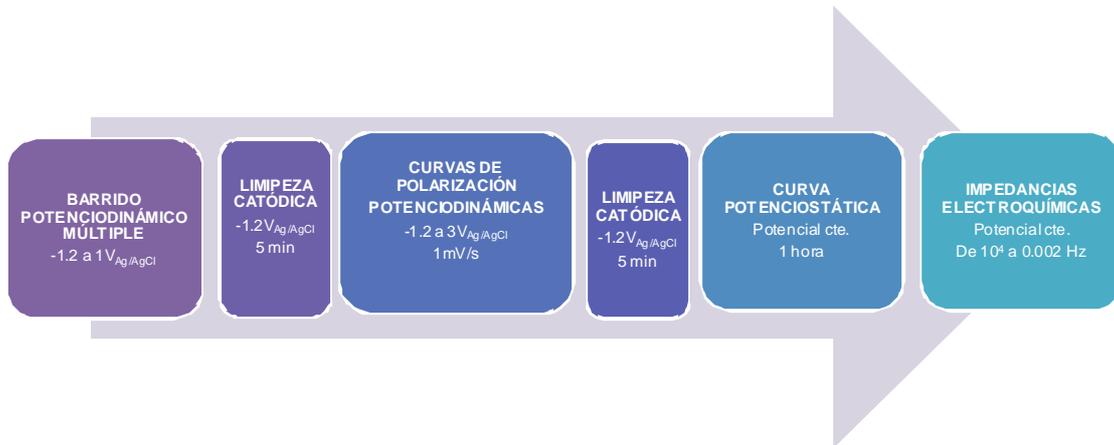
Una vez realizado el montaje de la celda electroquímica y precalentada la disolución se procede a la realización de la secuencia de las medidas electroquímicas.

Antes de realizar los ensayos electroquímicos, se realiza un barrido potenciodinámico múltiple de  $-1.2 V_{Ag/AgCl}$  al potencial de corrosión a una velocidad de barrido de 10 mV/s para activar la superficie de la aleación de titanio, seguido de una limpieza catódica aplicando un potencial de  $-1.2 V_{Ag/AgCl}$  durante 5 minutos.

A continuación se detalla la metodología experimental llevada a cabo para las distintas aleaciones de titanio, en la que se distingue la metodología llevada a cabo cuando se trabaja en el dominio anódico de la del dominio catódico.

### **6.1. DOMINIO ANÓDICO**

Los ensayos electroquímicos realizados en el dominio anódico se detallan a continuación, mostrándose en la Figura 19.



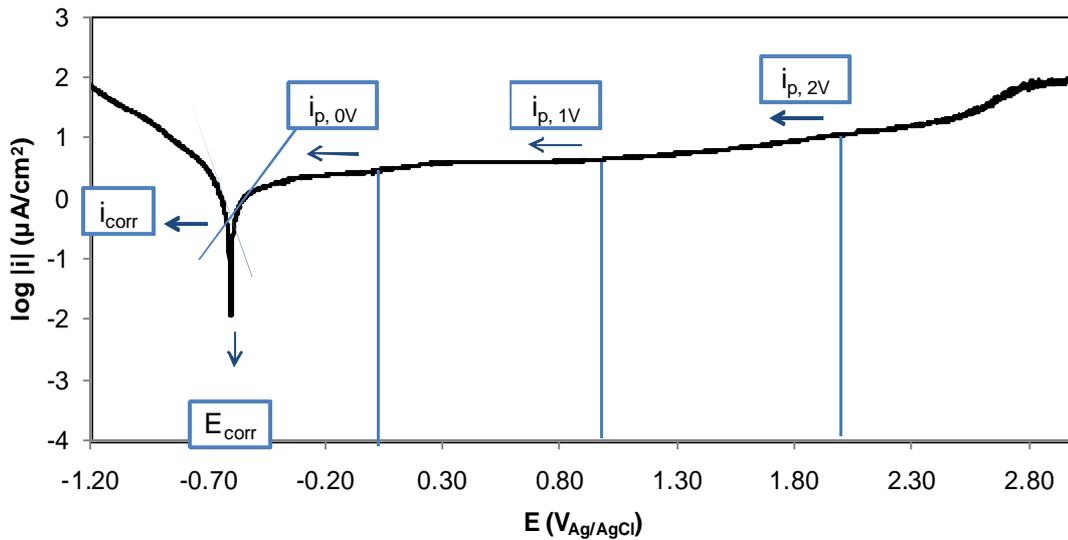
**Figura 19.** Esquema de las secuencias de medidas electroquímicas realizadas en el dominio anódico.

La primera técnica electroquímica empleada es la obtención de las curvas de polarización potenciodinámicas para las distintas aleaciones de titanio, lo que permitirá caracterizar de una manera general el comportamiento electroquímico frente a la corrosión de los materiales empleados.

El potencial aplicado varía desde -1.2 hasta 3V<sub>Ag/AgCl</sub>, con una velocidad de barrido de 1mV/s.

Los parámetros que se calcularán a partir de las Curvas de Polarización son los siguientes, cuya obtención se esquematiza en la Figura 20.

- Potencial de corrosión ( $E_{corr}$ )
- Densidad de corriente de corrosión ( $i_{corr}$ )
- Densidad de corriente de pasividad ( $i_p$ ), a los potenciales de 0V, 1V y 2V<sub>Ag/AgCl</sub>, pues la zona de pasivación de las aleaciones de titanio es variable.



**Figura 20.** Esquema de los parámetros obtenidos a partir de las Curvas de Polarización.

Este ensayo se ha realizado para cada una de las aleaciones de titanio empleadas. Con todos los ensayos realizados y extrayendo los parámetros mencionados se puede describir el comportamiento frente a la corrosión de las aleaciones.

Después de obtener la Curva de Polarización Potenciodinámica, se realiza una limpieza catódica en la superficie de la aleación, la cual consiste en aplicar un potencial constante de  $-1.2V_{Ag/AgCl}$  durante 5 minutos con el objetivo de eliminar la posible capa de óxido que se haya podido generar en la superficie de la muestra.

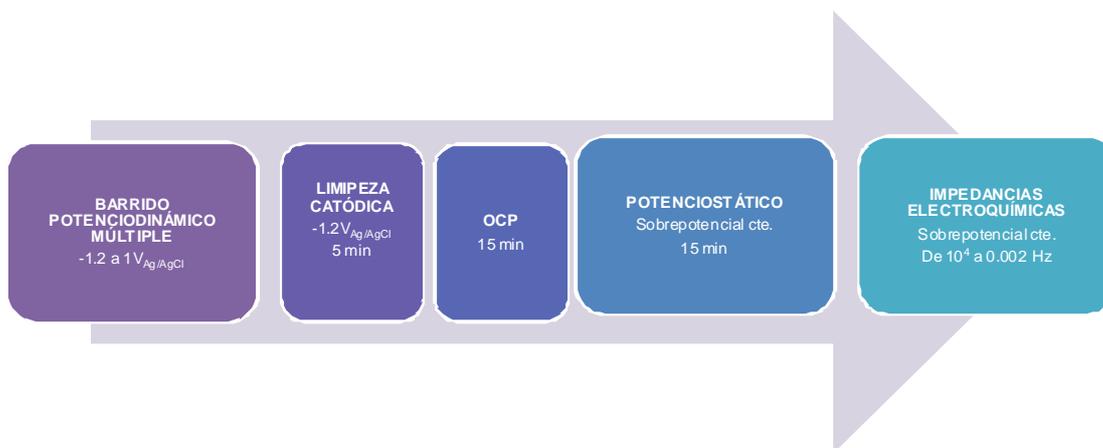
En segundo lugar, se procede a la realización de ensayos potencioestáticos durante una hora a distintos potenciales (0, 1 y  $2V_{Ag/AgCl}$ ), correspondientes a la zona pasiva de la aleación. A partir de las Curvas Potencioestáticas se pueden obtener parámetros como la densidad de corriente de pasivación ( $i_{pp}$ ) y carga (Q) de las muestras al potencial aplicado.

Por último se lleva a cabo la Técnica de Impedancia Electroquímica (EIS) a los mismos potenciales de los ensayos potencioestáticos, cuya finalidad es la de caracterizar la interfase biomaterial – electrolito.

Las medidas de impedancia electroquímica se realizarán entre frecuencias desde los 10 kHz hasta los 2 mHz aplicando una onda senoidal de 10 mV de amplitud.

## 6.2. DOMINIO CATÓDICO

En el caso del dominio catódico, los ensayos electroquímicos realizados se esquematizan en la Figura 21.



**Figura 21.** Esquema de las secuencias de medidas electroquímicas realizadas en el dominio catódico.

En primer lugar se realiza la medida del potencial a circuito abierto (OCP) durante un tiempo de 15 minutos con el fin de conocer el potencial de equilibrio de la aleación. Una vez conocido este potencial, se le aplica un sobrepotencial negativo durante 15 min para que se establezca la aleación y se aplica la técnica de EIS a ese mismo sobrepotencial, con el mismo valor de frecuencia y amplitud de onda que la realizada en el dominio anódico. Los sobrepotenciales aplicados son  $\eta = 0, -50, -100, -200 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ , por lo que el esquema mostrado en la Figura 21 se repite para cada sobrepotencial.



# CAPÍTULO 3

## RESULTADOS

---

El objetivo de este capítulo es mostrar los resultados de los ensayos electroquímicos y metalográficos realizados. En primer lugar se realiza un análisis metalográfico, donde se mide la porosidad de todas las aleaciones de titanio y se revela la microestructura de las mismas. En segundo lugar se presentan los resultados electroquímicos, donde se muestran y se analizan los datos experimentales de los siguientes ensayos: curvas de polarización potenciodinámicas, ensayos potencioestáticos y Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS).

### **1. ANÁLISIS METALOGRAFICO**

Se ha realizado un análisis metalográfico de las aleaciones de titanio que consiste en la medida de la porosidad y en la interpretación de las imágenes obtenidas al revelar la microestructura de las mismas.

#### **1.1. POROSIDAD**

Para caracterizar la porosidad de las aleaciones de titanio, se ha calculado el porcentaje de la misma y el diámetro equivalente medio de poro ( $D_{eq}$ ). Sólo se ha medido la porosidad de las piezas obtenidas mediante pulvimetalurgia (PM), pues la pieza obtenida mediante forja (F) no presenta poros en su superficie. El valor de estos parámetros queda reflejado en la Tabla 5.

**Tabla 5.** Valores de porosidad (%) y de diámetro equivalente ( $D_{eq}$ ) de las aleaciones de titanio obtenidas por PM.

<b>Aleación</b>	<b>Porosidad (%)</b>	<b><math>D_{eq}</math> (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
<b>Ti c.p.</b>	10.60 $\pm$ 2.84	12.4 $\pm$ 1.7
<b>Ti-6Al-4V</b>	3.06 $\pm$ 0.29	11.8 $\pm$ 0.9
<b>Ti-20Nb</b>	6.63 $\pm$ 1.24	11.0 $\pm$ 0.8
<b>Ti-30Nb</b>	13.23 $\pm$ 0.72	11.5 $\pm$ 0.8
<b>Ti-30Nb-2Sn</b>	6.56 $\pm$ 0.49	12.5 $\pm$ 0.8
<b>Ti-30Nb-4Sn</b>	7.82 $\pm$ 1.39	10.9 $\pm$ 0.7

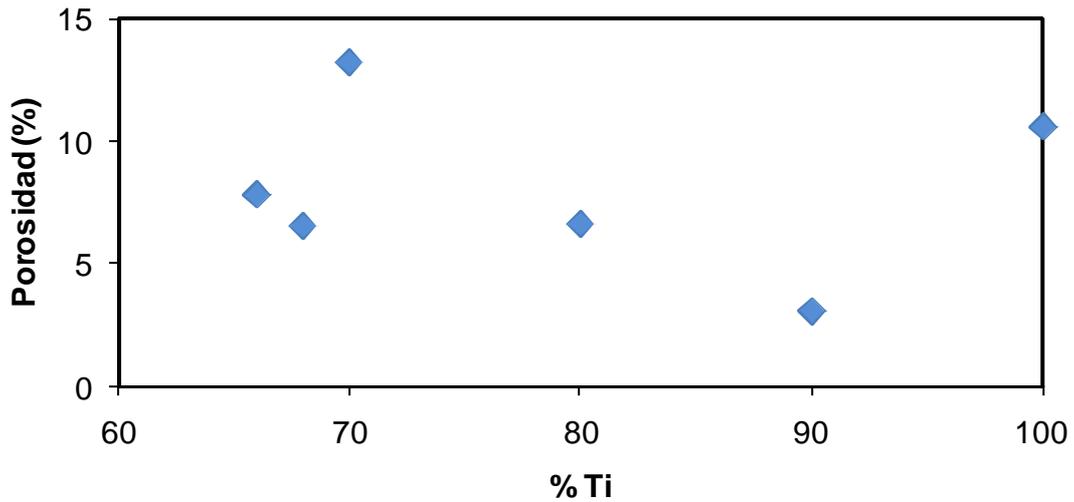
La porosidad presenta notables diferencias entre los distintos tipos de aleaciones mientras que el diámetro equivalente de todas las muestras oscila en torno a valores de 11-12  $\mu\text{m}$ .

El Ti c.p. presenta un valor de porosidad de 10.60%, el cual disminuye al introducir ciertos elementos aleantes, como se puede observar en la Figura 22. En el caso del Ti-6Al-4V, la porosidad disminuye hasta un 3%.

Las muestras con Nb aumentan su porosidad con respecto a la del Ti-6Al-4V, debido a la poca difusión existente entre el niobio y el titanio [1,2].

La diferencia de porosidad entre las muestras de Ti-20Nb y Ti-30Nb es debida a la complejidad de mezcla del Ti-Nb durante el sinterizado. Es por ello que la porosidad se duplica al aumentar el contenido de Nb de la aleación.

Cabe destacar que la porosidad en las aleaciones con un 30% en Nb disminuye con la adición de Sn. Esto indica que el contenido en Sn es importante durante la fase de sinterizado, pues se encuentra en fase líquida y facilita de difusión Nb-Ti. Sin embargo, la porosidad no disminuye con la adición de 2 a 4% en Sn.



**Figura 22.** Representación de la porosidad (%) con respecto al contenido en Ti (%) de las aleaciones.

Mediante las medidas de porosidad y de diámetro equivalente se puede obtener el área activa que poseen las distintas aleaciones de titanio. Este área se calcula suponiendo que la superficie del poro es media esfera ( $S_{esf/2}$ ) y su ecuación es la siguiente:

$$S_{esf/2} = \frac{4\pi r^2}{2} = 2\pi r^2 \quad \text{Ecuación 5}$$

Donde  $r$  es el radio del poro.

Así pues, sabiendo que el área nominal de las aleaciones de titanio en los ensayos realizados es de  $1.13 \text{ cm}^2$ , con las medidas de porosidad y de diámetro equivalente se puede determinar el área activa de las distintas aleaciones de titanio, las cuales quedan reflejadas en la Tabla 6.

**Tabla 6.** Valores de área activa (cm<sup>2</sup>) y la diferencia en % con respecto al área nominal de las distintas aleaciones de titanio obtenidas por PM.

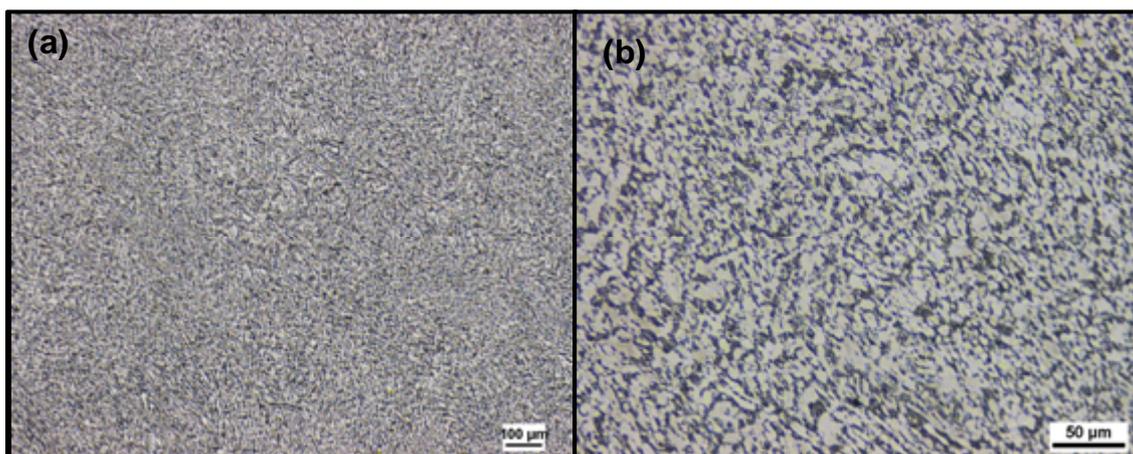
Aleación	Area activa (cm <sup>2</sup> )	Diferencia (%)
Ti c.p.	1.25 ± 0.04	9.59
Ti-6Al-4V	1.16 ± 0.11	2.97
Ti-20Nb	1.20 ± 0.06	6.22
Ti-30Nb	1.28 ± 0.01	11.69
Ti-30Nb-2Sn	1.20 ± 0.08	6.15
Ti-30Nb-4Sn	1.22 ± 0.04	7.26

El valor medio de área activa para las aleaciones de Ti es de 1.22 cm<sup>2</sup>, lo que supone un aumento del 7% con respecto a la nominal. La aleación de Ti-6Al-4V presenta la menor área activa de las aleaciones estudiadas, mientras que el Ti-30Nb posee la mayor, con una diferencia del 11.69% con respecto a la nominal.

## 1.2. MICROESTRUCTURA

Las imágenes ópticas obtenidas para revelar las microestructuras de las distintas aleaciones de titanio se muestran en las Figuras 23 - 29.

En primer lugar se muestra la microestructura del Ti-6Al-4V F.

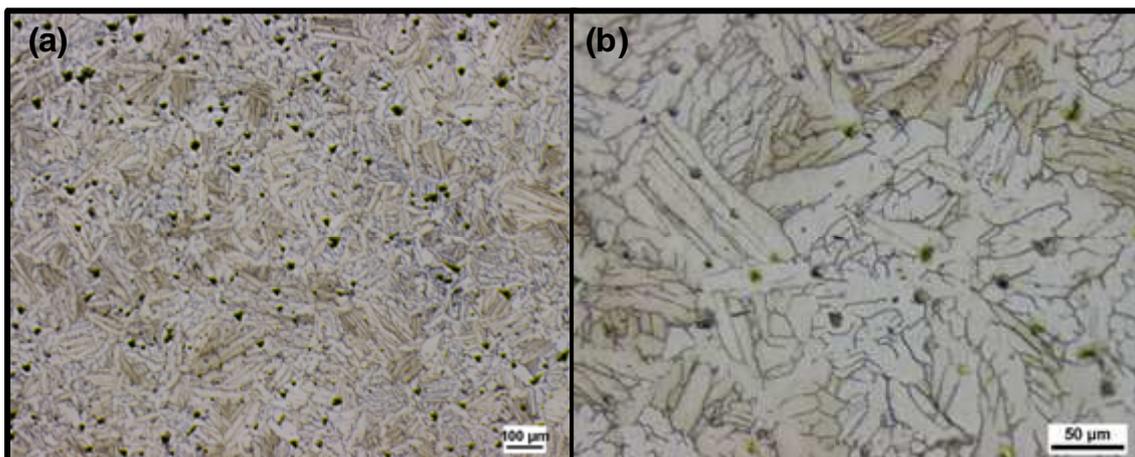


**Figura 23.** Microestructura del Ti-6Al-4V F (a) x50 (b) x200.

Los granos del material Ti-6Al-4V F presentan una estructura de tipo lamelar, es decir, una forma alargada unidireccional característica de materiales forjados. La microestructura de esta aleación muestra que el

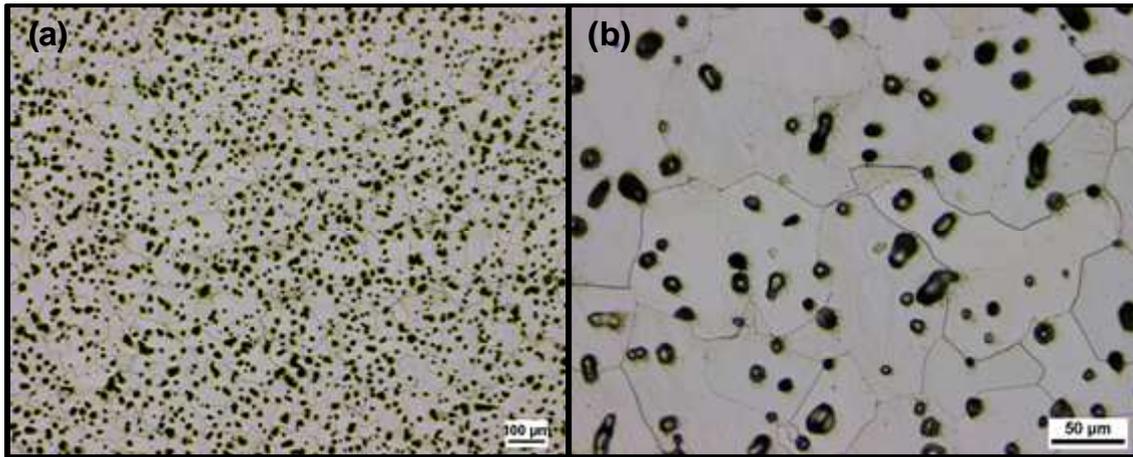
proceso termomecánico fue realizado a una temperatura inferior a la temperatura de transición  $\beta$  constituyendo una aleación del tipo  $\alpha+\beta$ . Además, el material Ti-6Al-4V F presenta una microestructura característica de un enfriamiento rápido lo que significa que la fase  $\beta$  se encuentra en la forma martensítica o  $\alpha'$  con fase  $\beta$  retenida. Las zonas más claras son representativas de la fase  $\alpha$ , mientras que en las más oscuras se encuentra la fase  $\beta$ .

En segundo lugar, se expone la microestructura del Ti-6Al-4V PM, la cual corresponde también a una aleación de tipo  $\alpha+\beta$ . A diferencia de la forja, los granos presentan una estructura equiaxial debido a que el material ha sido sinterizado y no forjado. Además se observan pequeños puntos negros correspondientes a la porosidad existente como consecuencia del proceso de fabricación.



**Figura 24.** Microestructura del Ti-6Al-4V PM (a) x50 (b) x200.

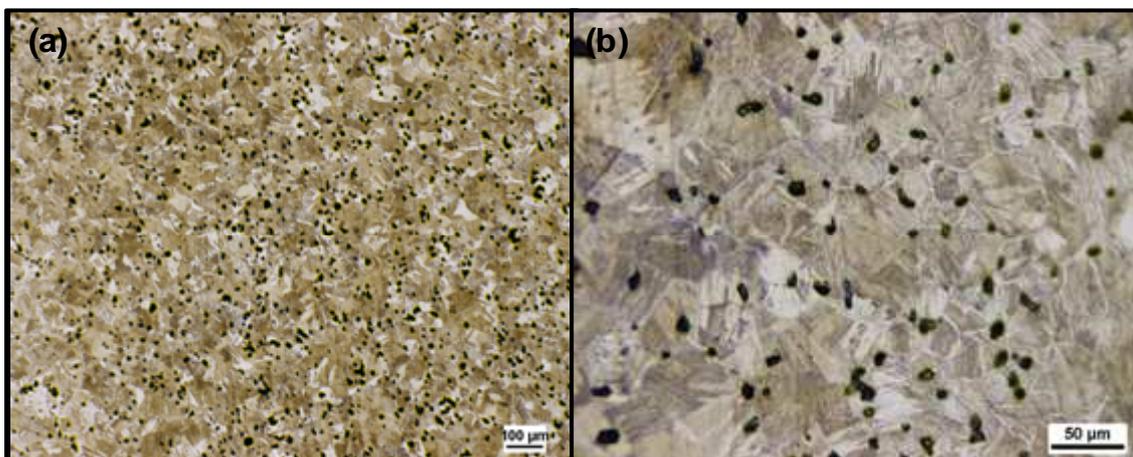
A continuación se observa la microestructura del Ti c.p. en la que se observa una homogeneidad en su superficie debido a que el titanio sólo presenta fase  $\alpha$ .



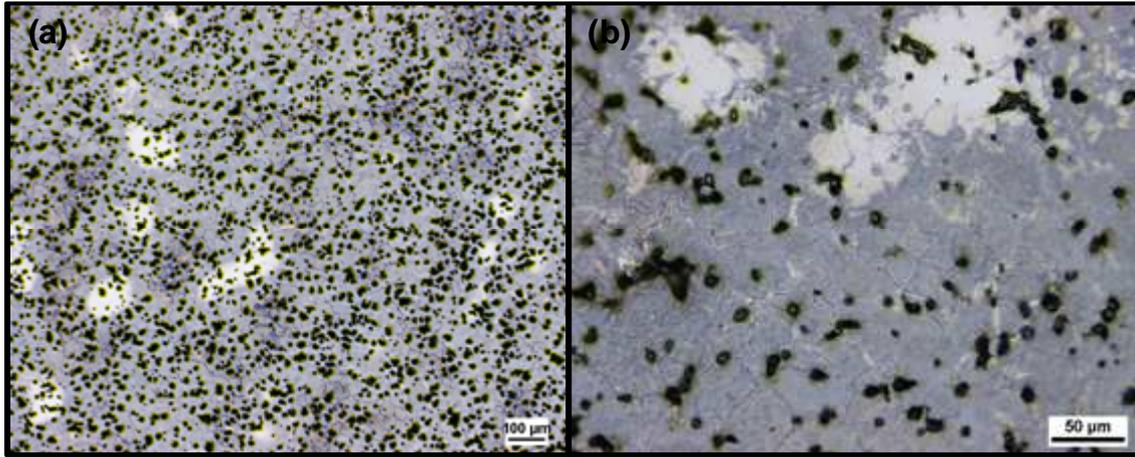
**Figura 25.** Microestructura del Ti c.p. (a) x50 (b) x200.

Las imágenes que se muestran a continuación son correspondientes a aleaciones con gran contenido en Nb, el cual es estabilizador de la fase  $\beta$ . En todas ellas se observa una ausencia de homogeneidad debido a la difícil difusión entre el Ti y el Nb. Las zonas claras indican un mayor contenido en Nb en esas áreas, mientras que las zonas más oscuras presentan una composición más rica en titanio [1]. Además, también se observan pequeñas áreas de estructura lamelar alrededor del borde de grano debido a residuos de la fase  $\alpha$ .

En la muestra Ti-20Nb se obtiene una microestructura tipo  $\alpha+\beta$ , mientras que las muestras con un 30% en Nb presentan una microestructura tipo  $\beta$  con regiones tipo  $\alpha$ . La estructura  $\alpha$  se encuentra en forma de placas dispersa en la matriz y crece principalmente a partir de los bordes de grano y subgrano [2].



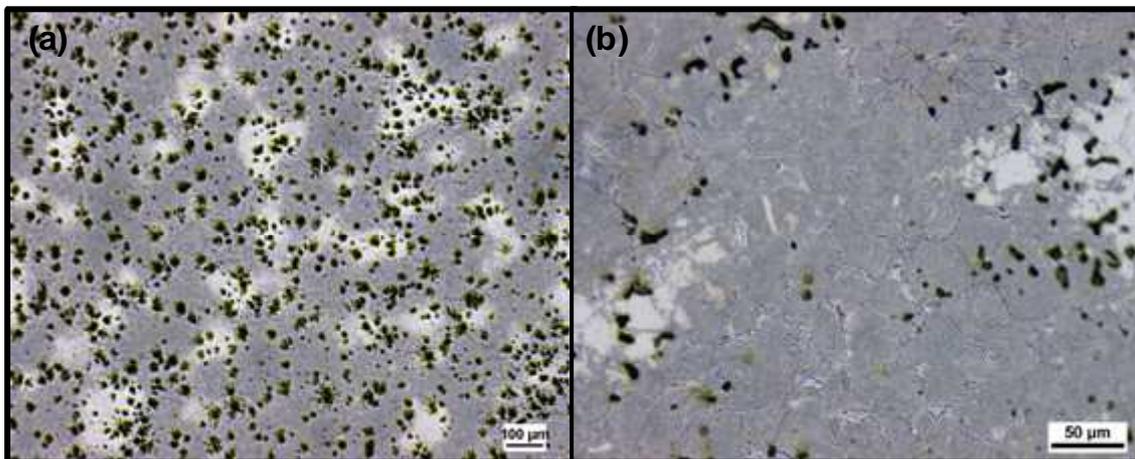
**Figura 26.** Microestructura del Ti-20Nb (a) x50 (b) x200.



**Figura 27.** Microestructura del Ti-30Nb (a) x50 (b) x200.

Cabe destacar la gran diferencia de porosidad existente entre las dos aleaciones, la cual se puede apreciar en la Figura 26 y la Figura 27.

Las siguientes imágenes muestran la microestructura de las aleaciones con contenido en Sn. El papel del Sn en las aleaciones de titanio es mejorar la difusión Nb-Ti, pues este elemento se encuentra en fase líquida durante el proceso de sinterización de las aleaciones.



**Figura 28.** Microestructura del Ti-30Nb-2Sn (a) x50 (b) x200.

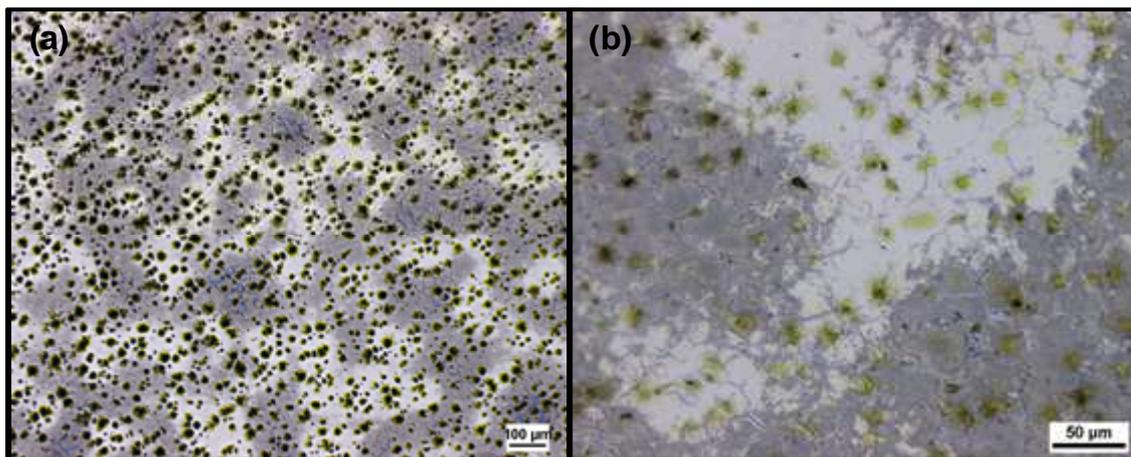


Figura 29. Microestructura del Ti-30Nb-4Sn (a) x50 (b) x200.

## **2. RESULTADOS ELECTROQUÍMICOS**

En este apartado se muestran los resultados obtenidos tras la realización de los distintos ensayos electroquímicos descritos en el Capítulo 2.

### **2.1. CURVAS DE POLARIZACIÓN POTENCIODINÁMICAS**

A continuación se presenta el estudio realizado de las curvas potenciodinámicas (Figura 30 - 32) obtenidas para las distintas aleaciones de titanio en PBS a 37°C.

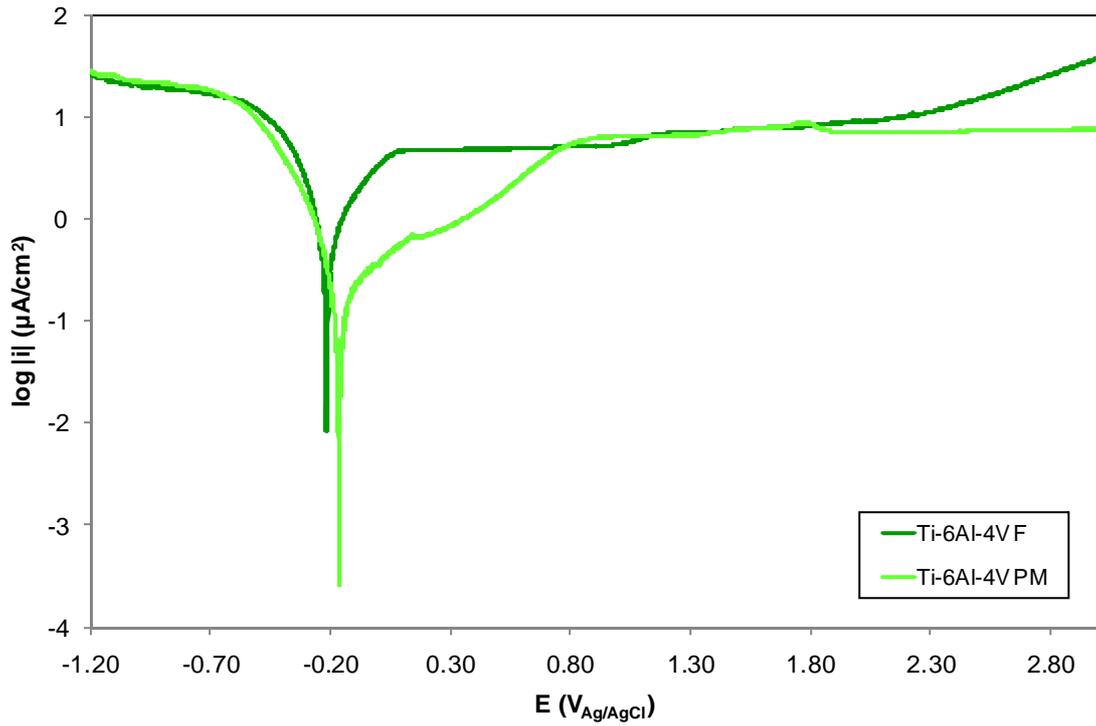


Figura 30. Curvas potenciodinámicas del Ti-6Al-4V F y Ti-6Al-4V PM en PBS a 37°C.

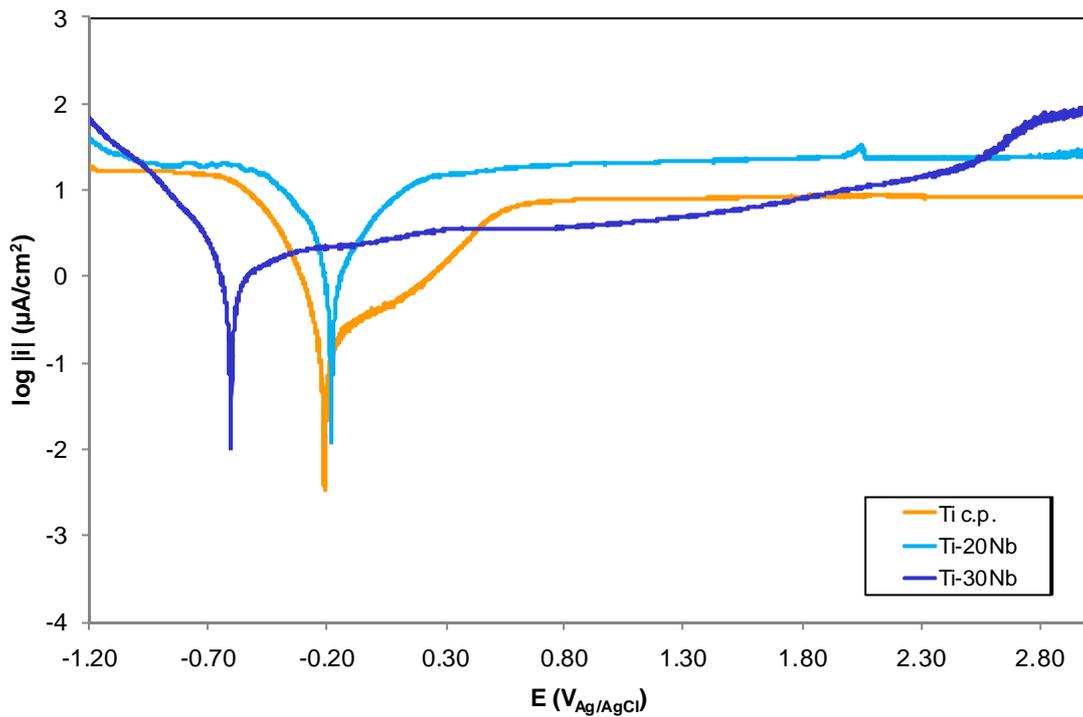
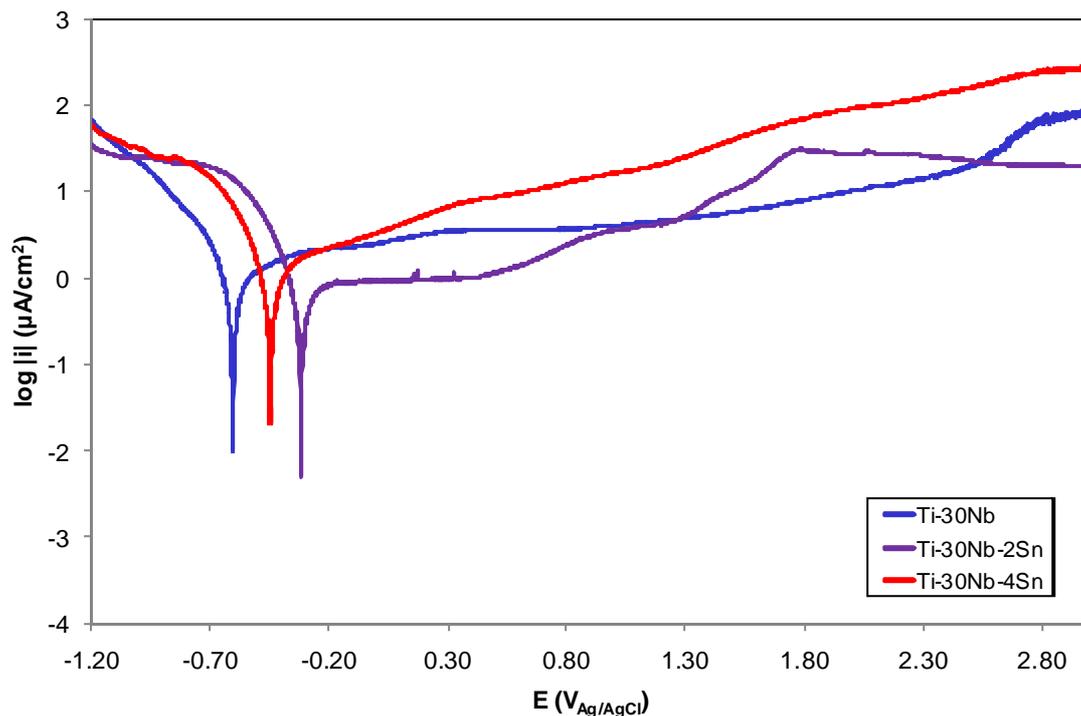
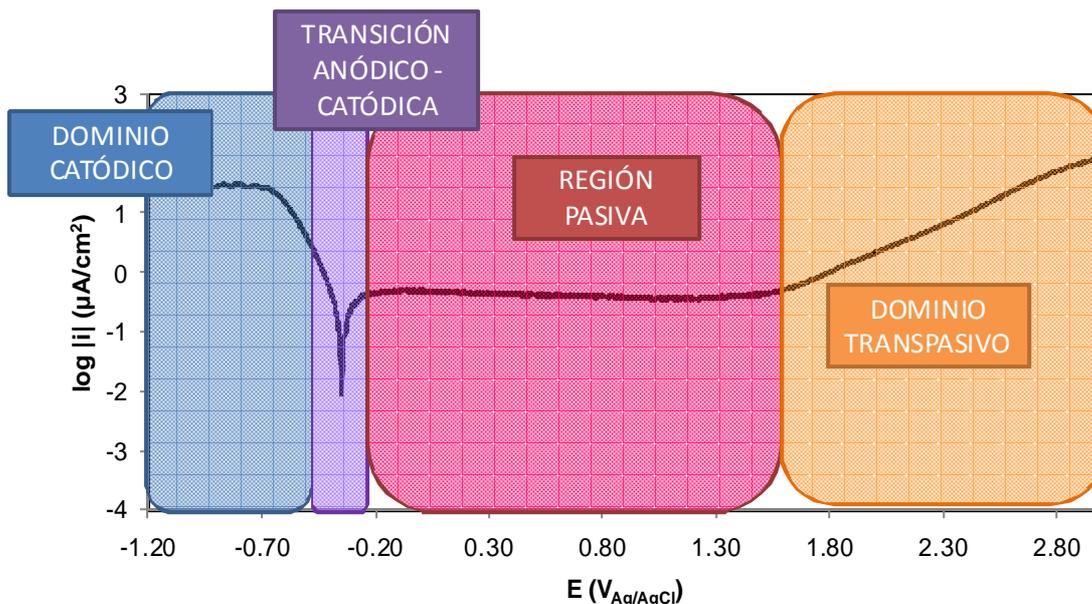


Figura 31. Curvas potenciodinámicas del Ti c.p., Ti-20Nb y Ti-30Nb en PBS a 37°C.



**Figura 32.** Curvas potenciodinámicas del Ti-30Nb, Ti-30Nb-Sn y Ti-30Nb-4Sn en PBS a 37°C.

En las curvas obtenidas se pueden apreciar claramente cuatro dominios principales de potencial, esquematizados en la Figura 33, excepto para el Ti-6Al-4V PM, el Ti c.p. y el Ti-20Nb, las cuales presentan una ausencia de dominio transpasivo.



**Figura 33.** Esquema de los principales dominios en las curvas potenciodinámicas del titanio y sus aleaciones.

A los potenciales más bajos (entre -1 y -0.5 V aproximadamente) se encuentra el **dominio catódico** donde la densidad de corriente es de signo negativo y es generada por la reacción de reducción del agua y, dado que los ensayos se llevan a cabo en presencia de oxígeno, debido a la reducción del oxígeno disuelto.

La **transición** entre el dominio catódico y anódico comprende la zona de potencial en la cual la densidad de corriente pasa de ser de signo negativo a positivo. Esta zona se caracteriza por los parámetros del potencial y la densidad de corriente de corrosión.

La **zona pasiva** se caracteriza por la formación de una capa de óxidos que contiene principalmente  $\text{TiO}_2$  [3 - 5] que limita el paso de corriente. Como consecuencia de la formación de dicha capa de óxidos, la densidad de corriente permanece constante en la mayoría de los casos desde potenciales próximos a 1  $V_{\text{Ag/AgCl}}$  hasta 2  $V_{\text{Ag/AgCl}}$ , excepto para el Ti-6Al-4V PM, el Ti c.p. y el Ti-20Nb, los cuales mantienen esta zona hasta el final del ensayo.

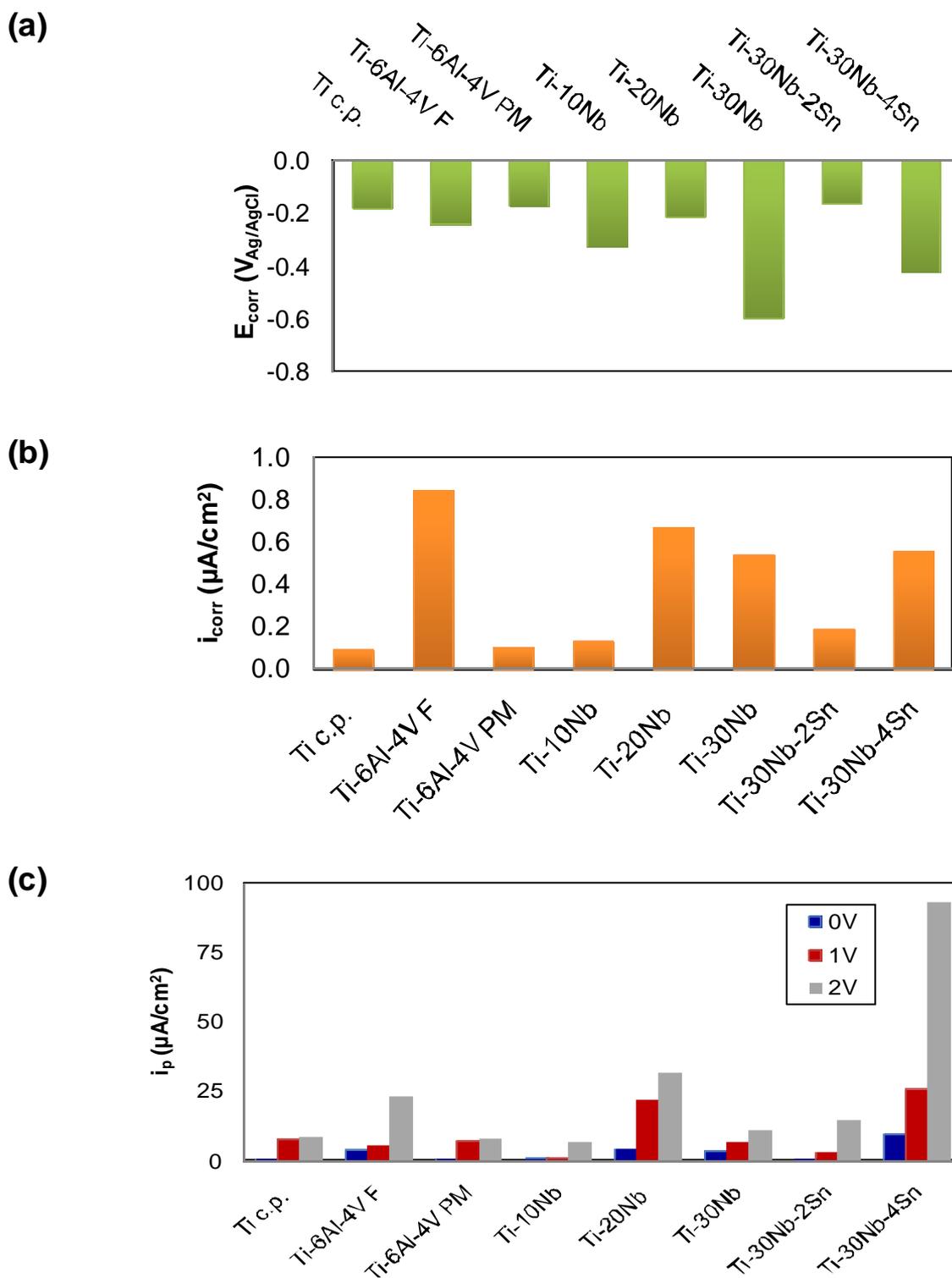
En el **dominio transpasivo** se produce un aumento brusco de la densidad de corriente a partir de un determinado potencial. Este aumento se debe a la oxidación del agua y a la oxidación de los óxidos formados.

Los parámetros extraídos de las curvas potenciodinámicas - potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ), densidad de corriente de corrosión ( $i_{corr}$ ), densidad de corriente de pasivación ( $i_p$ ) - para las distintas aleaciones de titanio se recogen en la Tabla 7. En el caso de la  $i_p$  se han determinado estos valores a distintos potenciales del dominio pasivo, tal y como se ha descrito en la metodología experimental (Capítulo 2)

**Tabla 7.** Parámetros electroquímicos del titanio y sus aleaciones extraídos de las curvas potenciodinámicas en PBS a 37°C.

<b>Aleación</b>	<b><math>E_{corr}</math> (V<sub>Ag/AgCl</sub>)</b>	<b><math>i_{corr}</math> (<math>\mu A/cm^2</math>)</b>	<b><math>i_{p, 0V}</math> (<math>\mu A/cm^2</math>)</b>	<b><math>i_{p, 1V}</math> (<math>\mu A/cm^2</math>)</b>	<b><math>i_{p, 2V}</math> (<math>\mu A/cm^2</math>)</b>
Ti c.p.	-0.18	0.09	0.39	7.73	8.64
Ti-6Al-4V F	-0.24	0.85	3.83	5.38	22.98
Ti-6Al-4V PM	-0.18	0.10	0.39	6.93	7.76
Ti-20Nb	-0.22	0.67	4.17	21.96	31.74
Ti-30Nb	-0.60	0.54	3.53	6.55	11.24
Ti-30Nb-2Sn	-0.17	0.19	0.60	2.93	14.60
Ti-30Nb-4Sn	-0.42	0.56	9.67	25.64	92.92

Para poder comparar entre los parámetros electroquímicos calculados, éstos se han representado en la Figura 34 en función del material estudiado.



**Figura 34.** Representación de los parámetros obtenidos de las curvas de potenciodinámicas (a) Potencial de corrosión  $E_{corr}$  (b) densidad de corriente de corrosión  $i_{corr}$  (c) densidad de corriente de pasividad  $i_p$ .

Se puede observar como el valor de potencial de corrosión es menor cuanto menos titanio existe en la aleación, siendo el Ti-30Nb el que presenta un valor más bajo para este parámetro y el Ti c.p., Ti-6Al-4V PM y Ti-30Nb-2Sn los que tienen un  $E_{corr}$  mayor. El aumento de Nb en la aleación hace disminuir el  $E_{corr}$ , mientras que el mayor contenido en Sn aumenta el  $E_{corr}$  de las aleaciones de Ti.

Por lo que respecta al proceso de fabricación, la aleación de forja presenta un  $E_{corr}$  menor que la aleación sinterizada.

Por otra parte, las densidades de corriente de corrosión son más bajas para las aleaciones de Ti-6Al-4V PM y Ti-30Nb-2Sn, y Ti c.p., aumentando este valor para las aleaciones con Nb y para el Ti-6Al-4V F.

Las densidades de corriente de pasividad en general presentan la misma tendencia que las densidades de corriente de corrosión y se comportan de la misma forma a los distintos potenciales. A medida que aumenta el potencial, la  $i_p$  aumenta también. La aleación de Ti-6Al-4V PM y el Ti c.p. presentan los valores más bajos. Sin embargo, el Ti-20Nb y el Ti-30Nb-4Sn muestran los valores más altos de  $i_p$ , destacando este último por su elevado valor a  $2V_{Ag/AgCl}$ .

### 2.2. ENSAYOS POTENCIOSTÁTICOS

Se ha completado el estudio del comportamiento electroquímico de las distintas aleaciones de titanio mediante ensayos potencioestáticos, donde se han seleccionado tres potenciales anódicos para la realización de cronoamperometrías: 0, 1 y 2  $V_{Ag/AgCl}$ .

En las siguientes figuras (Figura 35 – 41) se muestran los resultados obtenidos tras realizar los ensayos potencioestáticos a 0, 1 y 2  $V_{Ag/AgCl}$  en todas las aleaciones de titanio.

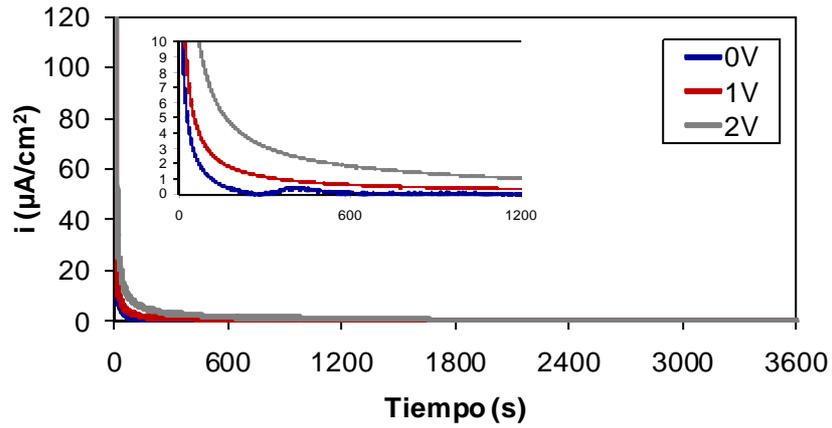


Figura 35. Ensayo potencioestático a 0, 1 y 2  $V_{Ag/AgCl}$  del Ti-6Al-4V Forja en disolución PBS a 37°C.

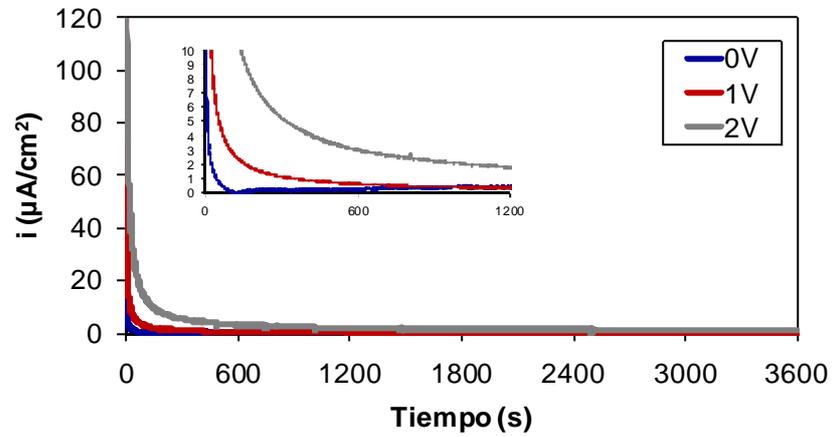


Figura 36. Ensayo potencioestático a 0, 1 y 2  $V_{Ag/AgCl}$  del Ti-6Al-4V PM en disolución PBS a 37°C.

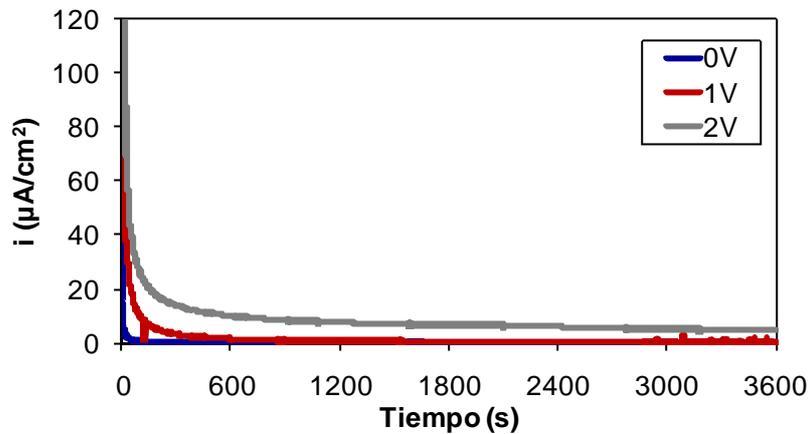


Figura 37. Ensayo potencioestático a 0, 1 y 2  $V_{Ag/AgCl}$  del Ti c.p. en disolución PBS a 37°C.

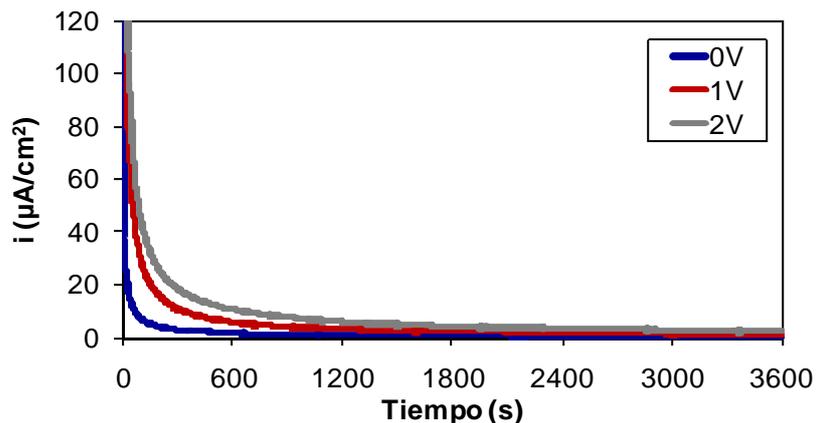


Figura 38. Ensayo potencioestático a 0, 1 y 2  $V_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  del Ti-20Nb en disolución PBS a 37°C.

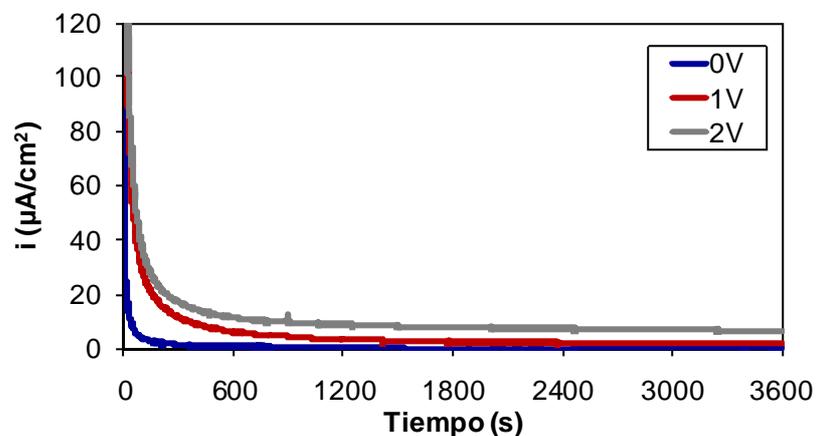


Figura 39. Ensayo potencioestático a 0, 1 y 2  $V_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  del Ti-30Nb en disolución PBS a 37°C.

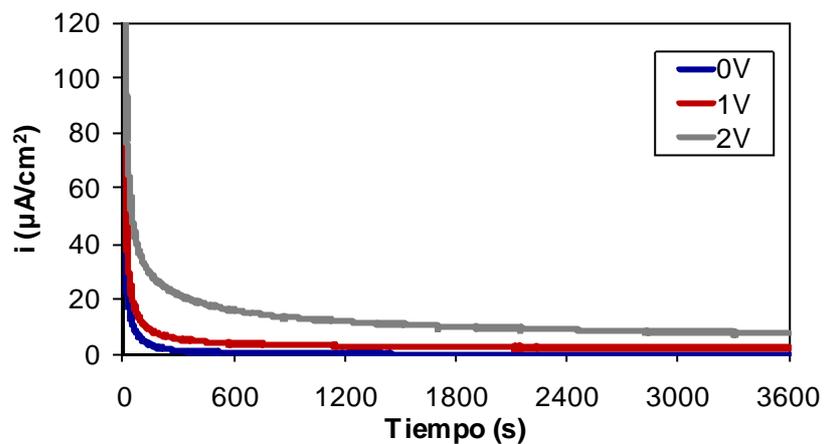
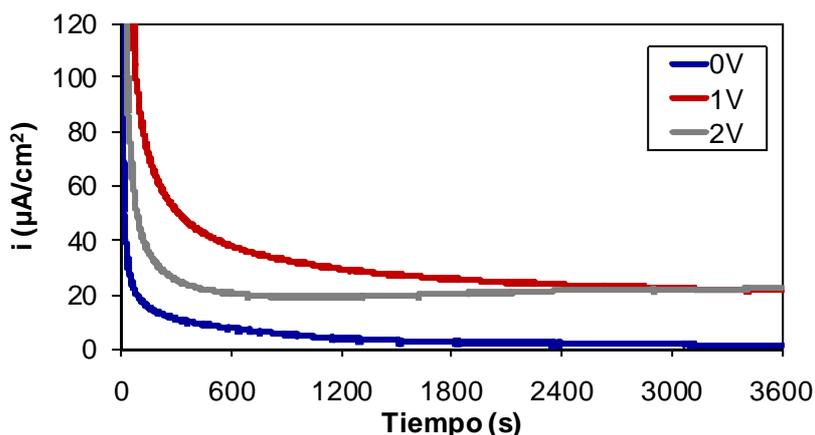


Figura 40 Ensayo potencioestático a 0, 1 y 2  $V_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  del Ti-30Nb-2Sn en disolución PBS a 37°C.



**Figura 41.** Ensayo potencioestático a 0, 1 y 2  $V_{Ag/AgCl}$  del Ti-30Nb-4Sn en disolución PBS a 37°C.

De las representaciones anteriores se puede observar que existe un comportamiento similar en la evolución temporal de la densidad de corriente con el potencial aplicado entre las distintas aleaciones de titanio, donde la densidad de corriente aumenta en todas ellas con el potencial. En todos los casos se observa un aumento de la densidad de corriente con la aplicación del potencial anódico seguido de una recuperación exponencial con el tiempo, debido a la formación de la capa de óxido pasivante. En el caso de la aleación Ti-30Nb-4Sn se observa que el valor registrado de la densidad de corriente es mayor a 1  $V_{Ag/AgCl}$  que a 2  $V_{Ag/AgCl}$ . Al final del ensayo se aprecia que ambos valores se igualan debido a que la densidad de corriente al potencial aplicado de 2  $V_{Ag/AgCl}$  sigue en aumento con el tiempo.

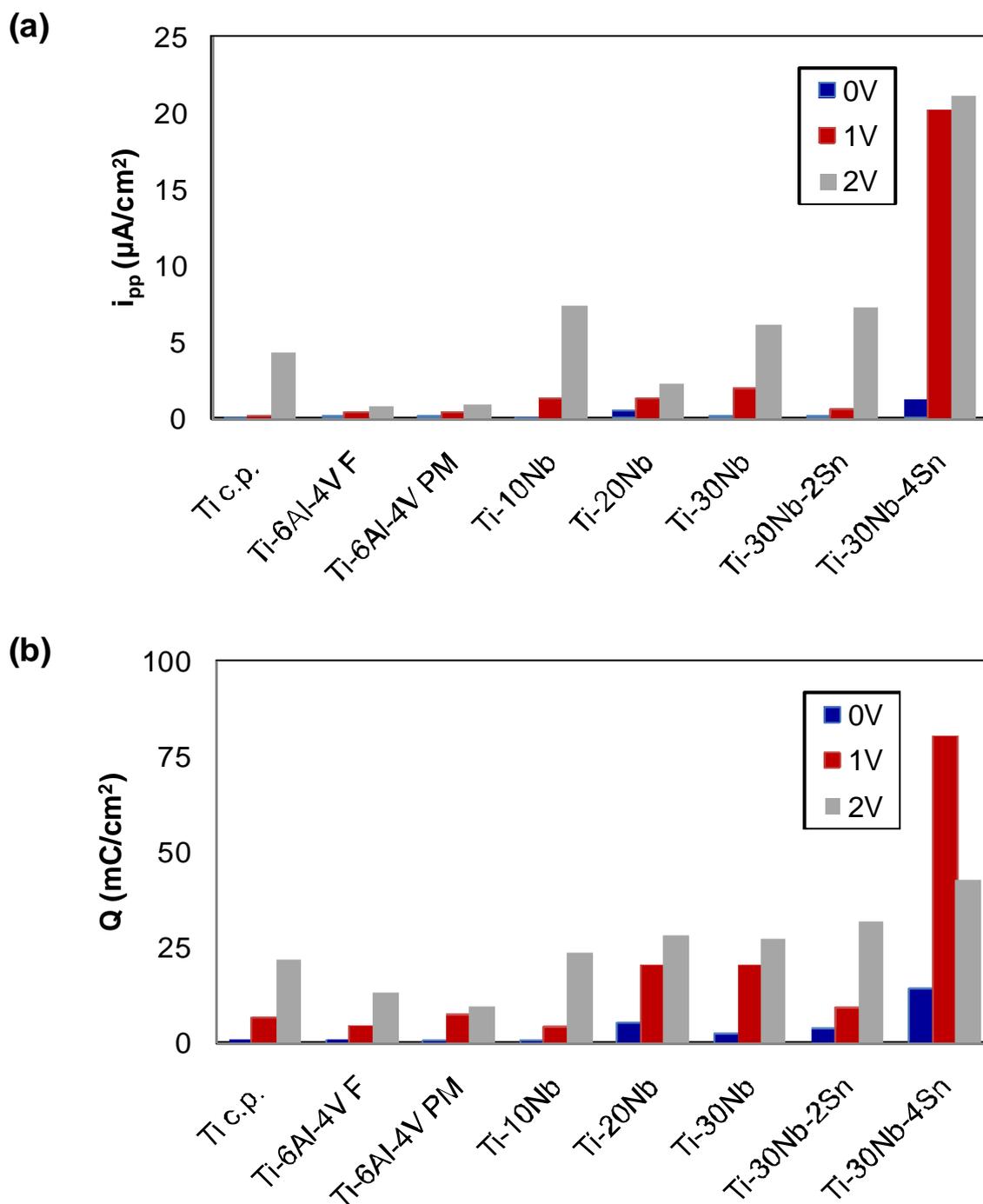
A partir de estas representaciones, obtenemos los valores de densidad de corriente de pasividad ( $i_{pp}$ ) y de carga (Q) para cada una de las aleaciones de titanio empleadas. Estos valores se muestran en la Tabla 8.

### CAPÍTULO 3 - Resultados

**Tabla 8.** Valores de densidad de corriente de pasivación ( $i_{pp}$ ) y carga (Q) para las distintas aleaciones de titanio tras el ensayo potencostático a 0, 1 y 2V<sub>Ag/AgCl</sub> en PBS a 37°C.

Aleación	Potencial					
	0V <sub>Ag/AgCl</sub>		1 V <sub>Ag/AgCl</sub>		2 V <sub>Ag/AgCl</sub>	
	$i_{pp}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	Q (mC/cm <sup>2</sup> )	$i_{pp}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	Q (mC/cm <sup>2</sup> )	$i_{pp}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	Q (mC/cm <sup>2</sup> )
Ti c.p.	0.05	0.9	0.15	6.5	4.25	21.7
Ti-6Al-4V PM	0.11	0.7	0.41	4.6	0.78	12.9
Ti-6Al-4V F	0.13	0.6	0.38	7.6	0.85	9.3
Ti-20Nb	0.49	5.1	1.26	20.5	2.28	28.2
Ti-30Nb	0.08	2.5	1.96	20.4	6.06	27.1
Ti-30Nb-2Sn	0.12	3.9	0.58	9.1	7.19	31.9
Ti-30Nb-4Sn	1.16	14.1	20.19	80.5	20.98	42.4

Para apreciar la diferencia entre el valor los parámetros mostrados en la tabla anterior, éstos se han representado a continuación en un diagrama de barras, Figura 42.



**Figura 42.** Representación de (a) densidad de corriente de pasivación  $i_{pp}$  (b) carga (Q).

En primer lugar, el parámetro de  $i_{pp}$  es una medida cuantitativa de la velocidad de disolución pasiva de un material en un medio, por ello a medida que aumenta su valor, lo hace la velocidad a la cual se pierde metal en forma de cationes metálicos. A medida que el valor de  $i_{pp}$  sea mayor, el flujo de

corriente es mayor también y la resistencia de la capa pasiva es menor. De este modo, teniendo en cuenta los resultados obtenidos, las aleaciones de Ti c.p. y de Ti-6Al-4V presentan valores menores de  $i_{pp}$  y, por tanto, una mayor resistencia a la disolución pasiva. Sin embargo, dentro de las aleaciones con contenido en Nb, el Ti-30Nb-4Sn muestra una  $i_{pp}$  notablemente más alta que el resto, por lo que su resistencia a la disolución pasiva será mucho menor.

En segundo lugar, el valor de carga (Q) proporciona información sobre la cantidad de cationes que atraviesan la capa pasiva por unidad de tiempo. Un aumento de carga implica una mayor densidad de corriente y, por tanto, mayor pérdida de material. En general, la Q sigue la misma tendencia que la  $i_{pp}$ , apreciándose que es mayor a medida que aumenta el potencial y que en las aleaciones con Nb este parámetro también es mayor. La aleación de Ti-30Nb-4Sn posee un valor más alto de Q al potencial de  $1V_{Ag/AgCl}$ , hecho que se puede apreciar en la Figura 41.

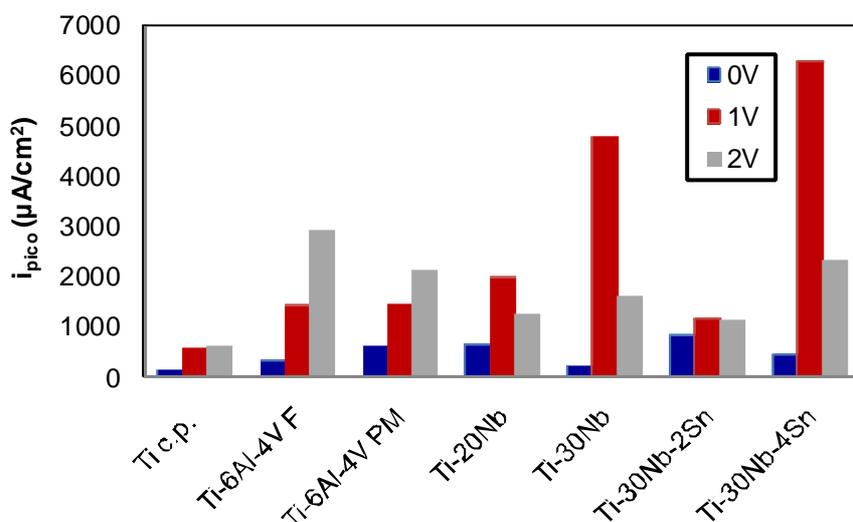
El Ti c.p., el Ti-6Al-4V PM y el Ti-6Al-4V F presentan los valores más bajos tanto para  $i_{pp}$  como para Q, por lo que se puede afirmar que estas aleaciones poseen una mayor resistencia a la corrosión frente al resto, las cuales presentan valores notablemente más elevados.

Por otra parte, la densidad de corriente máxima alcanzada o densidad de corriente pico ( $i_{pico}$ ) es la densidad de corriente que se obtiene al aplicar un sobrepotencial elevado, desde  $-1.2V_{Ag/AgCl}$  al potencial aplicado. Es en este momento donde se disuelve una gran cantidad de material en forma de cationes, los cuales irán precipitando posteriormente al combinarse con el oxígeno disuelto en el agua y formarán la capa pasiva.

**Tabla 9.** Valores de densidad de corriente pico ( $i_{\text{pico}}$ ), para las distintas aleaciones de titanio tras el ensayo potencioestático a 0, 1 y 2  $V_{\text{Ag/AgCl}}$  en PBS a 37°C.

Aleación	Potencial		
	0 $V_{\text{Ag/AgCl}}$	1 $V_{\text{Ag/AgCl}}$	2 $V_{\text{Ag/AgCl}}$
	$i_{\text{pico}}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$i_{\text{pico}}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$i_{\text{pico}}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )
Ti c.p.	137	557	611
Ti-6Al-4V F	300	1422	2942
Ti-6Al-4V PM	627	1450	2110
Ti-20Nb	634	1987	1243
Ti-30Nb	221	4585	1624
Ti-30Nb-2Sn	824	1158	1111
Ti-30Nb-4Sn	430	6271	2316

Análogamente, se han representado los valores de la  $i_{\text{pico}}$  en la Figura 43.



**Figura 43.** Representación de los valores de densidad de corriente pico ( $i_{\text{pico}}$ ) obtenidos en los Ensayos Potencioestáticos.

Se observa que la  $i_{\text{pico}}$  aumenta a medida que aumenta el potencial en las aleaciones sin Nb. Sin embargo, en las aleaciones que poseen Nb la  $i_{\text{pico}}$  es notablemente más alta a 1  $V_{\text{Ag/AgCl}}$ , destacando la aleación Ti-30Nb y Ti-30Nb-4Sn por tener los valores más elevados. Los valores más bajos de pico a todos los potenciales aplicados los presenta el Ti c.p., siendo destacable el Ti-30Nb-

2Sn por poseer valores bajos y bastante igualados a todos los potenciales aplicados.

### **2.3. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIS)**

Mediante la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) se pretende caracterizar la interfase aleación – electrolito bajo condiciones potencioestáticas.

La EIS se utiliza por una parte para determinar la superficie activa de las aleaciones empleadas aplicando un potencial perteneciente a la zona catódica y, por otra parte, para caracterizar los mecanismos de disolución pasiva aplicando en este caso un potencial anódico.

#### *2.3.1. Dominio anódico*

Al aplicar un potencial anódico a la aleación se fuerza a la formación de la capa pasiva de óxidos. De este modo, se puede analizar el mecanismo de pasivación a distintos potenciales.

Análogamente a los ensayos potencioestáticos, los potenciales seleccionados para la realización de las EIS serán 0, 1 y  $2V_{Ag/AgCl}$ .

Las Figuras 44 - 50 muestran los diagramas de Nyquist y de Bode para cada una de las aleaciones de titanio a los potenciales aplicados. Las líneas sólidas representan los ajustes de los datos experimentales (puntos discretos) a los correspondientes Circuitos Eléctricos Equivalentes (CEE) utilizados para la interpretación de dichos datos.

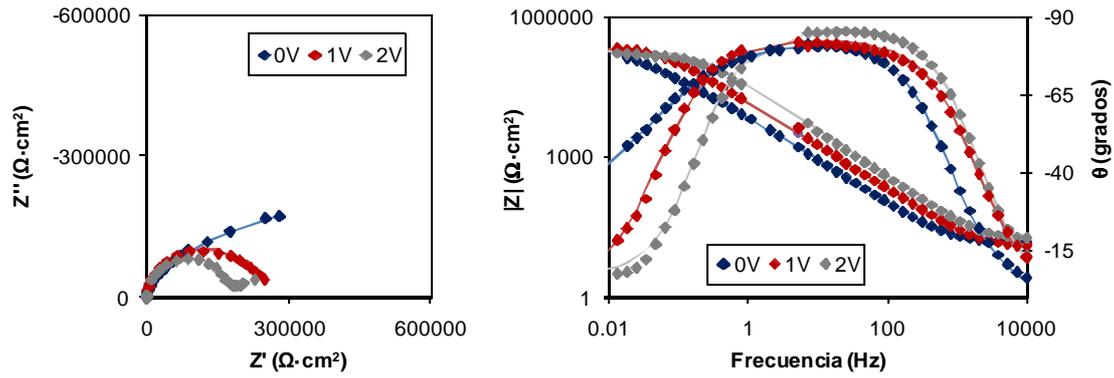


Figura 44. Representación del diagrama de Nyquist y de Bode del Ti-6Al-4V F a 0, 1 y  $2V_{Ag/AgCl}$  en PBS a  $37^{\circ}C$ .

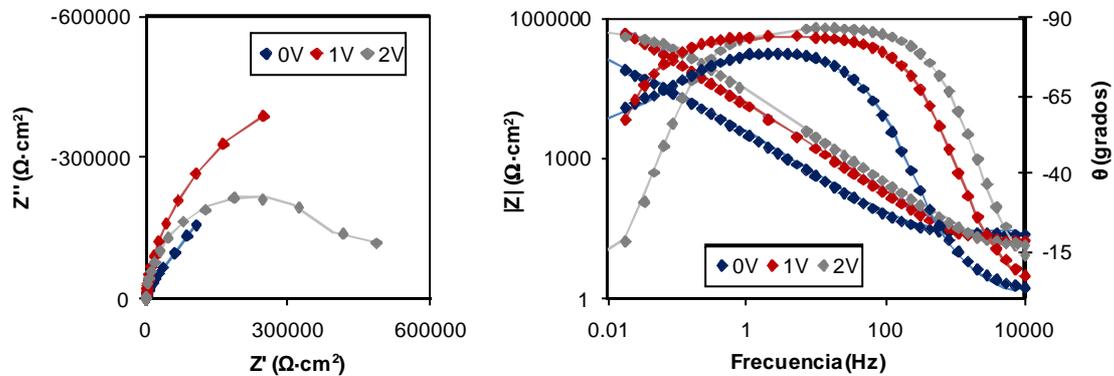


Figura 45. Representación del diagrama de Nyquist y de Bode del Ti-6Al-4V PM a 0, 1 y  $2V_{Ag/AgCl}$  en PBS a  $37^{\circ}C$ .

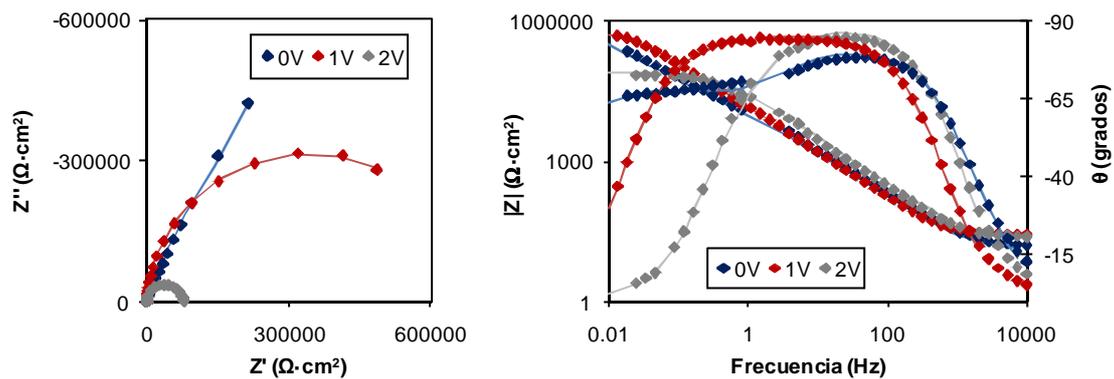
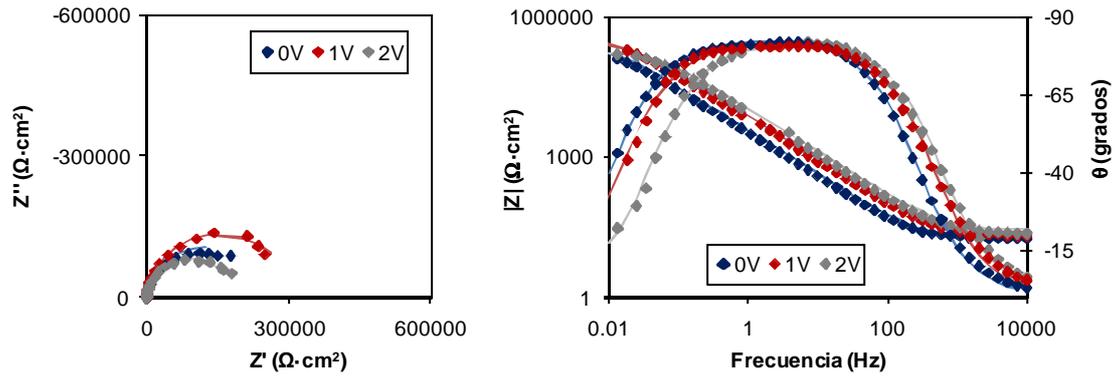
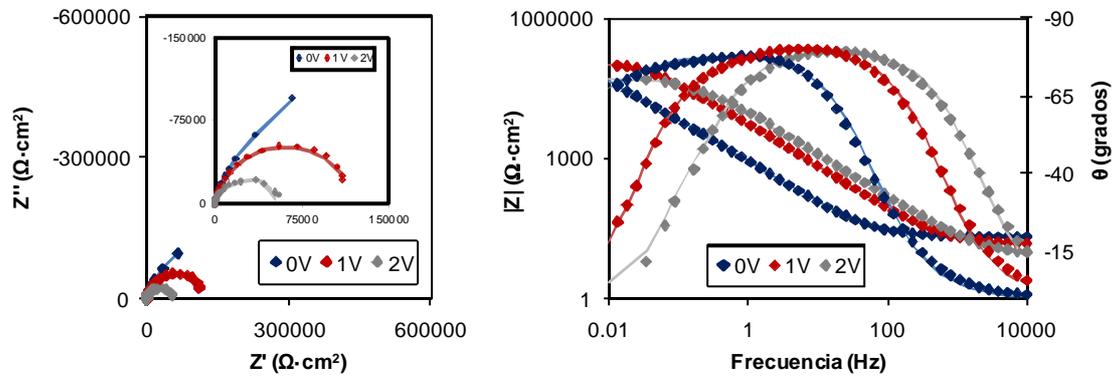


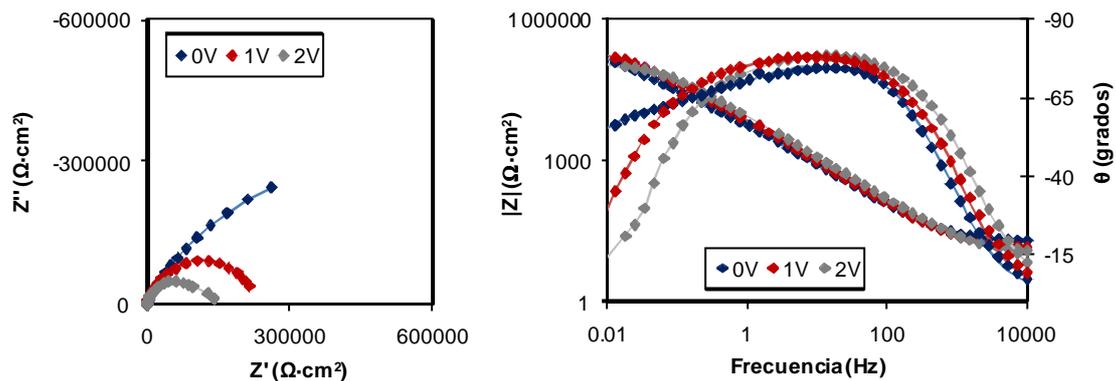
Figura 46. Representación del diagrama de Nyquist y de Bode del Ti c.p. a 0, 1 y  $2V_{Ag/AgCl}$  en PBS a  $37^{\circ}C$ .



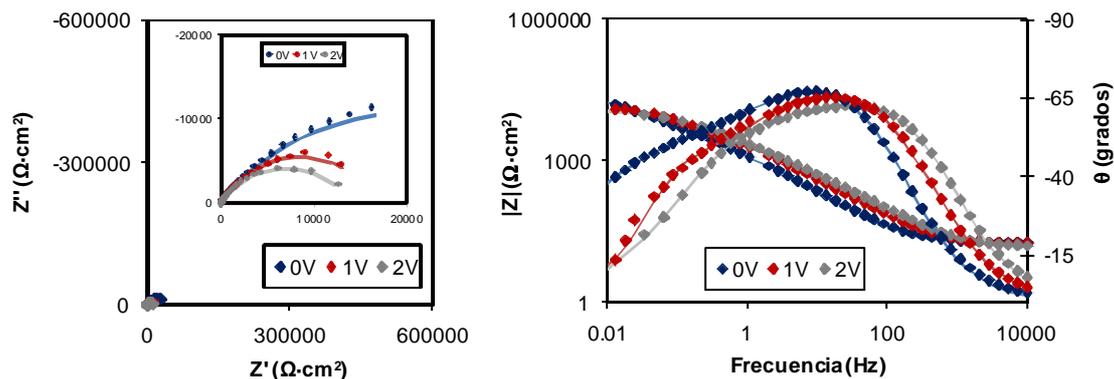
**Figura 47.** Representación del diagrama de Nyquist y de Bode del Ti-20Nb a 0, 1 y 2V<sub>Ag/AgCl</sub> en PBS a 37°C.



**Figura 48.** Representación del diagrama de Nyquist y de Bode del Ti-30Nb a 0, 1 y 2V<sub>Ag/AgCl</sub> en PBS a 37°C.



**Figura 49.** Representación del diagrama de Nyquist y de Bode del Ti-30Nb-2Sn a 0, 1 y 2V<sub>Ag/AgCl</sub> en PBS a 37°C.

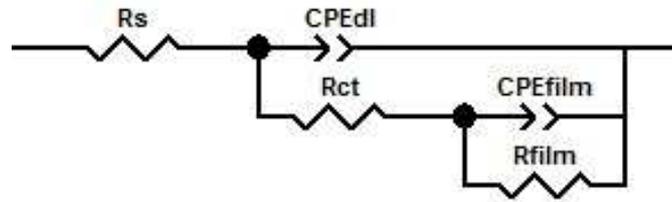


**Figura 50.** Representación del diagrama de Nyquist y de Bode del Ti-30Nb-4Sn a 0, 1 y 2V<sub>Ag/AgCl</sub> en PBS a 37°C.

En todos los casos los resultados son típicos de aleaciones pasivadas, donde los diagramas de Nyquist se asemejan a semicírculos cuyo centro se encuentra por debajo del eje de las x. De las figuras anteriores se aprecia que, a medida que aumenta el potencial, en el diagrama de Nyquist el semicírculo es más pequeño en todos los casos, excepto para el Ti-6Al-4V PM, y en el diagrama de Bode, en el que el desfase se desplaza hacia frecuencias más altas, con excepción del Ti c.p.

De los espectros de impedancias obtenidos para las distintas aleaciones de titanio se observa que en el diagrama de Bode existe un solapamiento de dos máximos en la fase, uno a altas frecuencias y otro a bajas frecuencias. Este comportamiento es característico de electrodos metálicos sólidos que presentan dispersión en la frecuencia de los datos de impedancia electroquímica [6].

Los datos experimentales se han ajustado a un Circuito eléctrico Equivalente (CEE) con dos constantes de tiempo en paralelo, el cual se muestra en la Figura 51.



**Figura 51.** Circuito Eléctrico Equivalente para el análisis del Espectro de Impedancia Electroquímica.

Este circuito es una modificación del circuito propuesto por Armstrong y Henderson [7], en el cual la capacitancia de la doble capa ha sido reemplazada por un elemento de fase constante (CPE). El CPE se define en la representación de la impedancia electroquímica como:

$$Z_{CPE} = [Q \cdot (i \cdot \omega)^n]^{-1} \quad \text{Ecuación 5}$$

Donde Q es la constante del CPE en F/cm<sup>2</sup>,  $\omega$  es la frecuencia angular en rad/s, i es el número imaginario ( $i^2 = -1$ ) y n es el exponente del CPE. El elemento de fase constante es utilizado normalmente para modelizar el comportamiento no ideal de los elementos capacitivos debido a distintos fenómenos como heterogeneidad superficial, dislocaciones o bordes de grano [8].

El CEE consta de los siguientes elementos:  $R_s$  es la resistencia a la disolución,  $R_{ct}$  es la resistencia a la transferencia de carga,  $CPE_{dl}$  es la capacitancia de la multicapa de productos de corrosión,  $CPE_{film}$  es la capacitancia de la capa pasiva y  $R_{film}$  es la capacitancia de la capa pasiva. El semicírculo capacitivo a elevadas frecuencias puede estar relacionado con los procesos de transferencia de carga, y el segundo semicírculo con la capa pasiva. Es por ello que este CEE es el más adecuado para describir el proceso electroquímico que tiene lugar en la interfase electrolito/capa pasiva/metal en las condiciones y materiales estudiados [9, 10, 11]. La validez del ajuste se puede evaluar con el valor de chi-cuadrado ( $\chi^2$ ), el cual debe ser próximo a  $10^{-4}$  [9].

Los valores de los parámetros del CEE se muestran en la Tabla 10 tras realizar el ajuste de los valores experimentales empleando el software Zview.

**Tabla 10.** Parámetros del CEE a 0, 1 y 2V<sub>Ag/AgCl</sub> para las distintas aleaciones de titanio en PBS y a 37°C.

Aleación	0V <sub>Ag/AgCl</sub>							χ <sup>2</sup>
	R <sub>s</sub> (Ω·cm <sup>2</sup> )	CPE <sub>dl</sub> (μF/cm <sup>2</sup> )	n <sub>dl</sub>	R <sub>ct</sub> (kΩ·cm <sup>2</sup> )	CPE <sub>film</sub> (μF/cm <sup>2</sup> )	n <sub>film</sub>	R <sub>film</sub> (kΩ·cm <sup>2</sup> )	
<b>Ti-6Al-4V F</b>	13	29	0.91	41	15	0.39	4210	6·10 <sup>-4</sup>
<b>Ti-6Al-4V PM</b>	24	61	0.89	79	34	0.58	4000	7·10 <sup>-4</sup>
<b>Ti c.p.</b>	15	14	0.90	40	12	0.74	2500	46·10 <sup>-4</sup>
<b>Ti-20Nb</b>	16	63	0.92	95	50	0.45	1000	8·10 <sup>-4</sup>
<b>Ti-30Nb</b>	19	262	0.92	118	39	0.65	1200	20·10 <sup>-4</sup>
<b>Ti-30Nb-2Sn</b>	17	39	0.86	113	21	0.51	2000	49·10 <sup>-4</sup>
<b>Ti-30Nb-4Sn</b>	16	163	0.82	3	195	0.55	41	2·10 <sup>-4</sup>
1V <sub>Ag/AgCl</sub>								
<b>Ti-6Al-4V F</b>	12	14	0.92	171	34	0.18	1100	57·10 <sup>-4</sup>
<b>Ti-6Al-4V PM</b>	19	16	0.92	688	5	0.20	5100	11·10 <sup>-4</sup>
<b>Ti c.p.</b>	27	14	0.95	493	19	0.30	2600	31·10 <sup>-4</sup>
<b>Ti-20Nb</b>	22	31	0.91	236	18	0.35	1100	38·10 <sup>-4</sup>
<b>Ti-30Nb</b>	15	36	0.91	63	20	0.30	960	91·10 <sup>-4</sup>
<b>Ti-30Nb-2Sn</b>	15	32	0.88	91	17	0.14	174	18·10 <sup>-4</sup>
<b>Ti-30Nb-4Sn</b>	16	135	0.74	10	181	0.15	42	35·10 <sup>-4</sup>
2V <sub>Ag/AgCl</sub>								
<b>Ti-6Al-4V F</b>	19	6	0.96	51	2	0.49	113	13·10 <sup>-4</sup>
<b>Ti-6Al-4V PM</b>	15	6	0.97	100	1	0.35	560	29·10 <sup>-4</sup>
<b>Ti c.p.</b>	29	6	0.98	37	3	0.45	69	69·10 <sup>-4</sup>
<b>Ti-20Nb</b>	25	22	0.91	45	2	0.30	137	53·10 <sup>-4</sup>
<b>Ti-30Nb</b>	11	14	0.89	15	2	0.33	41	28·10 <sup>-4</sup>
<b>Ti-30Nb-2Sn</b>	11	31	0.85	83	2	0.55	120	25·10 <sup>-4</sup>
<b>Ti-30Nb-4Sn</b>	15	61	0.81	1	71	0.56	12	2·10 <sup>-4</sup>

De los parámetros obtenidos tras el ajuste se observa, en primer lugar, que en todos los casos la R<sub>film</sub> es notablemente más elevada que la R<sub>ct</sub>, pues en metales pasivos la resistencia de la capa pasiva es mucho más elevada que la resistencia de la transferencia de carga [12].

Se observa que el valor de R<sub>film</sub> es mayor para el Ti-6Al-4V PM, seguido del Ti-6Al-4V F debido a que la resistencia de la capa pasiva es mayor para estas dos aleaciones. Sin embargo, el Ti-30Nb-4Sn posee los valores más bajos para la R<sub>film</sub>. Los valores de este parámetro disminuyen con el aumento de potencial. Esta relación está totalmente de acuerdo con los valores de i<sub>pp</sub> anteriormente mostrados.

Respecto a los valores de  $CPE_{film}$ , se observa que no hay apenas diferencia entre las distintas aleaciones y que, en general, disminuye con el aumento de potencial. El Ti-30Nb-4Sn posee un valor mucho más alto de  $CPE_{film}$  que el resto de aleaciones.

Los valores de  $CPE_{dl}$  son también similares entre las distintas aleaciones y disminuyen con el aumento del potencial, excepto para el Ti-30N y Ti-30Nb-4Sn que presentan valores más elevados.

Por otra parte, los valores obtenidos para  $n_{film}$  están en torno a 0.5 y son mucho más bajos que los de  $n_{dl}$ , cuyo valor se aproxima a 1.

En general, a medida que aumenta el potencial, los valores de los distintos parámetros disminuyen, excepto los valores de  $R_{ct}$  para las aleaciones de Ti-6Al-4V F y PM, Ti c.p. y Ti-20Nb.

A partir de los valores de la Tabla 10 se ha calculado la resistencia a la polarización ( $R_p$ ) mediante la Ecuación 6. Los valores de capacitancia se han calculado empleando la relación propuesta por Brug et al. [13]. En las Ecuaciones 7 y 8 se muestran la expresiones empleadas para la capacitancia de la doble capa ( $C_{dl}$ ) y la de la capa pasiva ( $C_{film}$ ), respectivamente.

$$R_p = R_{ct} + R_{film} \quad \text{Ecuación 6}$$

$$C_{dl} = \left( \frac{CPE_{dl}}{(R_s^{-1} + R_{ct}^{-1})^{1-n_{dl}}} \right)^{1/n_{dl}} \quad \text{Ecuación 7}$$

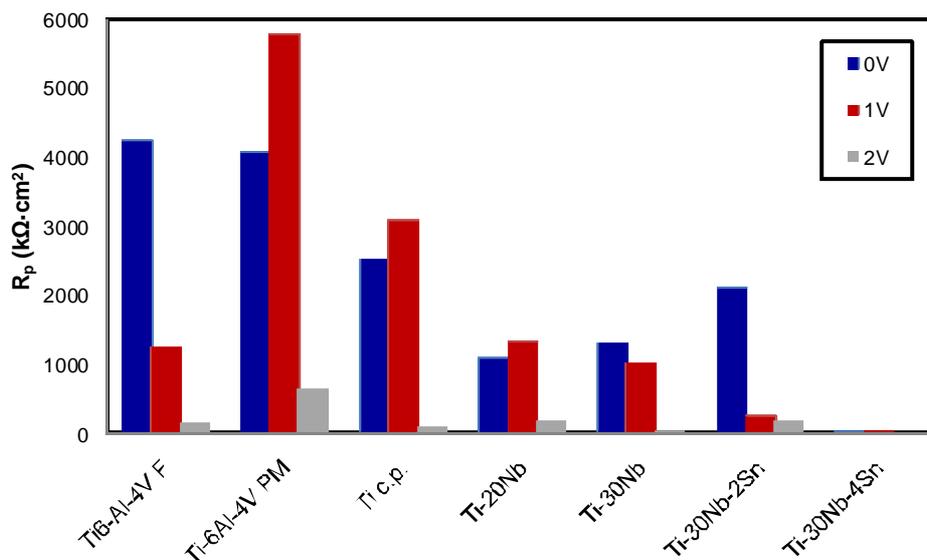
$$C_{film} = \left( \frac{CPE_{film}}{((R_s + R_{ct})^{-1} + R_{film}^{-1})^{1-n_{film}}} \right)^{1/n_{film}} \quad \text{Ecuación 8}$$

La Tabla 11 muestra los resultados obtenidos tras realizar los cálculos de  $R_p$ ,  $C_{dl}$  y  $C_{film}$

**Tabla 11.** Valores de  $R_p$ ,  $C_{dl}$  y  $C_{film}$  para las distintas aleaciones de titanio.

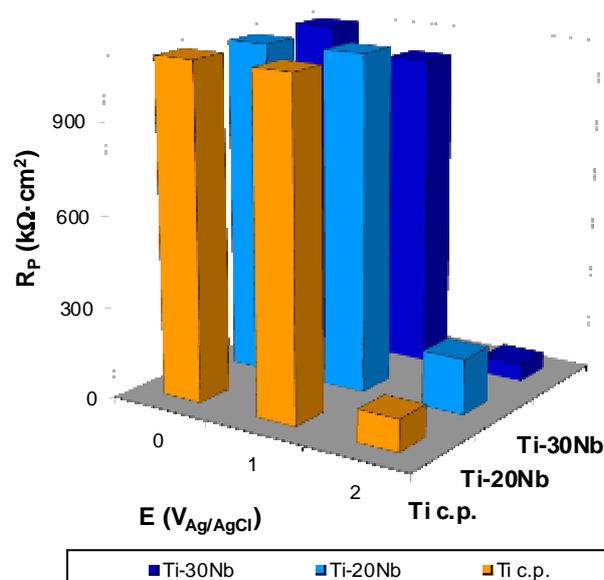
Aleación	$0V_{Ag/AgCl}$		
	$R_p$ ( $k\Omega \cdot cm^2$ )	$C_{dl}$ ( $\mu F/cm^2$ )	$C_{film}$ ( $\mu F/cm^2$ )
Ti6-Al-4V F	4251	13.3	6.9
Ti-6Al-4V PM	4079	27.2	68.6
Ti c.p.	2540	5.5	9.2
Ti-20Nb	1095	34.6	300.6
Ti-30Nb	1318	165.2	84.4
Ti-30Nb-2Sn	2113	11.8	45.7
Ti-30Nb-4Sn	44	44.1	119.2
$1V_{Ag/AgCl}$			
Ti6-Al-4V F	1271	6.6	383.8
Ti-6Al-4V PM	5788	7.9	422.1
Ti c.p.	3093	9.2	877.3
Ti-20Nb	1336	15.1	184.2
Ti-30Nb	1023	17.1	29.6
Ti-30Nb-2Sn	265	11.3	18.7
Ti-30Nb-4Sn	52	15.6	831.0
$2V_{Ag/AgCl}$			
Ti6-Al-4V F	164	4.1	0.13
Ti-6Al-4V PM	660	4.5	0.01
Ti c.p.	106	5.0	0.12
Ti-20Nb	182	10.5	0.004
Ti-30Nb	56	4.7	0.0003
Ti-30Nb-2Sn	203	7.6	0.30
Ti-30Nb-4Sn	13	11.8	8.4

En primer lugar, las resistencias a la polarización disminuyen con el potencial en todos los casos. Los valores más altos de  $R_p$  (Figura 52) los presenta el Ti-6Al-4V PM, seguido del Ti-6Al-4V F. Este comportamiento se corresponde de nuevo con los valores obtenidos de  $i_{pp}$ , en el que el Ti-6Al-4V sinterizado y forjado presentan los valores más bajos.



**Figura 52.** Comparación de los valores de resistencia a la polarización ( $R_p$ ) para las distintas aleaciones de titanio.

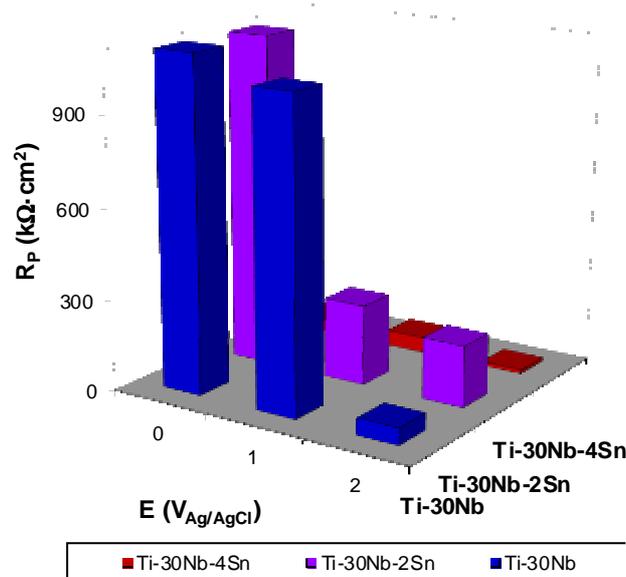
Al añadir Nb al Ti c.p. no se observa una gran variación de  $R_p$ , como se muestra en la Figura 53. Si se compara con la Figura 42, se observa que los valores obtenidos para  $R_p$  se corresponden con los de  $i_{pp}$ . Valores bajos de  $i_{pp}$  indican una mayor resistencia de la disolución pasiva, que es lo que indica el mayor valor del parámetro de  $R_p$ .



**Figura 53.** Comparación de los valores de resistencia a la polarización ( $R_p$ ) respecto al potencial aplicado para las aleaciones de Ti c.p., Ti-20Nb y Ti-30Nb.

Sin embargo, al añadir Sn a la aleación con un 30% en Nb se observa en la Figura 54 que el Ti-30Nb-4Sn es la aleación con menor  $R_p$  a todos los potenciales. Respecto al Ti-30Nb y Ti-30Nb-2Sn, tienen valores de  $R_p$  similares a  $2V_{Ag/AgCl}$ . A  $1V_{Ag/AgCl}$  este valor presenta una mayor diferencia, siendo mayor para el Ti-30Nb. Finalmente, a  $0V_{Ag/AgCl}$  la  $R_p$  es mayor para el Ti-30Nb-2Sn.

Cabe destacar el comportamiento del Ti-30Nb a  $1V_{Ag/AgCl}$ , pues presenta un valor de  $R_p$  muy elevado con respecto a las aleaciones con Sn.

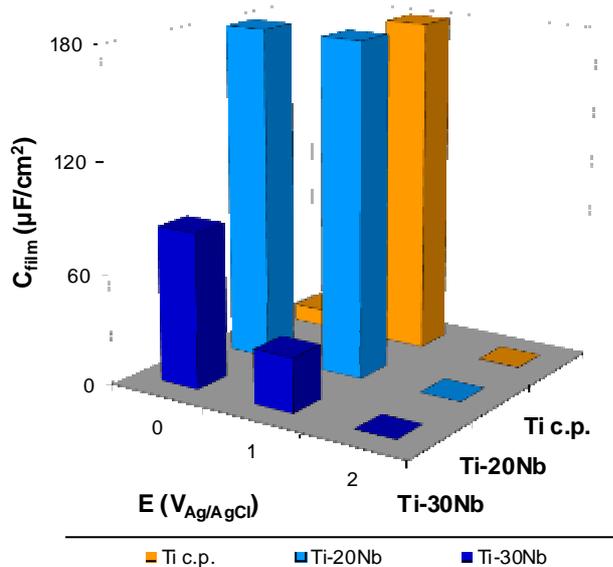


**Figura 54.** Comparación de los valores de resistencia a la polarización ( $R_p$ ) respecto al potencial aplicado para las aleaciones de Ti-30Nb, Ti-30Nb-2Sn y Ti-30Nb-4Sn.

En segundo lugar, las capacitancias son menores en  $2V_{Ag/AgCl}$  que en 0 y  $1V_{Ag/AgCl}$ . La  $C_{dl}$  presenta valores más bajos que la  $C_{film}$  para 0 y  $1V_{Ag/AgCl}$ , pero para  $2V_{Ag/AgCl}$  la  $C_{film}$  es notablemente más pequeña, alcanzando valores por debajo de 1, excepto para el Ti-30Nb-4Sn que presenta los valores más altos de  $C_{film}$ .

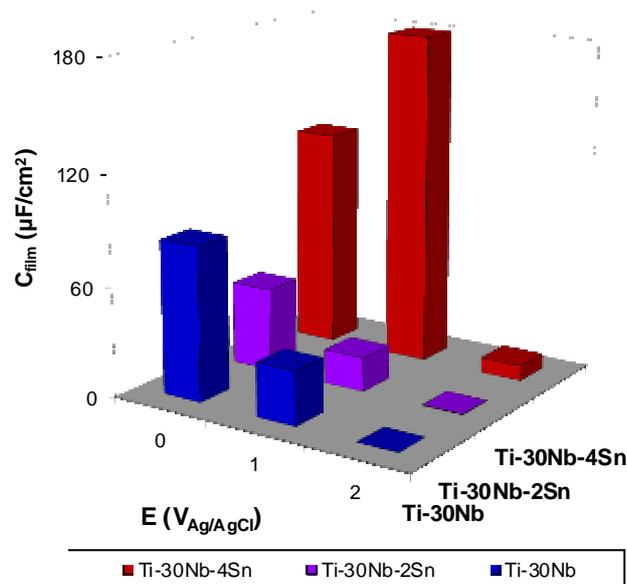
Comparando las aleaciones por grupos, se observa que el Ti-6Al-4V PM y F no presentan grandes diferencias entre parámetros. La aleación sinterizada presenta los valores más elevados que la forjada, excepto para la  $C_{film}$  a  $2V_{Ag/AgCl}$ , la cual es un orden de magnitud más pequeña.

Al añadir Nb al Ti se observa que los valores de  $R_p$  y de  $C_{film}$  disminuyen, excepto este último a  $0V_{Ag/AgCl}$  el cual se incrementa notablemente en Ti-20Nb y un poco menos para el Ti-30Nb. Los valores de  $C_{film}$  son bajos, excepto para el Ti-30Nb a  $0V_{Ag/AgCl}$ , como se observa en la Figura 55.



**Figura 55.** Comparación de los valores de capacitancia de la capa pasiva ( $C_{film}$ ) respecto al potencial aplicado para las aleaciones de Ti c.p., Ti-20Nb y Ti-30Nb.

En las aleaciones con un 30% en Nb se observa que al añadir un 2% en Sn se aumenta la  $R_p$  para  $2V_{Ag/AgCl}$  y disminuyen las capacitancias a 0 y  $1V_{Ag/AgCl}$ . El Ti-30Nb-2Sn presenta los valores más bajos de capacitancias con respecto a las demás aleaciones (Figura 56). Al aumentar el contenido en Sn a un 4% la  $R_p$  disminuye considerablemente a todos los potenciales y las capacitancias aumentan, sobretodo la  $C_{film}$ .



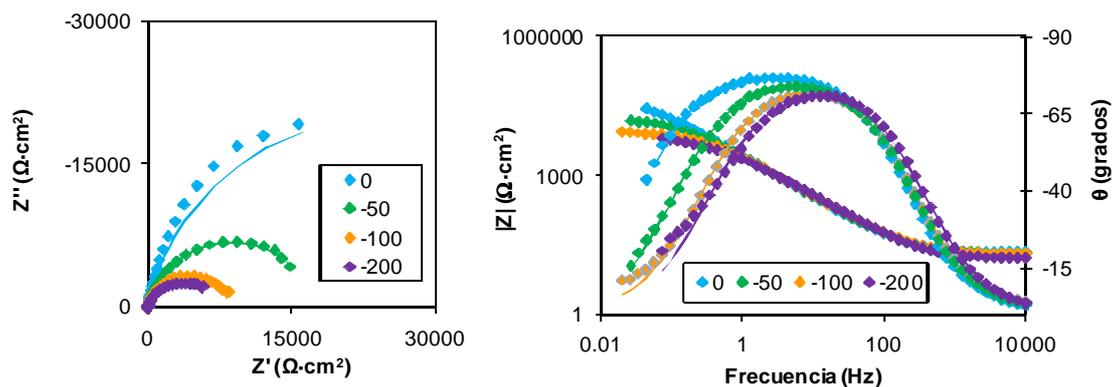
**Figura 56.** Comparación de los valores de capacitancia de la capa pasiva ( $C_{film}$ ) respecto al potencial aplicado para las aleaciones de Ti-30Nb, Ti-30Nb-2Sn y Ti-30Nb-4Sn.

### 2.3.2. Dominio catódico

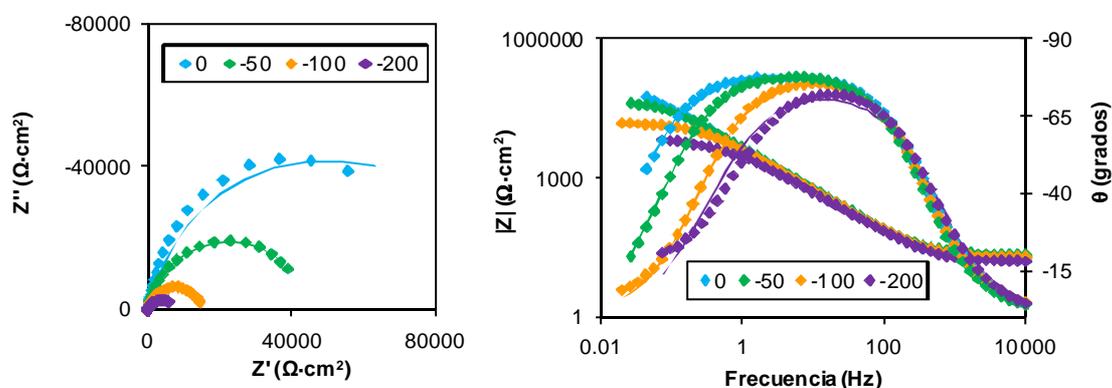
La aplicación de un potencial catódico constante permite la reducción de la capa pasiva de óxidos formada en la superficie de la aleación. Mediante estos ensayos se pretende caracterizar la superficie de la misma empleando dos aleaciones con la misma composición química, Ti-6Al-4V, pero distinto método de fabricación, forjado y pulvimetalurgia.

Para realizar este ensayo se deben elegir potenciales pertenecientes al dominio catódico para que la presencia de la capa pasiva sea despreciable [14], es por ello que el punto de partida es el valor de OCP de las aleaciones y se le aplican pequeños sobrepotenciales catódicos para que no se llegue a producir la reacción de evolución del hidrógeno. Estos sobrepotenciales serán de 0, -50, -100 y -200 mV.

Las Figura 57 y 58 muestran los diagramas de Nyquist y de Bode para cada una de las aleaciones de Ti-6Al-4V, forjada y sinterizada, a los sobrepotenciales aplicados. Las líneas sólidas representan los ajustes de los datos experimentales (puntos discretos) a los correspondientes Circuitos Eléctricos Equivalentes (CEE) utilizados para la interpretación de dichos datos.



**Figura 57.** Representación del diagrama de Nyquist y de Bode del Ti-6Al-4V PM para  $\eta = 0, -50, -100$  y  $-200$  mV<sub>Ag/AgCl</sub> en PBS a 37°C.



**Figura 58.** Representación del diagrama de Nyquist y de Bode del Ti-6Al-4V F para  $\eta = 0, -50, -100$  y  $-200$  mV<sub>Ag/AgCl</sub> en PBS a 37°C.

De los espectros de impedancia obtenidos se observa que, en todos los casos, a medida que disminuye el potencial el semicírculo es más pequeño. Por otra parte, sólo se observa la presencia de una constante de tiempo, pues la presencia de la capa pasiva es despreciable y, por tanto, no se aprecia en los resultados obtenidos. Además, tampoco se aprecia formación de hidrógeno en la superficie. Cabe destacar la dispersión producida al final de la impedancia debido a la inestabilidad del sistema cuando se trabaja a frecuencias tan bajas. Por lo comentado, el CEE propuesto para ajustar los datos experimentales de impedancias es un circuito simple, como se muestra en la Figura 59.



**Figura 59.** Circuito Eléctrico Equivalente simple para el análisis del Espectro de Impedancia Electroquímica en el dominio catódico.

En este caso el CEE se compone de una resistencia a la disolución ( $R_s$ ), una resistencia debido a la transferencia de carga ( $R_{ct}$ ) y un elemento de fase constante debido a la presencia de la doble capa ( $CPE_{dl}$ ). Igual que en el dominio anódico, la capacitancia de la doble capa ( $C_{dl}$ ) viene dada por la Ecuación 3.4. y la resistencia de polarización ( $R_p$ ) será únicamente la  $R_{ct}$ .

La Tabla 12 muestra los parámetros obtenidos tras el ajuste al CEE de los datos experimentales.

**Tabla 12.** Parámetros del CEE a  $\eta = 0, -50, -100$  y  $-200$  mV<sub>Ag/AgCl</sub> para el Ti-6Al-4V F y Ti-6Al-4V PM en PBS y a 37°C.

Ti-6Al-4V PM						
$\eta$ (mV <sub>Ag/AgCl</sub> )	$R_s$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$CPE_{dl}$ ( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )	$n$	$R_{ct}$ ( $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$C_{dl}$ ( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )	
0	22.4	76.9	0.87	48.66	29.71	
-50	21.3	79.7	0.86	16.96	28.21	
-100	20.9	78.5	0.86	8.33	27.63	
-200	16.7	82.8	0.86	6.42	28.34	
Ti-6Al-4V F						
$\eta$ (mV <sub>Ag/AgCl</sub> )	$R_s$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$CPE_{dl}$ ( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )	$n$	$R_{ct}$ ( $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$C_{dl}$ ( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )	
0	19.2	45.5	0.89	99.48	19.05	
-50	22.8	43.9	0.89	46.02	18.69	
-100	20.32	46.6	0.88	15.02	18.03	
-200	15.59	61.8	0.85	6.61	18.14	

De los valores anteriores se observa, en primer lugar, que a medida que aumenta el sobrepotencial la  $R_{ct}$  disminuye. Sin embargo, la capacitancia apenas varía con el sobrepotencial. En segundo lugar, las capacitancias son mayores para la aleación sinterizada que para la forjada.

Con todos los resultados recogidos en el presente capítulo se puede llevar a cabo una caracterización y estudio de todas las aleaciones de titanio empleadas. En el capítulo siguiente se procede a la discusión de los resultados

obtenidos para todas las aleaciones de titanio, estudiando la influencia del proceso de fabricación y de la composición química en las mismas.

### 3. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Devesa, F., Rial, S., Amigó, V. Processing and characterization of  $\beta$ -Ti alloys by means of powder metallurgy processing and blender elemental. 8<sup>th</sup> International Latin American Conference on Powder Technology.
- [2] Benavente-Martínez, E., Devesa, F., Amigó, V. (2010). Caracterización mecánica de aleaciones Ti-Nb mediante ensayos de flexión biaxial. *Revista de Metalurgia*, 46, 19-25.
- [3] Milošev, I., Metikoš-Huković, M., Strehblow, H.-H. (2000). Passive film on orthopedic TiAlV alloy formed in physiological solution investigated by X-ray photoelectron spectroscopy. *Biomaterials*, 21, 2103-2113.
- [4] Milošev, I., Kosec, T., Strehblow, H.-H. (2008). XPS and EIS study of the passive film formed on orthopaedic Ti-6Al-7Nb alloy in Hank's physiological solution. *Electrochimica Acta*, 53, 3547-3558.
- [5] Barranco, V., Escudero, M.L., García-Alonso, M.C. (2011). Influence of the microstructure and topography on barrier properties of oxide scales generated on blasted Ti6Al4V surfaces. *Acta Biomaterialia*, 7, 2716-27725.
- [6] Juttner, K. (1990). Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) of corrosion processes on inhomogeneous surfaces. *Electrochimica Acta*, 35, 1501-31508.
- [7] Armstrong, R.D., Henderson, M. (1972). Impedance plane display of a reaction with an absorbed intermediate. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 39, 81-90.
- [8] Growcock, F.B., Jasinski, R.J. (1989). Time-Resolved Impedance Electroscopy of Mild-Steel in Concentrated Hydrochloric-Acid. *Journal of The Electrochemical Society*, 136, 2310-2314.

- [9] Assis, S.L., Wolyneć, S., Costa, I. (2006). Corrosion characterization of titanium alloys by electrochemical techniques. *Electrochimica Acta*, 51, 1815-1819.
- [10] Martins, D.Q., Osório, W.R., Souza, M.E.P., Caram, R., Garcia, A. (2008). Effects of Zr content on microstructure and corrosion resistance of Ti-30Nb-Zr casting alloys for biomedical applications. *Electrochimica Acta*, 53, 2809-2817.
- [11] Cremasco, A., Osório, W.R., Freire, C.M.A., Garcia, A., Caram, R. (2008). Electrochemical corrosion behavior of a Ti-35Nb alloy for medical prostheses. *Electrochimica Acta*, 53, 4867-4874.
- [12] Milošev, I., Kosec, T., Strehblow, H.-H. (2008). XPS and EIS study of the passive film formed on orthopaedic Ti-6Al-7Nb alloy in Hank's physiological solution. *Electrochimica Acta*, 53, 3547-3558.
- [13] Brug, G.J., Vandeneeden, A.L.G., Sluytersrehabach M., Sluyters, J.H. (1984). The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 176, 275-295.
- [14] Milošev, I., Metikoš-Huković, M., Strehblow, H.-H. (2000). Passive film on orthopedic TiAlV alloy formed in physiological solution investigated by X-ray photoelectron spectroscopy. *Biomaterials*, 21, 2103-2113.

# CAPÍTULO 4

## DISCUSIÓN

---

El objetivo del presente capítulo es el de analizar los resultados obtenidos en el capítulo anterior distinguiendo entre la influencia del proceso de fabricación, de la composición química de la aleación y del potencial aplicado sobre la disolución pasiva del titanio y sus aleaciones.

### **1. INFLUENCIA DEL PROCESO DE FABRICACIÓN**

Para estudiar la influencia del proceso de fabricación se comparan los resultados obtenidos para la aleación Ti-6Al-4V (sinterizada y forjada). De este modo, al poseer la misma composición, las diferencias serán debidas únicamente al propio proceso de fabricación.

La diferencia en el proceso de fabricación se observa claramente al realizar un análisis microestructural (Figura 23 y 24). A pesar de contener ambos las mismas fases ( $\alpha + \beta$ ) el tipo de grano e incluso el tamaño del mismo varían de una aleación a otra. Es importante obtener una microestructura con un tamaño pequeño, pues se mejoran las propiedades mecánicas del material para uso biomédico, como la reducción del módulo de Young [1, 2]. El tamaño de grano y la morfología microestructural son los principales factores que controlan el comportamiento frente a la corrosión bajo fricción [3]. Estudios previos demuestran que el material forjado posee una microestructura y, por tanto, unas propiedades mecánicas adecuadas para ser empleada como prótesis [4]. Sin embargo, la pulvimetalurgia es una técnica novedosa que permite obtener tamaños de grano y subgrano mucho menores, incluso para fabricar nanomateriales [2, 5]. El inconveniente de esta técnica es el proceso de sinterizado, en el cual el tamaño de grano crece, por ello se deben hacer estudios que permiten determinar el ratio óptimo entre tiempo de sinterizado –

crecimiento de grano [6]. En el presente estudio el tiempo de sinterizado de las aleaciones es de 2h.

Por otra parte, se ha demostrado la influencia de la rugosidad y de la porosidad en la integración de la prótesis en el cuerpo humano [7-10]. Cuanto más aumenta la rugosidad, mayor es la oseointegración, sin embargo la superficie activa también aumenta promoviendo la corrosión [11]. Bandyopadhyay et al. realizaron un estudio en el que se demuestra la influencia de la porosidad en las propiedades mecánicas de la aleación y la respuesta in vivo en la medida en que la porosidad mejora la fijación biológica del crecimiento del tejido del implante y reduce las diferencias de rigidez entre los implantes y el hueso [12]. Según los resultados obtenidos en este estudio, las muestras con un 25% de porosidad mostraron la mayor concentración de  $Ca^{++}$  en los poros, lo que sugiere una mayor velocidad de generación de tejido y de integración comparadas con las muestras de menor porosidad.

A partir de los valores de capacitancia obtenidos se puede calcular el factor de rugosidad ( $R_f$ ) comparando la capacitancia debida a la presencia de la doble capa ( $C_{dl}$ ) del material rugoso (Ti-6Al-4V PM) con la del material liso (Ti-6Al-4V F), tal y como demuestran autores como I. Herraiz-Cardona et al. [13,14]. La ecuación aplicada para calcular el factor de rugosidad es la siguiente:

$$R_f = \frac{C_{dl} \text{ material rugoso}}{C_{dl} \text{ material liso}} \quad \text{Ecuación 9}$$

La Tabla 13 muestra los valores del factor de rugosidad calculados para los diferentes sobrepotenciales a partir de las capacitancias de la aleación forjada y sinterizada (Tabla 12).

**Tabla 13.** Valores de  $R_f$  del Ti-6Al-4V a  $\eta = 0, -50, -100$  y  $-200$  mV<sub>Ag/AgCl</sub> en PBS y a 37°C.

$\eta$ (mV <sub>Ag/AgCl</sub> )	$R_f$
0	1.56
-50	1.51
-100	1.53
-200	1.56

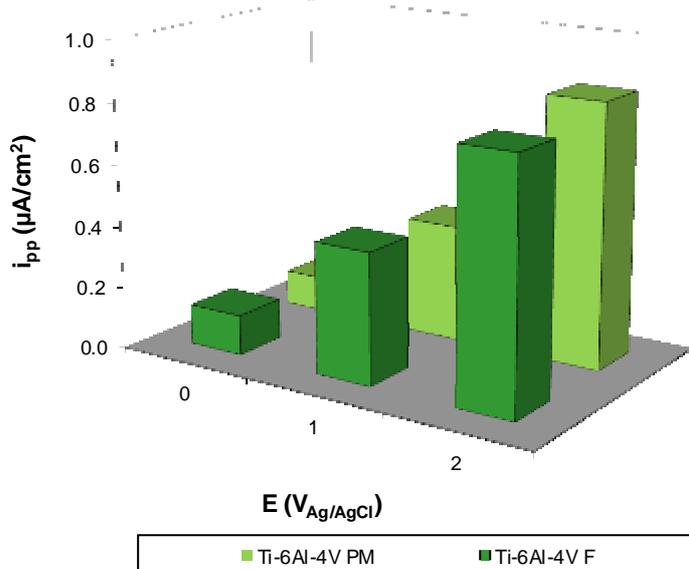
La media de los factores de rugosidad obtenidos para los distintos sobrepotenciales es de 1.54, lo que significa que el área del material rugoso (Ti-6Al-4V PM) es 1.54 veces mayor a la del material liso (Ti-6Al-4V F). Por tanto, sabiendo que el área nominal es de 1.13 cm<sup>2</sup>, se obtiene un área activa de 1.74 cm<sup>2</sup>. Estos valores son superiores a los obtenidos geoméricamente (Tabla 6) puesto que se está considerando la rugosidad para determinar el área activa y no únicamente la porosidad. V. Barranco et al. obtuvieron un valor de rugosidad para el Ti-6Al-4V (modificado superficialmente mediante agranallamiento de partículas) de 1.54, que es a lo que estos autores denominan *ratio entre el área real y la proyectada*. El estudio fue llevado a cabo empleando un análisis 3D de las imágenes obtenidas en el SEM [15]. Hurlen y Hornkjøl obtuvieron un valor de rugosidad para el titanio c.p. de 1.7 mediante ensayos galvanostáticos [16]. Con los resultados obtenidos del factor de rugosidad, siendo corroborados por la bibliografía, se puede afirmar que con la EIS es posible obtener determinar el área activa para aleaciones de titanio para uso biomédico.

Por otro lado, ambas aleaciones se pasivan espontáneamente, independientemente del proceso de fabricación. En todos los resultados obtenidos, se observa una gran similitud en el comportamiento frente a la corrosión entre las dos aleaciones, pues los valores de  $i_{pp}$  son muy similares entre ambas aleaciones, como se observa en la Figura 60.

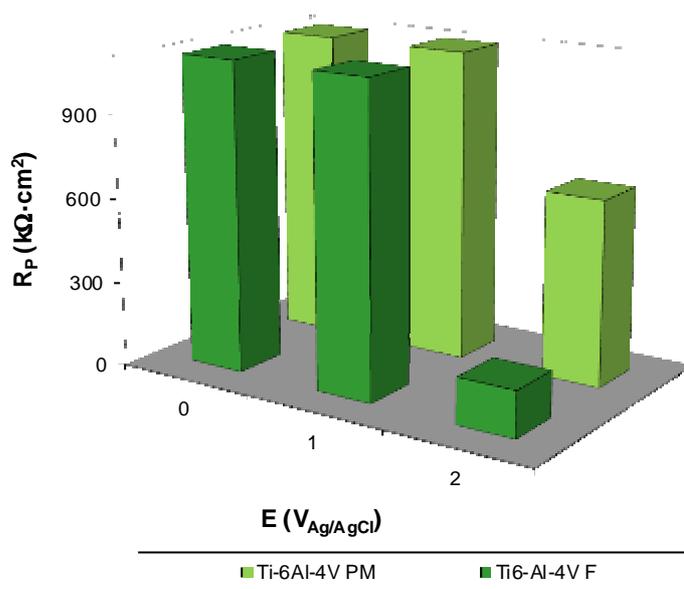
Respecto a la resistencia a la corrosión, el Ti-6Al-4V PM presenta mayor resistencia de polarización que la aleación forjada, sobre todo a 2 V<sub>Ag/AgCl</sub> tal y como se muestra en la Figura 60. Sin embargo, la capacitancia de la capa pasiva es menor para el Ti-6Al-4V PM, debido a que este parámetro decrece a

medida que lo hace la rugosidad [15]. Barraco et al. estudiaron que al aumentar el área activa el fenómeno de corrosión se incrementa, pero también lo hace la formación de óxidos y, con ello, la capa pasiva [11]. Por lo que, a medida que aumenta el potencial, la aleación forjada presenta una menor resistencia a la disolución pasiva. Esto se puede observar en las curvas de polarización (Figura 30), donde a partir de 1.5  $V_{Ag/AgCl}$  aproximadamente, la aleación forjada presenta un aumento de la densidad de corriente debido a la disolución transpasiva mientras que la aleación sinterizada mantiene la pasividad hasta el final del ensayo.

(a)



(b)



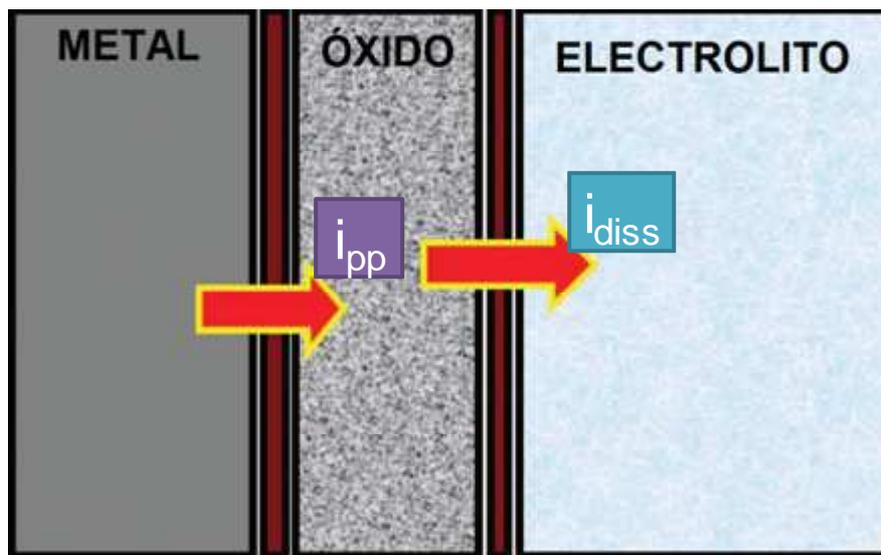
**Figura 60.** Comparación de los valores de (a) densidad de corriente de pasividad ( $i_{pp}$ ) y (b) resistencia de polarización ( $R_p$ ) respecto al potencial aplicado para las aleaciones de Ti-6Al-4V F y Ti-6Al-4V F.

Durante el proceso de pasivación, la densidad de corriente medida corresponde a dos procesos diferentes: el crecimiento de la capa de óxidos y la disolución pasiva, como se esquematiza en la **Figura 61**. De este modo, la

densidad de corriente medida ( $i_{pp}$ ) se puede dividir en dos contribuciones, tal y como muestra la siguiente ecuación [17]:

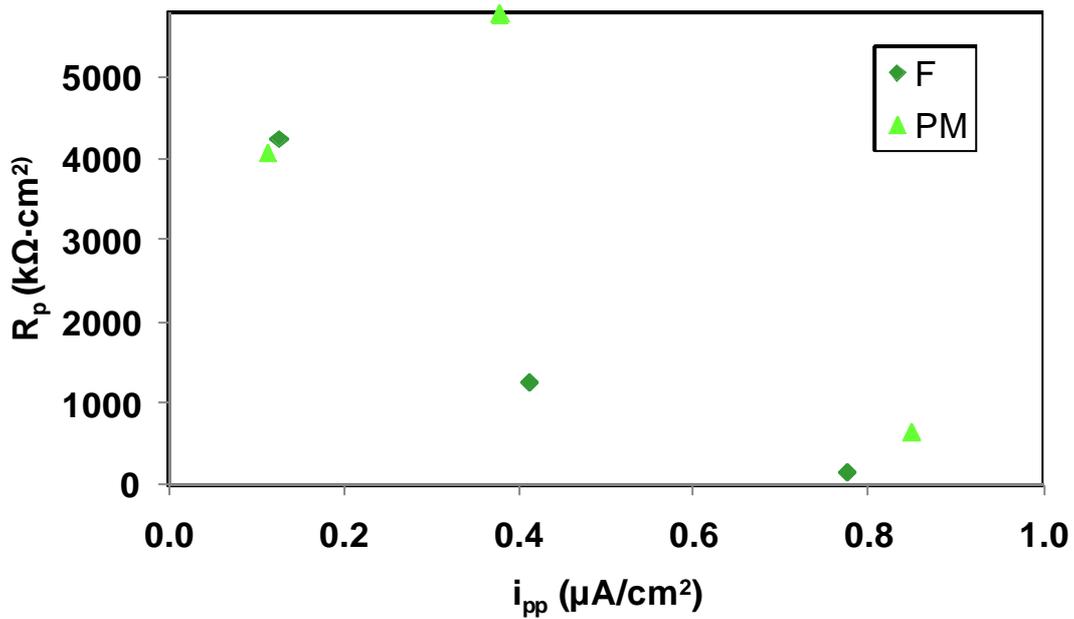
$$i_{pp} = i_{growth} + i_{diss} \quad \text{Ecuación 10}$$

donde  $i_{diss}$  es la parte de la densidad de corriente que representa la disolución del metal en el medio mientras que  $i_{growth}$  corresponde a la parte de la densidad de corriente empleada para la formación de la capa pasiva.



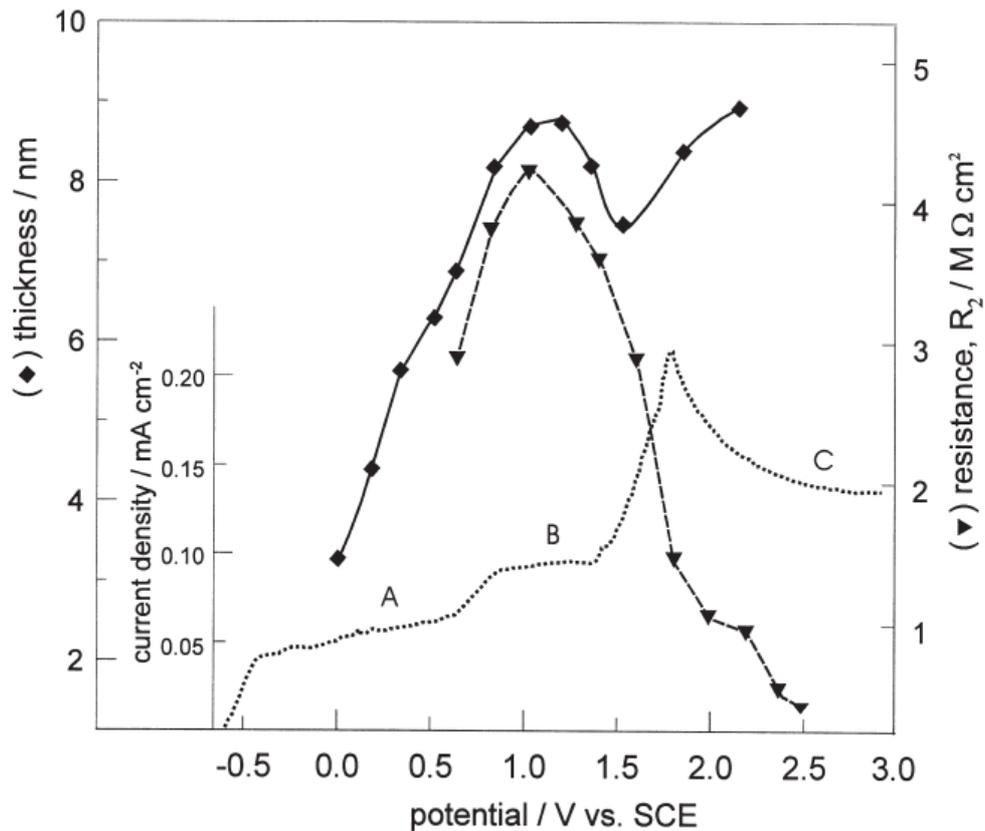
**Figura 61.** Esquema del proceso de pasivación [18].

El valor de  $i_{pp}$  proporciona información sobre la disolución pasiva, mientras que  $R_p$  es inversamente proporcional a la cantidad de cationes disueltos. De este modo, al representar estos dos valores, se puede analizar cómo es el crecimiento de la capa pasiva en función del proceso de fabricación. En la Figura 62 se observa que a medida que aumenta  $i_{pp}$  la  $R_p$  disminuye, excepto a  $1 V_{Ag/AgCl}$ , lo que indica que a medida que existe más disolución de cationes metálicos la disolución pasiva es mayor. De acuerdo con este modelo, la aleación forjada muestra un valor mayor de  $i_{pp}$  y un valor menor de  $R_p$ , lo que significa que la mayoría de los cationes metálicos se disuelven en el electrolito en vez de contribuir en el crecimiento de la capa pasiva, como ocurre con la aleación sinterizada.



**Figura 62.** Representación de la resistencia de polarización ( $R_p$ ) respecto a la densidad de corriente de pasividad ( $i_{pp}$ ) para las aleaciones de Ti-6Al-4V F y Ti-6Al-4V F.

Milošev et al. [19] realizaron un estudio donde se presenta la evolución de la capa pasiva y de la resistencia a la polarización frente al potencial aplicado de la aleación de Ti-6Al-4V en suero fisiológico, mostrado en la Figura 63. Según los resultados obtenidos en este estudio la capa pasiva alcanza un máximo de unos 9 nm a 1  $V_{SHE}$ , disminuyendo de 1 a 1.5  $V_{SHE}$  y volviendo a aumentar. Esto explicaría porque a 1  $V_{Ag/AgCl}$  el valor de  $R_p$  aumenta con la  $i_{pp}$  en la aleación sinterizada.



**Figura 63.** Curva de polarización de la aleación Ti-6Al-4V en suero fisiológico con una velocidad de barrido de 20 mV/s. El eje de la izquierda presenta el espesor de la capa pasiva en función del potencial aplicado, obtenido por XPS. El eje de la derecha presenta resistencia en función del potencial aplicado, obtenido por EIS [19].

En resumen, al trabajar con potenciales anódicos, se observa una mayor similitud entre ambas aleaciones, aunque cabe destacar que la aleación sinterizada presenta una mejor resistencia frente a la corrosión, sobre todo a potenciales más anódicos. Esto puede ser debido a la estabilidad de la capa pasiva de la aleación sinterizada. Varios autores demuestran que pequeños poros en la aleación hacen que decrezca la capacitancia, lo que conlleva una disminución de la constante dieléctrica de la capa pasiva y un aumento del espesor de la misma [20, 21]. Debido a la mejora de las propiedades mecánicas, al incremento de la resistencia a la corrosión y de la oseointegración de la aleación obtenida por pulvimetalurgia, se establece que esta técnica es una buena alternativa como proceso de fabricación de biomateriales. Es por ello que las aleaciones que posteriormente se analizan se obtienen también por esta técnica.

## **2. INFLUENCIA DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA**

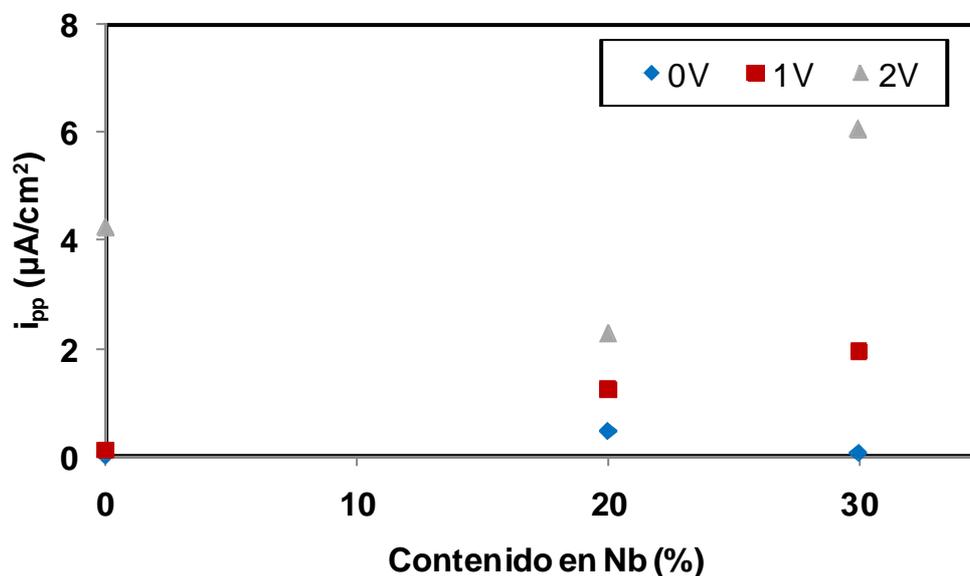
A continuación se analiza la influencia de la adición de dos elementos aleantes, niobio (Nb) y estaño (Sn), sobre la resistencia a la corrosión de las aleaciones de titanio.

### **2.1. NIOBIO (Nb)**

Para estudiar la influencia en la resistencia a la corrosión de las aleaciones de Ti al añadir Nb, se analizan los resultados obtenidos para el Ti c.p., el Ti-20Nb y el Ti-30Nb, donde se le añade un 20% y un 30% de Nb, respectivamente. Estudios previos demuestran que un aumento del contenido en Nb en aleaciones Ti-Nb disminuye el módulo elástico, de 110 – 100 GPa a 70 - 60 GPa en aleaciones que contengan entre un 20 a 50% de Nb en peso, y estabiliza la fase  $\beta$  [22]. Además, un aumento del contenido en Nb aumenta el límite elástico decreciendo la elongación de los granos y, por tanto, su tamaño [23], tal y como se puede apreciar en las Figuras 25 - 27. Hay que tener en cuenta que la microestructura de las aleaciones Ti-Nb es sensible a la concentración de Nb, a medida que aumenta el contenido en Nb, se pasa de una fase  $\alpha$  (Ti c.p.) a una fase  $\alpha + \beta$  (Ti-20Nb) o a una fase  $\beta$  (Ti-30Nb). Estudios previos [24] demuestran que el 25% en Nb es el valor límite entre aleaciones tipo  $\alpha + \beta$  y aleaciones tipo  $\beta$ , para aleaciones obtenidas mediante PM.

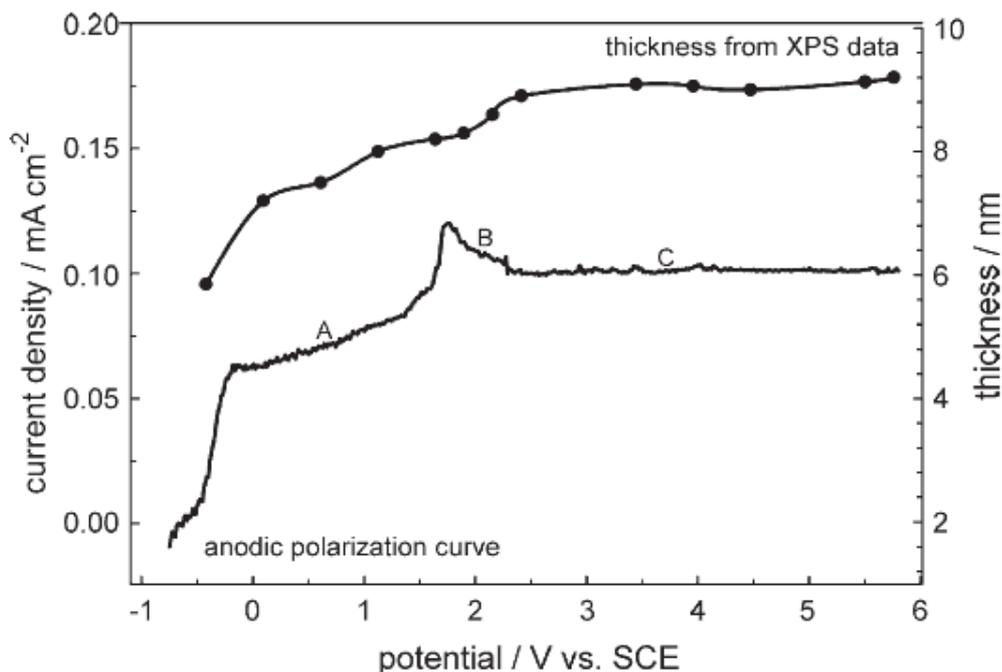
Por otro lado, a medida que la concentración de Nb es mayor, el potencial de corrosión se hace más negativo y la densidad de corrosión aumenta. Oliveira y Guastaldi demostraron que este hecho también ocurre al añadir molibdeno al Ti c.p., pues el Mo, igual que el Nb, es un estabilizador de la fase  $\beta$  [25]. El estudio llevado a cabo por Geetha et al. revela que las aleaciones con altos niveles de fase  $\alpha$  exhiben un comportamiento frente a la corrosión inferior a aquellas aleaciones en las que la concentración de fase  $\beta$  es mayor debido a la distribución de los elementos aleantes en varias fases [26]. Además, en comparación con las aleaciones  $\alpha + \beta$ , las aleaciones  $\beta$  de titanio generalmente poseen una mayor resistencia a la corrosión. Sin embargo, la resistencia a la corrosión depende de factores como la

composición, el medio y la microestructura. En la Figura 64 se muestra la variación de la  $i_{pp}$  al añadir Nb. Por lo general, la disolución pasiva aumenta al añadir Nb.



**Figura 64.** Valor de la densidad de corriente de pasividad ( $i_{pp}$ ) a los diferentes potenciales aplicados en función del contenido en Nb (%).

Respecto a la formación de la capa pasiva, las aleaciones con Nb, además de presentar óxidos de Ti en su composición ( $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ), también presentan óxidos de Nb ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) [27], lo que causa cambios estequiométricos en la disolución de los óxidos de titanio presentes en la capa pasiva de la aleación, modificando el comportamiento frente a la corrosión de la misma [28]. Los cationes  $\text{Nb}^{+5}$  causan un efecto estabilizador de la capa pasiva, lo que hace que la aleación sea más resistente a la corrosión. Wang et al. han estudiado recientemente el comportamiento frente a la corrosión del Nb puro en PBS, en el que se demuestra el carácter protector de los óxidos de Nb y que la capa pasiva se encuentra estabilizada por el  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  [29]. Milošev et al. realizaron un estudio sobre la formación de la capa pasiva del Ti-6Al-7Nb en el que presentan la evolución de su espesor con respecto al potencial aplicado [30], como se muestra en la Figura 65.



**Figura 65.** Curva de polarización de la aleación Ti-6Al-7Nb en suero fisiológico a 37°C con una velocidad de barrido de 20 mV/s. El eje de la izquierda presenta el espesor de la capa pasiva en función del potencial aplicado, obtenido por XPS. El eje de la derecha presenta resistencia en función del potencial aplicado, obtenido por EIS [29].

En las Figuras 53 y 55 se muestra una comparación de los resultados de  $R_p$  y  $C_{film}$ , respectivamente en función del potencial aplicado de las aleaciones con Nb. Estos gráficos muestran que el Ti-30Nb posee valores más altos de resistencia de polarización y valores más bajos para las capacitancias de la capa pasiva, comparado con el Ti c.p. y el Ti-20Nb. El Ti-30Nb posee una mayor resistencia frente a la corrosión, lo que permite afirmar que esta aleación posee unas mejores características como biomaterial.

## 2.2. ESTAÑO (Sn)

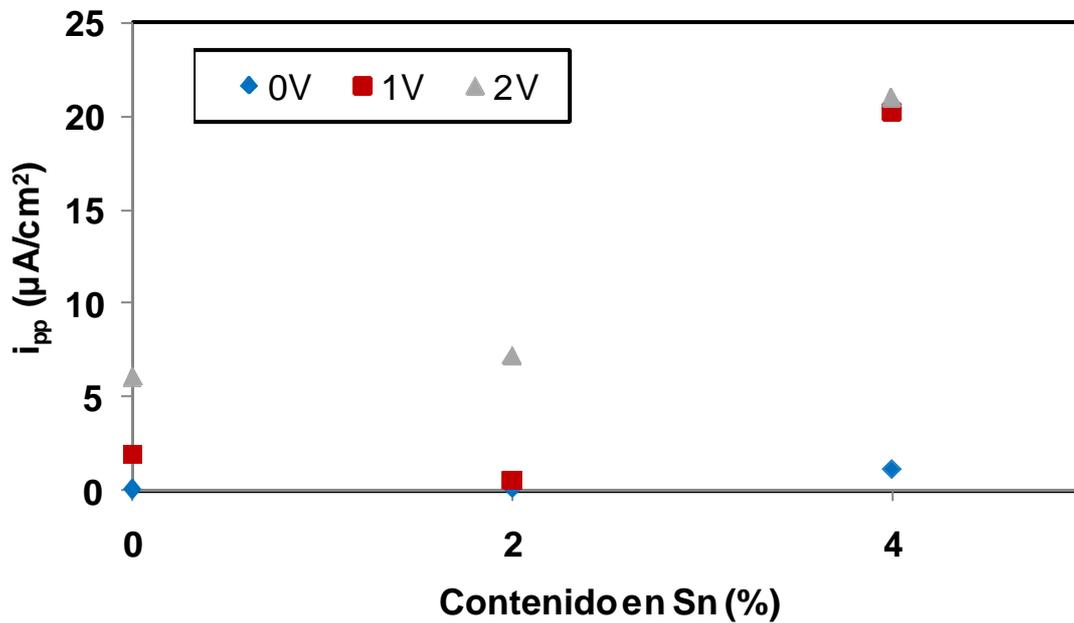
Una vez determinada la concentración óptima de Nb en las aleaciones Ti-Nb para uso biomédico, es interesante estudiar cómo mejorar las limitaciones que presenta esta aleación. Es por ello que a la aleación de Ti-30Nb se le añade un 2 y un 4% de Sn, el cual es también un estabilizador de la fase  $\beta$  y, además, es un elemento importante durante la fase de sinterizado, pues forma una fase líquida que reduce el tamaño de poro, la porosidad y produce densificación [24].

Añadiendo un 2% de Sn a la aleación de Ti-30Nb se consigue que la porosidad pase de un 13.23% a un 6.56%. En las imágenes de la microestructura de las aleaciones Ti-30Nb, Ti-30Nb-2Sn y Ti-30Nb-4Sn (figuras 27 - 29) se observa una ausencia de homogeneidad en la aleación con un 30% en Nb debido a la falta de difusión entre el Ti-Nb. Se observa una mayor homogeneidad en las microestructuras con la adición de Sn.

Respecto a las propiedades mecánicas, varios estudios han demostrado que las aleaciones Ti-Nb-Sn tienen los módulos de Young más bajos de las aleaciones de Ti conocidas hasta el momento, este valor está por debajo de los 55 GPa [31]. Jung et al. [32] calcularon el módulo de Young para el Ti-35Nb-4Sn, cuyo valor es de 40 GPa. Kuroda et al. [33] también hicieron una comparativa entre varias aleaciones de Ti-Nb-Ta-Sn, observándose que la aleación Ti-29Nb-13Ta-2Sn es una de las que presenta el módulo de Young más bajo, incluso que la misma aleación sin Sn y con 4.6 y 6% de Sn. También se ha observado que la resistencia a la tracción de las aleaciones Ti-Nb-Sn es superior a la del Ti-6Al-4V [31].

Zheng et al. realizaron un estudio donde se observó una buena resistencia a la corrosión de las aleaciones Ti-16Nb-xSn ( $x = 4, 4.5$  y  $5$  %) en disolución de Hank, en las cuales el contenido de Sn no influye en la polarización anódica, pero sí que posee un mayor valor de densidad de corriente de pasivación la aleación con mayor contenido en Sn (5%) [34]. De acuerdo con este estudio, en los resultados obtenidos se observa que la aleación con mayor contenido en Sn (4%) es la que presenta una mayor disolución pasiva, como se muestra en la Figura 66. La aleación Ti-30Nb-2Sn es la que presenta un mejor comportamiento frente a la corrosión. Generalmente, esta aleación muestra los valores más bajos de densidad de corriente de corrosión, de pasivación, de pasividad y de pico, siendo estas diferencias más importantes a medida que aumenta el potencial, junto con una alta resistencia de polarización. En general, los valores para el Ti-30Nb-2Sn son bastante similares al de la aleación Ti-30Nb, mostrando mejor comportamiento frente a la corrosión. La capa pasiva de las aleaciones Ti-Nb-Sn posee SnO<sub>2</sub> en su composición, además de óxidos de Ti y de Nb [34]. Es

posible que la resistencia frente a la corrosión de esta aleación sea debida a la estabilidad de la capa pasiva al incorporar el Sn.



**Figura 66.** Valor de la densidad de corriente de pasividad ( $i_{pp}$ ) a los diferentes potenciales aplicados en función del contenido en Sn (%).

Respecto a los resultados obtenidos para el Ti-30Nb-4Sn, cabe destacar la baja resistencia a la corrosión de dicha aleación y la poca estabilidad de la capa pasiva. En la Figura 32, donde se muestran las curvas de polarización para las aleaciones con 30% en Nb, se observa que esta aleación no presenta zona de pasividad, pues la densidad de corriente aumenta a medida que aumenta el potencial aplicado. Por ello, la aleación Ti-30Nb-4Sn no podría ser empleada como biomaterial.

### 3. **BIBLIOGRAFÍA**

- [1] Adamek, G., Jakubowicz, J. (2010). Microstructure of the mechanically alloyed and electrochemically etched Ti-6Al-4V and Ti-15Zr-4Nb nanocrystalline alloys. *Materials Chemistry and Physics*, 124, 1198-1204.
- [2] Jorgensen, D.J., Dunand, D.C. (2010). Ti-6Al-4V with micro and macropores produced by powder sintering and electrochemical dissolution of steel wires. *Materials Science and Engineering A*, 527, 849-853.
- [3] Atapour, M., Pilchak, A., Frankel, G.S., Williams, J.C. (2010). Corrosion behavior of investment cast and friction stir processed Ti-6Al-4V. *Corrosion Science*, 52, 3062-3069.
- [4] Ohkubo, C., Watanabe, I., Ford, J.P., Nakajima, H., Hosoi, T., Okabe, T. (2000). The machinability of cast titanium and Ti-6Al-4V. *Biomaterials*, 21, 421-428.
- [5] Soufiani, A.M., Enayati, M.H., Karimzadeh, F. (2010). Fabrication and characterization of nanostructured Ti6Al4V powder from machining scraps. *Advanced Powder Technology*, 21, 336-340.
- [6] Devesa, F., Rial, S., Amigó, V. Processing and characterization of  $\beta$ -Ti alloys by means of powder metallurgy processing and blender elemental. 8<sup>th</sup> International Latin American Conference on Powder Technology.
- [7] Reig, L., Amigó, V., Busquets, D., Calero, J.A. (2012). Development of porous Ti6Al4V samples by microsphere sintering. *Journal of Materials Processing Technology*, 212, 3-7.
- [8] Jakubowicz, J., Adamek, G. (2009). Preparation and properties of mechanically alloyed and electrochemically etched porous Ti-6Al-4V. *Electrochemistry Communications*, 11, 1772-1775.

- [9] Jo, Y.J., Lee, C.M., Jang, H.S., Lee, N.S., Suk, J.H., Lee, W.H. (2007). Mechanical properties of fully porous and porous-surfaced Ti-6Al-4V implants fabricated by electro-discharge sintering. . *Journal of Materials Processing Technology*, 194, 121-125.
- [10] Dewidar, M.M., Lim, J.K. (2008). Properties of solid core and porous surface Ti-6Al-4V implants manufactured by powder metallurgy. *Journal of alloys and Compounds*, 454, 442-446.
- [11] Barranco, V., Escudero, M.L., García-Alonso, M.C. (2011). Influence of the microstructure and topography on the barrier properties of oxide scales generated on blasted Ti6Al4V surfaces. *Acta Biomaterialia*, 7, 2716-2725.
- [12] Bandyopadhyay, A., Espana, F., Balla, V.K., Bose, S., Ohgami, Y. (2010). Influence of porosity on mechanical properties and in vivo response of Ti6Al4V. *Acta Biomaterialia*, 6, 1640-1648.
- [13] Herraiz-Cardona, I., Ortega, E., Antón, J.G., Pérez-Herranz, V. (2011). Assessment of the roughness factor effect and the intrinsic catalytic activity for hydrogen evolution reaction on Ni-based electrodeposits. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 9428-9438.
- [14] Herraiz-Cardona, I., Ortega, E., Vázquez-Gómez, L., Pérez-Herranz, V. (2011). Electrochemical characterization of a NiCo/Zn cathode for hydrogen generation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 11578-11587.
- [15] Barranco, V., Escudero, M.L., García-Alonso, M.C. (2007). 3D, chemical and electrochemical characterization of blasted Ti6Al4V surfaces: Its influence on the corrosion behavior. *Electrochimica Acta*, 52, 4374-4384
- [16] Hurlen, T., Hornkjøl, S. (1991). Anodic growth of passive films on titanium. *Electrochimica Acta*, 36, 189-195.

- [17] Olsson, C.O.A., Hamm, D., Landolt, D. (2000). Evaluation of Passive Film Growth Models with the Electrochemical Quartz Crystal Microbalance on PVD Deposited Cr. *Journal of The Electrochemical Society*, 147, 4093-4102.
- [18] Valero-Vidal, C., Igual-Muñoz, A., Olsson, C.O.A., Mischler, S. (2012). Passivation of a CoCrMo PVD Alloy with Biomedical Composition under Simulated Physiological Conditions Studied by EQCM and XPS. *Journal of The Electrochemical Society*, 159, 233-243.
- [19] Milošev, I., Metikoš-Huković, M., Strehblow, H.-H. (2000). Passive film on orthopedic TiAlV alloy formed in physiological solution investigated by X-ray photoelectron spectroscopy. *Biomaterials*, 21, 2103-2113.
- [20] Aziz-Kerrzo, M., Conroy, K.G., Fenelon, A.M., Farrell, S.T., Breslin, C.B. (2001). Electrochemical studies on the stability and corrosion resistance of titanium-based implant materials. *Biomaterials*, 22, 1531-1539.
- [21] Souza, M.E.P., Ballester, M., Freire, C.M.A. (2007). EIS characterisation of Ti anodic oxide porous films formed using modulated potential. *Surface and Coatings Technology*, 201, 7775-7780.
- [22] Cremasco, A., Osório, W.R., Freire, C.M.A., Garcia, A., Caram, R. (2008). Electrochemical corrosion behavior of a Ti-35Nb alloy for medical prostheses. *Electrochimica Acta*, 53, 4867-4874.
- [23] Martins, D.Q., Osório, W.R., Souza, M.E.P., Caram, R., Garcia, A. (2008). Effects of Zr content on microstructure and corrosion resistance of Ti-30Nb-Zr casting alloys for biomedical applications. *Electrochimica Acta*, 53, 2809-2817.
- [24] Benavente-Martínez, E., Devesa, F., Amigó, V. (2010). Caracterización mecánica de aleaciones Ti-Nb mediante ensayos de flexión biaxial. *Revista de Metalurgia*, 46, 19-25.

- [25] Oliveira, N.T.C., Guastaldi, A.C. (2009). Electrochemical stability and corrosion resistance of Ti-Mo alloys for biomedical applications. *Acta Biomaterialia*, 5, 399-405.
- [26] Geetha, M., Mualdi, K., Gogia, A.K., Asokamani, R., Baldev, R. (2004). Influence of microstructure and alloying elements on corrosion behavior of Ti-13Nb-13Zr alloy. *Corrosion Science*, 46, 877-892.
- [27] Metikoš-Huković, M., Kwokal, A., Piljac, J. (2003). The influence of niobium and vanadium on passivity of titanium-based implants in physiological solution. *Biomaterials*, 24, 3765-3775.
- [28] Kuroda, D., Niinomi, M., Morinaga, M., Kato, Y., Yashiro, T. (1998). Design and mechanical properties of new  $\beta$  type titanium alloys for implant materials. *Materials Science and Engineering*, A243, 244-249.
- [29] Wang, W., Mohammadi, F., Alfantazi, A. (2012). Corrosion behavior of niobium in phosphate buffered saline solutions with different concentrations of bovine serum albumin. *Corrosion Science*, 57, 11-21.
- [30] Milošev, I., Kosec, T., Strehblow, H.-H. (2008). XPS and EIS study of the passive film formed on orthopaedic Ti-6Al-7Nb alloy in Hank's physiological solution. *Electrochimica Acta*, 53, 3547-3558.
- [31] Miura, K., Yamada, N., Hanada, S., Jung, T., Itoi, E. (2011). The bone tissue compatibility of a new Ti-Nb-Sn alloy with a low Young's modulus. *Acta Biomaterialia*, 7, 2320-2326.
- [32] Jung, T.K., Matsumoto, H., Abumiya, T., Masahashi, N., Kim, K.S. (2010). Mechanical properties-graded Ti alloy implants for orthopedic applications. *Materials Science Forum*, 631-632, 205-210
- [33] Kuroda, D., Niinomi, M., Morinaga, M., Kato, Y., Yashiro, T. (1998). Design and mechanical properties of new  $\beta$  type titanium alloys for implant materials. *Materials Science and Engineering*, A243, 244-249.

- [34] Zheng, Y.F., Wang, B.L., Wang, J.G., Li, C., Zhao, L.C. (2006). Corrosion behaviour of Ti-Nb-Sn shape memory alloys in different simulated body solutions. *Materials Science and Engineering: A*, 438-440, 891-895.

# CAPÍTULO 5

## CONCLUSIONES

---

El comportamiento electroquímico de nuevas aleaciones de titanio ha sido investigado mediante técnicas electroquímicas (curvas potenciodinámicas, medidas potencioestáticas y Espectroscopía de Impedancia Electroquímica) en un medio acuoso que simula de manera aproximada el fluido sinovial humano que permanece en contacto con la prótesis dentro del organismo a 37 °C. A partir de estos resultados se ha estudiado la influencia del proceso de fabricación y de la composición química de las aleaciones de titanio en el comportamiento frente a la corrosión de las mismas.

- Con el estudio realizado se ha demostrado que **la aleación Ti-6Al-4V se pasiva espontáneamente independientemente del proceso de fabricación**. Sin embargo, su resistencia a la corrosión sí que está condicionada por el proceso de fabricación, viéndose ligeramente incrementada en la aleación obtenida por pulvimetalurgia.
- Por otro lado, la **rugosidad** es un parámetro importante en el **comportamiento electroquímico** de las aleaciones de titanio. Se ha comprobado que una mayor rugosidad aumenta el área activa de la aleación, lo que promueve la corrosión, pero también la formación de óxidos en la superficie de la aleación. La rugosidad y la porosidad **incrementan la oseointegración** del material en el hueso, proporcionándole unas mejores características como biomaterial. Por ello, con los resultados obtenidos, se establece que la **pulvimetalurgia** es una buena **técnica de fabricación de aleaciones de titanio** para uso biomédico.

- Se ha comprobado que mediante la **Espectroscopía de Impedancia Electroquímica** es posible determinar los valores del **factor de rugosidad** ( $R_f$ ) del Ti-6Al-4V, los cuales coinciden con los de la literatura.
- Cabe destacar la **influencia de la composición química** en el **comportamiento electroquímico** de las aleaciones de titanio. A medida que se añade niobio se incrementa la concentración de **fase  $\beta$**  a la aleación, lo que implica unas mejores propiedades mecánicas. Respecto a la resistencia a la corrosión, se ve incrementada con la adición de niobio en la medida en que se estabiliza la capa pasiva. En este estudio la aleación Ti-30Nb presenta una mejor resistencia a la corrosión, comparándola con el Ti c.p. y el Ti-20Nb.
- La **adición de estaño** a la aleación de Ti-30Nb implica una **mejor difusión Ti-Nb**, lo que se encuentra reflejado en los resultados obtenidos. La adición de un 2% en estaño homogeneiza la microestructura y **mejora la resistencia a la corrosión** del Ti-30Nb. Sin embargo, el comportamiento frente a la corrosión de la aleación con un 4% de estaño no es bueno en la medida que no se comporta como una aleación pasiva para uso biomédico.

El presente Trabajo de Fin de Máster es un estudio preliminar sobre el comportamiento frente a la corrosión de nuevas aleaciones de titanio. Como líneas futuras de investigación se podría contemplar:

- Estudios electroquímicos de aleaciones de titanio obtenidas mediante pulvimetalurgia en el que se varíe la presión de compactación y/o tiempo de sinterizado.
- La variación en contenido Nb – Sn para encontrar el ratio óptimo entre propiedades mecánicas – resistencia frente a la corrosión para la obtención de nuevos materiales para uso biomédico.

- Estudios de cinéticas de pasivación para comprender el mecanismo de formación de la capa pasiva de las nuevas aleaciones.
- Estudios tribo-electroquímicos en el que se caracterice la corrosión bajo condiciones de desgaste, simulando de forma más parecida la función del material en el cuerpo humano.

La búsqueda de nuevas aleaciones de titanio es importante para la mejora de los materiales para uso biomédico. Las aleaciones de titanio tipo  $\beta$  están presentando buenos resultados para los investigadores en esta área, lo que resulta una motivación para seguir investigando en ello.

