
**MASTER OFICIAL EN SEGURIDAD
INDUSTRIAL Y MEDIO AMBIENTE**



**PROGRAMA OFICIAL DE POSGRADO:
Ingeniería y Producción Industrial**

**EFECTO DEL TRATAMIENTO
TÉRMICO Y DEL POTENCIAL
APLICADO EN EL COMPORTAMIENTO
ELECTROQUÍMICO DE LA ALEACIÓN
BIOMÉDICA CoCrMo EN MEDIOS
FISIOLÓGICOS**

TESIS DE MASTER

**AUTOR:
Carlos Valero Vidal**

**DIRECTORA:
Dra. D^a Anna Igual Muñoz**

Valencia, Diciembre 2008

ÍNDICE

CAPÍTULO I: OBJETIVOS Y ANTECEDENTES

1	OBJETIVO	1
2	JUSTIFICACIÓN.....	2
3	INTRODUCCIÓN	4
3.1	ANTECEDENTES	4
3.2	ALEACIONES DE CROMO-COBALTO-MOLIBDENO	7
3.3	TRATAMIENTOS TÉRMICOS	10
3.3.1	Colada	11
3.3.2	Solubilización Inicial.....	13
3.3.3	Sinterizado de Microesferas	14
3.3.4	Prensado Isostático en Caliente	17
3.3.5	Solubilización final.....	18
4	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	19

CAPÍTULO II: METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

1	CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL	21
2	MEDIDA DE LA MICRODUREZA	24
3	MEDIDAS ELECTROQUÍMICAS.....	25
3.1	DISOLUCIONES EMPLEADAS	25
3.2	MATERIALES PROTÉSICOS	27
3.3	MONTAJE EXPERIMENTAL	28

3.4	TRATAMIENTO SUPERFICIAL.....	32
3.5	SECUENCIA EXPERIMENTAL Y MEDIDAS ELECTROQUÍMICAS.....	32
3.5.1	POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO.....	34
3.5.2	CURVAS POTENCIODINÁMICAS	34
3.5.3	ENSAYOS POTENCIOSTÁTICOS	37
3.5.4	TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIAS ELECTROQUÍMICAS	39

CAPÍTULO III: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1	ANÁLISIS METALOGRAFICO	45
2	RESULTADOS ELECTROQUÍMICOS	48
2.1	OCP.....	48
2.1.1	Influencia del tratamiento térmico	48
2.1.2	Influencia de la composición de las disoluciones	50
2.2	CURVAS DE POLARIZACIÓN POTENCIODINÁMICAS	51
2.2.1	Influencia del tratamiento térmico	52
2.2.2	Influencia de la composición de las disoluciones	56
2.3	ENSAYOS POTENCIOSTÁTICOS.....	59
2.3.1	DOMINIO CATÓDICO	60
2.3.2	ZONA DE TRANSICIÓN ENTRE EL DOMINIO ANÓDICO-CATÓDICO.....	63
2.3.3	ZONA PASIVA	67
2.3.4	DOMINIO TRANSPASIVO	77
2.4	ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIAS ELECTROQUÍMICAS.....	81
2.4.1	DOMINIO CATÓDICO	82
2.4.2	ZONA DE TRANSICIÓN ANÓDICA-CATÓDICA	89
2.4.3	ZONA PASIVA	100
2.4.4	ZONA TRANSPASIVA	111
2.5	INFLUENCIA DEL POTENCIAL APLICADO	121
3	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	123

CAPÍTULO IV: CONCLUSIONES

1 CONCLUSIONES 127

1 OBJETIVO

El objetivo principal de la presente Tesis de Máster es la caracterización electroquímica de la aleación biomédica CoCrMo de alto contenido en carbono tras someterla a tres tratamientos térmicos distintos. Para ello se emplean una serie de disoluciones que simulan el suero humano de forma que se pueda conocer la influencia de distintas especies (proteína y compuestos del Suero) en el comportamiento electroquímico de cada uno de los materiales. 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.

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.

La Tesis de Máster se ha realizado dentro del desarrollo del proyecto de investigación PROFIT CIT-300100-2007-49 “Estudio de las técnicas de tribocorrosión en el proceso de selección de nuevos biomateriales para la fabricación de implantes quirúrgicos. Aplicación a prótesis de cadera Metal-Metal”, en colaboración con el Instituto de Biomecánica de Valencia (IBV) y la empresa LAFIT de fabricación de implantes. De este modo, la caracterización electroquímica de las aleaciones es un paso previo a la posterior evaluación de la viabilidad de las técnicas de tribocorrosión como herramienta predictiva del comportamiento frente al desgaste y la corrosión de nuevos biomateriales metálicos, a través de la comparación de los resultados obtenidos en simuladores de desgaste y en laboratorio (ensayos de tribocorrosión y análisis de superficies).

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.

De este modo, mediante la caracterización electroquímica de los biomateriales en disoluciones que simulan el suero humano con el que la prótesis estará en contacto en el interior del organismo, quedará estudiado uno de los dos procesos necesarios para incidir en el aumento de la durabilidad de los biomateriales, el fenómeno de la **biocorrosión**.

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

El desarrollo de nuevas prótesis 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 posibles causantes de efectos fisiológicos perjudiciales, alergia, toxicidad incluso problemas cancerígenos.

Una de las innovaciones que incorpora esta Tesis de Máster es el considerar 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 fisiológica (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 Master Oficial en Seguridad Industrial y Medio Ambiente. Asimismo, para su realización ha sido de vital importancia el conocimiento de **Principios de Ingeniería Electroquímica y Corrosión**, materias impartidas en el Master.

3 INTRODUCCIÓN

3.1 ANTECEDENTES

Un biomaterial es un material no biológico destinado a interactuar con sistemas biológicos. Las principales características de un biomaterial son las siguientes:

- **Biocompatibilidad:** no debe provocar rechazo con el cuerpo humano. Este es un aspecto a tener muy en cuenta puesto que un material idealmente biocompatible no es aquel que resulta inerte (no provoca reacción) sino aquel que induce una respuesta apropiada y beneficiosa. Durante la década del 60 hizo su aparición el término biocompatibilidad para definir el grado de tolerancia del material por parte de los organismos biológicos; en esa época se publicaron los primeros trabajos donde se describían lesiones provocadas por la presencia de un implante. Actualmente sigue investigándose aspectos relacionados con la biocompatibilidad por ser uno de los problemas aún no resueltos [1-3].
- **Resistencia a la biocorrosión:** dentro de las reacciones adversas que puedan producirse en el biomaterial se encuentra la corrosión. Cuando un material es susceptible de sufrir corrosión reacciona con el medio y libera productos de corrosión que pueden afectar localmente los tejidos circundantes o producir efectos adversos sistemáticos. Algunos pacientes pueden desarrollar reacciones alérgicas a los materiales, la más común es la alergia al níquel; también pueden presentarse reacciones de sensibilidad al cobalto o al mercurio [4-6].
- **Las propiedades mecánicas** deben ser tales que satisfagan las exigencias a las que estén sometidas las estructuras del cuerpo humano a las que reemplazan [7, 8].

Por lo tanto el biomaterial puede verse afectado por el medio, que modifica su comportamiento y dicho medio (el suero humano) a su vez por el material. En presencia del material pueden desencadenarse reacciones biológicas locales o sistemáticas que llevan asociados problemas dermatológicos, reumáticos o nerviosos. Es muy significativo en las prótesis de cadera y rodilla que están sometidas a un intenso desgaste los depósitos de

partículas metálicas desprendidas de los implantes en los tejidos circundantes y en órganos como hígado y pulmón. De hecho, datos recientes establecen que la probabilidad de que un implante dure de 10 a 15 años es del 95% y que en el campo biomédico alrededor del 6% de las prótesis totales de cadera deben ser reemplazadas después de 9 años [9].

En resumen, existe actualmente un problema no resuelto del deterioro de las aleaciones metálicas como consecuencia de los procesos de biocorrosión. En este contexto, el término “degradación del comportamiento de biomateriales metálicos en un bioambiente” combina mecanismos a través de los cuales interacciona el biomaterial y el biomedio:

- **Interacciones del Biomaterial al Bioambiente:**

- Emisión de iones metálicos durante el proceso de corrosión así como la emisión de partículas (óxidos o metales) provocados por efectos mecánicos [10]. En la **Figura I. 1** aparecen representadas las concentraciones de iones metálicos detectadas en los principales fluidos humanos. Estos niveles han sido obtenidos sobre un conjunto de pacientes en los que se había implantado prótesis metálicas (de acero inoxidable o titanio) en sustitución articular [11].

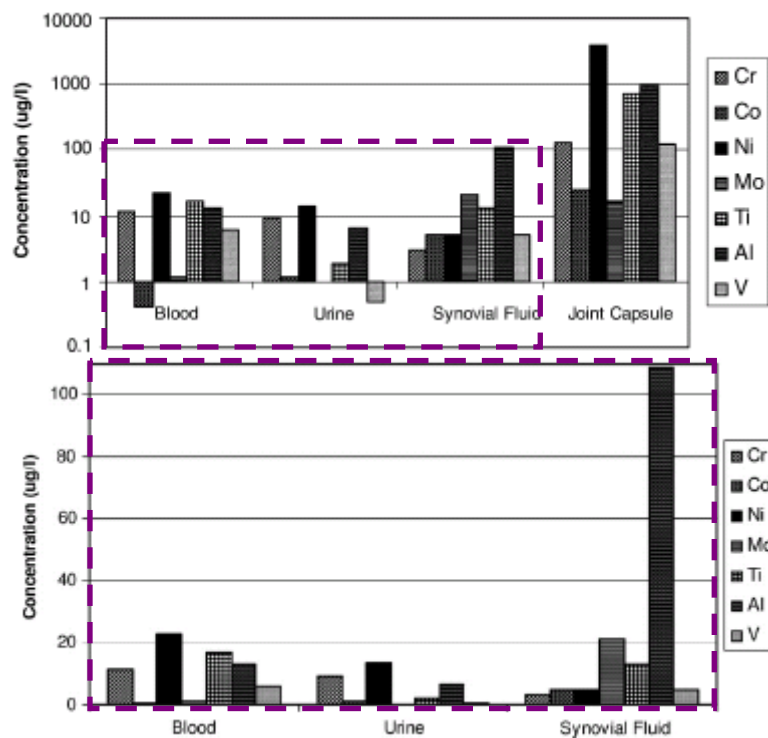


Figura I. 1 Niveles de referencia de iones metálicos presentes en fluidos humanos.

- Alteraciones del biambiente como resultado de reacciones localmente predominantes del proceso de corrosión electroquímica sobre la superficie del biomaterial (aumento o descenso del pH causado por corrosión localizada, descenso parcial de la presión de oxígeno por el dominio de una reacción catódica dominante) [12].
- Influencia de biomoléculas adsorbidas por fuerzas de interacción, campos eléctricos sobre la superficie del biomaterial (capa de Helmholtz) así como células adyacentes por corrientes eléctricas causadas por corrosión galvánica [13-15].

- **Interacciones del Biomaterial al ambiente:**

- Disminución del pH causado por inflamaciones locales del tejido dañado [16].

En este contexto, los materiales empleados como biomateriales son aleaciones metálicas (aceros inoxidable austeníticos, aleaciones Co-Cr y Co-Cr-Mo y aleaciones de titanio), metales cerámicos (alúmina, hidroxiapatita,...) y polímeros (polimetacrilato, polietileno,...). Aunque estos biomateriales cumplen las características que los definen como tales, ninguno llega a reproducir exactamente las propiedades de los huesos en el cuerpo humano. Cada uno de los materiales comentados ofrece una serie de prestaciones adaptada al tipo de implante que se desee realizar. De todos ellos, en cuanto a las propiedades mecánicas, los metales presentan una resistencia a la fractura y una resistencia a la compresión elevados (propiedades que no cumplen ni los materiales cerámicos ni los poliméricos), sin embargo presentan el inconveniente de ser demasiado rígidos en comparación con los huesos humanos.

Una alternativa innovadora al uso de los aceros inoxidable son las aleaciones **Co-Cr** y **Co-Cr-Mo** (ASTM F75, F90 y F799), las cuales también presentan una elevada resistencia a la biocorrosión y son menos rígidas. Además, el hecho de que no contengan níquel permite que puedan ser empleados en pacientes sensibles a este elemento [17]. Este tipo de aleaciones contienen alrededor de un 26-30% de Cr, 5-7% de Mo y el resto Co. Las aleaciones Co-Cr y Co-Cr-Mo se emplean fundamentalmente en los implantes de cadera, concretamente en el componente que reemplaza a la cabeza esférica del fémur así como en el que se ensambla en este hueso para proporcionar estabilidad. También se emplea este tipo de biomaterial en el componente femoral de los implantes de rodilla.

3.2 ALEACIONES DE CROMO-COBALTO-MOLIBDENO

Existen básicamente dos tipos de aleaciones cobalto-cromo; una de ellas es la aleación CoCrMo que se emplea para piezas moldeadas (basado en la colada del metal en estado líquido sobre un molde que es el negativo de la pieza), mientras que la otra aleación de CoNiCrMo es adecuada para piezas forjadas en caliente (donde la pieza se obtiene sometiendo al material a altas presiones y temperaturas mediante una matriz que es el negativo de la pieza). Para este tipo de aleaciones no se emplean técnicas tradicionales de mecanizado, pues endurecen rápidamente por acritud y la manufacturación de las mismas resulta compleja.

La aleación moldeable CoCrMo se ha utilizado durante décadas en usos dentales y, recientemente, en la fabricación de prótesis articulares. La aleación de forja se utiliza principalmente para casos en donde las solicitaciones mecánicas son elevadas, como ocurre en los vástagos de las prótesis de rodilla y cadera. Además de las dos aleaciones mencionadas existen otras dos aleadas con hierro y tungsteno, que son raramente utilizadas en la fabricación de implantes. Las composiciones químicas, así como las propiedades mecánicas que se exigen a estas aleaciones para usos en implantes vienen reguladas por las siguientes especificaciones [18]:

- CoCrMo F75-87. *Standard specification for Cast Cobalt-Chromium-Molybdenum Alloy for Surgical Implant Applications.*
- CoCrWNi F90-87. *Standard specification for Wrought Cobalt-Chromium-Tungsten-Nickel Alloy for Surgical Implant Applications.*
- CoNiCrMo. F562-84. *Standard specification for Wrought Cobalt-Nickel-Tungsten-Chromium-Molybdenum Alloy for Surgical Implant Applications.*
- CoNiCrMoWFe F563-88. *Standard specification for Wrought Cobalt-Nickel-Chromium-Molybdenum-Tungsten-Iron Alloy for Surgical Implant Applications.*

En la **Tabla I. 1** se muestran las composiciones químicas de las aleaciones Co-Cr mencionadas. Los dos componentes básicos de este tipo de aleaciones son el Cr y Co, que se encuentran en un porcentaje de hasta el 65% en Co. El Molibdeno es añadido para

producir granos más finos que producen resistencias mayores tanto para las aleaciones de moldeo como para las de forja.

Tabla I. 1 Composición química de las aleaciones CoCr.

COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LAS ALEACIONES CoCr								
Elemento	CoCrMo (F75)		CoCrWNi (F90)		CoNiCrMo (F562)		CoNiCrMoWFe (F563)	
	Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo
Cr	27	30	19	21	19	21	18	22
Mo	5	7	--	--	9	10.5	3	4
Ni	--	2.5	9	11	33	37	15	25
Fe	--	0.75	--	3	--	1	4	6
C	--	0.35	0.05	0.15	--	0.025	--	0.05
Si	--	1	--	1	--	0.15	--	0.5
Mn	--	1	--	2	--	0.15	--	1
W	--	--	14	16	--	--	3	4
P	--	--	--	--	--	0.015	--	--
S	--	--	--	--	--	0.01	--	0.01
Ti	--	--	--	--	--	1	0.5	3.5
Co	hasta el total (balance)							

La aleación CoNiCrMo tiene una elevada resistencia a la corrosión en medio salino bajo la acción de cargas. Las propiedades de desgaste abrasivo de esta aleación son parecidas a las del CoCrMo pero, sin embargo, no son recomendables para el uso en implantes en los que puedan existir zonas de contacto, debido a sus baja resistencia a la fricción. Por otra parte, son altamente recomendables para aplicaciones que requieran una larga vida en servicio sin fracturas y sin pérdida de resistencia debido a la fatiga. Las propiedades mecánicas de las aleaciones de CoCr se muestran en la Tabla I. 2.

Tabla I. 2 Propiedades mecánicas de las aleaciones de cromo-cobalto (ASTM, 1992)

PROPIEDADES MECÁNICAS DEL ACERO INOXIDABLE AISI 316L			
	Fundición CoCrMo (F75)	Forja CoCrWNi (F90)	Forja CoNiCrMo Tratado en Frío (F562)
Resistencia a la Tacción	655 Mpa	860 MPa	1793 MPa mínimo
Límite de Fluencia	450 MPa	310 MPa	1585 MPa
Alargamiento	8%	10%	8%
Reducción del área	8%	---	35%
Resistencia a la Fatiga	310 MPa	---	---

El módulo de elasticidad (E) para las aleaciones de CoCr varía desde 220 a 234GPa, que son valores superiores a los de otros materiales como el acero inoxidable. Esto puede tener algunas implicaciones en cuanto a la transferencia de cargas al hueso en prótesis articulares.

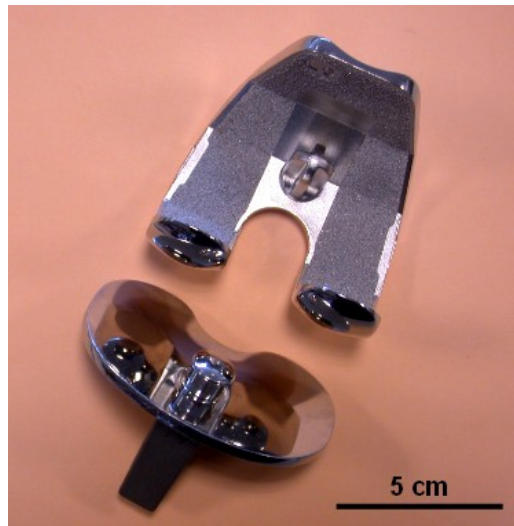


Figura I. 2 Prótesis de rodilla de CoCrMo.

3.3 TRATAMIENTOS TÉRMICOS

Los implantes metálicos con difícil geometría, así como con dificultad de ser mecanizados y conformados en frío, se obtienen mediante *colada*. Ejemplos de implantes de estas características, y que por tanto que precisan ser obtenidos por colada, son los de cadera y rodilla. La pieza obtenida mediante el proceso de colada se aproxima con exactitud a la pieza definitiva, la única problemática es que presenta una serie de heterogeneidades que tendrán que ser resultas en tratamientos posteriores: porosidad, inhomogeneidad química y una estructura de solidificación interdendrítica que proporcionan al material una cierta fragilidad y una disminución de la resistencia a la fatiga.

Para resolver parte de los inconvenientes mencionados se pueden aplicar distintos tratamientos térmicos. El tratamiento de *Solubilización* o *Solution Annealing* (SA) permite la ruptura de la estructura dendrítica y consigue una mayor homogenización química del material. Asimismo, otro tratamiento que permite la disminución de la porosidad y consigue una mejora de la resistencia a la fatiga es el *Prensado Isostático en Caliente* o *Heat Isostating Pressure* (HIP). Una combinación de estos tratamientos térmicos permite la mejora del material obtenido tras el proceso de colada.

En los implantes de cadera el cotilo presenta un recubrimiento de esferas. Para que estas esferas queden perfectamente ancladas al material se somete a este a un proceso de *Sinterizado*, tratamiento que aumenta el tamaño de grano de la estructura del material y además reduce las propiedades mecánicas del mismo. Por tanto, para una mejora de las propiedades perdidas mediante el proceso de Sinterizado es conveniente realizar un posterior tratamiento de HIP (si no se ha realizado tras la colada) y un tratamiento de Solubilización con el fin de mejorar las propiedades mecánicas. En este estudio se pretende evaluar entre una serie de combinaciones de los tratamientos térmicos comentados, cuál es desde el punto de vista electroquímico el que presenta mejores prestaciones.

A continuación se comenta más detalladamente las características de cada uno de los tratamientos térmicos que se analizarán. Cabe destacar, que por motivos de confidencialidad y privacidad por parte de la empresa, las condiciones exactas de los tratamientos térmicos (tiempo, temperatura, presión, etc.) no han sido revelados y por tanto, los valores que se proporcionan son valores típicos estándar a los diferentes tratamientos térmicos en prótesis de las mismas características.

3.3.1 Colada

Las aleaciones base cobalto no son fácilmente mecanizables, ya que el material sufre un gran endurecimiento cuando trabaja sobre él la máquina herramienta, de tal modo que mecanizaciones posteriores pueden ser complicadas. La obtención de las prótesis se realiza por colada debido a la dificultad mencionada anteriormente y a que la geometría de las mismas es complicada. Además, las aleaciones base cobalto son fáciles de trabajar por colada ya que presentan propiedades: buena fluidez, bajos puntos de fusión y facilidad de liberar los gases disueltos. Si la liberación de estos gases disueltos no fuera correcta se podría producir la aparición de poros.

La colada requiere realizar un molde de un material que resista las temperaturas del metal a colar en estado líquido, cuya forma sea el negativo espacial de la pieza que se desea obtener.

La fundición del material se realiza por inducción en vacío. El sistema de vacío se utiliza para eliminar gases y otras impurezas que causan daños en el material por medio de un proceso de vaporización.

El desarrollo de esta técnica ha supuesto la eliminación de los problemas de oxidación que aparecían durante la fundición, permitiendo el uso de aleaciones más complejas. El vacío previene la absorción de gases presentes en la atmósfera.

Una vez el material fundido, la colada se realiza por gravedad obteniéndose en cada una de ellas un árbol de determinadas piezas (entorno a veinte piezas).

El tiempo necesario para el enfriamiento del molde depende del material fundido. Si se deja enfriar durante demasiado tiempo, se dificulta la extracción de las muestras. Pero si se sumerge en agua demasiado pronto, se pueden producir grietas o fragilidad en las piezas fundidas. Para que el metal fundido cristalice adecuadamente y las piezas fundidas sean menos quebradizas y más fáciles de trabajar, el molde después de la fundición, debe dejarse enfriar al aire.

Si el cilindro se introduce en agua, el cambio brusco de temperatura provoca una reacción violenta en el revestimiento, que lo vuelve suave y granular, provocando que las piezas puedan separarse más fácilmente.

Con el fin de obtener un mejor acabado se realizan algunas operaciones como corte de bebederos, limado de rebabas, esmerilado y pulido para destacar el color en aquellas zonas en que se desea un acabado brillante.

Tras la colada, el material presenta una serie de defectos que afectarán en gran medida a sus propiedades; estos defectos son:

- **Porosidad:** es el defecto de fundición por el cuál se observa la existencia de poros de diversos gases, según la causa de la misma, diseminados en ciertas zonas de la masa de la pieza. Se puede presentar en forma de microporosidad o en forma de macroporosidad. Las causas que provocan este defecto pueden ser diversas:

(a) liberación de los gases al pasar de sólido a líquido: la solubilidad de los gases aumenta con la temperatura y experimenta una gran variación de solubilidad en el paso desde el estado líquido a sólido. Si en el proceso de solidificación los gases disueltos que se liberan no encuentran el camino de salida al exterior, quedan ocluidos en la masa sólida conformando la porosidad.

(b) liberación de gases por los productos de la reacción de los componentes en la masa líquida o con las paredes del molde: en ocasiones la porosidad se debe a los gases producto de reacciones que tienen lugar en el interior de la masa fundida, bien entre sus componentes o bien entre estos y las paredes de los moldes. Estos poros son más esféricos y distribuidos por toda la masa.

(c) contracción de la masa fundida en el proceso de solidificación: los cambios de volumen durante la solidificación se realizan en tres etapas; la primera es contracción en líquido y se puede compensar colando el material adicional en los bebederos del molde conforme se pierde el sobrecalentamiento. La segunda es contracción de solidificación, etapa en la cual se forman los rechupes o grandes poros debido a la imposibilidad de suministro de líquido por el aislamiento sólido. Y la tercera es la contracción en estado sólido, que tiene lugar después de la solidificación y es la causa principal del cambio dimensional a un tamaño menor. En algunos casos esta contracción puede actuar favorablemente.

- **Grietas de fundición:** son producidas por el desgarrado en caliente debido a los cambios de volumen en el enfriamiento en la fase sólida. La probabilidad de desgarrado en caliente aumenta cuando la contracción en fase sólida de la pieza fundida queda impedida por la rigidez del molde y cuando el alargamiento máximo del material en cada uno de los puntos de la pieza es inferior al exigido por la contracción impedida de la misma.

El material, tras la etapa de colada, presenta una estructura de solidificación dendrítica y precipitados interdendríticos formados por un eutéctico. Como se ha comentado anteriormente, debido a las deficientes propiedades mecánicas que presenta el material en estado de colada, éste es sometido a una serie de tratamientos que son explicados a continuación.

3.3.2 Solubilización Inicial

El tratamiento de *Solubilización* (Solution Annealing, SA) tras la colada se realiza por dos motivos; por un lado se pretende romper la estructura dendrítica que proporciona al material una alta resistencia pero una muy baja ductilidad, y por otra para lograr una mayor homogeneidad química.

El proceso de *Solubilización* se realiza en un horno de resistencias en una atmósfera de argón, similar al utilizado en la etapa de Sinterizado. Las prótesis se introducen en el horno y se someten a un ciclo térmico. En la **Figura I. 3** se muestra un ciclo térmico típico.

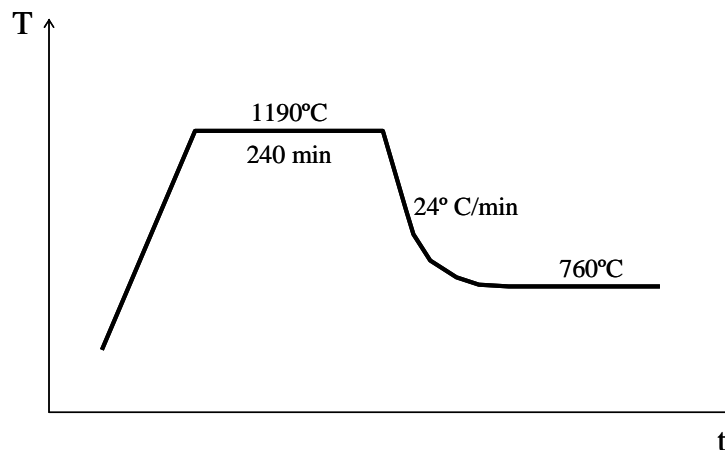


Figura I. 3 Ciclo de un proceso típico de solubilización aplicable a prótesis metálicas de CoCrMo.

Después del primer proceso de Solubilización, se alcanza una destrucción parcial de la estructura dendrítica, con una homogeneización de la precipitación de carburos y una disminución de la fracción de precipitados debido a la disolución de los mismos en la matriz de cobalto. Tras este proceso los carburos continuos que se presentaban en estado de colada pasan a aglomerados de carburos aislados.

3.3.3 Sinterizado de Microesferas

Para el recubrimiento poroso de las prótesis de aleación base cobalto, se utilizan microesferas del mismo material de la prótesis de tamaño que oscila entre 300 y 600 μm de diámetro. La aplicación de las microesferas es manual **Figura I. 4**, adhiriéndose las microesferas (entre ellas y al implante desnudo) mediante una especie de adhesivo que precisa curar alrededor de 24 horas. Si se desea colocar más de una capa de microesferas, se coloca adhesivo sobre la primera capa y, cuando ésta este suficientemente seca se procede a la incorporación de las esferas que formarán la segunda capa.



Figura I. 4 Proceso manual de la aplicación del recubrimiento sobre prótesis

Una vez las microesferas se han aplicado correctamente, el implante se somete a la etapa de sinterización en la cual el material base se une a las bolas y éstas se unen entre sí formando cuellos. La formación de estos cuellos da lugar a un entramado que favorece el crecimiento del hueso (osteointegración) proporcionando un perfecto anclaje de la prótesis al hueso (**Figura I. 5**).

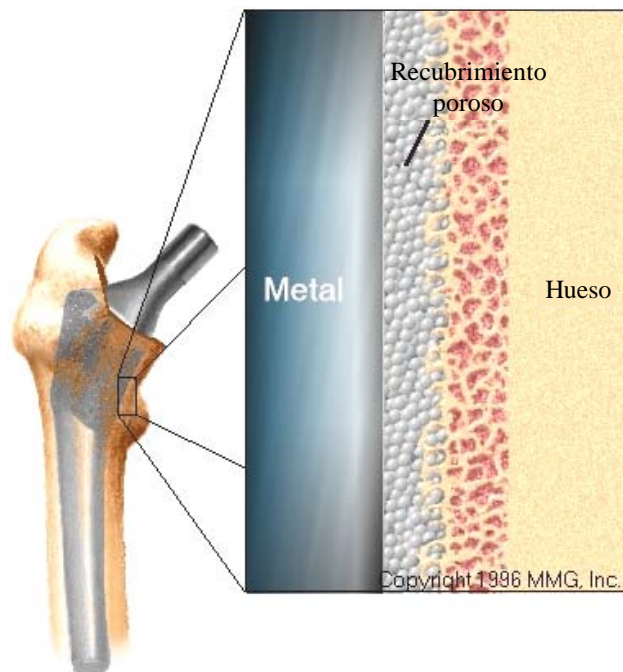


Figura I. 5 Crecimiento del hueso entre el recubrimiento poroso.

El tratamiento de sinterizado se realiza en un horno cilíndrico al vacío o en atmósfera inerte provisto de un revestimiento de grafito en todas las paredes interiores. Para un adecuado desarrollo del ciclo de *Sinterizado* los períodos y la temperatura deben ser muy precisos, lo que se consigue mediante unos anillos calefactores de molibdeno distribuidos en el interior sujetos mediante piezas de material aislante de naturaleza cerámica y de grafito, tal y como se observa en la **Figura I. 6**.



Figura I. 6 Interior de un horno de Sinterizado.

A continuación se muestra un ciclo típico de Sinterizado (**Figura I. 7**) para la elaboración de implantes con recubrimiento de microesferas.

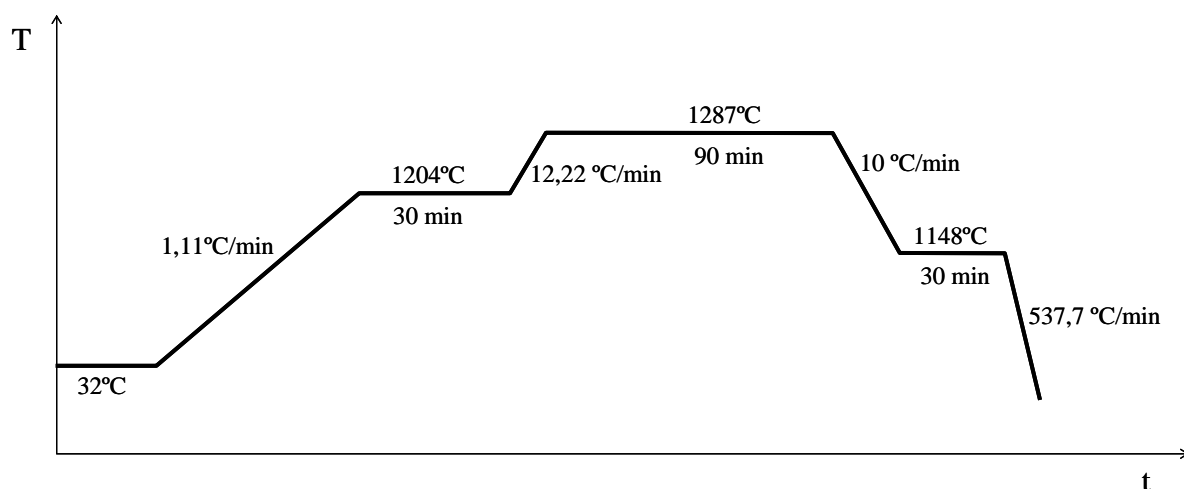


Figura I. 7 Ciclo de Sinterizado típico aplicable a prótesis metálicas de CoCrMo.

La microestructura tras el proceso de Sinterizado se caracteriza por la formación de cuellos entre las microesferas y entre las microesferas y el sustrato (**Figura I. 8**).

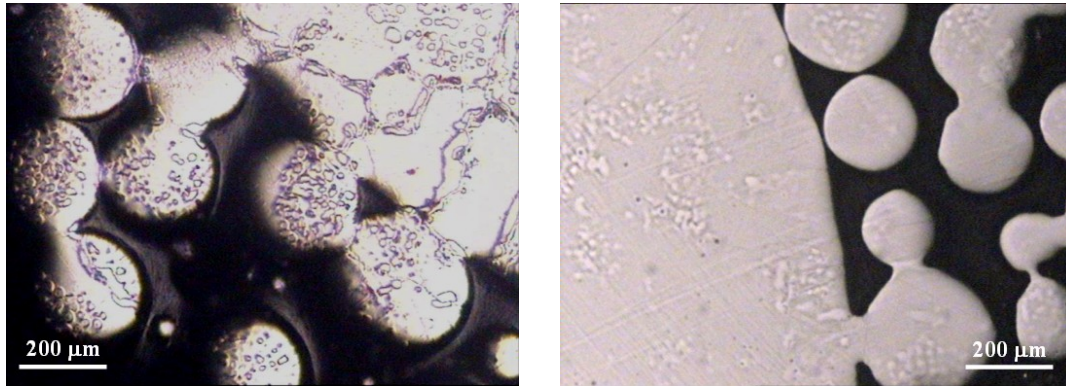


Figura I. 8 Ejemplos de microestructuras tras el proceso de Sinterizado. Unión entre bolas y entre bolas y sustrato.

El tratamiento de sinterizado se caracteriza en cuanto a la microestructura por un gran crecimiento de grano lo que provoca una reducción en propiedades mecánicas del material. Por otra parte, se produce una precipitación de carburos de forma continua en borde de grano, lo que disminuye considerablemente la ductilidad de la aleación, ya que estos carburos dificultan la propagación de fisuras por tratarse de fases duras y frágiles de forma continua.

Por tanto queda claro que tras esta etapa las propiedades mecánicas del material han disminuido considerablemente, lo que justifica los tratamientos térmicos posteriores. El prensado isostático en caliente reducirá la porosidad que proviene de la etapa de colada y finalmente un último tratamiento de solubilización dará al material las propiedades finales deseadas.

3.3.4 Prensado Isostático en Caliente

El *Prensado Isostático en Caliente* o HIP (Hot Isostatic Pressing) es un proceso en el cual se somete al material a elevadas temperaturas y a la presión isostática de un gas. Normalmente el gas utilizado es el argón, aunque se pueden usar otros como el helio o el nitrógeno. La presión aplicada está entorno a los 103MPa y la temperatura oscila entre 1200 y 1220°C.

La aplicación simultánea de temperatura y presión en las prótesis da lugar a la eliminación de poros derivados de la etapa de colada a través de una combinación de deformación plástica, fluencia y difusión. La desaparición de defectos internos da paso a una mejora en las propiedades mecánicas.

Se debe tener especial cuidado en la combinación de los parámetros de presión, temperatura y tiempo. La finalidad es cerrar los huecos internos derivados de la colada pero se deben evitar efectos como la fusión incipiente o el crecimiento de grano.

Tras el prensado isostático en caliente, se observa un aumento de la precipitación discontinua en borde de grano; existen bordes de grano con gran cantidad de precipitados y otros en los que prácticamente no aparecen carburos. Este aumento en la precipitación se debe a que en el HIP se realiza un enfriamiento lento debido a que por cuestiones operativas se debe enfriar dentro del horno; sin embargo, en el caso del sinterizado, el enfriamiento se realiza de forma rápida con el fin de disminuir la precipitación y el engrosamiento de los carburos.

Tras el HIP se produce también un aumento en el tamaño de los cuellos, tanto entre microsferas como entre éstas y el sustrato.

3.3.5 Solubilización final

Con el fin de proporcionar al material las propiedades deseadas se somete a los implantes a un definitivo proceso de *Solubilización*. Con este tratamiento se elimina o disminuye al máximo la precipitación de los carburos en borde de grano y se logra una precipitación lo más fina posible de carburos.

El ciclo del tratamiento suele ser el mismo que el realizado en la *Solubilización* inicial. Debe existir un balance entre temperatura y tiempo muy preciso ya que, de lo contrario, si las piezas se mantuvieran durante largo tiempo se podría producir un sobrevejecimiento del material.

4 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] C. Wolner, G. E. Nauer, J. Trummer, V. Putz, S. Tschegg. Possible reasons for the unexpected bad biocompatibility of metal-on-metal hip implants *Materials Science and Engineering: C* 2006; 26:34-40.
- [2] Okazaki Yoshimitsu, Gotoh Emiko, Nishimori Miki, Katsuda Shin-Ichi, Manabe Takeshi, Kobayashi Kihei. Osteocompatibility of stainless steel, Co-Cr-Mo, Ti-6Al-4V and Ti-15Zr-4Nb-4Ta alloy implants in rat bone tissue *Materials transactions* 2008; 2005:1610-1617.
- [3] S. Spriano, E. Verné, M. G. Faga, S. Bugliosi, G. Maina. Surface treatment on an implant cobalt alloy for high biocompatibility and wear resistance *Wear* 2005; 259:919-925.
- [4] S. L. d. Assis, S. Wolyneec, I. Costa. Corrosion characterization of titanium alloys by electrochemical techniques *Electrochimica Acta* 2006; 51:1815-1819.
- [5] A. C. Lewis, M. R. Kilburn, I. Papageorgiou, G. C. Allen, C. P. Case. Effect of synovial fluid, phosphate-buffered saline solution, and water on the dissolution and corrosion properties of CoCrMo alloys as used in orthopaedic implants *Journal of Biomedical Materials Research Part A* 2005; 73A:456-467.
- [6] R. W.-W. Hsu, C. C. Yang, C. A. Huang, Y. S. Chen. Electrochemical corrosion studies on Co-Cr-Mo implant alloy in biological solutions *Materials Chemistry and Physics* 2005; 93:531-538.
- [7] M. P. Gispert, A. P. Serro, R. Colaço, B. Saramago. Friction and wear mechanisms in hip prosthesis: Comparison of joint materials behaviour in several lubricants *Wear* 2006; 260:149-158.
- [8] Y. Yan, A. Neville, D. Dowson, S. Williams. Tribocorrosion in implants--assessing high carbon and low carbon Co-Cr-Mo alloys by in situ electrochemical measurements *Tribology International* 2006; 39:1509-1517.
- [9] J. Geringer, B. Forest, P. Combrade. Wear analysis of materials used as orthopaedic implants *Wear* 2006; 261:971-979.
- [10] U. Türkan, O. İztürk, A. E. Eroglu. Metal ion release from TiN coated CoCrMo orthopedic implant material *Surface and Coatings Technology* 2006; 200:5020-5027.
- [11] A. Sargeant, T. Goswami. Hip implants - Paper VI - Ion concentrations *Materials & Design* 2007; 28:155-171.

- [12] A. W. E. Hodgson, S. Kurz, S. Virtanen, V. Fervel, C.-O. A. Olsson, S. Mischler. Passive and transpassive behaviour of CoCrMo in simulated biological solutions *Electrochimica Acta* 2004; 49:2167-2178.
- [13] I. Frateur, L. Lartundo-Rojas, C. Méthivier, A. Galtayries, P. Marcus. Influence of bovine serum albumin in sulphuric acid aqueous solution on the corrosion and the passivation of an iron-chromium alloy *Electrochimica Acta* 2006; 51:1550-1557.
- [14] N. P. Cosman, K. Fatih, S. G. Roscoe. Electrochemical impedance spectroscopy study of the adsorption behaviour of [alpha]-lactalbumin and [beta]-casein at stainless steel *Journal of Electroanalytical Chemistry* 2005; 574:261-271.
- [15] L. Hao, J. Lawrence. The adsorption of human serum albumin (HSA) on CO₂ laser modified magnesia partially stabilised zirconia (MgO-PSZ) *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 2004; 34:87-94.
- [16] C. M. Lin, S. K. Yen. Biomimetic growth of apatite on electrolytic TiO₂ coatings in simulated body fluid *Materials Science and Engineering: C* 2006; 26:54-64.
- [17] Y. Okazaki, E. Gotoh. Comparison of metal release from various metallic biomaterials in vitro *Biomaterials* 2005; 26:11-21.
- [18] Mario Comín, Ricardo Dejoz, Carlos Atienza, Jaime Prat, José L. Peris, Pedro Vera, Angel Gil, Claudio Reig. *Biomecánica articular y sustituciones protésicas* Instituto de Biomecánica de Valencia (IBV) 2008; Valencia (1998).

1	OBJETIVO	1
2	JUSTIFICACIÓN.....	2
3	INTRODUCCIÓN	4
3.1	ANTECEDENTES.....	4
3.2	ALEACIONES DE CROMO-COBALTO-MOLIBDENO	7
3.3	TRATAMIENTOS TÉRMICOS.....	10
3.3.1	Colada	11
3.3.2	Solubilización Inicial.....	13
3.3.3	Sinterizado de Microesferas	14
3.3.4	Prensado Isostático en Caliente	17
3.3.5	Solubilización final.....	18
4	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	19

1 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL

La influencia de la microestructura sobre las propiedades del material es un factor muy importante a tener en cuenta. Mediante la caracterización microestructural se determina cómo afecta cada uno de los tratamientos a la microestructura del CoCrMo.

A continuación se describen los pasos seguidos para la obtención de las microestructuras:

- **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*.

El desbaste se realiza sometiendo al material a un lijado de cada vez menor tamaño de grano. En nuestro caso se utilizan lijas de grado 500, 1000, 2400 y de 4000. Al pasar de una lija a la siguiente se lava la muestra con agua destilada a fin 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 la observación en el microscopio. 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.

- **Pulido:** es el siguiente paso dentro de la preparación metalográfica 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 spray de diamante de 1 μm (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 alcohol como lubricante. El proceso de pulido queda finalizado cuando, al observar la estructura al microscopio no se observe ninguna marca. Al finalizar el proceso de pulido se limpia la muestra con agua, alcohol y finalmente se seca con aire comprimido.
- **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, pero la microestructura precisa de un ataque para ser visible.

Existen distintos tipos de ataque (químico, electrolítico, etc.), pero para revelar la microestructura de la aleación biomédica CoCrMo se ha escogido el ataque químico con reactivo **BEHARA III**, que consigue resaltar el contenido en carburos presentes tanto en el interior de la matriz como en el borde de grano. La composición base de este reactivo consiste en 50g de NH_4HF_2 , 600ml de H_2O destilada y 400ml de HCl concentrado. La Composición del reactivo es de 1g de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ por cada 100ml de disolución base.

Para realizar el ataque se introducen las muestras en el reactivo Behara III durante 30 segundos aproximadamente, hasta que la superficie adquiere un color más oscuro, manteniendo un movimiento constante de la probeta dentro del reactivo en los instantes iniciales y que se detiene al final del proceso. A continuación se lavan y enjuagan con agua destilada, se bañan en etanol y finalmente se secan con aire comprimido. Tras el revelado, todas muestras se analizan en el microscopio óptico.

La principal precaución a tener en cuenta en el revelado de las microestructuras es no sumergir más de la cuenta la probeta en el reactivo, 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. Cabe destacar que el tiempo de vida del reactivo es limitado (aproximadamente dos horas), siendo la actividad del mismo óptima en los instantes iniciales de su preparación.



Figura II. 1 Lijadora/Pulidora Struers Labopol-21

2 MEDIDA DE LA MICRODUREZA

Las medidas de microdureza se han realizado con un Microdurómetro Vickers *Struers Duramin* usando una carga de 500g de acuerdo a la norma ASTM E-384-99*. Para una correcta mediada del valor de la microdureza se efectuaron 9 medidas sobre la superficie de cada uno de los tratamientos, obteniéndose al final la media de todos estos valores y dando por aceptable dicho valor si estadísticamente también lo da la desviación típica. Además, el procedimiento de microindentación se ha llevado a cabo en diferentes lugares de la muestra (dentro de la matriz de cobalto) de tal manera que los valores obtenidos para los distintos tratamientos puedan ser comparables entre ellos.



Figura II. 2 Microdurómetro Vickers

* E 384-99 Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials (2001).

3 MEDIDAS ELECTROQUÍMICAS

En este apartado se describen los distintos ensayos electroquímicos *in vitro*, llevados a cabo en el laboratorio, para la obtención de datos experimentales representativos que permiten la caracterización electroquímica de la aleación sometida a los tres tratamientos térmicos.

3.1 DISOLUCIONES EMPLEADAS

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 CaCl₂ y el MgCl₂ que no superan los 0.15 g/l. Por otra parte, los fosfatos presentes en el suero humano son inferiores a los 2 g/l encontrándose asociados a distintos iones (principalmente en forma de Na₂HPO₄ y KH₂PO₄). Por último, cabe destacar el elevado número de proteínas presentes: 54-62 % de Albúmina, 9-15% de α -globulinas, 8-13% de β -globulinas y 14-19% de γ -globulinas, porcentajes sobre el peso global de proteínas. En cuanto a los valores mencionados indicar que son valores medios y que por tanto pueden existir ciertas variaciones dependiendo del individuo y de las circunstancias.

La disolución empleada en todos los ensayos electroquímicos es *Suero Bovino* con aditivos, proporcionado por el Instituto de Biomecánica de Valencia (I.B.V.), que simula de manera aproximada el fluido sinovial humano que permanece en contacto con la prótesis dentro del organismo.

Por otro lado, para observar la influencia de uno de los principales compuestos que forman parte del suero humano sobre el comportamiento electroquímico de la aleación, se han seleccionado una disolución de cloruro sódico y otra de cloruro sódico con albúmina (proteína que se encuentra en una mayor proporción en el suero) para la realización de los ensayos. La utilización de estas disoluciones permite analizar la influencia de la proteína albúmina sobre el comportamiento electroquímico de la aleación.

En la **Tabla II.1** se muestran las distintas disoluciones empleadas en la realización de las experiencias, indicándose para cada una de ellas las sustancias que la integran así como la concentración de las mismas.

Tabla II. 1 Disoluciones y concentraciones empleadas

DISOLUCIÓN	COMPUESTO	CONCENTRACIÓN (g/l)
1. NaCl	NaCl	8
2. NaCl+Albúmina	NaCl	8
	Albúmina	0.5
3. SUERO bovino (Sigma)		

La justificación a la hora de seleccionar la batería de disoluciones que se muestran en la **Tabla II. 1** es doble; por una parte determinar el comportamiento de la proteína de manera individual (comparando los resultados de la segunda disolución con los de la primera); y por otro lado, observar el efecto con una disolución muy parecida a la del fluido sinovial que permita caracterizar el material protésico de manera más próxima a la realidad.

Por último señalar que el pH de cada una de las disoluciones mencionadas ha sido ajustado al valor de 7.4 (pH correspondiente al del suero humano) y la temperatura se ha mantenido en todo momento a 37 °C (equivalente al valor de temperatura corporal media).

3.2 MATERIALES PROTÉSICOS

Por lo que respecta a los materiales estudiados, se ha seleccionado una aleación de CoCrMo con alto contenido en carbono sometida a tres tratamientos térmicos (en la tabla se incluye el código empleado para la identificación de los materiales en la tesis):

Tabla II. 2 Disoluciones y concentraciones empleadas

TRATAMIENTO TÉRMICO			
% CARBONO	COLADA+SA	COLADA+SA+HIP+SA	C+SA+PC+HIP+SA2
Alto Contenido	T1	T2	T3

Las abreviaturas presentes en la tabla corresponden a la secuencia de los tratamientos térmicos a los cuales han sido sometidas las probetas respectivamente, donde:

C: Colada; **SA:** Proceso de Solubilización (*Solution Annealing*); **HIP:** Prensado Isostático en Caliente (*Hot Isostatic Pressing*); **PC:** Proceso de Sinterizado (*Porous Coating*)

Las probetas de CoCrMo son barras cilíndricas macizas de 13mm de largo y 9mm de diámetro, todas ellas embutidas en resina de forma que únicamente queda como superficie de trabajo la sección transversal de área 0.64 cm².

En la **Figura II. 3** se muestra una imagen de los electrodos de trabajo de CoCrMo desnudos y embutidos en resina.

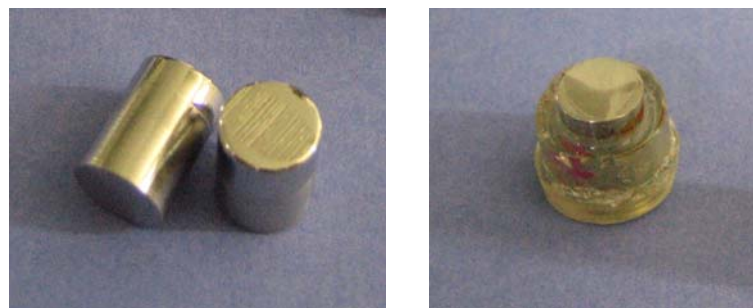


Figura II. 3 Probetas de CoCrMo empleados en los ensayos potencioestáticos

La composición de la aleación de CoCrMo (de alto contenido en carbono) se indica en la **Tabla II. 3**.

Tabla II. 3. Composición del material empleado

ALEACIÓN	ALTO Contenido en Carbono
ELEMENTO	%
C	0.259
Si	0.9
Mn	0.38
P	0.05
S	0.005
Al	0.016
B	0.002
Co	BALANCE
Cr	28.45
Fe	0.22
Mo	5.39
Ni	0.29
Ti	0.02
W	<0.05
N	74.9 ppm
O	10.6 ppm

3.3 MONTAJE EXPERIMENTAL

El dispositivo experimental básico empleado para llevar a cabo la secuencia de medidas electroquímicas consiste en una celda electroquímica vertical y un potencióstato-analizador de frecuencias con configuración de tres electrodos. El montaje experimental se muestra en la **Figura II. 4**.

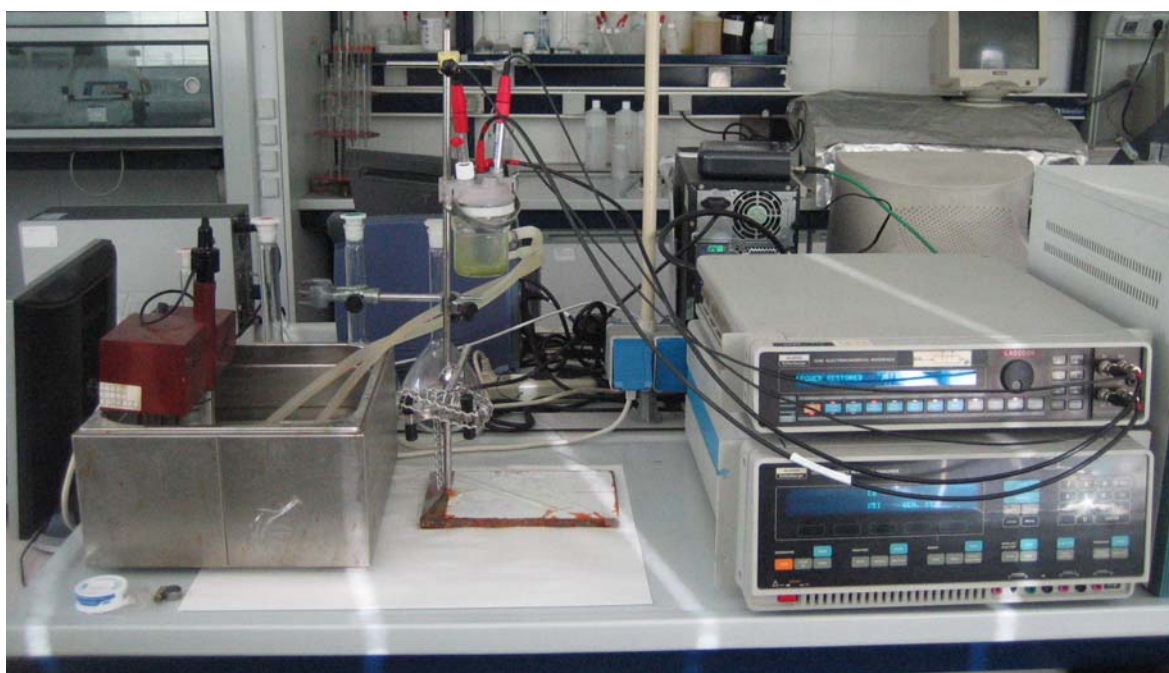


Figura II. 4 Montaje experimental.

La celda electroquímica se encuentra termostataada mediante una camisa concéntrica por la que circula refrigerante (**Figura II. 5 (a)**). Esto permite que la disolución que contiene la celda se mantenga a la temperatura deseada.

Los electrodos del sistema son: electrodo de *Trabajo* (probetas de CoCrMo), electrodo *Auxiliar* (electrodo de platino) y un electrodo de *Referencia* (Ag/AgCl KCl 3M). En la **Figura II. 5 (b)** se muestran los electrodos auxiliar y de referencia mientras que en la **Figura II. 6** aparece la disposición de dichos electrodos en el interior de la celda electroquímica. Destacar que durante toda la experimentación la disolución permanece aireada.

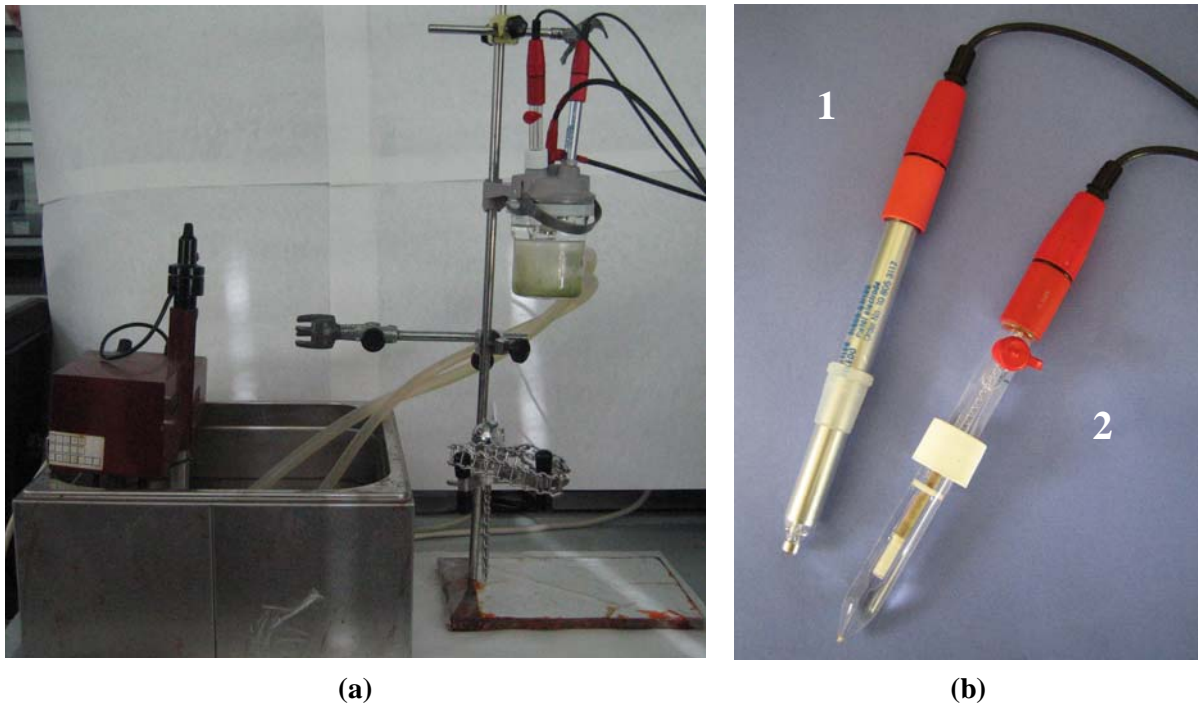


Figura II. 5 (a) Conexión de la celda al baño **(b)** 1 Electrodo de Platino (Auxiliar) y 2 Electrodo de Ag/AgCl 3M (Referencia).



Figura II. 6 Disposición de los Electrodos en la celda electroquímica vertical.

Para la obtención de las distintas *medidas electroquímicas* se ha empleado un potenciostato SOLARTRON 1286 y un analizador de frecuencias SOLARTRON 1250. El equipo está controlado por un ordenador personal, utilizando el paquete de software, específico para el control de este potenciostato y el tratamiento de datos posterior.



Figura II. 7 Conexión de los electrodos al Potenciostato-Analizador SOLARTRON.

3.4 TRATAMIENTO SUPERFICIAL

En primer lugar se procede a la preparación superficial de los electrodos siguiendo la norma ASTM-G5. Según esta norma los electrodos se someten a un esmerilado húmedo con lija de SiC 500 para eliminar los defectos más groseros, como son poros, picaduras..., seguido de un desbastado húmedo con lija de SiC 1000 para eliminar las rayas profundas que ha dejado la lija anterior. A continuación, y para conseguir un acabado perfecto, se lija con papel de SiC 4000, con lo que se consigue una superficie prácticamente pulida (casi espejo). Estas operaciones de preparación superficial de los electrodos se han realizado en una pulidora-desbastadora de plato giratorio. Seguidamente, una vez terminado el lijado, se procederá al lavado de la superficie transversal con agua destilada, secándose finalmente con aire.

3.5 SECUENCIA EXPERIMENTAL Y MEDIDAS ELECTROQUÍMICAS

Una vez tratada la superficie del material se coloca la probeta en un soporte metálico (pinza metálica) que establece la conexión eléctrica del material con el potencióstato. Para aislar adecuadamente la pinza, y no entrar en contacto ésta con la disolución, se envuelve con teflón tal y cómo aparece representado en la **Figura II. 8**.



Figura II. 8 Componentes para la disposición de los electrodos de trabajo en el interior de la celda.

Antes de introducir la muestra en la celda se precalienta la disolución de trabajo.

Una vez preparado el electrodo de trabajo y precalentada la disolución se procede a la preparación de la celda para la realización de la secuencia de las medidas electroquímicas.

A continuación se describen los dos tipos de ensayos electroquímicos realizados, los cuales aparecen mostrados en la **Figura II. 9**:

- Por una parte se realizan las **Curvas de Polarización Potenciodinámicas** para los tres tratamientos térmicos en cada una de las disoluciones, lo que permitirá caracterizar de una manera general el comportamiento electroquímico de los materiales y del tratamiento.
- Por otro lado, se procede a la realización de **Ensayos Potenciostáticos** durante una hora a distintos potenciales, correspondientes a distintas zonas del comportamiento electroquímico de la aleación. Para ello, será necesario conocer previamente las condiciones de activación, pasivación y transpasivación del material extraídas de las curvas de polarización.
- Por último se lleva a cabo medidas de **impedancias electroquímicas**, cuya finalidad es la de caracterizar la interfase biomaterial//fluido humano (electrolito).

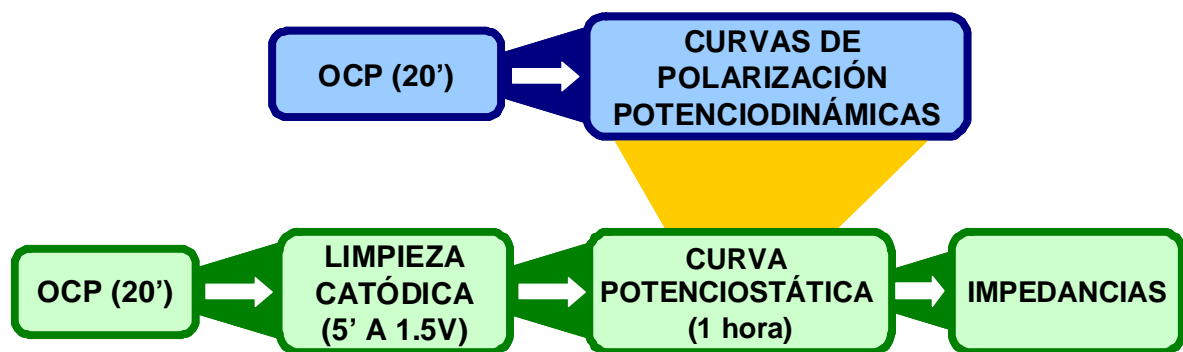


Figura II. 9 Secuencia de medidas electroquímicas realizadas

Para cada ensayo se han realizado un mínimo de 3 repeticiones validándose así la reproducibilidad de las mismas.

3.5.1 POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO

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

3.5.2 CURVAS POTENCIODINÁMICAS

Seguidamente se procederá a la obtención de las Curvas Potenciodinámicas. Cabe destacar que la polarización puede producirse espontáneamente, porque la reacción implicada esté termodinámicamente favorecida, o bien puede provocarse mediante la aplicación de una corriente externa. Así, se conoce como *Curva Potenciodinámica* al registro de la variación de intensidad o de potencial cuando se aplica, respectivamente, un potencial o intensidad creciente al electrodo.

Las *Curvas Potenciodinámicas* se obtienen conectando el material a ensayar (electrodo de trabajo) al potencióstato. Este dispositivo aplica un determinado potencial entre el electrodo de trabajo (**WE**) y un electrodo de referencia (**Ref**) y mide la intensidad que circula entre el electrodo de trabajo y un electrodo auxiliar (**Aux**). En la **Figura II. 10** se puede observar de manera esquemática la disposición de los electrodos en la celda electroquímica y las conexiones de éstos con el potencióstato.

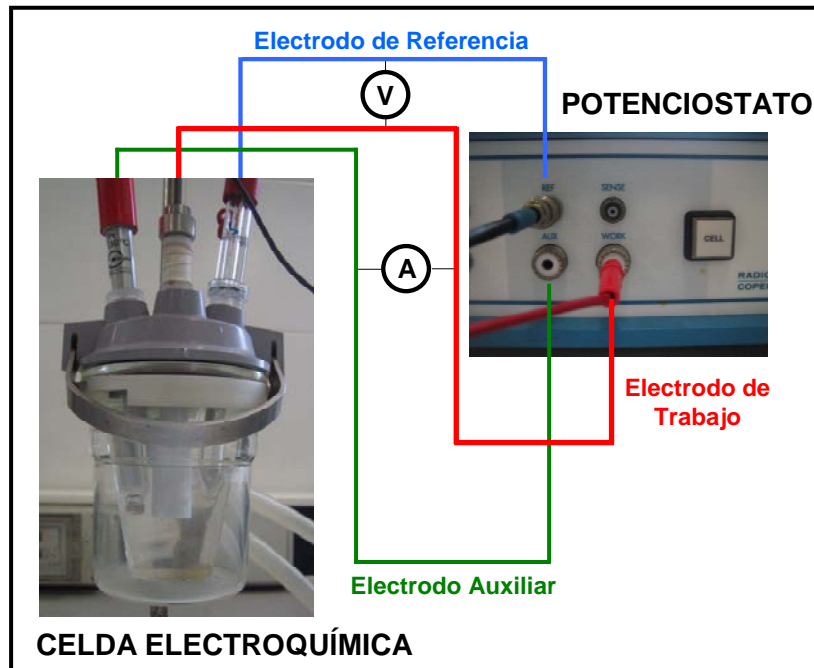


Figura II. 10 Disposición de los electrodos en conexión con el potenciostato.

Las *curvas de polarización potenciodinámicas* realizadas consisten en el registro de la intensidad que circula a través del sistema electroquímico de trabajo cuando se impone sobre él un barrido de potenciales que empieza en un potencial inferior al de corrosión ($-1.5V$) y avanza en sentido anódico (hasta los $1.5V$). La velocidad del barrido de potenciales ha de ser lo suficientemente lenta como para permitir el intercambio de cargas que se produce en la interfase del material. Los ensayos se han llevado a cabo a una velocidad de barrido de $2mV/s$.

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 E_{corr} y i_{corr} han sido obtenidos a partir de las curvas potenciodinámicas aplicando el método de intersección, también llamado *Método de las Pendientes de Tafel*.

- *Velocidad de Corrosión*: Pérdida de masa que tiene lugar por unidad de tiempo.
- *Potencial de Rotura o “breakdown” (E_b)*: Valor de potencial a partir del cual la capa pasiva comienza el proceso de oxidación y/o el medio empieza a oxidarse.
- *Densidad de corriente de pasivación (i_p)*: Valor de la intensidad de corriente por unidad de superficie que permanece estable para un intervalo de potenciales (conocido como zona de pasivación), y que se alcanza tras una caída significativa de la respuesta en intensidad debido a la formación de una capa pasiva.

En la **Figura II. 11** se presenta un gráfico en el que se ha dibujado una curva de polarización con todos los parámetros que de ella se pueden obtener (E_{corr} , i_{corr} , i_p y E_p).

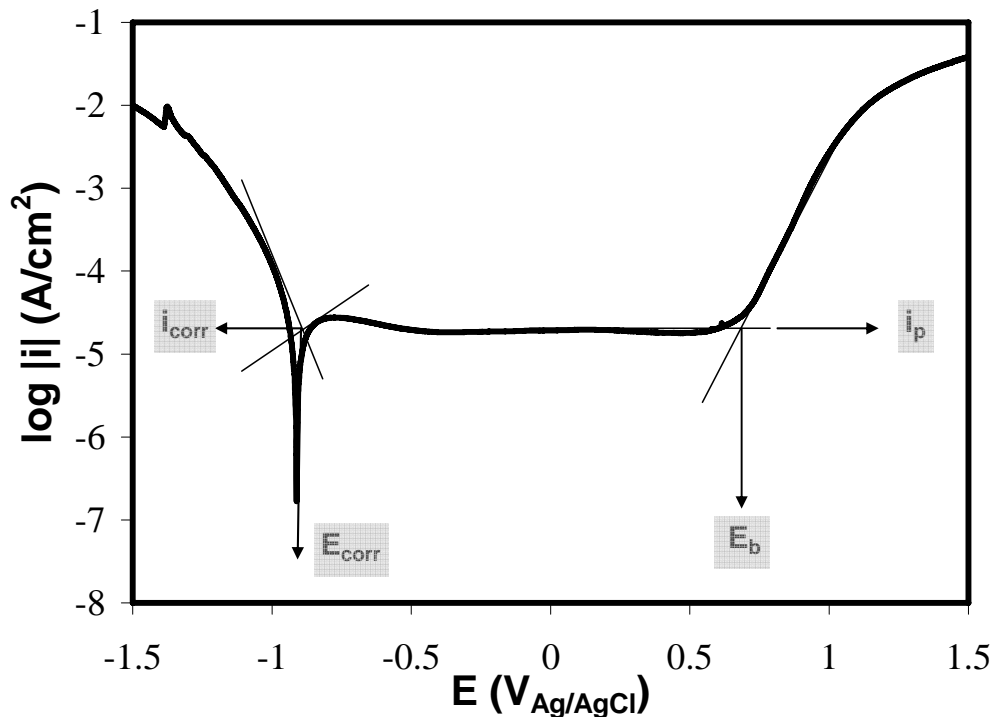


Figura II. 11 Parámetros obtenidos a partir de una curva potenciodinámica.

En este apartado se han realizado las curvas de polarización de las de los tres tratamientos en suero y en las disoluciones modelo propuestas (NaCl, NaCl+Albúmina). Con todos los ensayos realizados y extrayendo los parámetros mencionados se puede describir el comportamiento frente a la corrosión de las aleaciones en función tanto del tratamiento térmico como de la composición del electrolito.

3.5.3 ENSAYOS POTENCIOSTÁTICOS

Tras la medida del OCP se procede a una limpieza catódica de la superficie del material. Para ello se aplica un potencial de -1150 mV durante 5 minutos, potencial suficientemente negativo (muy por debajo del potencial de corrosión) que permite la reducción de la posible capa de óxido que se haya podido generar en la superficie del electrodo y reproducir las condiciones iniciales del ensayo en los diferentes tratamientos térmicos para las disoluciones modelo.

A continuación se realiza una *Cronoamperometría* la cual consiste en la medida de la intensidad que circula a través del electrodo de trabajo cuando se aplica al sistema un potencial fijo. De este modo, las *Curvas Potenciostáticas* consisten en la medida de la intensidad frente al tiempo, con lo que se podrán establecer cinéticas de pasivación a un potencial constante de las muestras en el suero.

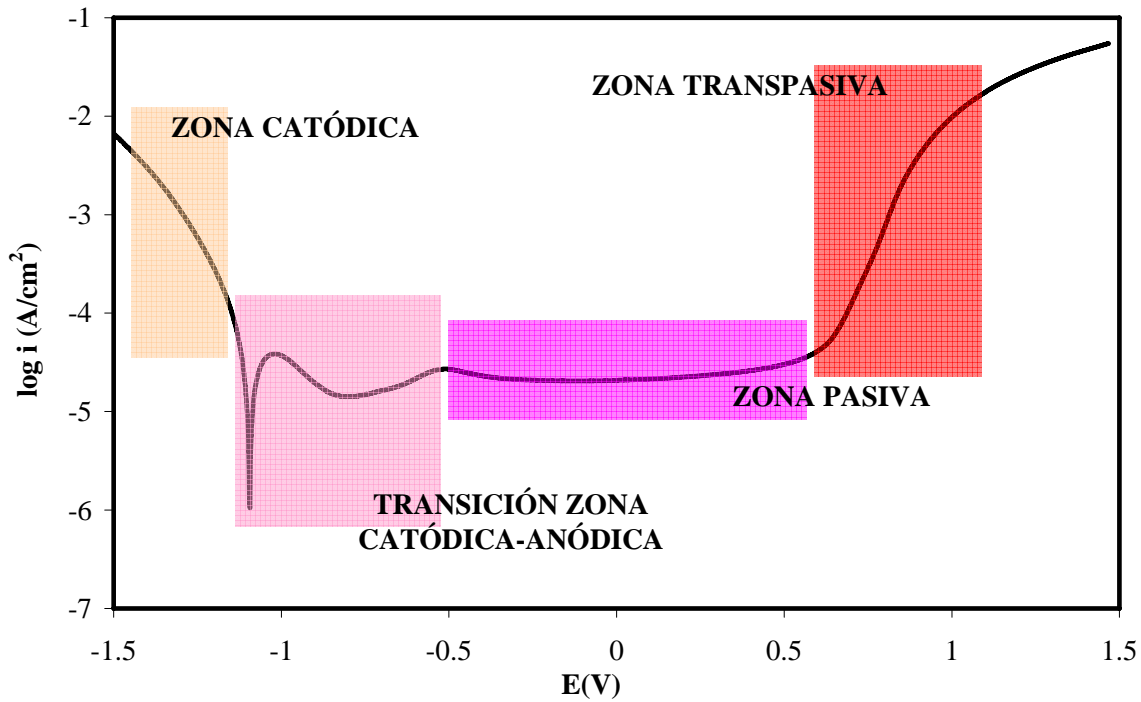


Figura II. 12 Dominios electroquímicos característicos de la aleación CoCrMo

Para caracterizar el comportamiento electroquímico en función del potencial, se han seleccionado cinco potenciales distintos para la ejecución de las Cronoamperometrías, pertenecientes a cada dominio de las aleaciones (dos de los potenciales pertenecientes a la zona pasiva), tal y como se observa en la **Figura II. 12**. Los potenciales seleccionados son: -1000mV, -500mV, -50mV, 350mV y 750mV.

3.5.4 TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIAS ELECTROQUÍMICAS

Finalmente, se emplea la técnica de *Espectroscopía de Impedancias Electroquímicas* para la caracterización de la interfase biomaterial//electrolito.

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

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:

$$Z^* = \frac{E_0}{I_0} = \frac{E_0 \cdot \sin(\omega \cdot t)}{I_0 \cdot \sin(\omega \cdot t + \phi)} = Z_0 \cdot \frac{\sin(\omega \cdot t)}{\sin(\omega \cdot t + \phi)} \quad (\text{Ec.II. 1})$$

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

Al ser la impedancia un número complejo se puede representar 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 observar a partir de las siguientes expresiones:

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

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

La admitancia, que es la inversa de la impedancia, es la función de transferencia del sistema cuando la perturbación senoidal se superpone al potencial aplicado en modo 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 va a tener dos formas de representarse gráficamente:

- 1) **Diagrama de Nyquist (Figura II. 13)**, 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.

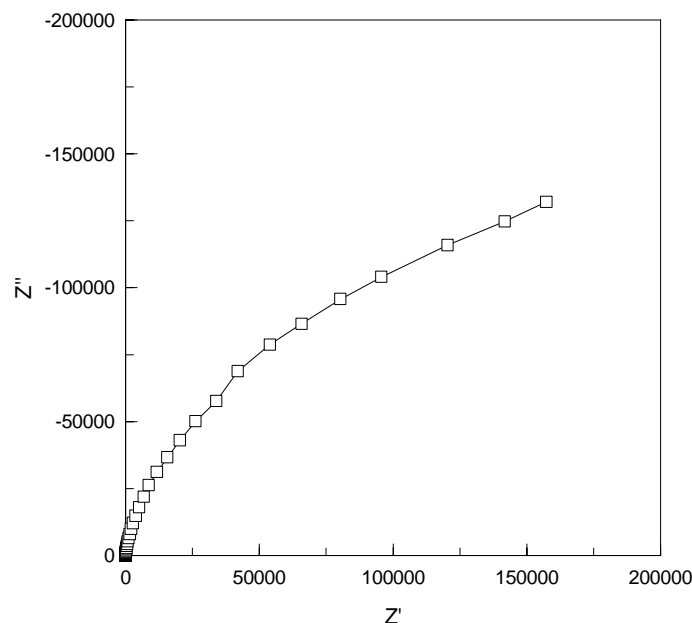


Figura II. 13 Representación de un Espectro de Impedancias mediante el Diagrama de Nyquist

- 2) **Diagramas de Bode (Figura II. 14)**, 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 sobretodo al comportamiento en función de la frecuencia.

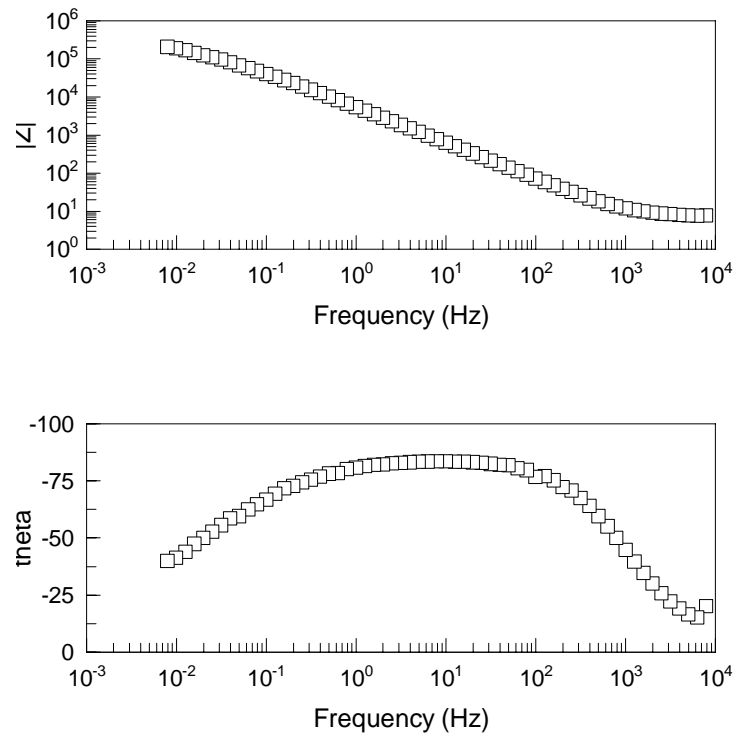


Figura II. 14 Representación de un Espectro de Impedancias mediante el Diagrama de Bode.

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.

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

- 1) Mediante un planteamiento teórico, en el que se propone una hipótesis de lo que está sucediendo, a partir de 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.
- 2) Mediante un modelo experimental, en el que el sistema electroquímico se considera como una caja negra, pero que se utiliza para predecir su comportamiento futuro. Generalmente este tipo de modelos suelen ser circuitos eléctricos cuya respuesta es equivalente al comportamiento de los datos experimentales. Si la amplitud de la perturbación es pequeña, una forma de saber si el sistema se puede considerar lineal o linealizado consiste en aplicar el test de Kramers-Kroning, 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 II. 15**:

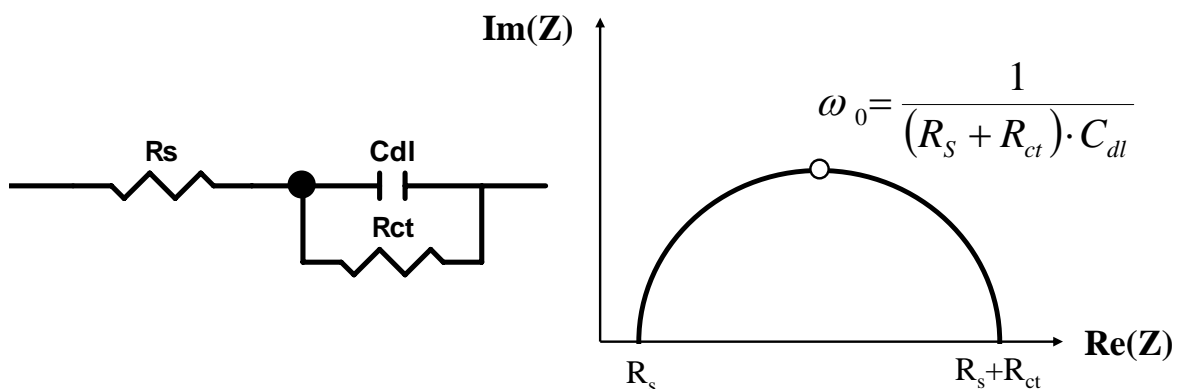


Figura II. 15 Circuito eléctrico equivalente más sencillo. Esquema eléctrico (izquierda) Representación de su impedancia en el diagrama de Nyquist con los elementos más significativos (derecha)

En la **Figura II. 15** 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 la **Figura II. 15** se representa el espectro de impedancias que se corresponde con el circuito comentado, calculado a partir de la ecuación siguiente:

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

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.

Las medidas de *Impedancia Electroquímica* se realizarán entre frecuencias desde los 100KHz (frecuencia inicial) hasta los 2 mHz (frecuencia final) aplicando una onda senoidal de amplitud de onda de 10mV.

1 ANÁLISIS METALOGRÁFICO

Las microestructuras de los tres tratamientos revelados de acuerdo a lo expuesto en la *Metodología Experimental* aparecen representadas en la **Figura III. 1**, **Figura III. 2** y **Figura III. 3** respectivamente. En todos los casos los carburos se distribuyen principalmente dentro de los bordes de grano y en el mismo borde de grano. Las microestructuras obtenidas experimentalmente se ven corroboradas por un gran número de autores [1-4], que en su gran mayoría determinan que la composición de los carburos son principalmente ricas en cromo y molibdeno. Tal y como se observa en las microestructuras, los tratamientos térmicos alteran la química y la estructura de los carburos; generalmente, la fracción de carburos disminuye con el tiempo y la temperatura del tratamiento térmico. Dobbs y colaboradores [5] demuestran que los tratamientos térmicos, proceso de solubilización y homogeneización aplicados al material tras el proceso de colada, causan una disolución de carburos y eliminación de precipitados tanto en borde de grano como en el núcleo.

La microestructura correspondiente al Tratamiento **T1** revela una estructura dendrítica. La **Figura III. 1** muestra gran cantidad de carburos tanto en la matriz como en el borde de grano. El contenido medio de los carburos en el material se ha calculado de manera aproximada mediante análisis de imagen (binalización) y le corresponde un valor de 6.5% con respecto al área total. La aplicación del proceso térmico de *Solubilización* (SA) tras la obtención del material por colada produce un fuerte aumento del tamaño de grano y una importante precipitación de carburos con morfología lamelar en los bordes de grano modificando las propiedades mecánicas de la aleación (por ejemplo dureza). La comparación entre la aleación tras el proceso de colada y después del SA se ha realizado por varios autores [1, 4].

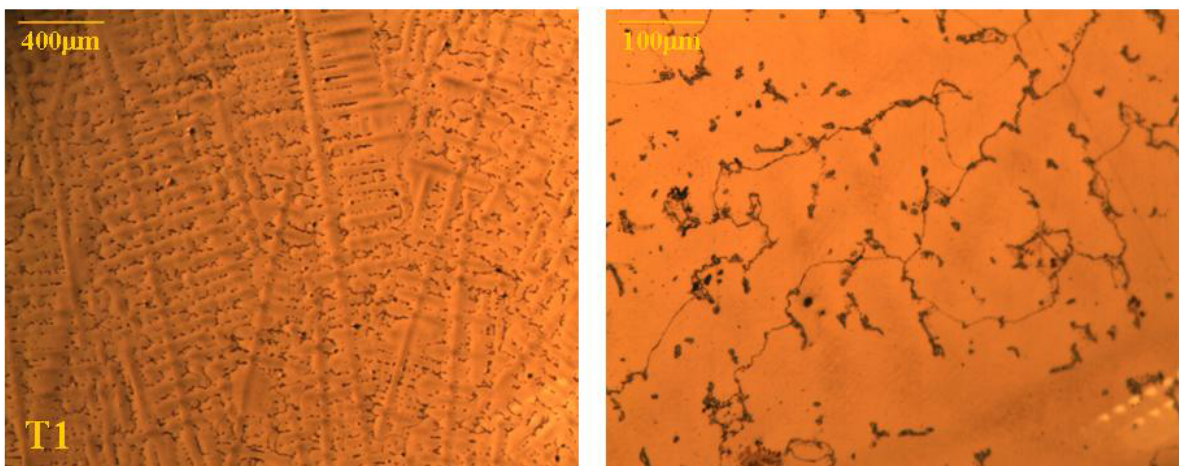


Figura III. 1 Microestructura de la aleación CoCrMo sometida al tratamiento T1.

La **Figura III. 2** muestra la microestructura del Tratamiento **T2**, el cual presenta una mayor homogeneidad de los carburos precipitados, debido a la disolución de estos dentro de la matriz de cobalto, con respecto a **T1**. En este tratamiento los carburos solo representan el 5% del área total. La **Figura III. 2** también muestra aglomeración de carburos aislados que representan la ruptura de la estructura dendrítica y la parcial homogeneización de los carburos con respecto al tratamiento **T1**. El tamaño de grano después del tratamiento **T2** se ve aumentado con respecto al tratamiento **T1**.

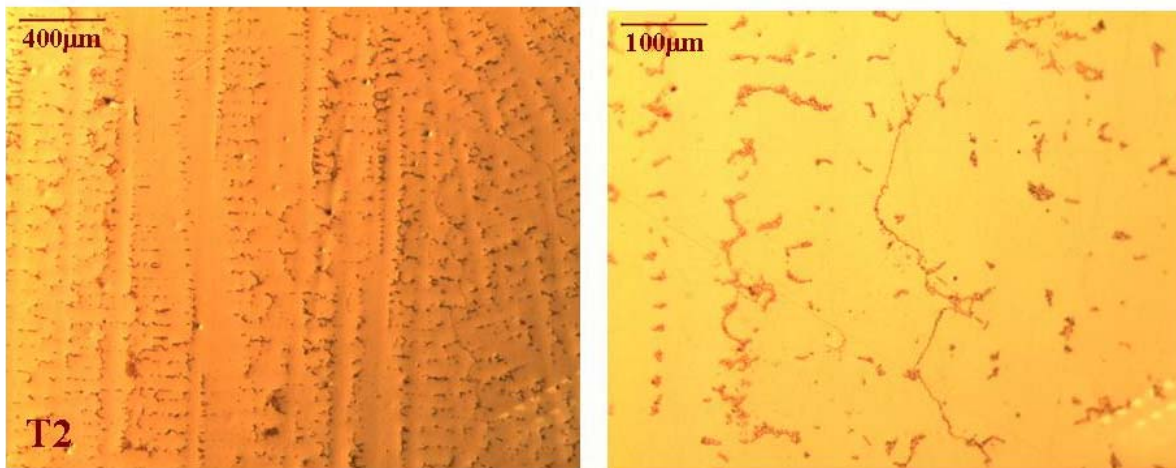


Figura III. 2 Microestructura de la aleación CoCrMo sometida al tratamiento T2.

El tratamiento **T3** (**Figura III. 3**) se caracteriza por un aumento del tamaño de grano y una disminución de la cantidad de carburos presentes en el borde de grano. Así, la microestructura muestra carburos intergranulares dispersados finamente.

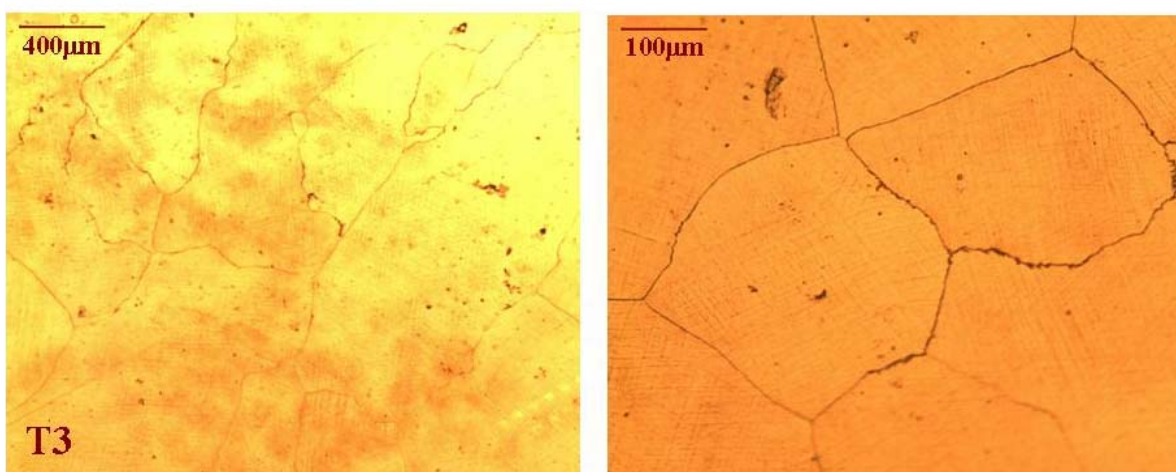


Figura III. 3 Microestructura de la aleación CoCrMo sometida al tratamiento T3.

La **Tabla III. 1** muestra los valores de microdureza medidos para los tres tratamientos térmicos. La elevada precipitación de carburos presentes en **T1** proporciona un valor de microdureza bastante alto. Por otra parte, la disminución de los precipitados de carburo presentes en **T2** causa una disminución en su microdureza. Finalmente, el tratamiento **T3** (tras un proceso de sinterizado, HIP y SA) tiene el valor más alto de microdureza debido a la precipitación de los carburos más fina que en el resto de los tratamientos (resultados análogos a los obtenidos por otros autores [4]).

Tabla III. 1 Valores de Microdureza de la aleación CoCrMo después de los tres tratamientos térmicos

TRATAMIENTO TÉRMICO	HV_{500g}
T1	421 ± 26
T2	326 ± 17
T3	476 ± 2

2 RESULTADOS ELECTROQUÍMICOS

2.1 OCP

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

En principio, la mayor o menor resistencia que opone una aleación metálica a la corrosión será función de lo alto (más noble) o bajo (más activo) que sea su OCP respectivamente.

Una vez obtenidos los valores de OCP para cada uno de los ensayos realizados independientemente, se efectúa un promedio de todos estos valores para cada tratamiento térmico en cada una de las disoluciones de trabajo lo que permite analizar la influencia del tratamiento térmico sometido a la aleación CoCrMo. Del mismo modo también se puede evaluar la influencia de la albúmina y del suero sobre el OCP del material.

A cada valor de OCP se le asocia su desviación típica correspondiente, parámetro que permite cuantificar el grado de dispersión de los valores con respecto al valor medio.

2.1.1 Influencia del tratamiento térmico

Mediante la representación de la evolución temporal del OCP, se observa que la tendencia a la **pasividad** por parte de la aleación es evidente puesto que, a medida que transcurre el tiempo, el valor del potencial aumenta paulatinamente hasta estabilizarse. Como se observará en las *Curvas Potenciodinámicas* de la aleación, el valor de OCP obtenido corresponde a la zona de pasividad. En la **Tabla III. 2** se muestra el valor correspondiente del OCP para cada tratamiento térmico en suero con sus respectivas desviaciones típicas. A continuación, en la **Figura III. 4** aparecen dichos valores representados mediante un diagrama de barras.

Tabla III. 2 OCP del CoCrMo en los distintos tratamientos para las disoluciones de estudio

TRATAMIENTO TÉRMICO	T1	T2	T3
NaCl	-363 ± 34	-360 ± 29	-346 ± 32
Albúmina	-384 ± 27	-369 ± 21	-403 ± 24
Suero Bovino	-291 ± 34	-307 ± 30	-323 ± 40

Del la **Figura III. 4** se puede observar que no existe una influencia significativa del tratamiento térmico sobre la formación espontánea de la capa pasiva de la aleación, ya que las diferencias observadas no son muy significativas.

En el caso de Suero, el tratamiento **T1** presenta el valor más elevado de OCP, seguido del tratamiento **T2** y finalmente del tratamiento **T3**. En disolución de NaCl la tendencia es contraria a la comentada y en NaCl+Albúmina no se observa ninguna (solo una disminución considerable del valor de OCP en **T3**).

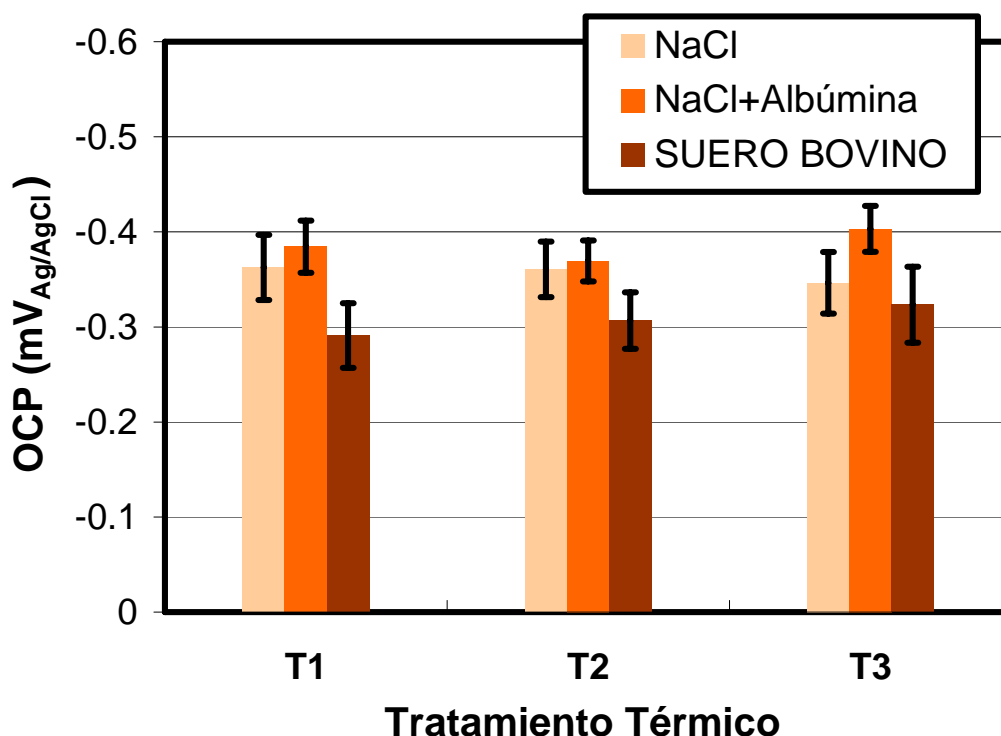


Figura III. 4 Valores de OCP en función del tratamiento térmico en solución salina, en disolución de albúmina y en Suero Bovino a pH 7.4 y 37°C.

2.1.2 Influencia de la composición de las disoluciones

En la **Figura III. 4** se observa una clara influencia de la composición de la disolución sobre el OCP de los distintos materiales, lo que significa que el comportamiento electroquímico variará considerablemente dependiendo del medio. A continuación, se comenta de qué modo afectan las distintas especies en el valor final del OCP.

- Comparando los valores de OCP en NaCl y NaCl+Albúmina, se puede observar como el efecto de la **proteína**, en todos los tratamientos térmicos, es desplazar el OCP hacia valores más negativos. Este comportamiento se debe al efecto **inhibidor catódico** de la albúmina como consecuencia de la posible adsorción de la misma sobre la superficie del material [6, 7]. Este efecto tiene mayor incidencia en el tratamiento **T3**, lo que puede indicar que la adsorción de albúmina en la aleación sometida a este tratamiento pueda ser mayor.
- Los valores de OCP obtenidos para el Suero Bovino aparecen desplazados hacia valores más positivos con respecto a los del NaCl. La compleja formulación del suero hace que sea difícil determinar las causas del aumento del OCP. De todos modos, la información que nos proporciona este aumento en el valor de OCP es una mayor actividad por parte de la superficie del material cuando la disolución es *Suero Bovino*, pudiendo actuar como **acelerador de la reacción anódica**.

Por lo que respecta al tratamiento térmico de la aleación, lo más destacable es que su OCP depende de la composición del medio, ya que en albúmina y el Suero se observan ciertas diferencias que actúan por igual en todos los tratamientos. Destacar de los resultados obtenidos que probablemente **el efecto de la adsorción de albúmina** (un compuesto responsable de la pasivación de las aleaciones) **depende del tratamiento térmico**.

2.2 CURVAS DE POLARIZACIÓN POTENCIODINÁMICAS

A continuación se presenta el estudio realizado de las *Curvas de Polarización Potenciodinámicas* obtenidas para los diferentes tratamientos térmicos en las distintas disoluciones modelo: NaCl, NaCl+Albúmina y Suero Bovino. Las Curvas se muestran en las **Figura III. 5**, **Figura III. 6** y **Figura III. 7**. Cabe destacar que en todas las curvas obtenidas se pueden apreciar claramente cuatro dominios principales de potencial:

- A los potenciales más bajos (entre -1.5 y -1 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, como los ensayos se llevan a cabo en presencia de oxígeno, parcialmente de disolución de oxígeno. Como se observa en la sucesivas Curva de Polarización en este dominio la aleación CoCrMo presenta el mismo comportamiento independientemente del tratamiento térmico.
- 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 la presencia del potencial y densidad de corriente de corrosión. Del mismo modo, en este dominio de potencial, el comportamiento del material no varía con el tratamiento térmico aplicado. Sin embargo, las *Curvas de Polarización* presentan ciertas modificaciones al cambiar la disolución de trabajo en este dominio. La presencia de albúmina desplaza el potencial de corrosión hacia valores más catódicos mientras que los compuestos presentes en el suero desplaza dicho potencial hacia valores más anódicos.
- La **zona pasiva** se caracteriza por la presencia de una capa de óxidos que contiene principalmente Cr_2O_3 , con una menor contribución de óxidos de cobalto y de molibdeno [8, 9]. Como consecuencia de la formación de dicha capa de óxidos, la densidad de corriente permanece constante en todo un rango de potencial. Cabe destacar que todas las muestras se pasivaron espontáneamente por polarización anódica. De hecho, los valores de OCP obtenidos coinciden con el dominio pasivo de la aleación.
- 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 parte de los óxidos formados. En este dominio se detecta la oxidación

del cromo por un cambio del color de la disolución, cambio que también es observado por otros autores [2]. Cabe destacar que las Curvas de Polarización obtenidas en Suero presentan, en este dominio, la aparición de un pico característico el cual se debe posiblemente a la formación de complejos fosfato-cromo [6-8]. Debido a que uno de los compuestos inorgánicos mayoritario presentes en Suero son entre otros los fosfatos, puede que estos participen en la formación de dicho complejo, pudiendo en cierto modo activar la disolución transpasiva (lo que se observa con los bajos valores de E_b).

2.2.1 Influencia del tratamiento térmico

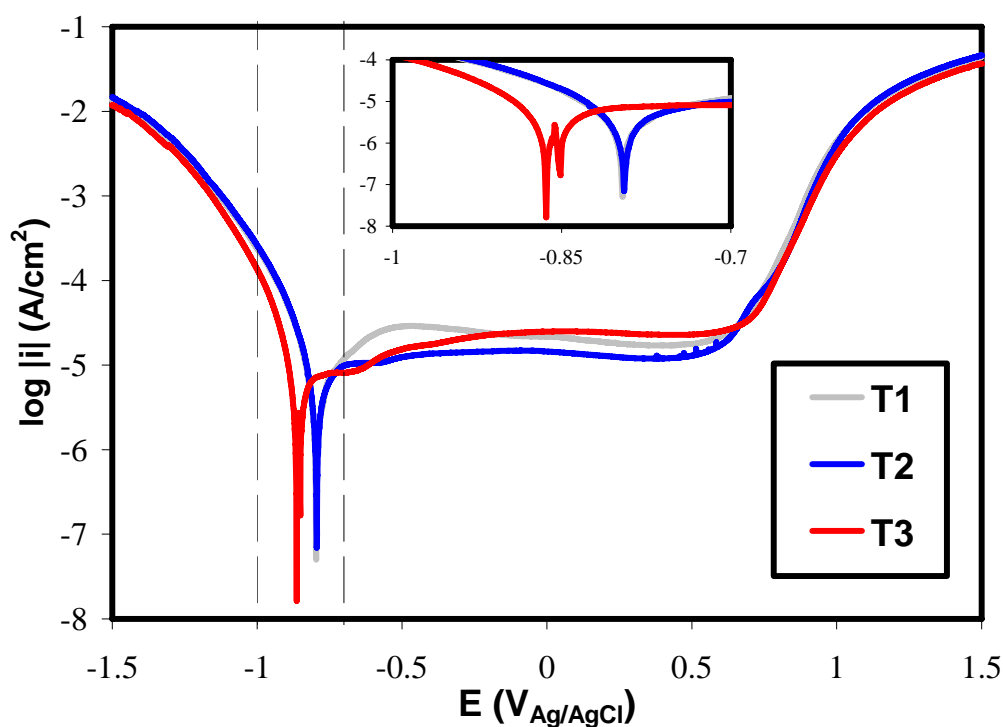


Figura III. 5 Curvas de Polarización Potenciodinámica para todos los tratamientos en disolución salina a pH 7.4 y 37°C.

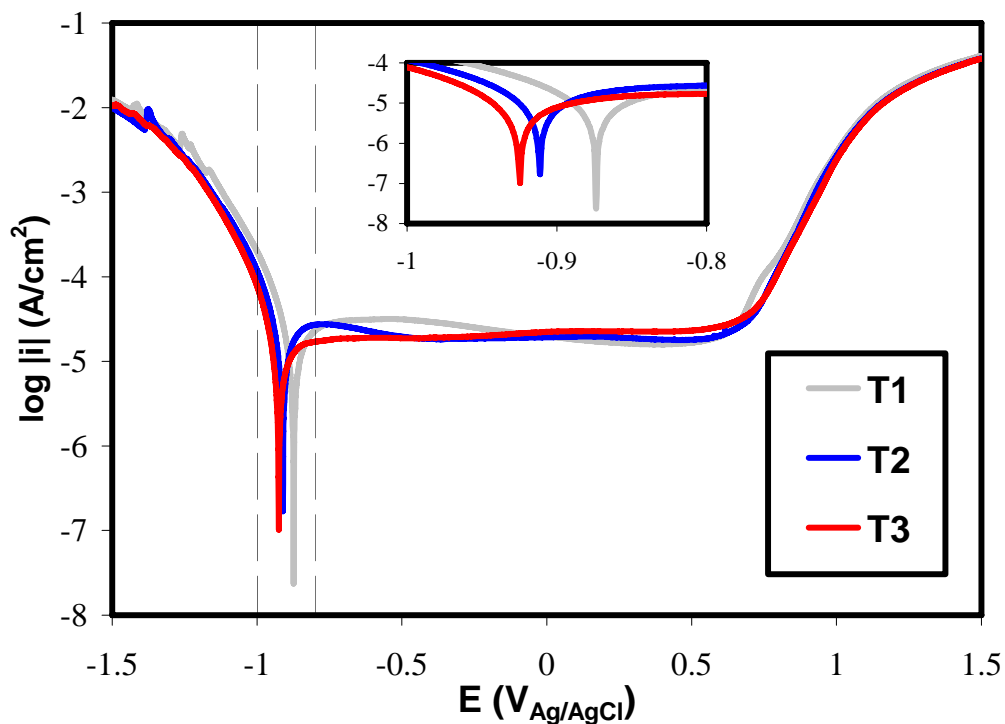


Figura III. 6 Curvas de Polarización Potenciodinámica para todos los tratamientos en disolución salina con albúmina (500mg/l) a pH 7.4 y 37°C.

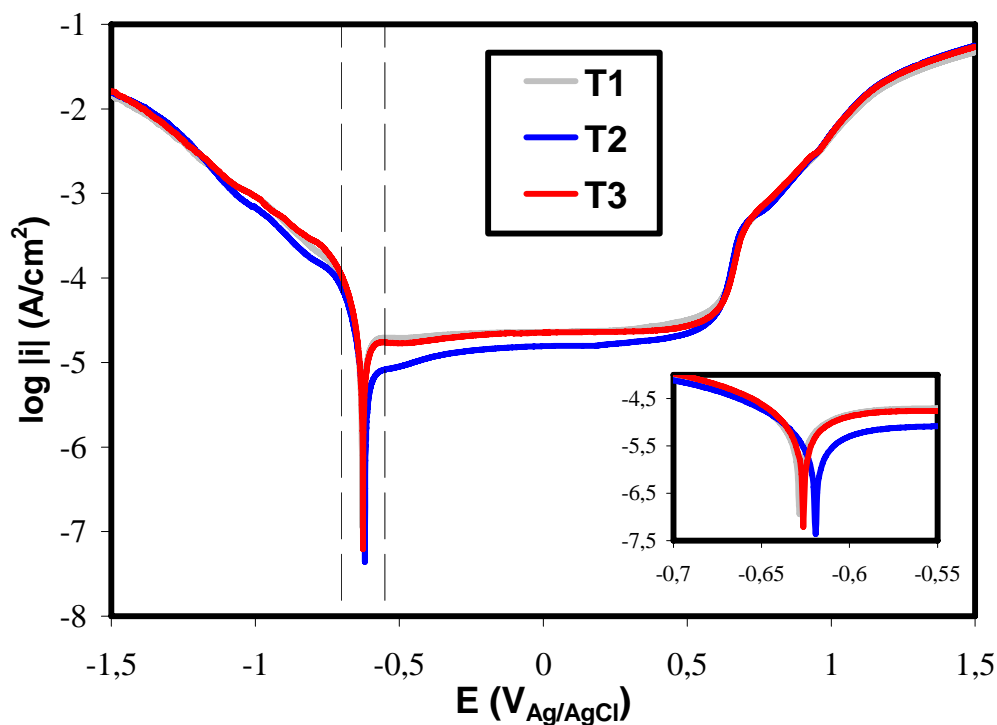


Figura III. 7 Curvas de Polarización Potenciodinámica para todos los tratamientos en Suero Bovino a pH 7.4 y 37°C.

Los parámetros más relevantes extraídos de las *Curvas de Polarización* (E_{corr} , i_{corr} , i_p y E_b) para los tres tratamientos en las disoluciones modelo se recogen en la **Tabla III. 3**.

Se puede observar como tanto el potencial de corrosión (E_{corr}) como el de potencial de ruptura (E_b) presenta unos valores muy similares para todos los tratamientos en todas las disoluciones. En cuanto al valor de la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) se observa que varía en función del tratamiento: el tratamiento **T3** presenta los valores más bajos cuando el medio es NaCl o NaCl+Albúmina y el **T2** cuando el medio es Suero. Cabe destacar que generalmente los valores más altos para la i_{corr} se obtienen para el tratamiento **T1** lo que significa una menor resistencia a la corrosión. Por último destacar que la densidad de corriente de pasivación (i_p) presenta una cierta dependencia con el tratamiento; el tratamiento **T2** muestra los valores más bajos en todas las disoluciones, lo que significa que dicho tratamiento favorece la generación de una película pasiva más protectora.

Tabla III. 3 Parámetros electroquímicos de la aleación CoCrMo después de los tres tratamientos térmicos para las disoluciones modelo a 37°C y pH 7.4.

DISOLUCIÓN	TRATAMIENTO TÉRMICO	PARÁMETROS ELECTROQUÍMICOS			
		E_{corr} (mV)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	i_p ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_b (mV)
NaCl	T1	-805 ± 13	5.27 ± 1.4	20.2 ± 2	673 ± 28
	T2	-796 ± 34	3.7 ± 1	16.5 ± 3	671 ± 24
	T3	-864 ± 3	1.3 ± 0.9	25.07 ± 2	708 ± 6
NaCl+Albúmina	T1	-876 ± 3	10.2 ± 0.8	23.7 ± 3.3	640 ± 10
	T2	-900 ± 16	12 ± 2.0	15.7 ± 4.8	646 ± 16
	T3	-872 ± 6	5.26 ± 2.7	22.39 ± 1.8	650 ± 3
Suero Bovino	T1	-643 ± 32	14.3 ± 2.1	23.2 ± 2.6	582 ± 22
	T2	-607 ± 30	4.7 ± 0.8	15.6 ± 3.6	559 ± 24
	T3	-630 ± 6	11.9 ± 0.9	22.3 ± 0.5	580 ± 9

Para realizar una mejor comparativa entre los parámetros electroquímicos calculados, éstos se ha representado en la **Figura III. 8**.

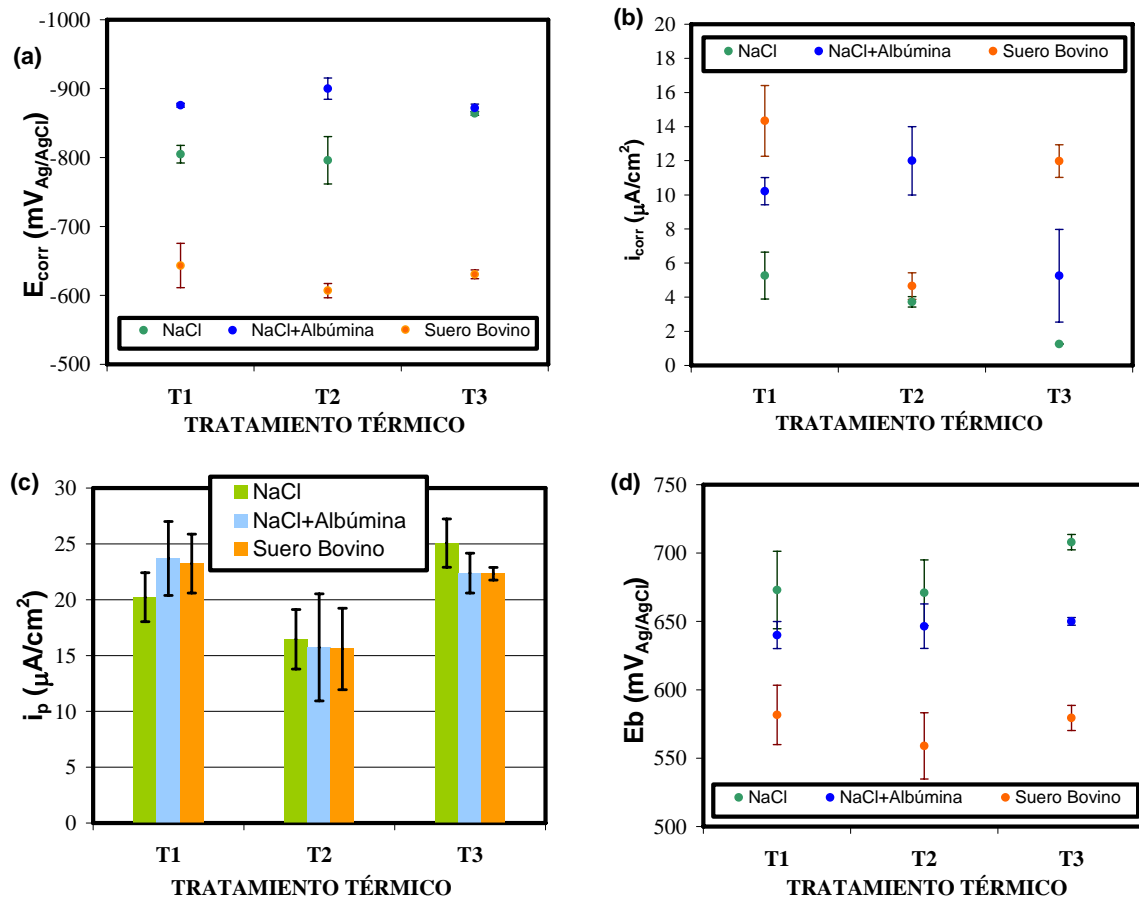
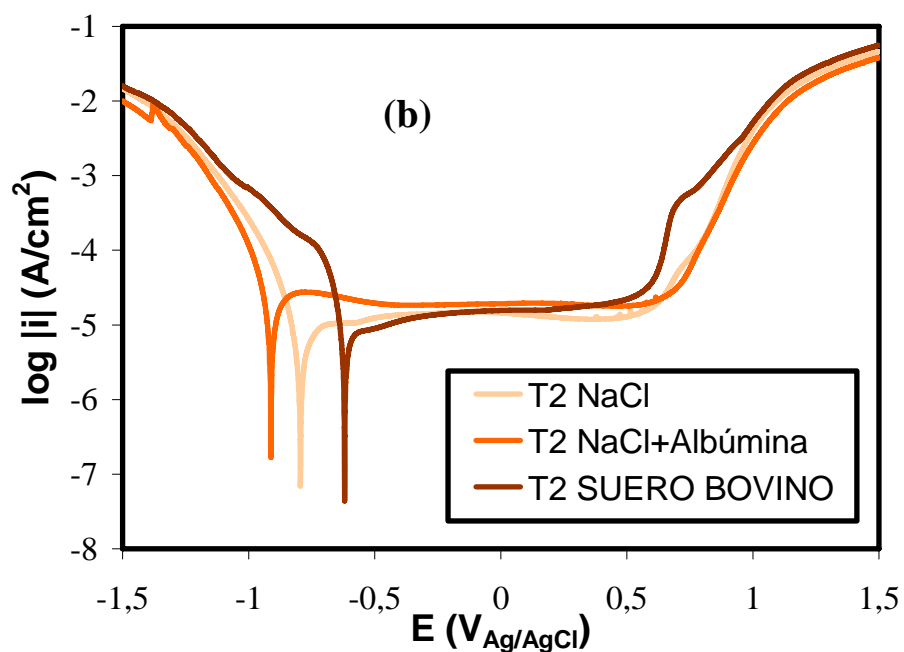
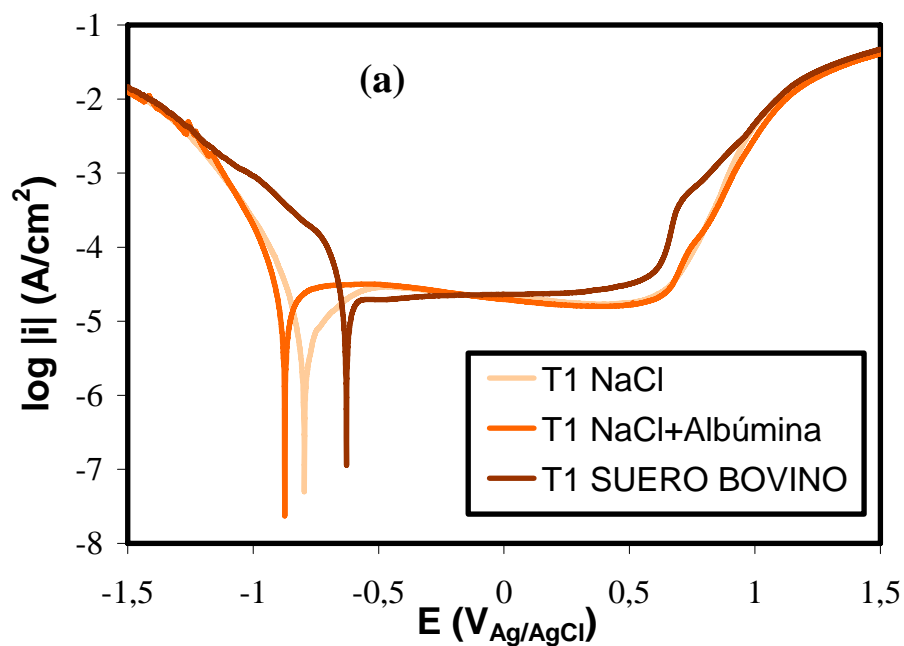


Figura III. 8 Representación de los parámetros electroquímicos obtenidos a partir de las Curvas de Polarización (a) E_{corr} (b) i_{corr} (c) i_p (d) E_b .

A la vista de los resultados obtenidos, únicamente la influencia del tratamiento se observa en la i_{corr} e i_p . Esto puede significar que exista una cierta relación entre el tratamiento y el comportamiento pasivo del biomaterial. Así, en **Figura III. 8** (c) se observa cómo para el tratamiento **T2** existe una disminución considerable del valor de i_p independientemente de la disolución. Las diferencias microestructurales entre los dos tratamientos se debe a una mayor homogeneización de la precipitación de los carburos y engrosamiento del grano en la muestra **T2** con respecto a la **T1**. De este modo la ruptura de la estructura dendrítica y la parcial homogeneización de los carburos favorecen la formación de una capa pasiva más homogénea (disminuyéndose i_p). Por lo tanto la superficie activa disminuye con la homogeneización de los carburos.

2.2.2 Influencia de la composición de las disoluciones

En este apartado se pretende determinar la influencia de la composición de las disoluciones modelo en el comportamiento electroquímico de cada uno de los tratamientos térmicos. Para ello, se representan para los tratamientos **T1**, **T2**, **T3** todas las *Curvas de Polarización* obtenidas en las disoluciones.



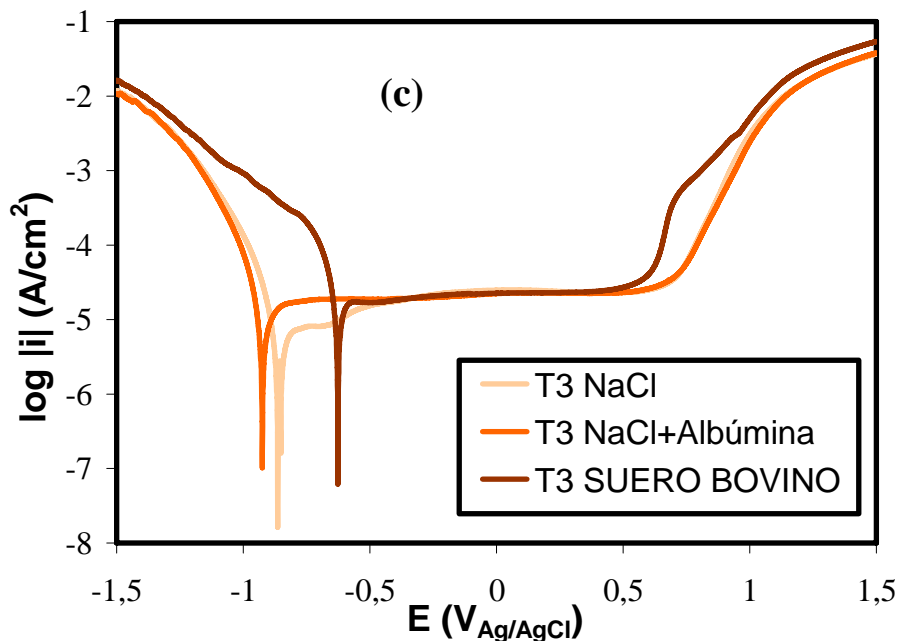


Figura III. 9 Curvas de Polarización Potenciodinámica para el tratamiento (a) T1 (b) T2 (c) T3 en las disoluciones modelo y en Suero Bovino a pH 7.4 y 37°C.

Independientemente del tratamiento térmico, la composición química del medio actúa de igual modo sobre el comportamiento electroquímico de todos los materiales.

- El efecto de la albúmina en todos los tratamientos ensayados es desplazar el E_{corr} hacia valores de potencial algo más negativos y aumentar el valor de la i_{corr} (en comparación con la disolución de NaCl), fenómeno que indica que la albúmina disminuye la resistencia a la corrosión de la superficie del material. También se observa en todas las representaciones un cierto desplazamiento de la rama catódica hacia valores de densidad de corriente más bajos y un desplazamiento de la rama anódica hacia valores de densidad de corriente mayores, lo que implica que la albúmina puede actuar simultáneamente como **inhibidor de la reacción catódica** y **acelerando la reacción de oxidación**.

El mecanismo que se le atribuye a la albúmina para explicar este comportamiento es su adsorción sobre la superficie del biomaterial debido a la gran afinidad que posee por el cromo. Por una parte, el tamaño de la albúmina adsorbida sobre la superficie del biomaterial impide la accesibilidad del oxígeno a la superficie del mismo retardando la reacción de reducción del agua (efecto inhibidor catódico). A su vez, al estar cargada negativamente (por ser el pH del medio más

básico que el de su punto isoeléctrico*) favorece la conducción de las especies catiónicas a través de la capa y la migración de estas a la disolución (efecto acelerador del proceso biocorrosivo).

- La **influencia del Suero Bovino** en el comportamiento biocorrosivo del CoCrMo es bastante notable (comparando las curvas del Suero con las de NaCl). En todos los tratamientos el E_{corr} se desplaza hacia potenciales más anódicos y aumenta la i_{corr} (excepto en el tratamiento **T2**). Se puede decir, por tanto, que las especies que integran el Suero en su conjunto facilitan la **aceleración de la reacción catódica** en la aleación, lo que se observa con un incremento de la densidad de corriente en todo el tramo del dominio catódico. Por otra parte, en presencia de Suero, se **acelera la reacción anódica** del biomaterial ya que se observa un desplazamiento de la rama anódica hacia valores de densidad de corriente mayores, a excepción del tratamiento **T2** que se desplaza hacia valores menores. Por tanto, en este último tratamiento, el Suero tendrá cierto carácter **inhibidor de la reacción anódica**.
- Por último, comparando las Curva de NaCl+Albúmina con las del Suero se puede observar grandes diferencias en la zona catódica principalmente, lo que puede deberse a un **efecto competitivo** entre las especies presentes en el Suero y la albúmina dentro de esta zona, proporcionando así un comportamiento electroquímico distinto al biomaterial [7]. Por el contrario, el comportamiento en la zona anódica es muy similar ya que la velocidad de la reacción anódica es muy similar. Cabe destacar que el Suero tiene carácter inhibidor de la reacción anódica en el tratamiento **T2**. Otra diferencia entre las *Curvas de Polarización* obtenidas en estas dos disoluciones es que, mientras la albúmina favorece la formación de la capa pasiva en un rango muy amplio de potenciales, el Suero reduce dicho margen considerablemente. Tal y como se comentaba anteriormente, la posible formación de complejos cromo-fosfato puede activar la reacción anódica y por tanto inicial el comienzo de la zona transpasiva a potenciales relativamente bajos.

* El punto isoeléctrico de la albúmina es de 4.8 [10, 11].

2.3 ENSAYOS POTENCIOSTÁTICOS

Con la finalidad de estudiar el comportamiento electroquímico de las aleaciones en los distintos dominios de potencial, se ha seleccionado un potencial perteneciente a cada uno de ellos para la realización de las cronoamperometrías. En la **Figura III. 10** se indican los potenciales seleccionados para la realización de los ensayos para todos los tratamientos en las tres disoluciones que simulan el fluido humano.

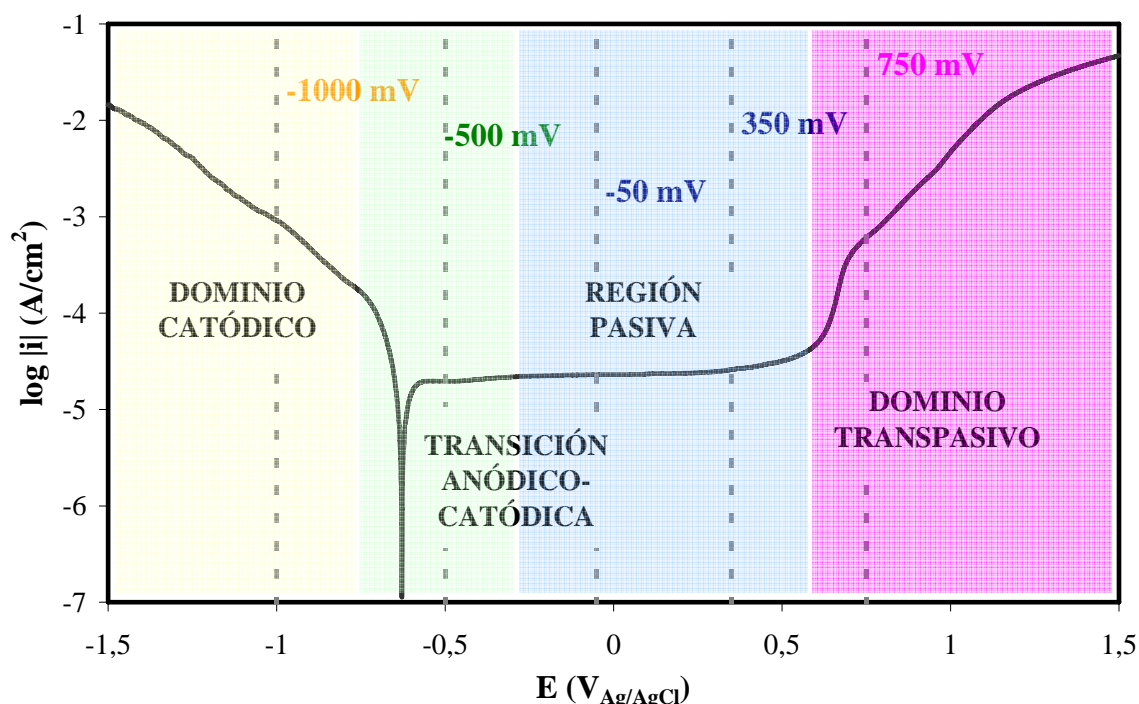


Figura III. 10 Selección de Potenciales para la realización de los ensayos potencisostáticos.

Para poder evaluar la influencia del tratamiento térmico sobre la evolución temporal de la densidad de corriente se representa para cada potencial la evolución de dicha densidad de corriente durante una hora de inmersión para todos los potenciales.

Al inicio de todos los ensayos potencisostáticos la densidad de corriente aumenta bruscamente hasta un valor máximo y disminuye posteriormente. Esto se debe a que antes de la realización de las medidas potencisostáticas, el material es sometido a una limpieza catódica que permite la reducción de la capa de óxido que se pudiera haber formado anteriormente. Así, al inicio de todos los ensayos (para todos los potenciales realizados) los valores de densidad de corriente son elevados puesto que el material carece de la capa de óxido comentada y permite un mayor flujo de corriente.

2.3.1 DOMINIO CATÓDICO

Al aplicar un potencial de -1000mV la densidad de corriente toma valores negativos en tiempos relativamente cortos (durante los primeros segundos de ensayo potencioestático). Esto se debe a que al aplicar un potencial del dominio catódico, no se permite la generación de la capa pasiva y únicamente se favorece el proceso de reducción de las especies presentes en la disolución. A continuación se muestran en las **Figura III. 11**, **Figura III. 12** y **Figura III. 13** la evolución de la densidad de corriente para cada una de las disoluciones modelo empleadas pudiéndose evaluar así la influencia del tratamiento cuando se aplica un potencial perteneciente al dominio catódico.

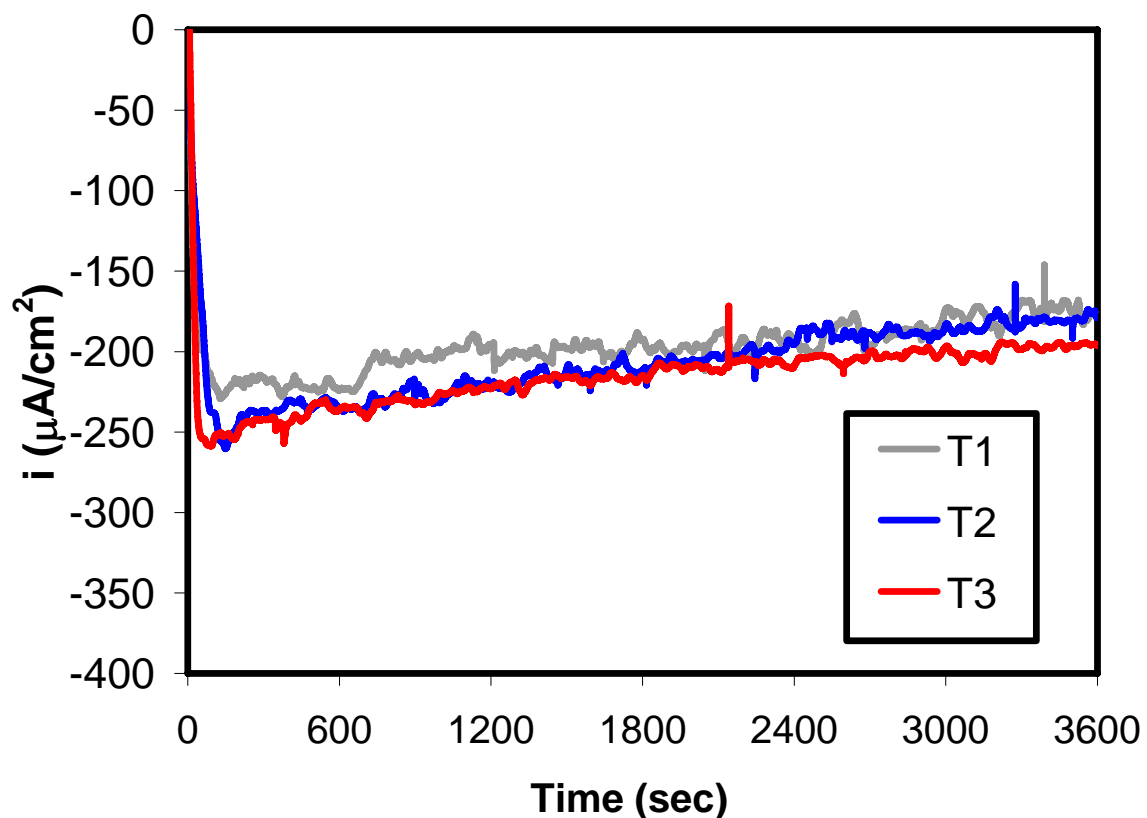


Figura III. 11 Barrido Potencioestático a $-1000\text{mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ durante 1 hora de inmersión de la aleación CoCrMo tras los distintos tratamientos térmicos en disolución de 8g/L de NaCl a 37°C y pH 7.4.

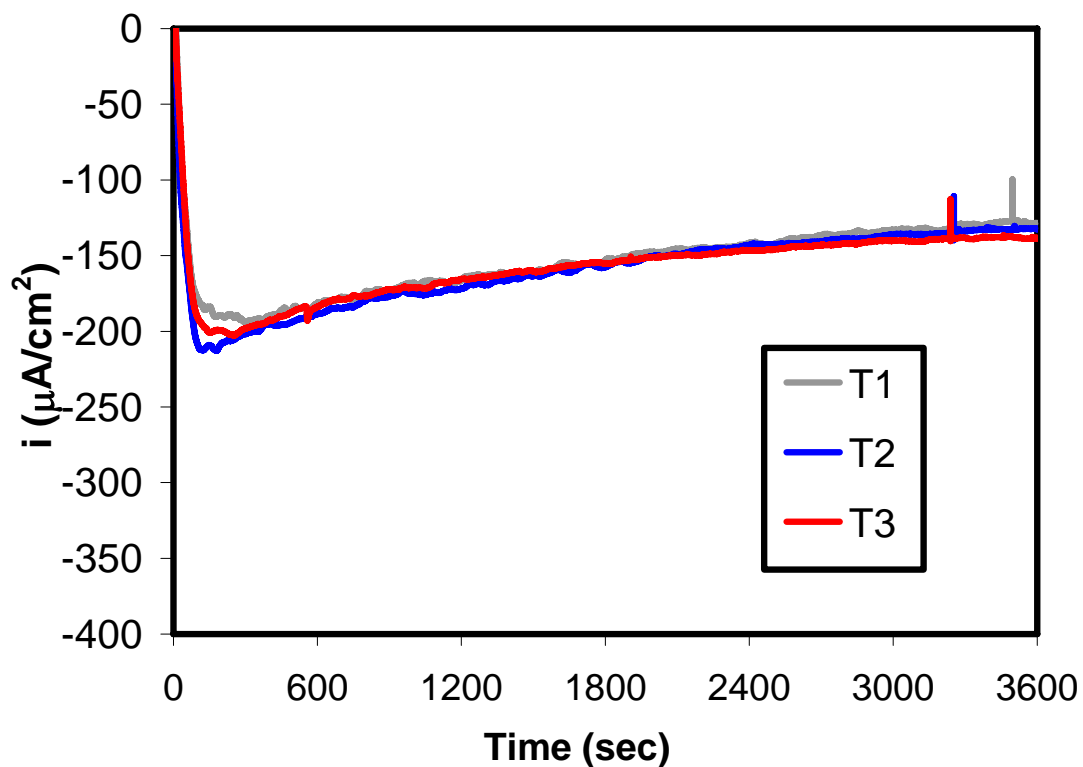


Figura III. 12 Barrido Potenciostático a $-1000\text{mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ durante 1 hora de inmersión de la aleación CoCrMo tras los distintos tratamientos térmicos en disolución de Albúmina $500\text{mg/L} + 8\text{g/L}$ de NaCl a 37°C y pH 7.4.

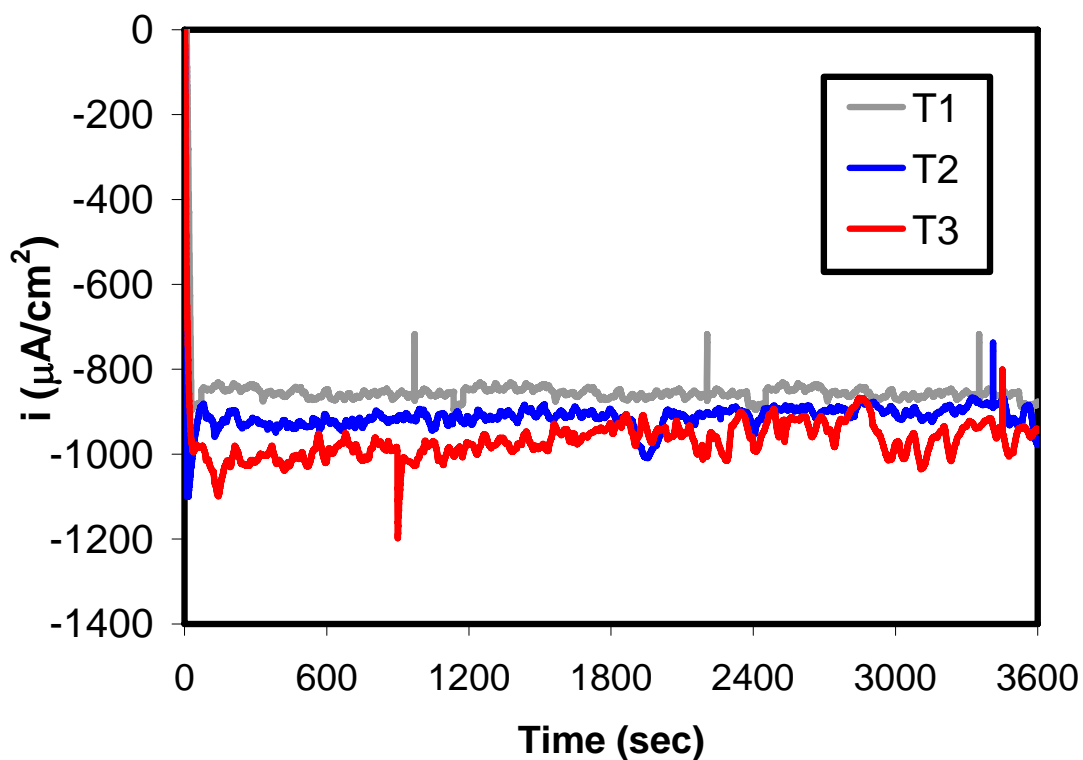


Figura III. 13 Barrido Potenciostático a $-1000\text{mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ durante 1 hora de inmersión de la aleación CoCrMo tras los distintos tratamientos térmicos en suero bovino a 37°C y pH 7.4.

De las **Figuras** anteriores se puede observar que existe un comportamiento similar entre los tratamientos para cada una de las disoluciones empleadas: el tratamiento **T1** presenta una densidad de corriente menor al resto en todo el ensayo, seguido del **T2** y por último el **T3**, presentando este último los valores de densidad de corriente más elevados. De todos modos las diferencias comentadas entre los tratamientos no es muy significativa.

Para determinar la posible influencia de la disolución sobre el comportamiento del material dentro del dominio catódico se han representado para un determinado tratamiento la evolución de la densidad de corriente en cada una de las disoluciones de trabajo (**Figura III. 14**). Como la influencia es idéntica en todos los tratamientos, se ha representado únicamente en uno de ellos (**Tratamiento T2**).

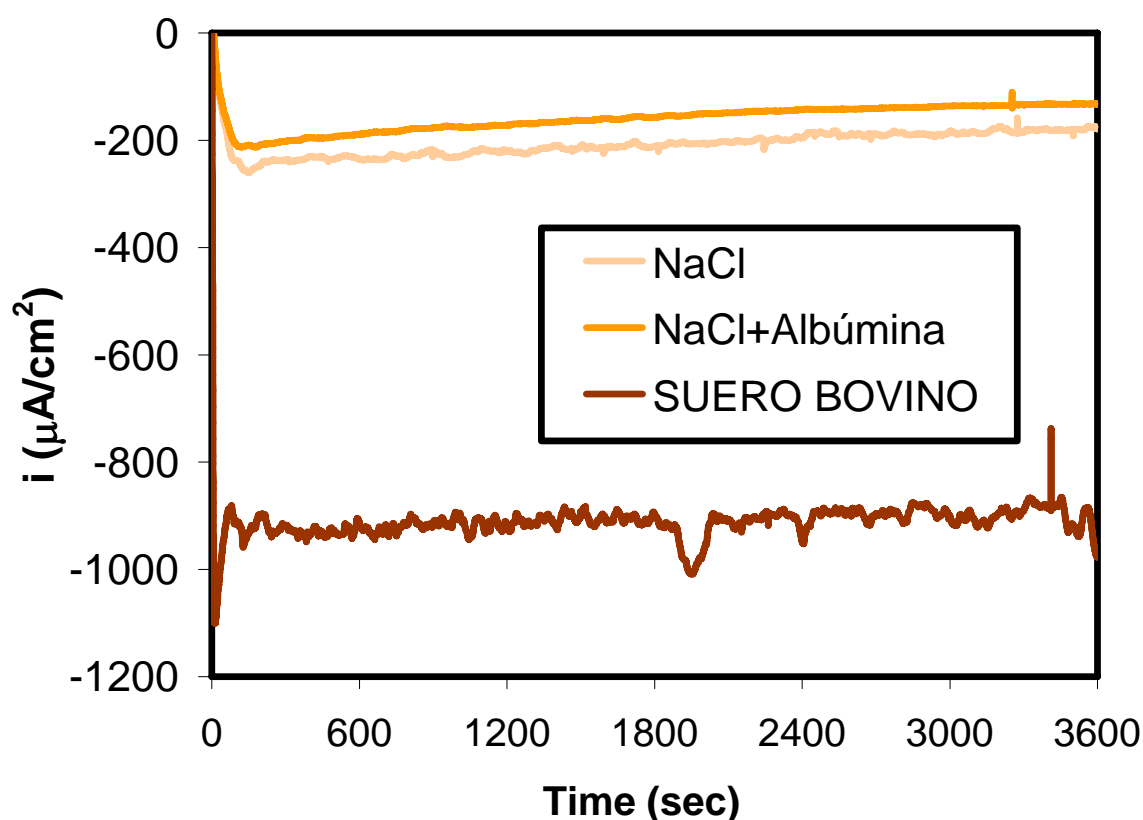


Figura III. 14 Barrido Potenciostático a $-1000\text{mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ durante 1 hora de inmersión de la aleación CoCrMo sometida al tratamiento **T2** para las distintas disoluciones modelo empleadas a 37°C y pH 7.4.

Tal y como se observa en la **Figura III. 14** la reacción de reducción que tiene lugar en la superficie del material, favorecida por la aplicación del potencial catódico, variará enormemente dependiendo del medio. La albúmina disminuye la densidad de corriente que fluye a través del electrodo en las condiciones catódicas, posiblemente debido a la

adsorción de la misma sobre la superficie del material que impedirá el acceso del oxidante a la superficie metálica. En cambio en el Suero Bovino se genera un aumento considerable de la densidad de corriente hacia valores muy negativos, lo que se debe a que la reacción de reducción del medio no es solo muy favorable, sino que la presencia de determinados componentes presentes en el suero la intensifican enormemente.

2.3.2 ZONA DE TRANSICIÓN ENTRE EL DOMINIO ANÓDICO-CATÓDICO (ZONA ACTIVA)

Del mismo modo que en los ensayos potencioestáticos pertenecientes al dominio catódico, se representan los ensayos potencioestáticos obtenidos durante 1 hora a -500mV para todos los tratamientos en solución salina (**Figura III. 15**), en disolución con albúmina (**Figura III. 16**) y en Suero Bovino (**Figura III. 17**) respectivamente.

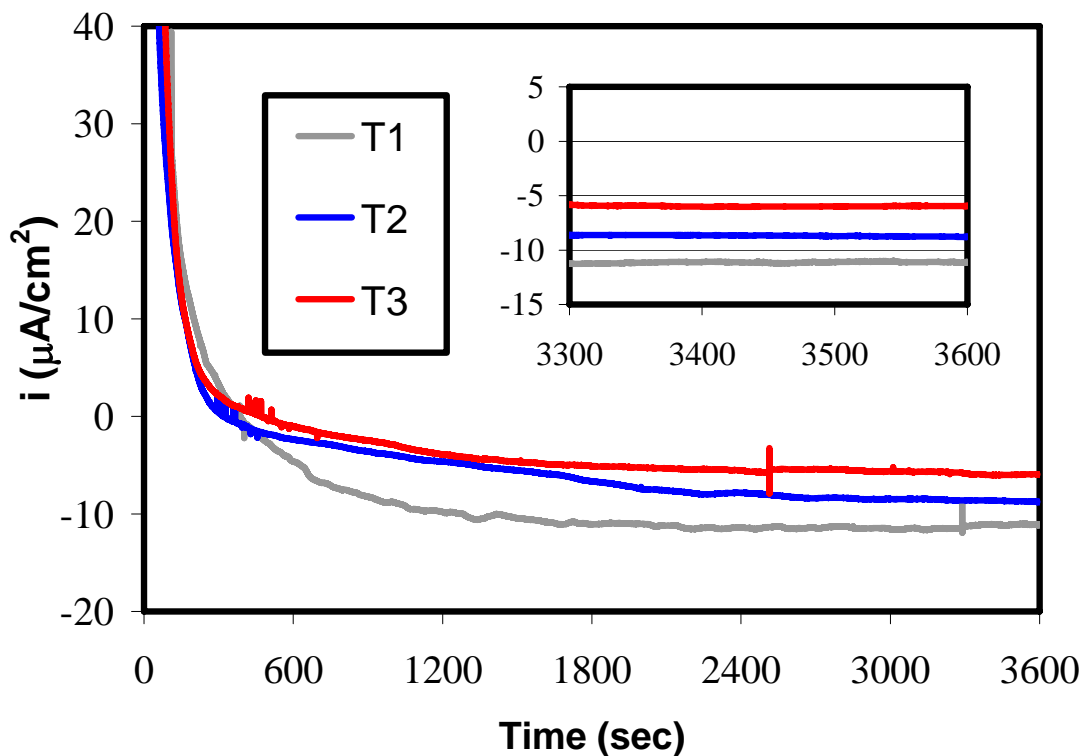


Figura III. 15 Barrido Potencioestático a $-500\text{mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ durante 1 hora de inmersión de la aleación CoCrMo tras los distintos tratamientos térmicos en disolución salina a 37°C y $\text{pH } 7.4$.

Cuando el potencial seleccionado pertenece a la transición anódica-catódica (-500mV) en todos los ensayos potencioestáticos, independientemente del tratamiento y de la disolución, el signo de la densidad de corriente se invierte a partir de un determinado instante de tiempo (consecuencia de la superposición de la reacción de reducción sobre la de oxidación). Inicialmente, en los primeros minutos de ensayo, se produce una disminución considerable en la densidad de corriente antes de alcanzarse su estabilización como consecuencia de la formación de la capa pasiva (evolución típica del proceso de pasivación) [9]. Después de un determinado periodo de tiempo, variable dependiendo de la disolución, la densidad de corriente cambia de signo pasando a ser negativa, lo que significa que comienza a producirse la reacción de reducción[†] del óxido de la capa que se había formado en la superficie del material en los momentos iniciales.

La velocidad de pasivación en los instantes iniciales es muy similar para todos los tratamientos térmicos, observándose un ligero aumento de velocidad de pasivación para el tratamiento **T3** en todas las disoluciones. El tratamiento **T2** presenta una velocidad de pasivación algo menor que el **T3**. Por último, el tratamiento **T1** es el que presenta el proceso de pasivación más lento con respecto al resto. Cabe destacar, que estas diferencias entre tratamientos no se observan tan claramente cuando el medio es el Suero Bovino (**Figura III. 17**).

En los ensayos potencioestáticos obtenidos en disolución salina (**Figura III. 15**) se observa que la reacción de reducción comienza en todos los tratamientos en instantes relativamente cortos (antes de los 10 minutos). Además, la carga de reducción obtenida tiene valores bastante elevados como consecuencia del proceso de reducción (32.95 mC/cm² en el tratamiento **T1**, 20.51 mC/cm² en **T2** y 14.37 mC/cm² en **T3**).

Asimismo, los ensayos potencioestáticos de los diferentes tratamientos térmicos de la aleación CoCrMo en disolución con albúmina, representados en la **Figura III. 16**, presenta características muy similares a los obtenidos en disolución salina. El periodo de tiempo hasta alcanzarse el proceso de reducción de la capa de óxido es bastante rápido (sobre los 10 minutos), en cambio la carga de reducción obtenida es bastante inferior. Tal y como se observa en la ampliación, los valores de densidad de corriente final son de menor magnitud, lo que implica menor reducción de la capa de óxido que pudiera haberse formado. Esta disminución se debe principalmente a la adsorción de albúmina sobre la

[†] La justificación de que la inversión en el signo de la densidad de corriente es debido a la reducción de la capa de óxido formada en los instantes iniciales, aparece más detallada en el apartado de *Espectroscopía de Impedancias Electroquímicas* dentro del potencial de transición anódico-catódico.

superficie de la aleación [7, 12-15], lo que impide que el proceso de reducción se produzca tan favorablemente como en el caso de la disolución salina. Las cargas correspondientes son: 10.94 mC/cm² en el tratamiento **T1**, 6.83 mC/cm² en **T2** y 2.59 mC/cm² en **T3**.

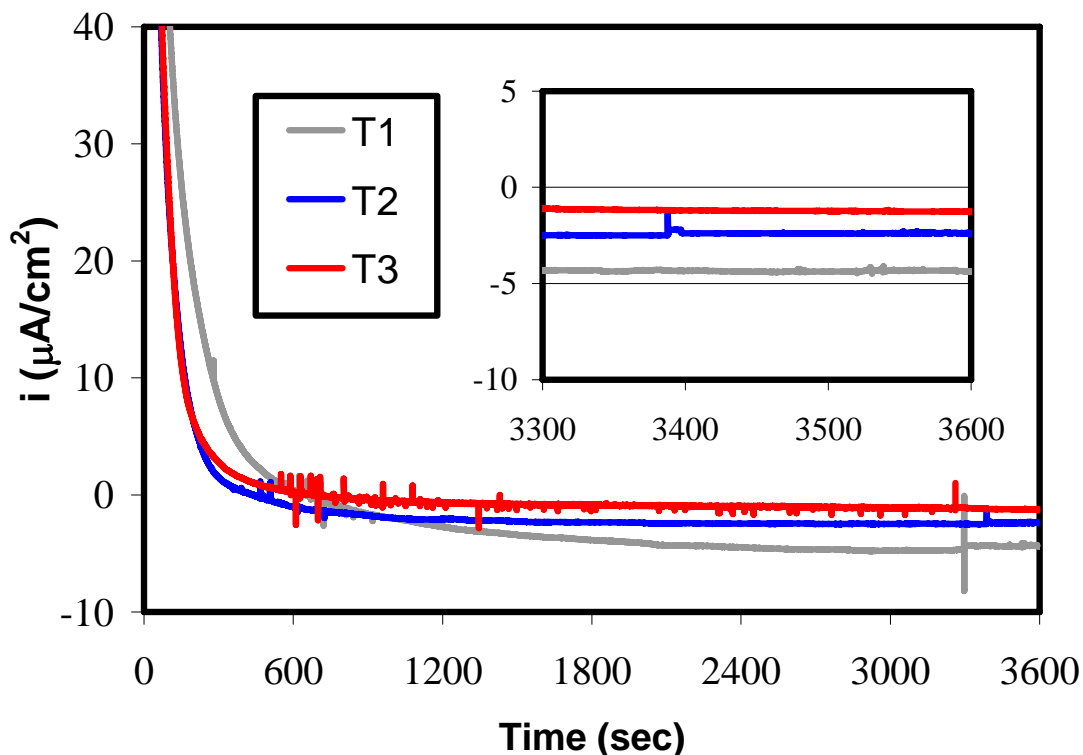


Figura III. 16 Barrido Potencioestático a -500mV_{Ag/AgCl} durante 1 hora de inmersión de la aleación CoCrMo tras los distintos tratamientos térmicos en disolución con albúmina 37°C y pH 7.4.

Por último, la **Figura III. 17**, muestra los ensayos potencioestáticos a -500mV en Suero Bovino. Tal y como se comentaba anteriormente, las diferencias entre tratamientos en Suero son poco significativas. En todos ellos el cambio en el signo de la densidad de corriente se produce a tiempo mayores (entorno a los 1800 segundos aproximadamente) en comparación al resto de disoluciones modelo empleadas. Además, los valores de densidad de corriente finales son muy bajos, siendo en magnitud menores de -1 µA/cm² para todos los tratamientos. Luego, se puede observar como el proceso de reducción no se ve igual de favorecido en presencia de Suero Bovino que en las disoluciones anteriores. Por una parte, se tarda más tiempo en alcanzar la inversión en el signo de la densidad de corriente, y por otra, los valores de carga obtenidos son relativamente bajos (0.26 mC/cm² en **T1**, 0.37 mC/cm² en **T2** y 0.50 mC/cm² en **T3**). La justificación de este comportamiento electroquímico puede deberse a la presencia de determinadas sustancias en el Suero (proteínas, sustancias inorgánicas e iónicas, estabilizadores, etc.) que pueden adsorberse o

precipitar sobre la superficie del electrodo, dificultando así la evolución de la reacción de reducción en comparación al resto de disoluciones (de formulación mucho más sencilla).

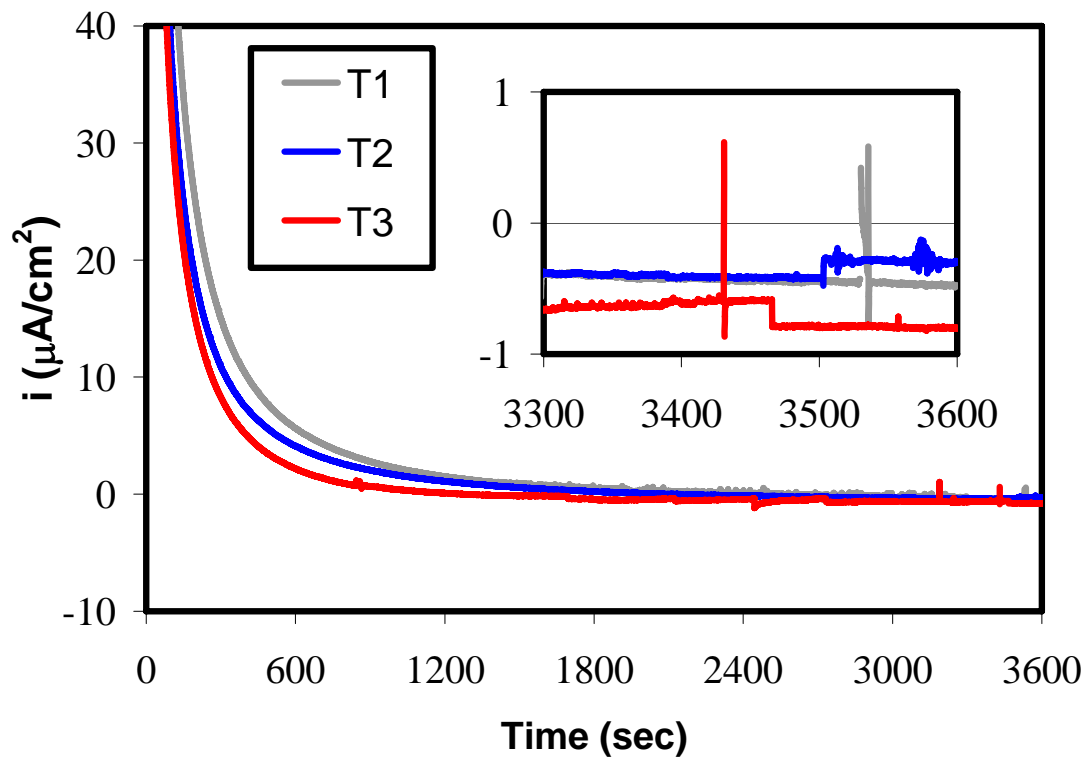


Figura III. 17 Barrido Potenciostático a $-500\text{mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ durante 1 hora de inmersión de la aleación CoCrMo tras los distintos tratamientos térmicos en Suero Bovino a pH 7.4 y 37°C .

2.3.3 ZONA PASIVA

A continuación se representa la evolución temporal de la densidad de corriente para los ensayos potenciostáticos realizados a un potencial comprendido dentro de la zona pasiva. Tal y como se comentaba en el apartado de *Metodología experimental*, se seleccionaron dos potenciales pertenecientes a la zona pasiva, con la finalidad de poder evaluar si el potencial pasivo influye en las características electroquímicas del material. Así, para cada una de las disoluciones y tratamientos, se han llevado a cabo los ensayos potenciostáticos a los siguientes potenciales: -50mV y 350mV .

En la **Figura III. 18** se ha representado la evolución temporal de la densidad de corriente para los dos potenciales pasivos seleccionados en la disolución salina. Asimismo, en cada uno de los gráficos de ha ampliado el tramo correspondiente a los últimos 5 minutos, ya que el valor de densidad de corriente final (densidad de corriente de pasivación) es fundamental para poder evaluar posteriormente las características de la interfase disolución//metal.

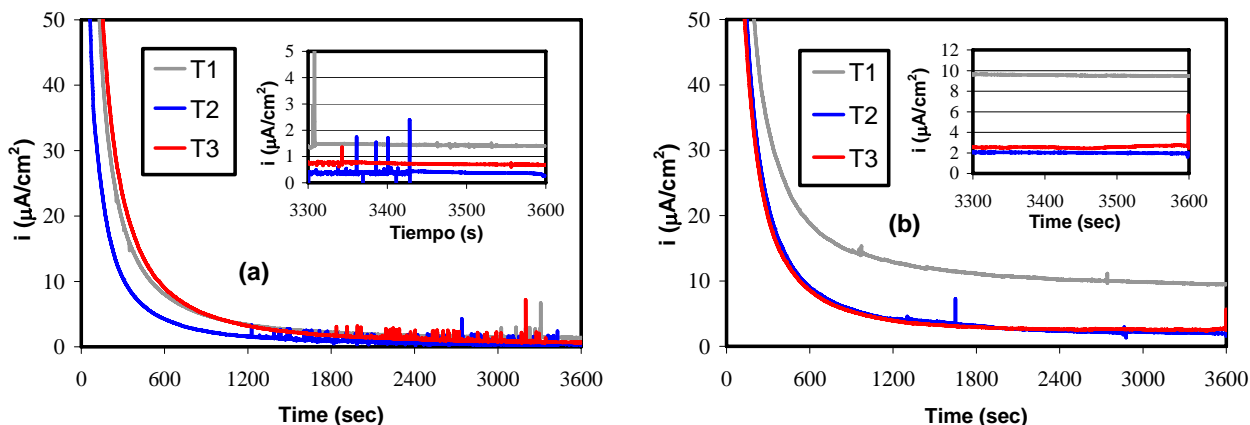


Figura III. 18 Barrido Potenciostático a (a) $-50\text{mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ y (b) $350\text{mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ durante 1 hora de inmersión de la aleación CoCrMo tras los distintos tratamientos térmicos en disolución salina a 37°C y $\text{pH } 7.4$.

La **Figura III. 18** muestra una evolución de la corriente en función del tiempo típica de un proceso de pasivación bajo condiciones potenciostáticas [9]. En todos los casos al aplicar el potencial de pasivación se observa una disminución paulatina de la densidad de corriente conforme transcurre el tiempo debido a la formación progresiva de la capa de óxido. Una vez el material se encuentra pasivado, el valor de densidad de corriente permanece constante y estable en un valor bastante bajo ya que la capa de óxido impide la circulación electrónica. A medida que dicho valor de densidad de corriente disminuye se

puede decir que la protección de la capa de óxido al paso de la corriente es mayor y por tanto que opone una mayor resistencia a la circulación de los electrones (lo que se observará mediante la técnica de *Impedancias Electroquímicas*). En la **Tabla III. 4** se recogen los valores de densidad de corriente de pasivación para los ensayos en solución salina para todos los tratamientos a -50 y 350mV.

A -50mV la cinética de pasivación (evolución inicial de la densidad de corriente) de los distintos materiales es prácticamente igual, únicamente el tratamiento **T2** se pasiva a una mayor velocidad, lo que se observa mediante una estabilización del valor de densidad de corriente en un menor tiempo. Cuando el potencial pasivo es de 350mV la cinética de pasivación cambia considerablemente con respecto al potencial de -50mV; para todos los materiales el valor estacionario de densidad de corriente se alcanza para tiempos relativamente mayores (1800 segundos) y además los materiales **T2** y **T3** muestran una cinética muy similar y bastante rápida en comparación al **T1**. Cabe destacar que todos los valores de densidad de corriente obtenidos al potencial de -50mV son menores que los obtenidos a 350mV en cualquier instante de tiempo para todos los tratamientos. Esto también se observa mediante la ampliación del tramo final, correspondiente a los últimos 5 minutos, donde se puede observar como el valor de densidad de corriente de pasivación es menor en los ensayos llevados a cabo al potencial de -50mV para todos los tratamientos estudiados.

Tabla III. 4 Valores de densidad de corriente de pasivación y carga para todos los tratamientos tras el ensayo potencioestático de 1 hora a los potenciales de pasivación en disolución salina a pH 7.4 y 37°C.

POTENCIAL APLICADO	TRATAMIENTO TÉRMICO		
	T1	T2	T3
	i_p ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)		
-50mV	1.4 ± 0.2	0.3 ± 0.1	0.7 ± 0.2
350mV	9.5 ± 1.1	1.9 ± 0.1	2.7 ± 0.7
	Q (mC/cm^2)		
-50mV	39.1 ± 0.7	19.9 ± 3.0	43.9 ± 0.5
350mV	50.8 ± 1.0	42.3 ± 1.2	45.4 ± 2.2

Comparando los resultados de i_p obtenidos mediante las *Curvas de Polarización* y los obtenidos mediante las medidas potencioestáticas se observa que los obtenidos por la primera de las técnicas son relativamente más altos. Esto se debe que ambas técnicas empleadas alcanzan la pasividad de la superficie del material de manera totalmente

distinta. Por esto, los valores de i_p obtenidos a través de los *Ensayos Potenciostáticos* son menores ya que se favorece el proceso de pasivación aplicando un potencial constante durante una hora. De todos modos, lo importante de los resultados obtenidos mediante las dos técnicas es el bajo valor de i_p obtenido para el tratamiento **T2** en comparación al resto.

Cabe destacar, que este parámetro proporciona información acerca de lo protectora que resulta la capa pasiva formada sobre la superficie del material, así a medida que el valor de i_p sea mayor, el flujo de corriente que pasa a través del material es también mayor y por tanto el efecto protector es menor. De este modo, teniendo en cuenta los resultados obtenidos, la aleación sometida al tratamiento térmico **T2** presenta en disolución salina una capa pasiva de mayor carácter protector.

Aunque los valores de densidad de corriente para el potencial de 350mV sean mayor que para el potencial de -50mV, cabe destacar que la tendencia seguida por la densidad de corriente para los tratamientos es igual en los dos potenciales aplicados. De este modo, se observa que la tendencia comentada en términos de densidad de corriente para los tratamientos estudiados en disolución salina es **T2<T3<T1**.

A continuación se realiza una comparativa de la velocidad inicial de formación de la capa pasiva para todos los tratamientos en disolución salina. Según *Jae-Bong Lee* [16] la cinética de repasivación de la aleación Fe-Cr en condiciones potenciostáticas se puede expresar de la siguiente manera:

$$i = A \cdot t^{-n} \quad \text{Ec.III. 1}$$

donde; i expresa la densidad de corriente anódica, A es una constante, t es el tiempo y n es el parámetro que marca la cinética de repasivación (constante de tiempo). Así, el valor de n puede ser considerado una medida indirecta del crecimiento de la capa de óxido de la superficie en función del potencial anódico aplicado. Así, tomando logaritmos en la expresión **Ec.III. 1**:

$$i = A \cdot t^{-n} \Rightarrow \log i = \log A - n \cdot \log t \quad \text{Ec.III. 2}$$

Por tanto, para la obtención del parámetro n se realiza una representación doblemente logarítmica de la densidad de corriente en función del tiempo. De este modo, ajustando los valores obtenidos a una recta, la pendiente de la misma proporcionará el parámetro n tal y como se observa en la **Figura III. 19**.

Como se puede observar en los barridos potenciostáticos, únicamente el primer tramo de la curva marca el transitorio relacionado con la velocidad de pasivación (generación de la capa de óxido superficial). Por este motivo, para la obtención del ajuste lineal y poder analizar dicho transitorio, únicamente se seleccionan los valores de densidad de corriente obtenidos en los primeros segundos.

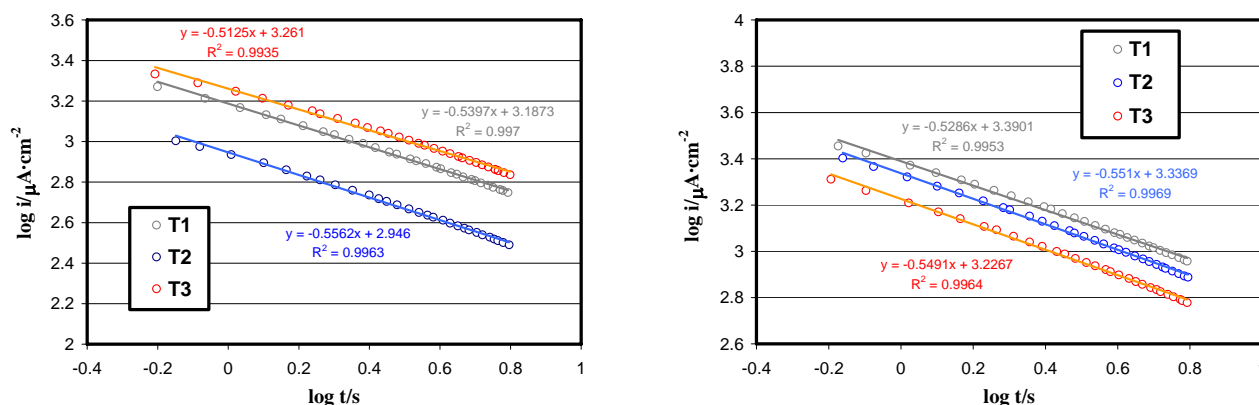


Figura III. 19 Densidad de corriente en función del tiempo durante la pasivación en los instantes iniciales del ensayo potenciostático para los potenciales (a) $-50\text{mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ y (b) $350\text{mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ en disolución salina a 37°C y pH 7.4.

Tabla III. 5 Parámetro cinético n de pasivación para los distintos tratamientos en disolución salina

TRATAMIENTO TÉRMICO			
n	T1	T2	T3
-50mV	0.539	0.556	0.512
350mV	0.528	0.551	0.549

Se puede observar como existe una cierta relación entre la velocidad de formación de la capa pasiva en los instantes iniciales y la velocidad de pasivación a tiempo mayores. Tal y como se comentaba anteriormente, el tratamiento T2 es el material que presenta una mayor rapidez en la formación de la capa pasiva (valor de n más alto para los dos potenciales), alcanzándose el estado estacionario en un menor tiempo y siendo además dicho valor estacionario el más bajo con respecto al resto de tratamientos.

Cabe destacar que, aunque se observen cierta diferencia entre los valores finales de i_p a los dos potenciales pasivos, estas no se observan en la velocidad de formación de la película pasiva. Luego, aunque la velocidad de formación sea muy similar a los dos

potenciales, durante el transcurso de 1 hora la disolución pasiva del material es mejor a 350mV.

A continuación se desarrolla el mismo procedimiento para las experiencias realizadas en disolución con albúmina. En la **Figura III. 20** se ha representado la evolución temporal de la densidad de corriente para los dos potenciales pasivos seleccionados en la disolución modelo de albúmina (500mg/L de albúmina). Del mismo modo que para la disolución salina, se ha creído conveniente ampliar el tramo correspondiente a los últimos 5 minutos para observar con mayor claridad el valor de la densidad de corriente de pasivación en cada tratamiento. En la **Tabla III. 6** se muestran los valores de densidad de corriente de pasivación para los ensayos en disolución con albúmina y todos los tratamientos a los dos potenciales pasivos.

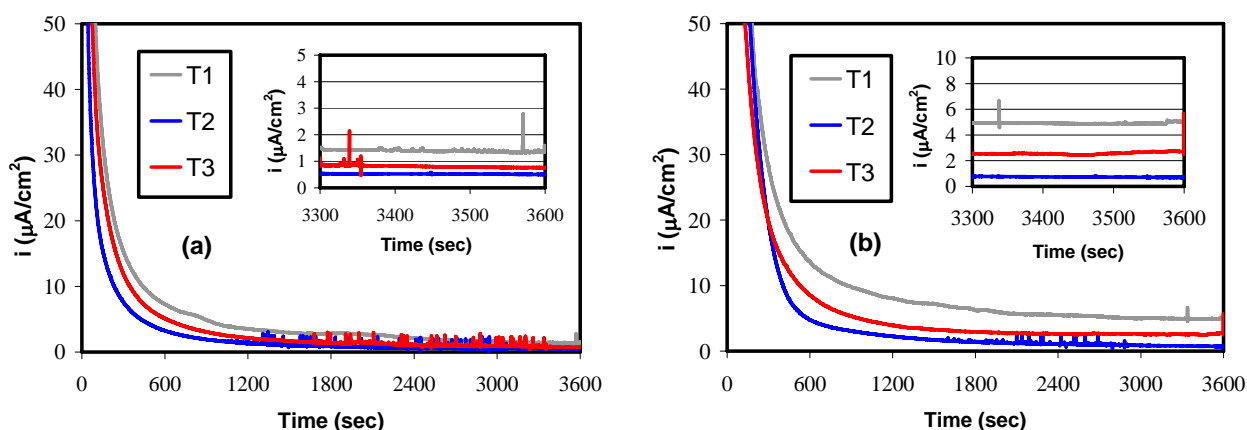


Figura III. 20 Barrido Potenciostático a (a) $-50\text{mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ y (b) $350\text{mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ durante 1 hora de inmersión de la aleación CoCrMo tras los distintos tratamientos térmicos en disolución de albúmina a 37°C y pH 7.4.

En este caso se observa que la densidad de corriente a -50mV es inferior a la de 350mV durante toda la hora para todos los tratamientos, al igual que sucedía en los ensayos realizados en disolución salina. La tendencia observada en la densidad de corriente en los ensayos potenciostáticos a los dos potenciales de pasivación aplicados es la misma; por un lado en el tratamiento **T2** se registran los valores de densidad de corriente inferiores alcanzando el estado estacionario antes que en el resto de tratamientos (curvas azules representadas en la **Figura III. 20**), por otro lado el **T1** presenta los valores de densidad de corriente mayores durante toda la hora y con una cinética de pasivación más lenta que el resto (curva gris representadas en la **Figura III. 20**).

Tabla III. 6 Valores de densidad de corriente de pasivación para todos los tratamientos tras el ensayo potencioestático de 1 hora a los potenciales de pasivación en disolución con albúmina a pH 7.4 y 37°C.

POTENCIAL APLICADO	TRATAMIENTO TÉRMICO		
	T1	T2	T3
	i_p ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)		
-50mV	1.4 ± 0.2	0.5 ± 0.1	0.8 ± 0.1
350mV	5.0 ± 1.5	0.7 ± 0.3	2.7 ± 0.3
	Q (mC/cm^2)		
-50mV	37.4 ± 3.2	30.0 ± 0.9	32.2 ± 2.0
350mV	70.4 ± 8.1	38.0 ± 3.4	45.4 ± 5.6

Los valores mostrados en la **Tabla III. 6** indican que el comportamiento por parte de las aleaciones es muy similar al obtenido en disolución salina. De igual modo el tratamiento que proporciona al biomaterial una capa pasiva de mayor carácter protector es el **T2**, seguido muy próximo del **T3** y del **T1** respectivamente para los dos potenciales estudiados.

Cabe destacar que en las *Curvas de Polarización*, obtenidas en disolución de NaCl+Albúmina, también se observa el menor valor de i_p de la aleación cuando se le aplica el tratamiento térmico **T2**. Así, se puede observar una cierta correlación entre las dos técnicas empleadas.

Del mismo modo que en los ensayos potencioestáticos obtenidos en disolución salina se estudia la evolución de la pasivación en la disolución NaCl+Albúmina (inmediatamente después de aplicar la limpieza catódica sobre la superficie del material). La **Figura III. 21** muestra el ajuste de acuerdo a la ecuación **Ec.III. 2** el cual permite obtener el parámetro **n** que está relacionado con la cinética de pasivación. En la **Tabla III.7** se muestran los valores del parámetro **n** obtenidos tras la realización del ajuste lineal para los tratamientos y los dos potenciales aplicados.

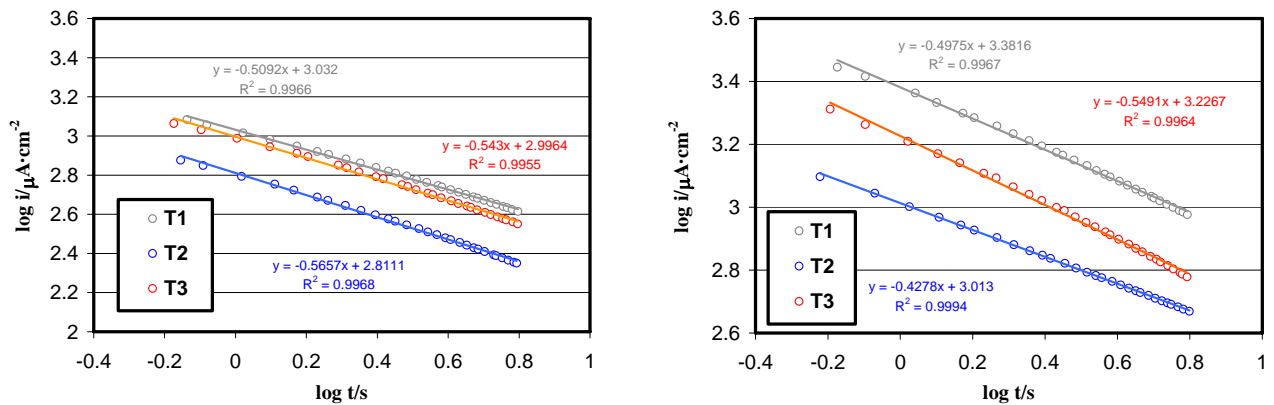


Figura III. 21 Densidad de corriente en función del tiempo durante la pasivación en los instantes iniciales del ensayo potencioestático para los potenciales (a) $-50\text{mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ y (b) $350\text{mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ en disolución salina con albúmina a 37°C y $\text{pH } 7.4$.

Tabla III. 7 Parámetro cinético n de pasivación para los distintos tratamientos en disolución salina con albúmina

TRATAMIENTO TÉRMICO			
n	T1	T2	T3
-50mV	0.509	0.566	0.543
350mV	0.497	0.428	0.549

En presencia de albúmina se observa una pequeña variación entre la velocidad de pasivación a los dos potenciales (al contrario que sucedía en la disolución de NaCl). Por tanto, de acuerdo con los resultados obtenidos la velocidad de pasivación de los materiales es mayor al potencial de -50mV .

Por último, para caracterizar definitivamente la zona pasiva, se han representado los *Ensayos Potenciostáticos* a los dos potenciales pasivos en Suero Bovino (**Figura III. 22**). En la **Tabla III. 8** se muestran los valores de densidad de corriente finales (densidad de corriente de pasivación) para todos los tratamientos obtenidos en Suero.

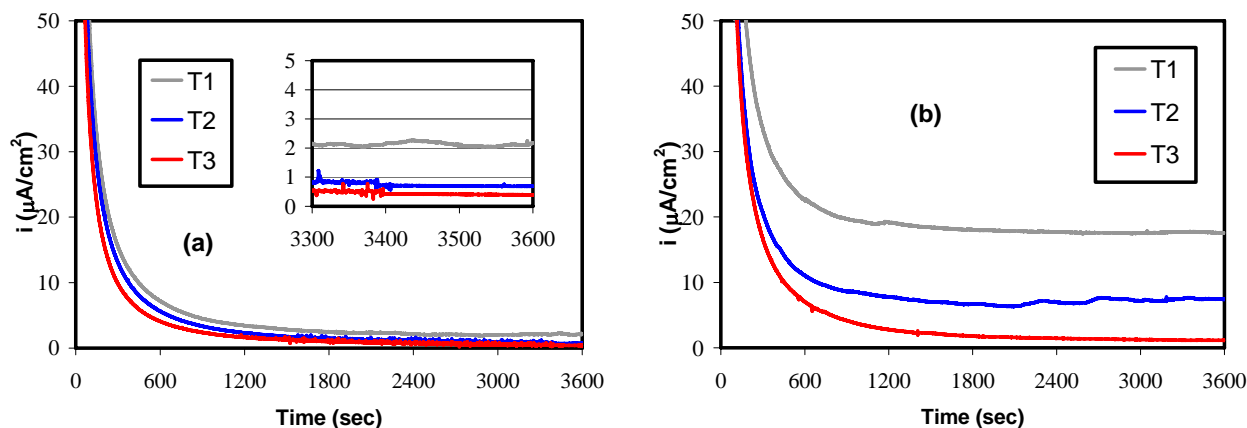


Figura III. 22 Barrido Potenciostático a (a) $-50\text{mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ y (b) $350\text{mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ durante 1 hora de inmersión de la aleación CoCrMo tras los distintos tratamientos térmicos en Suero Bovino a 37°C y pH 7.4.

Observando el tramo inicial de las curvas representadas en la **Figura III. 22**, se observa, en ambos potenciales, que el tratamiento **T3** favorece la generación de la capa pasiva en un menor tiempo, ya que alcanza más rápidamente el valor estacionario de densidad de corriente. Seguidamente, el tratamiento **T2** presenta una velocidad de pasivación menor con respecto a la anterior y por último el tratamiento **T1** muestra el proceso de pasivación más lento en comparación al resto. Cabe destacar que la velocidad de pasivación de los tratamientos sigue la misma tendencia que las cinéticas obtenidas para el caso de los potenciostáticos llevados a cabo a -500mV en Suero Bovino.

En este apartado, al igual que sucedía en los anteriores, los valores de densidad de corriente obtenidos para el potencial de 350mV son bastante superiores a los de -50mV para todos los tratamientos térmicos. Además, se debe resaltar que las diferencias entre ambos potenciales son mucho más significativas, a excepción del tratamiento **T3**, tal y como se observa en la **Figura III. 22**. Estos resultados confirman que el comportamiento de la aleación varía enormemente dependiendo de las especies presentes en el medio, principalmente en Suero. Una diferencia observada entre los resultados obtenidos en esta disolución y los obtenidos en las anteriores es la tendencia entre los tratamientos **T2** y **T3** de la aleación; **T2** es el tratamiento que alcanza una menor densidad y una mayor rapidez

de pasivación para las disoluciones de NaCl y NaCl+Albúmina, en cambio, en los ensayos realizados en Suero bovino, este comportamiento se obtiene para el tratamiento **T3**.

Tabla III. 8 Valores de densidad de corriente de pasivación para todos los tratamientos tras el ensayo potencostático de 1 hora a los potenciales de pasivación en Suero Bovino a pH 7.4 y 37°C.

POTENCIAL APLICADO	TRATAMIENTO TÉRMICO		
	T1	T2	T3
	i_p ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)		
-50mV	2.17 ± 0.7	0.69 ± 0.5	0.40 ± 0.2
350mV	17.5 ± 2.0	9.25 ± 0.2	7.4 ± 3.2
	Q (mC/cm^2)		
-50mV	32.6 ± 5.5	23.1 ± 2.3	21.3 ± 3.8
350mV	70.5 ± 4.8	60.3 ± 2.0	54.7 ± 4.5

Observando la **Tabla III. 8**, el valor más bajo de densidad de corriente de pasivación corresponde al tratamiento **T3**, lo que se traduce en una mayor resistencia de la capa pasiva (parámetro que se validará mediante la Técnica de *Impedancias Electroquímicas*). El tratamiento **T2** muestra un valor de densidad de corriente algo mayor y del mismo orden. Por último, el tratamiento **T1** presenta la i_p más elevada lo que indica una menor resistencia a la disolución pasiva por parte de la aleación. Estos resultados son coherentes con los valores de carga calculados para cada uno de los ensayos potencioestáticos.

A continuación en la **Figura III. 23** se muestra la representación doblemente logarítmica de la densidad de corriente en función del tiempo. De este modo, de acuerdo a la ecuación **Ec.III. 2**, se puede analizar la velocidad de pasivación de los materiales cuando se aplica un potencial pasivo contante.

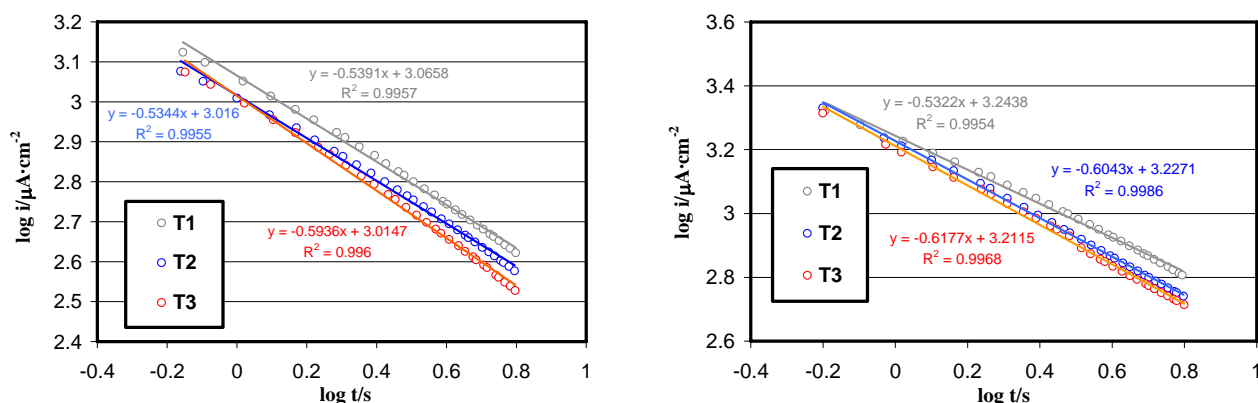


Figura III. 23 Densidad de corriente en función del tiempo durante la pasivación en los instantes iniciales del ensayo potencioestático para los potenciales (a) $-50\text{mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ y (b) $350\text{mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ en Suero Bovino disolución salina a 37°C y pH 7.4.

En la **Tabla III. 9** se muestran los valores del parámetro cinético n obtenidos de la pendiente que resulta de linealizar los datos de la **Figura III. 23**.

Tabla III. 9 Parámetro cinético n de pasivación para los distintos tratamientos en Suero Bovino

n	TRATAMIENTO TÉRMICO		
	T1	T2	T3
-50mV	0.539	0.534	0.594
350mV	0.532	0.604	0.618

En Suero la velocidad de pasivación depende del potencial y del tratamiento. El material que presenta una mayor velocidad de pasivación es el **T3**, que además alcanza el valor estacionario de densidad de corriente de pasivación más bajo.

2.3.4 DOMINIO TRANSPASIVO

En la **Figura III. 24**, **Figura III. 25** y **Figura III. 26** se representan la evolución temporal de la densidad de corriente para los ensayos potencioestáticos llevados a cabo a un potencial de 750mV (potencial comprendido dentro de la zona de transpasivación) para los tres tratamientos de la aleación biomédica CoCrMo y en las tres disoluciones modelo empleadas.

Al aplicar el potencial de 750mV la densidad de corriente no desciende potencialmente como en los casos anteriores, tomando valores de densidad de corriente bastante elevados y positivos durante el ensayo. Esto se debe a que al aplicar un potencial del dominio transpasivo favorecemos la disolución pasiva de la aleación.

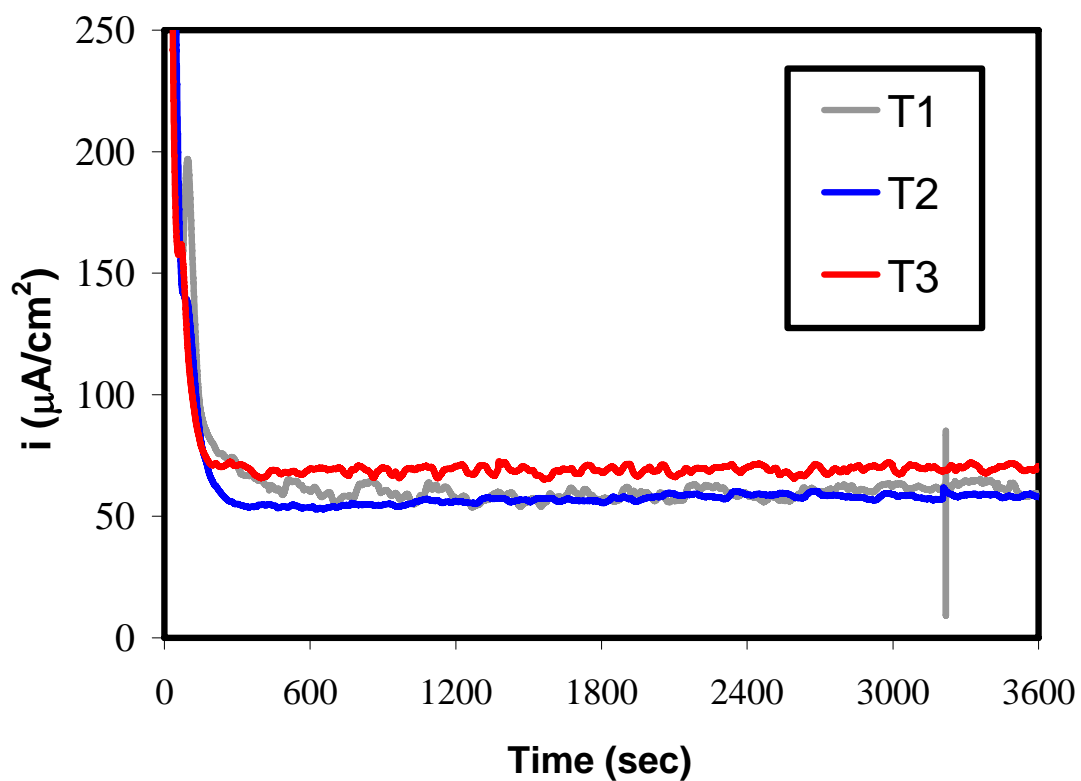


Figura III. 24 Barrido Potencioestático a 750mV_{Ag/AgCl} durante 1 hora de inmersión de la aleación CoCrMo tras los distintos tratamientos térmicos en disolución salina a pH 7.4 y 37°C.

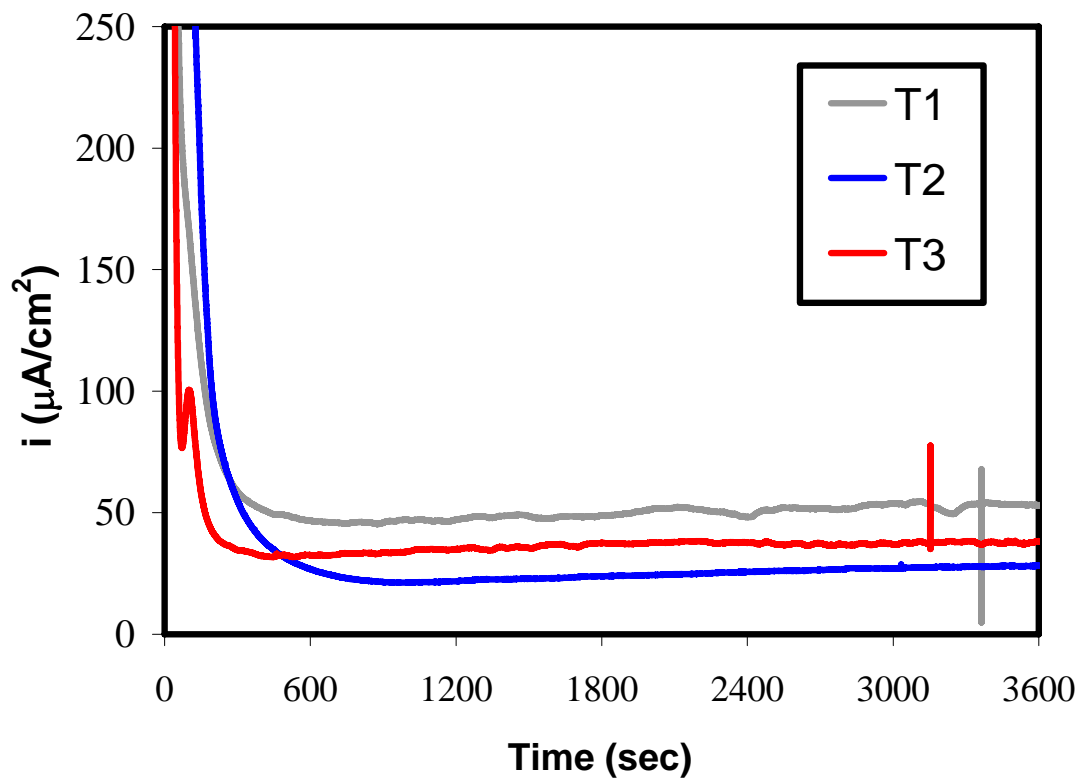


Figura III. 25 Barrido Potencioestático a $-750\text{mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ durante 1 hora de inmersión de la aleación CoCrMo tras los distintos tratamientos térmicos en disolución salina con albúmina a pH 7.4 y 37°C .

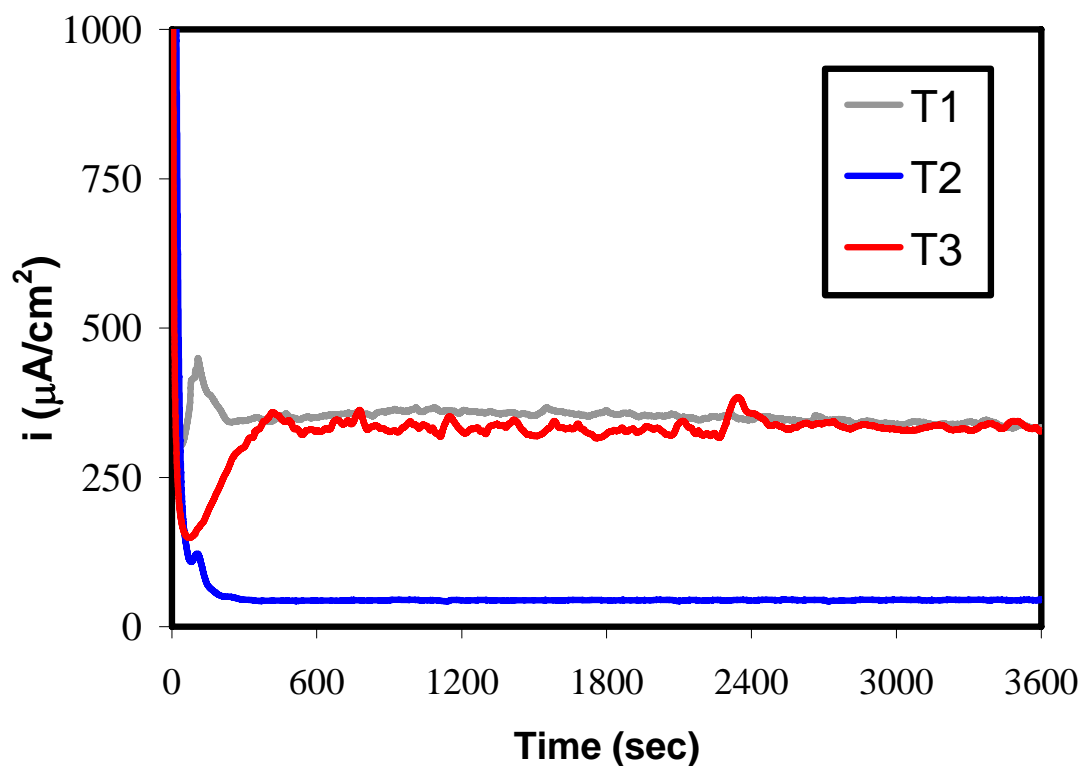


Figura III. 26 Barrido Potencioestático a $750\text{mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ durante 1 hora de inmersión de la aleación CoCrMo tras los distintos tratamientos térmicos en Suero Bovino a pH 7.4 y 37°C .

En la **Figura III. 24** se observa la evolución de la densidad de corriente durante una hora para los distintos tratamientos de la aleación CoCrMo en disolución salina. Todos los tratamientos presentan una cinética y un proceso de oxidación muy similar, excepto el tratamiento **T3** que alcanza valores de densidad de corriente algo mayores.

En los *Ensayos Potenciostáticos* obtenidos en disolución con albúmina, **Figura III. 25**, se observan diferencias algo más significativas que en el caso anterior. El tratamiento **T2** presenta una cinética más lenta alcanzándose un valor final de densidad de corriente menor al resto. Por el contrario, el tratamiento **T1** presenta un comportamiento opuesto, lo que indica que la proteína favorece el proceso de oxidación del **T1**.

Finalmente, en la **Figura III. 26**, se muestra la evolución de la densidad de corriente obtenida para los distintos tratamientos en Suero Bovino al potencial constante de 750mV. A excepción del tratamiento **T2**, los tratamientos **T1** y **T3** muestran un gran aumento en el valor de la densidad de corriente a lo largo de toda la hora, siendo necesaria la ampliación de la escala del gráfico para contemplar dicho crecimiento. Los valores de densidad de corriente obtenidos indican que la transferencia electrónica debido al proceso de oxidación a través de la superficie, y por tanto el ratio de reacción anódica, aumenta considerablemente. De acuerdo con lo comentado anteriormente, puede considerarse que las especies presentes en el Suero favorecen el proceso de oxidación de la aleación. El aumento de disolución de material en presencia de Suero se puede explicar por la formación de complejos entre los iones metálicos y las proteínas presentes en el medio [17].

Aparentemente no existe una correlación clara en la densidad de corriente para los tratamientos empleados, únicamente cabe destacar que los valores mas bajos de corriente se obtienen para el tratamiento **T2** en todas las disoluciones modelo.

El comportamiento transpasivo de la aleación biomédica CoCrMo ha sido estudiado ampliamente por numerosos autores. Hodgson et al. [9] observan que al inicio del dominio transpasivo la forma de las Curvas Potenciostáticas sugiere dos reacciones paralelas: una debida a la pasivación (según el pico inicial de la densidad de corriente) y por otro la reacción anódica, formándose probablemente especies del tipo Cr^{6+} , que se determina por el aumento gradual de la densidad de corriente tras alcanzar el pico inicial. A medida que se avanza en el estudio del potencial, seleccionando potenciales cada vez más anódicos, el pico inicial de corriente desaparece (no produciéndose la pasivación del material) y únicamente se manifiesta la oxidación de la aleación, adquiriendo esta última una mayor

importancia. En nuestro caso se puede observar como algunos de los ensayos realizados, en determinados tratamientos, aparece el pico comentado. Por ejemplo, en el caso de los ensayos realizados en Suero Bovino, se puede observar el pico de corriente anódica para los tratamientos **T2** y **T3**, pero no para el tratamiento **T1**. Esto indica que en el tratamiento **T1**, cuando se aplica el potencial de 750mV, la reacción principal es la de oxidación del metal.

2.4 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIAS ELECTROQUÍMICAS

Mediante la técnica de *Impedancias Electroquímicas* se pretende caracterizar la interfase aleación//electrolito tras haber aplicado un potencial constante durante una hora.

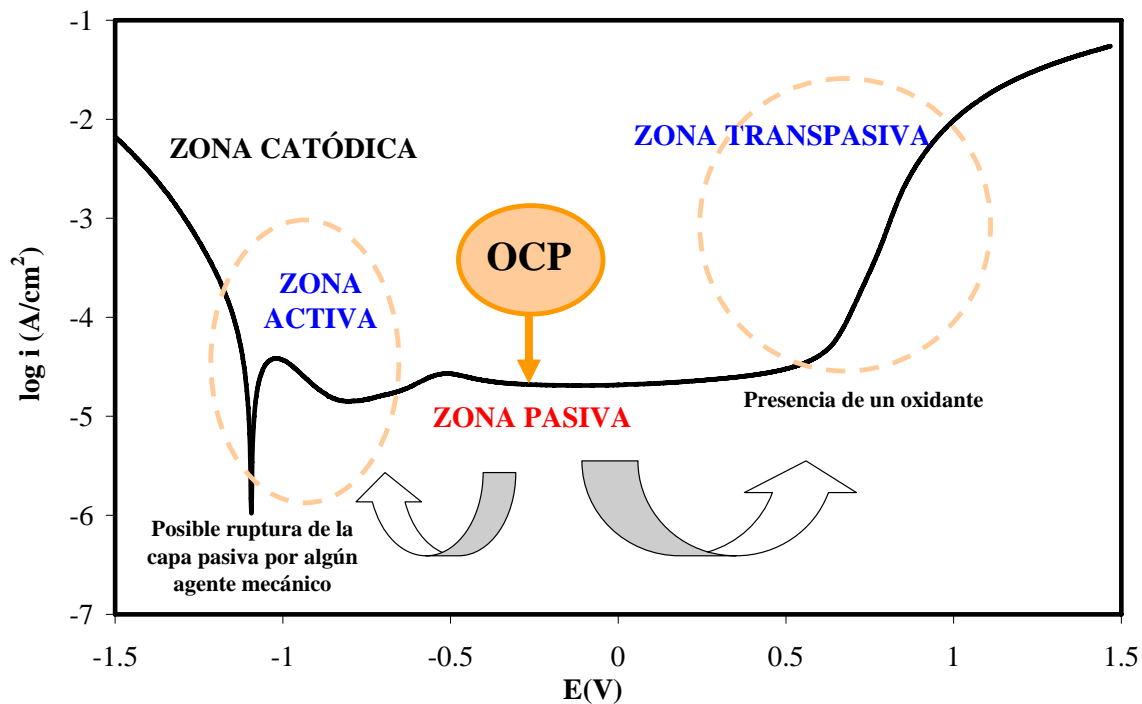


Figura III. 27 Posibles cambios en el potencial de pasivación por diferentes agentes.

De forma espontánea, tal y cómo se observaba en la evolución del OCP y en las *Curvas de Polarización*, la aleación biomédica CoCrMo, sometida a distintos tratamientos térmicos, se encuentra pasivada en las condiciones del cuerpo humano. Un posible cambio en el medio puede alterar la capa pasiva de la superficie del material, pudiéndose alcanzar otras zonas (Figura III. 27). Por tanto, la importancia de estudiar de qué modo influye un cambio de potencial en las propiedades de la interfase está relacionada con la posible presencia de agentes mecánicos o externos que puedan alterar la pasividad del material modificando sus propiedades.

A continuación se representan los **diagramas de Nyquist** (representación de la parte imaginaria de la impedancia con respecto a su parte real) y de **Bode** (representación del módulo de la frecuencia y de la fase con respecto a la frecuencia) para todos los tratamientos térmicos y disoluciones modelo empleadas después de aplicar un potencial constante durante 1 hora.

2.4.1 DOMINIO CATÓDICO

En primer lugar, se selecciona un potencial correspondiente al dominio catódico a partir de las *Curvas de Polarización* (-1000mV). Este potencial se caracteriza por ser lo suficientemente negativo como para favorecer la reacción de reducción del medio (agua y las distintas especies presentes en el caso del Suero). Por tanto, mediante la aplicación de un potencial tan catódico, se persigue estudiar las características que ofrecerá la interfase disolución//metal cuando se impide la formación de la capa de óxido y se favorece la reducción del medio.

A continuación, en la **Figura III. 28** se representan mediante los Diagramas de Nyquist y de Bode tras someter al material a un potencial constante de -1000mV en disolución salina.

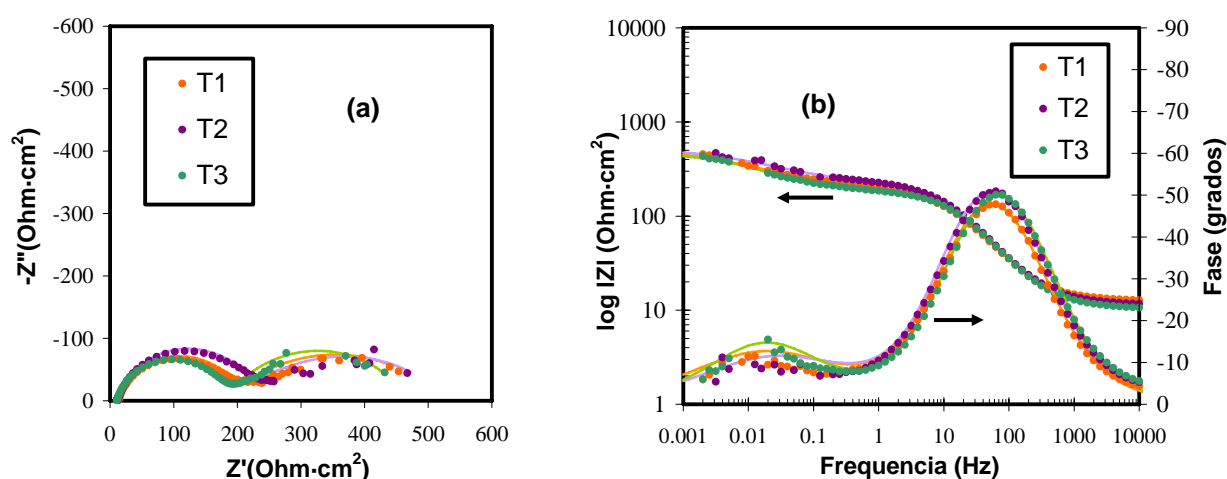


Figura III. 28 Medida de impedancias (Diagrama de Nyquist a la izquierda y Bode a la derecha) después de aplicar un potencial constante de $-1000\text{mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ durante una hora en una disolución de NaCl a pH 7.4 y 37°C .

Del espectro de impedancias obtenido para los tres tratamientos en disolución salina, mostrado en la **Figura III. 28**, se observa claramente la presencia de dos constantes de tiempo (dos semicírculos muy bien diferenciados), una a altas frecuencias y otra a bajas frecuencias. Cabe destacar que esta última no finaliza el semicírculo debido a la inestabilidad del equipo cuando se trabaja a frecuencias tan bajas. Por lo comentado, el Circuito Eléctrico Equivalente propuesto para ajustar los datos experimentales de impedancias, y por tanto caracterizar eléctricamente la interfase es el siguiente:

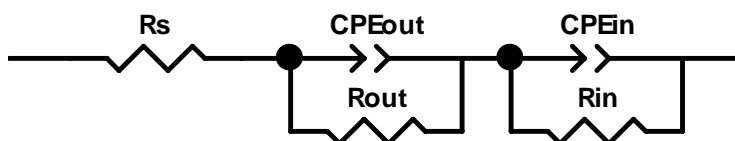


Figura III. 29 Circuito Eléctrico Equivalente para el análisis del Espectro de Impedancias.

El Circuito Eléctrico Equivalente consta de los siguientes elementos: un capa interna relacionada con la capa de óxido formada por la resistencia del óxido (R_{in}) combinada en paralelo con una capacitancia (C_{in}) y la segunda constante de tiempo se atribuye a la resistencia a la transferencia de carga (R_{out}) combinada en paralelo con la capacitancia de la doble capa de Helmholtz (C_{out}). La constante de tiempo a altas frecuencias está relacionada con la capa de óxido, ya que aunque el potencial aplicado es lo suficientemente catódico como para impedir la formación de dicha capa, la limpieza catódica no elimina todo el óxido que se pudiera haber formado en la etapa del OCP, y por tanto el espectro de impedancias refleja una constante de tiempo a bajas frecuencias. Tal y como se muestra en la **Figura III. 29** un elemento de fase constante (**CPE**) es introducido para reemplazar los condensadores y tener en cuenta el comportamiento no-ideal de los elementos capacitivos. En el dominio catódico este factor de corrección es importante puesto que al trabajar con potenciales tan elevados, las capas que se formen no serán del todo regulares.

El elemento de fase constante **CPE** se define en representación de impedancias como:

$$Z(\omega) = Z_0 \cdot (i\omega)^{-n} \quad \text{Ec.III. 3}$$

Donde Z_0 es la constante CPE, ω es la frecuencia angular (en rad/s), $i^2=-1$ es el número imaginario, y n es el exponente de CPE. Dependiendo de n , CPE puede representar resistencia ($n=0$, $Z_0=R$), capacitancia ($n=1$, $Z_0=C$) o impedancia de Warburg ($n=0.5$, $Z_0=W$).

Además, la capacitancia puede relacionarse con el espesor de acuerdo con la siguiente expresión:

$$C = \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot \frac{A}{d} \quad \text{Ec.III. 4}$$

Donde ε denota la constante dieléctrica de la capa, A el área activa, d el espesor de la película y ε_0 es la permeabilidad en el vacío ($8.85 \times 10^{-14} \text{ F}\cdot\text{cm}^{-1}$).

Tras ajustar los valores experimentales al Circuito Eléctrico Equivalente los valores de los parámetros eléctricos se muestran en la **Tabla III. 10**. El ajuste de los datos experimentales mediante el Circuito Eléctrico puede observarse mediante línea continua en la **Figura III. 28** para todos los tratamientos en disolución salina.

Tabla III. 10 Parámetros Eléctricos del Espectro de Impedancias a -1000mVen disolución salina a pH 7.4 y 37°C.

PARÁMETROS ELECTRICOS	TRATAMIENTO TÉRMICO		
	T1	T2	T3
$R_S (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	12.5 ± 0.5	11.5 ± 0.2	10.5 ± 0.5
$R_{out} (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	335 ± 20	323 ± 25	285 ± 15
$CPE_{out} (\text{mF}/\text{cm}^2)$	15.9 ± 1.2	12.6 ± 0.6	22.7 ± 5.1
n_{out}	0.53 ± 0.02	0.52 ± 0.08	0.65 ± 0.01
$R_{in} (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	176 ± 32	199 ± 14	175 ± 3
$CPE_{in} (\mu\text{F}/\text{cm}^2)$	185 ± 15	157 ± 22	165 ± 14
n_{in}	0.82 ± 0.05	0.84 ± 0.04	0.82 ± 0

A la vista de los resultados no se observan diferencias en los espectros de impedancias de los distintos tratamientos; lo que puede deberse a que el tratamiento no influya en las características electroquímicas cuando el material se encuentra en condiciones catódicas.

La aplicación constante de un potencial tan catódico impide la formación de la capa de óxido, únicamente pudiendo existir óxido superficial que no haya sido eliminado en la limpieza catódica (reflejado por el valor de R_{in}). Los valores tan pequeños de R_{in} , comparados con los valores de resistencia que se obtendrán para otros potenciales, evidencian este hecho.

A continuación, en la **Figura III. 30**, se muestran los datos de impedancias obtenidos experimentalmente tras la inmersión de los tratamientos de la aleación CoCrMo durante una hora al potencial de -1000mV en disolución con un contenido en albúmina de 500mg/l. También, en línea continua, se ha representado el ajuste de los datos experimentales al Circuito Eléctrico Equivalente mostrado en la **Figura III. 29**.

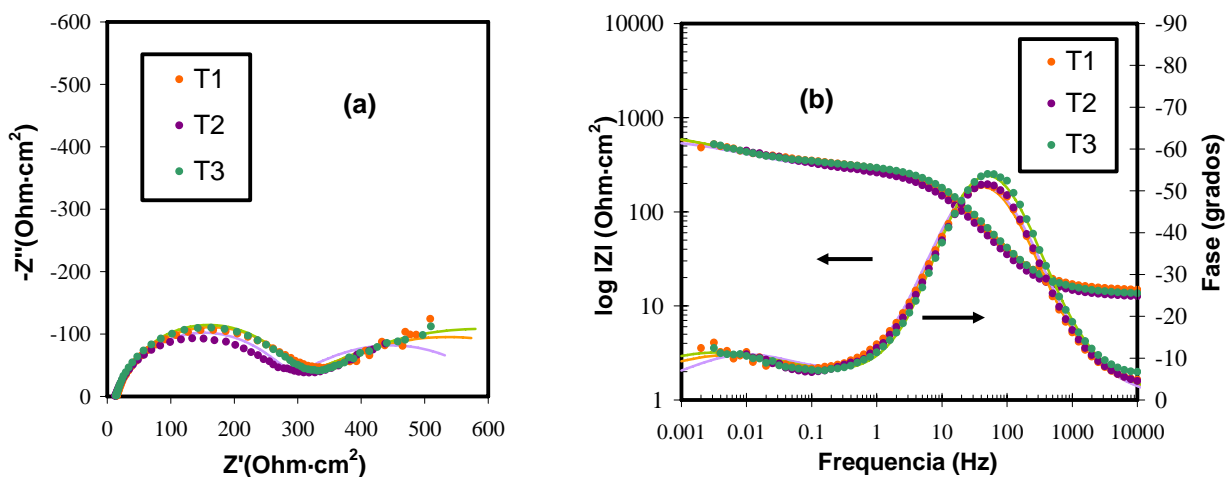


Figura III. 30 Medida de impedancias (Diagrama de Nyquist a la izquierda y Bode a la derecha) después de aplicar un potencial constante de -1000mV_{Ag/AgCl} durante una hora en una disolución de Albúmina a pH 7.4 y 37°C.

En la **Tabla III. 11** se recogen los valores de los parámetros eléctricos tras ajustar los datos experimentales al Circuito Equivalente propuesto con sus respectivas desviaciones típicas.

Tabla III. 11 Parámetros Eléctricos del Espectro de Impedancias a $-1000\text{mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ en disolución con albúmina.

PARÁMETROS ELECTRICOS	TRATAMIENTO TÉRMICO		
	T1	T2	T3
$R_S (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	14 ± 1	12.5 ± 1.5	13 ± 0.5
$R_{\text{out}} (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	508 ± 52	345 ± 24	620 ± 30
$\text{CPE}_{\text{out}} (\text{mF}/\text{cm}^2)$	15.6 ± 1.2	21.1 ± 0.8	14.7 ± 0.3
n_{out}	0.46 ± 0.04	0.56 ± 0	0.43 ± 0.04
$R_{\text{in}} (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	271 ± 25	265 ± 16	265 ± 19
$\text{CPE}_{\text{in}} (\mu\text{F}/\text{cm}^2)$	158 ± 10	192 ± 32	118 ± 25
n_{in}	0.83 ± 0.02	0.80 ± 0.03	0.87 ± 0

En la disolución que contiene albúmina se vuelve a observar muy poca influencia del tratamiento térmico en el comportamiento electroquímico de la aleación. Los diagramas obtenidos son muy similares para los tres tratamientos, de ahí que los valores obtenidos en los parámetros eléctricos sean prácticamente iguales. Por este motivo se puede afirmar que la aleación CoCrMo tiene el mismo comportamiento electroquímico independientemente del tratamiento térmico al cual haya sido sometida previamente, cuando el medio contiene albúmina y el potencial aplicado es suficientemente catódico.

Los Diagramas de Impedancias obtenidos en **Suero** tras el ensayo potenciostático de una hora al potencial catódico de -1000mV aparecen representados en la **Figura III. 31**.

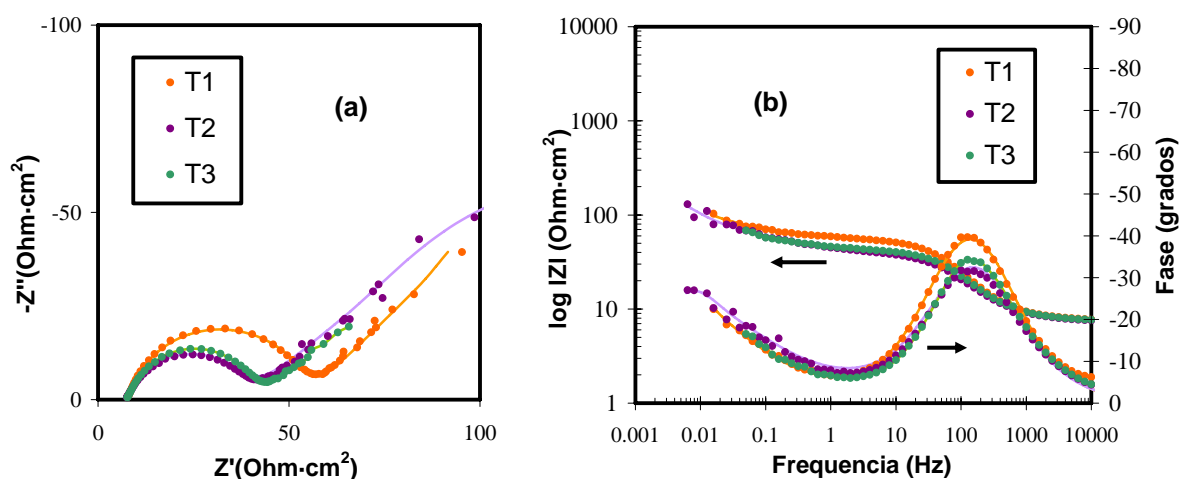


Figura III. 31 Medida de impedancias mediante (a) Diagrama de Nyquist y (b) Diagrama de Bode después de aplicar un potencial constante de $-1000\text{mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ durante una hora en Suero Bovino a pH 7.4 y 37°C .

El espectro de impedancias obtenido al potencial catódico (**Figura III. 31**) muestra que puede modelizarse con una impedancia de Warburg ($n=0.5$) [18-23]. Los datos de impedancia obtenidos fueron ajustados al Circuito Eléctrico Equivalente presentado en la **Figura III. 32** donde R_S es la resistencia de la disolución, R_{out} es la resistencia a la transferencia de carga, CPE_{out} es el elemento de fase constante relacionado con la doble capa de Helmholtz y W_S es el elemento de Warburg relacionado con la limitación del transporte de masa por difusión [18-21].

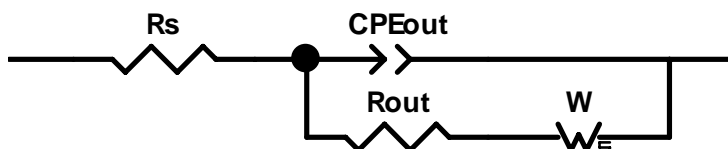


Figura III. 32 Circuito Eléctrico Equivalente para el análisis del Espectro de Impedancias.

Los parámetros eléctricos obtenidos tras realizar el ajuste de los datos de impedancias experimentales al Circuito propuesto de la **Figura III. 32** se muestran en la **Tabla III. 12**.

Tabla III. 12 Parámetros Eléctricos del Espectro de Impedancias a $-1000mV_{Ag/AgCl}$ en Suero Bovino a pH 7.4 y $37^{\circ}C$.

PARÁMETROS ELECTRICOS	TRATAMIENTO TÉRMICO		
	T1	T2	T3
$R_S (\Omega \cdot cm^2)$	7.5 ± 0.2	7.6 ± 0.1	8 ± 0.5
$R_{out} (\Omega \cdot cm^2)$	42 ± 8	33 ± 2	35 ± 5
$CPE_{out} (\mu F/cm^2)$	214 ± 50	245 ± 40	180 ± 25
n_{out}	0.83 ± 0.02	0.81 ± 0.01	0.84 ± 0.01
$W-R (\Omega \cdot cm^2)$	164 ± 30	115 ± 70	140 ± 40

Los diagramas de Nyquist obtenidos se caracterizan por dos dominios distintos: a altas frecuencias el semicírculo muestra la resistencia a la transferencia de carga y determina la impedancia, mientras que a bajas frecuencias el fenómeno que domina está relacionado con procesos difusivos y por tanto se puede observar una impedancia del tipo Warburg [21]. El bucle obtenido a bajas frecuencias puede estar relacionado con la difusión de oxígeno disuelto desde el electrolito hasta la interfase. Los valores más altos de resistencia corresponden al tratamiento **T1** tanto a altas como a bajas frecuencias.

En los *Ensayos Potenciostáticos* se determinó que la composición química de la disolución influía en la reacción de reducción del medio, y no tanto el tratamiento. Del mismo modo, para corroborar los resultados obtenidos, se ha representado para el tratamiento **T1** el Diagrama de Nyquist obtenido en las tres disoluciones modelo.

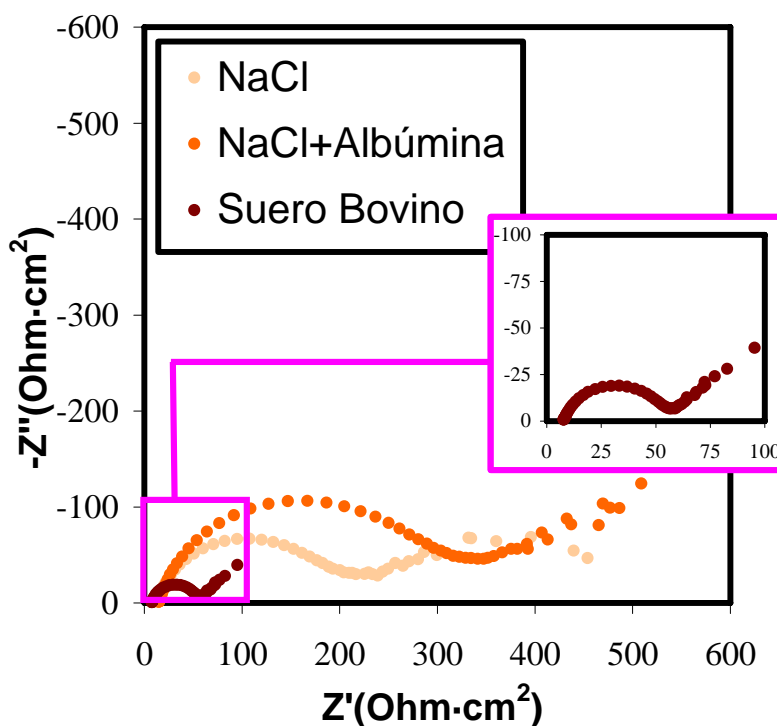


Figura III. 33 Diagrama de Nyquist después de aplicar un potencial constante de $-1000\text{mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ durante una hora para el tratamiento T1 en las distintas disoluciones modelo a pH 7.4 y 37°C .

En la **Figura III. 33** se observa que existe gran influencia del medio sobre las propiedades de la interfase del biomaterial en condiciones catódicas. La resistencia a la polarización de la aleación en presencia de albúmina se ve incrementada con respecto a la obtenida en disolución salina. Análogamente a los *Ensayos Potenciostáticos*, donde la presencia de proteína producía una disminución en la densidad de corriente, se puede decir que la albúmina actúa sobre la superficie impidiendo la evolución de la reacción de reducción. Por el contrario, en Suero Bovino se observa una disminución del valor de la resistencia de la aleación, favoreciéndose la generación de un fenómeno de difusión, relacionado con la reacción de reducción. En los *Ensayos Potenciostáticos* se observaba cómo el Suero favorecía la reacción de reducción del medio de manera muy favorable; lo que equivale a una resistencia al paso de electrones muy baja con respecto al resto de disoluciones.

2.4.2 ZONA DE TRANSICIÓN ANÓDICA-CATÓDICA

El siguiente estudio corresponde al estudio del comportamiento electroquímico de los distintos materiales en la zona de transición anódica-catódica. Para ello, los diferentes tratamientos se someten durante una hora a un potencial de -500mV , potencial perteneciente al dominio de transición entre la zona anódica y catódica (zona activa), realizándose una medida de impedancias tras finalizar dicho periodo de inmersión. En la evolución temporal de la densidad de corriente se podía observar cómo, a partir de un determinado tiempo, la densidad de corriente pasa a ser de signo negativo (*Ensayos Potenciostáticas*). Este cambio de signo implica que la reacción de reducción se superpone a la de oxidación y por tanto, la posible capa de óxido que se pudiera haber formado inicialmente sufre un proceso de reducción.

A continuación se muestra en la **Figura III. 34** el Espectro de Impedancias obtenido para los distintos tratamientos en disolución salina (mediante puntos) y el ajuste de dicho espectro al Circuito Eléctrico Equivalente propuesto (línea continua).

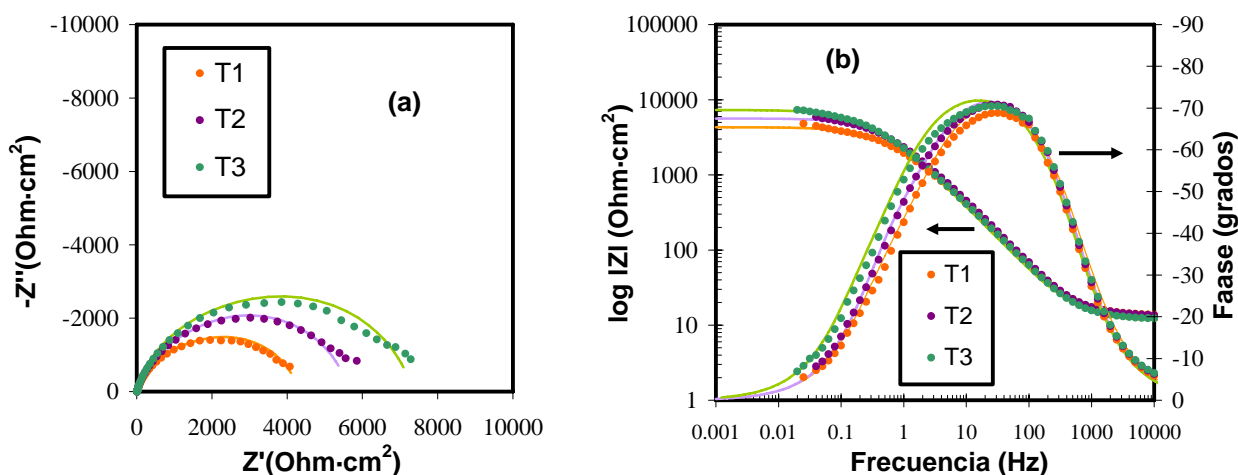


Figura III. 34 Medida de impedancias mediante (a) Diagrama de Nyquist y (b) Diagrama de Bode después de aplicar un potencial constante de $-500\text{mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ durante una hora en disolución salina a pH 7.4 y 37°C .

Los espectros de impedancias obtenidos muestran la superposición de dos constantes de tiempo. En la **Figura III. 41** se muestra el Circuito Eléctrico Equivalente seleccionado para predecir el comportamiento eléctrico de la interfase disolución//metal. La primera constante de tiempo, atribuida a la capa de óxido, está formada por la resistencia del óxido (R_{in}) combinada en paralelo con una capacitancia (C_{in}) y la segunda constante de tiempo se atribuye a la resistencia a la trasferencia de carga (R_{out}) combinada

en paralelo con la capacitancia de la doble capa de Helmholtz (C_{out}). Tal y como se muestra en la **Figura III. 41** un elemento de fase constante (**CPE**) es introducido para reemplazar los condensadores y tener en cuenta el comportamiento no-ideal de los elementos capacitivos debido a los diferentes fenómenos físicos tales como la reducción de la capa de óxido en este caso.

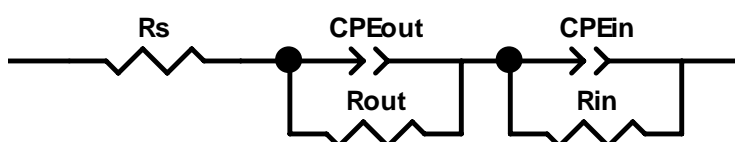


Figura III. 35 Circuito Eléctrico Equivalente para el análisis del Espectro de Impedancias.

En la **Tabla III. 13** se recogen los valores de los parámetros eléctricos del Circuito Equivalente tras ajustar los datos experimentales correspondientes:

Tabla III. 13 Parámetros Eléctricos del Espectro de Impedancias a $-500\text{mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ en disolución salina a pH 7.4 y 37°C

PARÁMETROS ELECTRICOS	TRATAMIENTO TÉRMICO		
	T1	T2	T3
$R_S (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	11.4 ± 0.1	13.5 ± 0.5	11.3 ± 0.9
$R_{out} (\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2)$	1.3 ± 0.2	1.5 ± 0.5	2.3 ± 0
$CPE_{out} (\mu\text{F}/\text{cm}^2)$	126 ± 26	127 ± 17	125 ± 7
n_{out}	0.85 ± 0.01	0.89 ± 0	0.86 ± 0
$R_{in} (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	4 ± 1.3	4.7 ± 0.9	7 ± 0.3
$CPE_{in} (\mu\text{F}/\text{cm}^2)$	172 ± 0	158 ± 5	145 ± 3
n_{in}	0.84 ± 0.01	0.86 ± 0.03	0.85 ± 0.01

Partiendo de los resultados obtenidos, la principal diferencia observada entre los tratamientos se da en los términos relacionados con la capa interna. Por un lado, la resistencia de la capa de óxido (R_{in}) aumenta en el orden $T1 < T2 < T3$, es decir, la resistencia al paso de corriente a través de la capa de óxido aumenta a medida que disminuye el contenido de carburos en la microestructura de la aleación. Por otro lado, los valores del elemento capacitivo de la capa interna (CPE_{in}) aumentan con el contenido de carburos. Debido a la relación existente entre este parámetro y el espesor de la capa de óxido (dado por la ecuación **Ec.III. 4**), el aumento del contenido de carburos en la microestructura de la aleación produce una ligera disminución en el espesor de la capa de

óxido. Por otra parte, en los *Ensayos Potenciostáticos* obtenidos en disolución salina se podía observar claramente cómo el proceso de reducción de la capa de óxido era muy favorable.

Por todo esto, se puede afirmar, que la presencia de carburos favorece el proceso de reducción en este medio, ya que el tratamiento **T1** (el de mayor contenido en carburos) proporciona el menor valor de resistencia (R_{in}) y el mayor de capacitancia (CPE_{in}). Los valores de n_{in} indican que la homogeneidad de la capa de óxido es similar para todos los tratamientos. Estos valores son algo menores que los obtenidos en condiciones de pasivación, lo que refleja que el proceso de reducción de la capa de óxido crea ciertas imperfecciones o heterogeneidades en la capa.

Un comportamiento distinto se manifiesta en los parámetros relacionados con la capa externa, los cuales son muy similares independientemente del tratamiento térmico al que someta la aleación CoCrMo. Los valores de R_{out} aumentan ligeramente con el contenido de carburos y los valores de CPE_{out} permanecen constantes para los tres casos. Este comportamiento electroquímico se observa claramente en el Diagrama de Bode de la **Figura III. 34 (b)**, donde a altas frecuencias el Sistema presenta las mismas características independientemente del tratamiento térmico.

Así, al aplicar un potencial de la zona de transición catódica-anódica en disolución salina, la principal repercusión se da en la capa de óxido, la cual sufre un proceso de reducción significativo, análogo a lo observado en los *Ensayos Potenciostáticos* correspondientes. A partir de los Diagramas mostrados en la **Figura III. 34**, las principales diferencias tienen lugar a bajas frecuencias, tramos relacionados con la película interna.

En La **Figura III. 36** se muestra el Espectro de Impedancias obtenido para los distintos materiales en disolución salina con albúmina y el ajuste de dicho espectro al Circuito Eléctrico Equivalente propuesto, que es el mismo que en la disolución de NaCl (**Figura III. 35**).

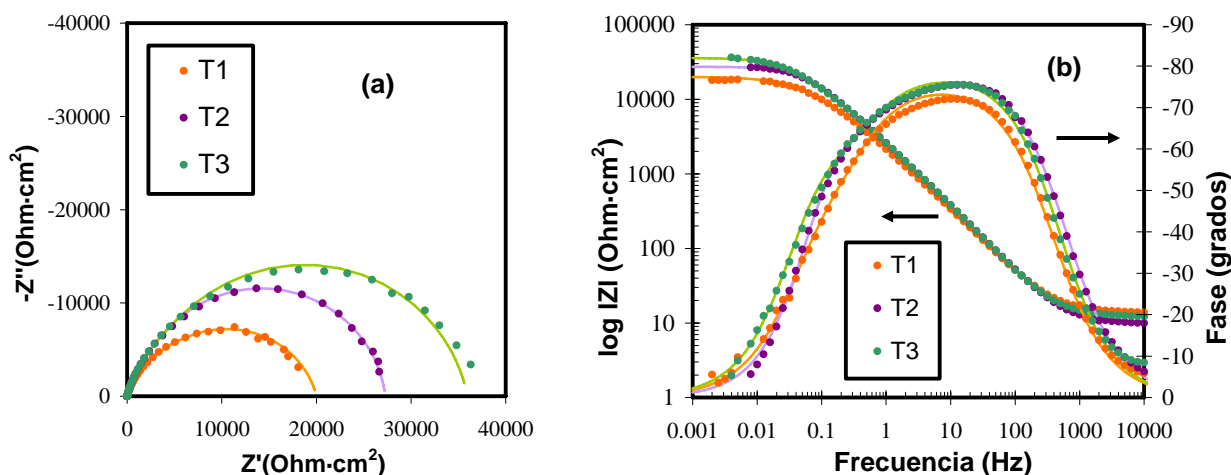


Figura III. 36 Medida de impedancias mediante (a) Diagrama de Nyquist y (b) Diagrama de Bode después de aplicar un potencial constante de $-500\text{mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ durante una hora en disolución con albúmina a pH 7.4 y 37°C .

En la **Tabla III. 14** aparecen los parámetros calculados tras realizar el ajuste de los valores experimentales al Circuito Equivalente:

Tabla III. 14 Parámetros Eléctricos del Espectro de Impedancias a $-500\text{mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ en disolución con albúmina a pH 7.4 y 37°C

PARÁMETROS ELECTRICOS	TRATAMIENTO TÉRMICO		
	T1	T2	T3
R_S ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	13 ± 1.5	10.5 ± 0.7	12.3 ± 0.3
R_{out} ($\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$)	2.8 ± 0.7	3.6 ± 0.1	3.7 ± 1
CPE_{out} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	560 ± 300	220 ± 15	200 ± 6
n_{out}	0.85 ± 0.01	0.88 ± 0.01	0.88 ± 0
R_{in} ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	14 ± 7	29 ± 5	34 ± 14
CPE_{in} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	130 ± 23	101 ± 15	103 ± 7
n_{in}	0.84 ± 0.01	0.90 ± 0.02	0.88 ± 0.01

De acuerdo a los resultados obtenidos en la **Tabla III. 14**, el tratamiento **T1** es el que presenta mayor diferencias con el resto. Por un lado, en la capa externa, se observa un valor de R_{out} ligeramente menor al de los otros tratamientos y un valor de CPE_{out} muy superior. Estos resultados indican una posible disminución de la adsorción de albúmina (menor espesor de la capa pasiva y una menor resistencia). La presencia de una mayor cantidad de carburos puede, no sólo favorecer el proceso de reducción, sino impedir que el proceso de adsorción de la albúmina sea igual de favorable que en el resto de tratamientos. Además, el bajo valor de n_{in} indica un mayor número de heterogeneidades en la capa de óxido.

La **Resistencia a la Polarización** corresponde a la agrupación de todos los elementos resistivos que forman parte de un Circuito Eléctrico. Como en el Circuito Eléctrico Equivalente propuesto (**Figura III. 35**) las resistencias aparecen dispuestas en serie, la Resistencia a la Polarización se obtendrá como suma de ambas (R_{out} y R_{in}) [22,23]. El valor más elevado de resistencia a la polarización corresponde a la aleación sometida al tratamiento térmico **T3**, que gráficamente puede observarse con un mayor radio en la semicircunferencia del Diagrama de Nyquist. Cuando se aplica el tratamiento **T2** disminuye la resistencia en la aleación con respecto al **T3**, pero las características electroquímicas son muy similares (Diagramas de Bode muy parecidos). Por este motivo se podría pensar que los tratamientos **T2** y **T3** presentan mayor resistencia a la reducción de su correspondiente película pasiva. Esta disminución en la velocidad de reducción podría deberse a la adsorción de albúmina sobre la superficie del material, que tal y como se ha comentado anteriormente puede tener más afinidad a adsorberse sobre estos tratamientos debido al bajo contenido en carburos que presentan. En las medidas *Potenciostáticas* se podía observar un comportamiento análogo, donde los valores de densidades de corriente para los tratamientos **T2** y **T3** eran relativamente bajos, en comparación al tratamiento **T1**.

Si comparamos los resultados obtenidos en albúmina con los obtenidos en cloruro sódico para todos los tratamientos, se puede observar como el efecto de la proteína sobre la interfase disolución/biomaterial es el mismo en todos ellos, afectando principalmente a las propiedades de la capa interna. La albúmina favorece el aumento de la resistencia de la aleación en todos los tratamientos térmicos, tanto de R_{out} como de R_{in} , siendo en esta última el aumento un orden de magnitud superior. El primero de ellos se puede atribuir a la adsorción de albúmina sobre la superficie. A su vez, los valores de capacitancia de la capa interna (CPE_{in}) disminuyen considerablemente cuando la albúmina está presente en el medio, lo que está relacionado con un cierto aumento del espesor de la capa de óxido.

Por tanto, se puede afirmar que la adsorción de la albúmina sobre la superficie de la aleación CoCrMo hace que el proceso de reducción de la película pasiva se ralentice. El proceso de adsorción de la albúmina sobre aleaciones Co-Cr ha sido estudiada por numerosos autores [7, 12, 13, 15, 24, 25] que observaron diversas modificaciones en muchas de las propiedades del material como consecuencia de su adsorción.

Por último, en la **Figura III. 37**, se muestran los resultados de impedancias mediante el Diagrama de Nyquist y de Bode en Suero Bovino tras aplicar un potencial constante de -500 mV.

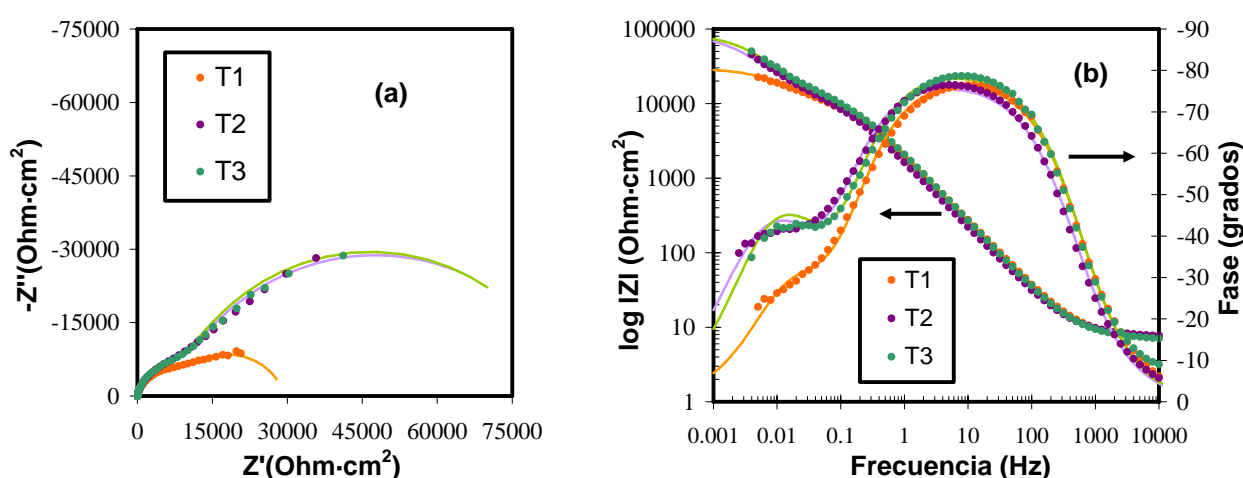


Figura III. 37 Medida de impedancias mediante (a) Diagrama de Nyquist y (b) Diagrama de Bode después de aplicar un potencial constante de $-500\text{mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ durante una hora en Suero Bovino a pH 7.4 y 37°C .

La **Tabla III.15** muestra los parámetros eléctricos una vez ajustados los valores experimentales del espectro de impedancias al Circuito Equivalente seleccionado.

Tabla III. 15 Parámetros Eléctricos del Espectro de Impedancias a $-500\text{mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ en Suero Bovino a pH 7.4 y 37°C .

PARÁMETROS ELECTRICOS	TRATAMIENTO TÉRMICO		
	T1	T2	T3
$R_s (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	8 ± 1	8 ± 0.4	8 ± 1
$R_{\text{out}} (\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2)$	8 ± 0.8	8 ± 0	8.7 ± 1
$\text{CPE}_{\text{out}} (\mu\text{F}/\text{cm}^2)$	137 ± 23	155 ± 21	122 ± 3
n_{out}	0.88 ± 0.02	0.92 ± 0.01	0.92 ± 0.01
$R_{\text{in}} (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	27 ± 8	53 ± 39	65 ± 18
$\text{CPE}_{\text{in}} (\mu\text{F}/\text{cm}^2)$	506 ± 92	400 ± 25	380 ± 55
n_{in}	0.82 ± 0	0.79 ± 0	0.82 ± 0

Los Espectros de Impedancias representados en el Diagrama de Nyquist presentan una forma muy similar para todos los tratamientos. En todos ellos se observa una primera zona circular de menor diámetro (correspondiente a una primera constante de tiempo) y una de mayor diámetro (perteneciente a una segunda constante de tiempo). Esta diferenciación entre las constantes de tiempo es característica de los ensayos con Suero Bovino, ya que en el resto de disoluciones esta diferenciación no se observaba. Esta diferencia aparece ampliada en la **Figura III. 38**.

El primer semicírculo es igual en todos los tratamientos, no observándose diferencias electroquímicas entre estos (comportamiento a altas frecuencias). En cambio, en el segundo tramo de las curvas (bajas frecuencias) aparecen diferencias en la interfase dependiendo del tratamiento térmico aplicado. En la **Tabla III. 15** donde se recogen los valores de los parámetros eléctricos al ajustar los datos experimentales al del Circuito Eléctrico Equivalente, se puede observar como las diferencias se dan principalmente en la capa interna. De acuerdo con dicho modelo, la resistencia de polarización en los tratamientos sigue la siguiente secuencia: **T1<T2=T3**.

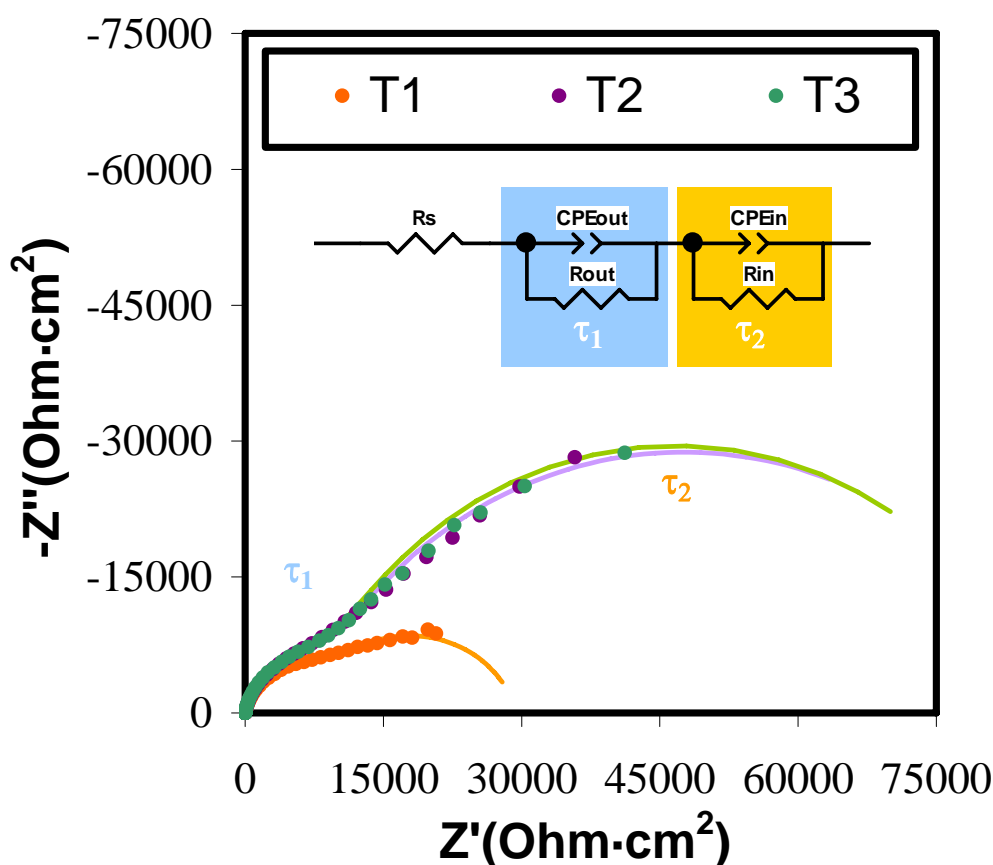


Figura III. 38 Diferenciación de las dos constantes de tiempo obtenidas en el Espectro de Impedancias obtenido para los distintos tratamientos en Suero Bovino al potencial de $-500\text{mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ a 37°C y pH de 7.4.

Cuando comparamos el comportamiento de los tres tratamientos a -500mV , se observa claramente la baja resistencia de **T1** en comparación a **T2** y **T3** (Figura III. 37). La presencia del alto contenido en carburos favorece el proceso de reducción de la capa de óxido, al igual que sucedía en las otras disoluciones modelo. Además, cabe destacar que el aumento del tamaño del bucle capacitivo en la transición activa-pasiva (dependiente del tratamiento térmico de la aleación) puede estar relacionado con la mejora de las propiedades de la película pasiva o con un aumento en la velocidad de pasivación.

Las propiedades de la interfase Biomaterial//Suero aparecen modificadas de manera significativa cuando se someten al potencial de transición anódico-catódico. Todos los ensayos potencioestáticos para este potencial muestran, después de los 2000 segundos, una inversión de la densidad de corriente. Este fenómeno se relaciona con una reducción de la capa de óxido formada sobre la superficie de la aleación de CoCrMo. Esta reacción de reducción podría producir una disminución del espesor de la capa de óxido a -500mV lo cual se refleja por el alto valor del parámetro CPE_{in} , de acuerdo con la ecuación **Ec.III. 4**.

La inversión del signo en la densidad de corriente se ha atribuido al inicio de la reacción de reducción de la capa de óxido formada en los instantes iniciales del ensayo. Se podría pensar que dicha inversión podría ser consecuencia de otro fenómeno, como por ejemplo la reducción de otra especie presente en el medio. Para verificar que lo que realmente se produce es la reducción de la capa de óxido de la superficie de la aleación se han realizado dos ensayos de larga duración. En el primero de ellos, una muestra del tratamiento **T1** se sumerge en Suero Bovino y se mide el OCP durante 24 horas, realizándose una medida de impedancias al finalizar las 24 horas. El siguiente ensayo consiste en, con el mismo tratamiento y las mismas condiciones, realizar un ensayo potencioestático de 24 horas al potencial de -500mV con la posterior medida de impedancias al finalizar el ensayo. También, para corroborar el proceso de reducción se mide el OCP antes y después del ensayo de 24 horas a -500mV, pudiendo observar el cambio que sufre el valor del OCP después del ensayo potencioestático. Así, mediante el estudio del OCP (**Figura III. 39 (a)**) y los espectros de impedancias a los dos potenciales (**Figura III. 39 (b)**) se podrá observar las características de la interfase del material al aplicar un potencial de estas características.

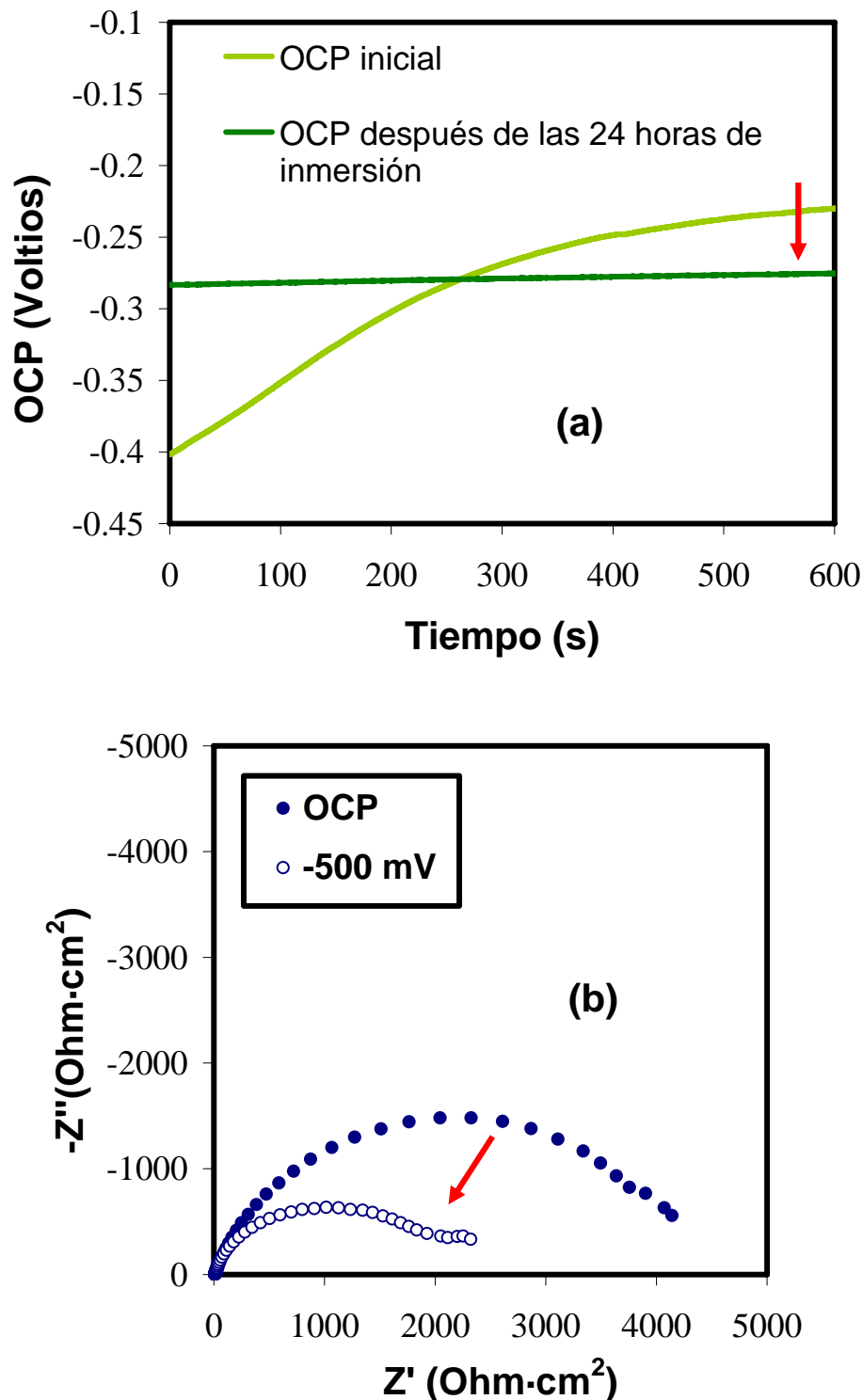


Figura III. 39 (a) Diagrama de Nyquist del T1 a OCP y aplicando un potencial de -500mV (potencial de transición) después de 24 horas de inmersión (b) Evolución del OCP antes y después del ensayo potencioestático de 24 horas al potencial de -500mV_{Ag/AgCl} para el tratamiento T1 en Suero Bovino a 37°C y pH 7.4.

En la **Figura III. 39 (b)** se muestra la evolución durante 10 minutos de los valores de OCP antes y después del ensayo a -500mV. Tal y como se observa, el valor de OCP al final del ensayo es más activo que al comienzo del ensayo, lo cual concuerda con los resultados de impedancias obtenidos. Por lo tanto, queda justificado que cuando se aplica un potencial comprendido dentro del dominio de transición catódico-anódico la inversión en el signo de la densidad de corriente se debe a un proceso de reducción de la capa de óxido formada sobre la aleación CoCrMo.

A continuación, la **Figura III. 39 (a)** muestra los resultados de impedancias para el tratamiento **T1**. La resistencia a la polarización de la muestra tras aplicar el potencial de -500mV es inferior a la obtenida tras el ensayo a OCP (aproximadamente el valor de la resistencia a la polarización obtenida a -500mV es la mitad que el valor obtenido tras el ensayo a OCP). Por lo tanto, la capa pasiva ha sido parcialmente reducida a -500mV.

2.4.3 ZONA PASIVA

A continuación se representan los Espectros de Impedancias obtenido para los diferentes tratamientos después de aplicar a los mismos un potencial de -50mV y 350mV durante 1 hora (potenciales pertenecientes a la zona de pasivación) para la disolución de NaCl, para NaCl+Albúmina y Suero Bovino respectivamente. De este modo se caracterizará la interfase aleación//disolución, pudiéndose determinar así la influencia del tratamiento, composición del medio y del potencial pasivo en las propiedades de la capa pasiva generada. El estudio de esta zona es de gran relevancia, pues la aleación de manera espontánea se encuentra pasivada.

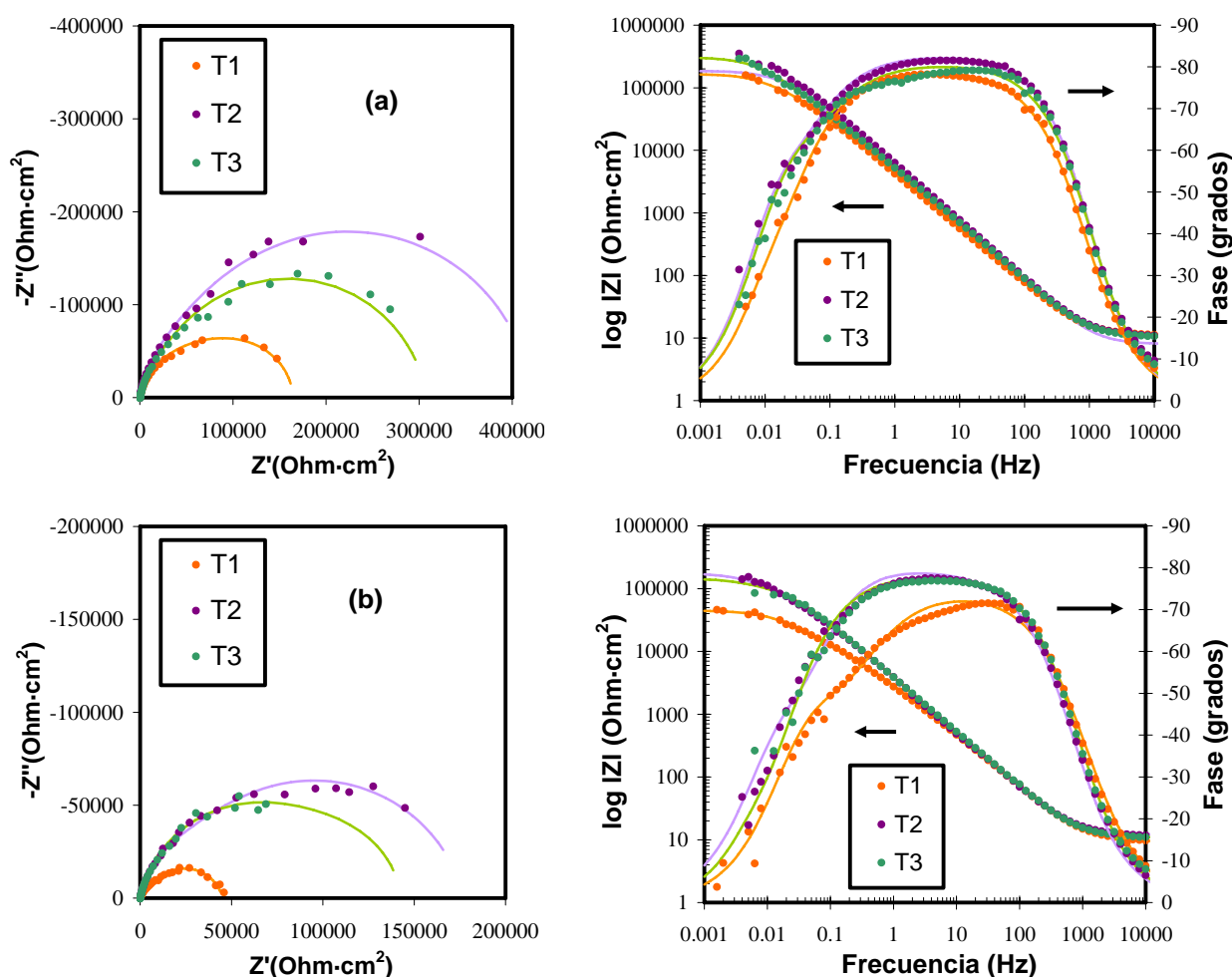


Figura III. 40 Espectro de impedancias mediante Diagrama de Nyquist (izquierda) y Diagrama de Bode (derecha) después de aplicar un potencial constante de (a) $-50\text{mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ y (b) $350\text{mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ durante una hora en disolución salina a pH 7.4 y 37°C .

En la **Figura III. 40** se muestran los Diagrama de Nyquist y de Bode correspondientes al potencial de -50mV y de 350mV. En todos ellos, se observa una superposición de las dos constantes de tiempo (correspondiente a un único arco en el diagrama de Nyquist).

La principal diferencia que muestran los espectros de impedancias en función del tratamiento térmico es la mayor o menor resistencia a la disolución pasiva, dado por el diámetro del semicírculo en el Diagrama de Nyquist.

El Circuito Equivalente usado como modelo de los datos de impedancia obtenidos se presenta en la **Figura III. 41**. Este incluye dos circuitos RC en serie que se corresponden con dos constantes de tiempo de manera que el elemento interno está relacionado con la capa de óxido de Cr_2O_3 y el externo con la doble capa de Helmholtz de la superficie del electrodo (donde se incluye la posible adsorción de diferentes compuestos o sustancias). La primera constante de tiempo, atribuida a la capa de óxido, está formada por la resistencia del óxido (R_{in}) combinada en paralelo con una capacitancia (C_{in}) y la segunda constante de tiempo se atribuye a la resistencia a la transferencia de carga (R_{out}) combinada en paralelo con la capacitancia de la doble capa (C_{out}). Tal y como se muestra en la **Figura III. 41** un elemento de fase constante (CPE) es introducido para reemplazar los condensadores y tener en cuenta el comportamiento no-ideal de los elementos capacitivos debido a los diferentes fenómenos físicos tales como heterogeneidades en la superficie, los cuales pueden surgir como consecuencia de la rugosidad de la superficie, impurezas, dislocaciones y bordes de grano [22, 23, 26].

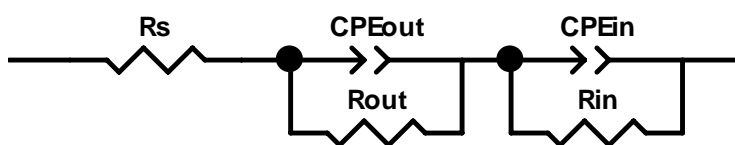


Figura III. 41 Circuito Eléctrico Equivalente para el análisis del Espectro de Impedancias en el dominio pasivo de la aleación CoCrMo.

En La **Tabla III. 16** se muestran los valores de los parámetros eléctricos tras ajustar los datos experimentales de las impedancias al Circuito Equivalente propuesto.

Tabla III. 16 Parámetros Eléctricos del Espectro de Impedancias a los potenciales pasivos de $-50\text{mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ y $350\text{mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ en disolución salina a pH 7.4 y 37°C .

POTENCIAL APLICADO	TRATAMIENTO TÉMICO					
	-50mV			350mV		
	T1	T2	T3	T1	T2	T3
PARÁMETROS ELECTRICOS						
$R_s (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	12 ± 1	12 ± 0.7	10 ± 1	9.5 ± 0.7	12 ± 0.5	11 ± 0.9
$R_{\text{out}} (\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2)$	74 ± 1	32 ± 12	19 ± 3	3.3 ± 0.6	21 ± 1	32 ± 3
$CPE_{\text{out}} (\mu\text{F}/\text{cm}^2)$	272 ± 12	78 ± 11	111 ± 9	363 ± 85	117 ± 83	500 ± 98
n_{out}	0.98 ± 0	0.91 ± 0.03	0.88 ± 0	0.87 ± 0.03	0.98 ± 0	0.98 ± 0
$R_{\text{in}} (\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2)$	85 ± 7	324 ± 95	290 ± 15	58 ± 23	157 ± 10	106 ± 2
$CPE_{\text{in}} (\mu\text{F}/\text{cm}^2)$	53 ± 3	53 ± 4	52 ± 4	146 ± 13	86 ± 5	56 ± 4
n_{in}	0.87 ± 0	0.91 ± 0.04	0.91 ± 0.05	0.80 ± 0.02	0.84 ± 0.05	0.86 ± 0.01

A -50mV las principales diferencias en NaCl se obtienen en la capa externa y en la resistencia de la capa interna. Los valores de CPE_{in} son muy similares para todos los tratamientos, lo que implica que el espesor y las propiedades dieléctricas de la capa pasiva formada son muy similares para la aleación sometida a todos los tratamientos cuando se aplica un potencial de -50mV (**Ec.III. 4**). En cambio, aunque las características dieléctricas de la capa sean similares, la resistencia obtenida varía enormemente entre tratamientos. De acuerdo con dicho modelo, la resistencia R_{in} sigue la siguiente tendencia: $T1 < T3 < T2$, siendo en los tratamientos **T3** y **T2** incluso un orden de magnitud mayor que el **T1**. Esta diferencia puede justificarse con el alto contenido en carburos en el tratamiento **T1**, que disminuye la resistencia a la corrosión en NaCl.

A 350mV el comportamiento de la aleación sometida a los distintos tratamientos térmicos es muy similar al obtenido para el potencial de -50mV . La tendencia de los valores de resistencia para el material frente a los tratamientos es la misma $T1 < T3 < T2$, lo que se observa gráficamente en la **Figura III. 40** en los diagrama de Nyquist. Por el contrario, los valores capacitivos de la capa interna (CPE_{in}) a 350mV sí dependen del tratamiento al que se somete la aleación. El tratamiento **T1** tiene un valor de CPE_{in} de $146 \mu\text{F}/\text{cm}^2$, seguido del **T2** con un valor de $86 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ y el **T3** con un valor de $56 \mu\text{F}/\text{cm}^2$. Observando esta tendencia y teniendo en cuenta la relación existente entre el valor de

capacitancia y el espesor de la película pasiva (**Ec.III. 4**), puede decirse que el espesor de la capa de óxido aumenta a medida que el contenido de carburos disminuye. Así, al potencial de 350mV, el contenido de carburos puede tener influencia sobre la formación de la capa pasiva, haciendo que esta tenga un carácter no sólo más protector sino de mayor espesor cuando el contenido de carburos es inferior.

Comparando los resultados de los parámetros obtenidos a los dos potenciales pasivos se observa que, aunque la tendencia seguida en los parámetros eléctricos en función del tratamiento es igual, la magnitud difiere considerablemente dependiendo del potencial. En general, los valores de resistencia obtenidos al potencial de -50mV son bastante más elevados para todos los tratamientos en comparación a los obtenidos a 350mV. Además, los valores de CPE_{in} son también algo mayores, a excepción del tratamiento **T3** que no muestra demasiada variación.

Aunque el tratamiento influya de igual modo sobre la aleación independientemente del potencial pasivo, los resultados obtenidos indican que existen diferencias en las características de la capa pasiva dependiendo del potencial. La reducción del valor de resistencia acompañado de un aumento en el valor de la capacitancia indica que la capa formada al potencial de 350mV presenta menor resistencia (carácter menos resistivo) y es de menor espesor a la obtenida al potencial de -50mV.

En la **Figura III. 42** se muestran los Diagramas de Nyquist (izquierda) y de Bode (derecha), así como el ajuste de dichos datos al Circuito Eléctrico Equivalente para todos los tratamientos en disolución salina con 500mg/l de albúmina a los dos potenciales de pasivación.

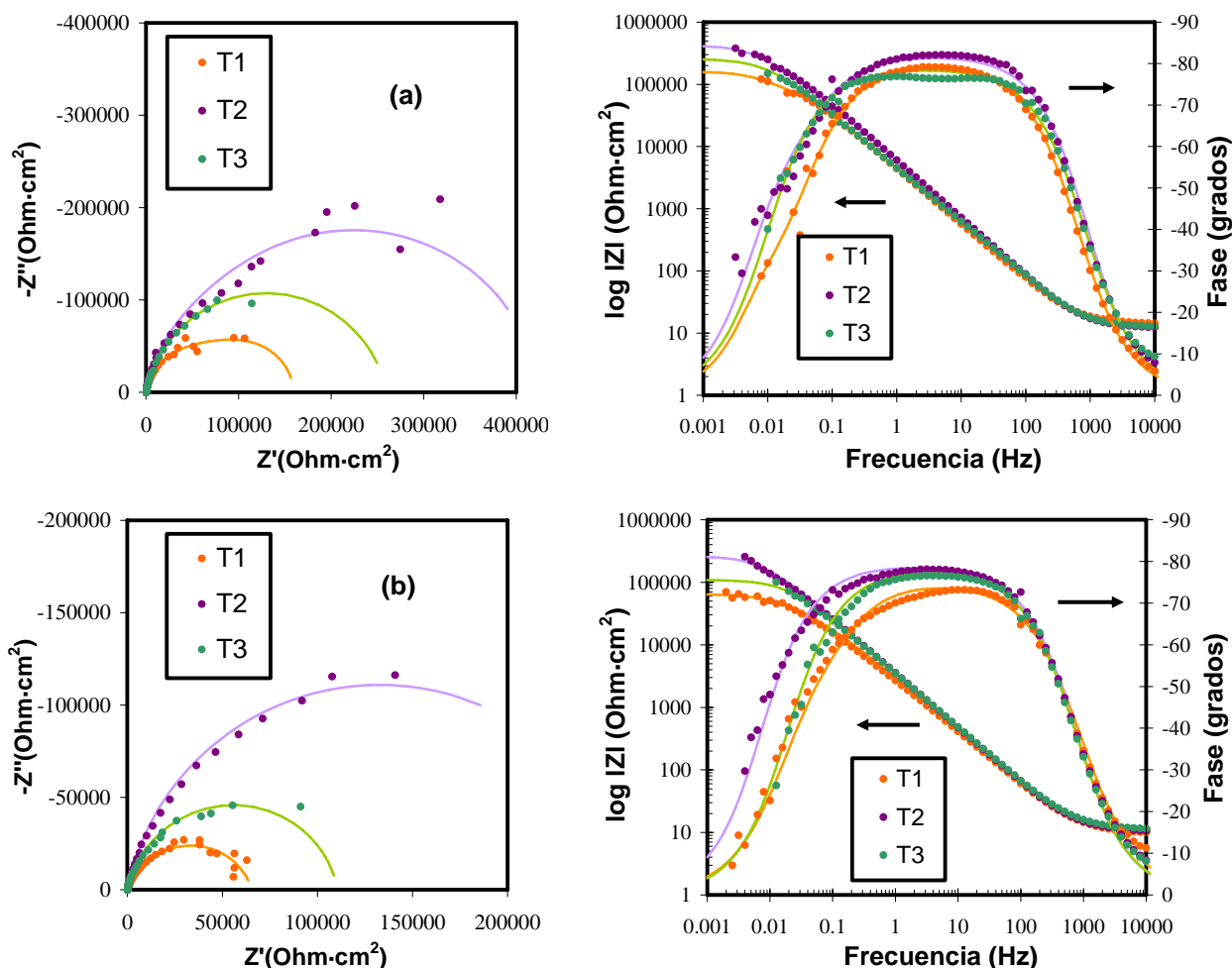


Figura III. 42 Espectro de impedancias mediante Diagrama de Nyquist (izquierda) y Diagrama de Bode (derecha) después de aplicar un potencial constante de (a) $-50\text{mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ y (b) $350\text{mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ durante una hora en disolución de albúmina a pH 7.4 y 37°C .

En la **Tabla III. 17** se presentan los valores de los parámetros eléctricos calculados tras ajustar los datos experimentales al Circuito Equivalente de la **Figura III. 41**.

Tabla III. 17 Parámetros Eléctricos del Espectro de Impedancias a los potenciales pasivos de $-50\text{mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ y $350\text{mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ en disolución con Albúmina a pH 7.4 y 37°C .

TRATAMIENTO TÉMICO						
POTENCIAL APLICADO	-50mV			350mV		
PARÁMETROS ELECTRICOS	T1	T2	T3	T1	T2	T3
$R_S (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	14 ± 0.3	11 ± 1	12 ± 1	9.5 ± 0.7	12 ± 2	11 ± 0.8
$R_{\text{out}} (\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2)$	68 ± 7	35 ± 15	60 ± 10	2.4 ± 1.5	36 ± 5	13.5 ± 9
$\text{CPE}_{\text{out}} (\mu\text{F}/\text{cm}^2)$	321 ± 28	81 ± 1	190 ± 15	372 ± 15	404 ± 84	333 ± 95
n_{out}	0.98 ± 0.01	0.90 ± 0	0.91 ± 0.03	0.89 ± 0.04	0.97 ± 0.01	0.98 ± 0
$R_{\text{in}} (\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2)$	83 ± 5	244 ± 82	200 ± 20	58 ± 5	245 ± 28	68 ± 32
$\text{CPE}_{\text{in}} (\mu\text{F}/\text{cm}^2)$	55 ± 8	56 ± 5	67.5 ± 3	102 ± 20	66 ± 4	73 ± 12
n_{in}	0.88 ± 0.01	0.92 ± 0	0.87 ± 0.07	0.81 ± 0.02	0.87 ± 0.01	0.85 ± 0.01

El comportamiento de la aleación en condiciones pasivas depende del tratamiento térmico.

A -50mV los valores de resistencia son muy elevados, típicos de materiales pasivados. La tendencia en el valor de resistencia a la polarización sigue la tendencia $\text{T1} < \text{T3} < \text{T2}$, al igual que las resistencias obtenidas en disolución salina. Además, los valores de capacitancia interna se mantienen prácticamente constantes independientemente del tratamiento.

Al potencial de 350mV la tendencia en términos de resistencia vuelve a ser $\text{T1} < \text{T3} < \text{T2}$, observándose de nuevo diferencias entre la CPE_{in} . A medida que aumenta el contenido de carburos aumenta el valor del parámetro CPE_{in} y por tanto, en condiciones pasivas a 350mV , cuando el medio contiene albúmina, un aumento de la cantidad de carburos en el material favorece la generación de una capa pasiva menos resistiva (protectora) y de espesor relativamente inferior (**Ec.III. 4**).

Comparando los valores de resistencia obtenidos a -50mV y a 350mV , los valores obtenidos al aplicar el primero de los potenciales son relativamente mayores, a excepción del tratamiento **T2** que mantiene prácticamente las mismas características.

Por último, en la **Figura III. 43**, se representan los diagramas de Nyquist y de Bode de los diferentes tratamientos en Suero Bovino.

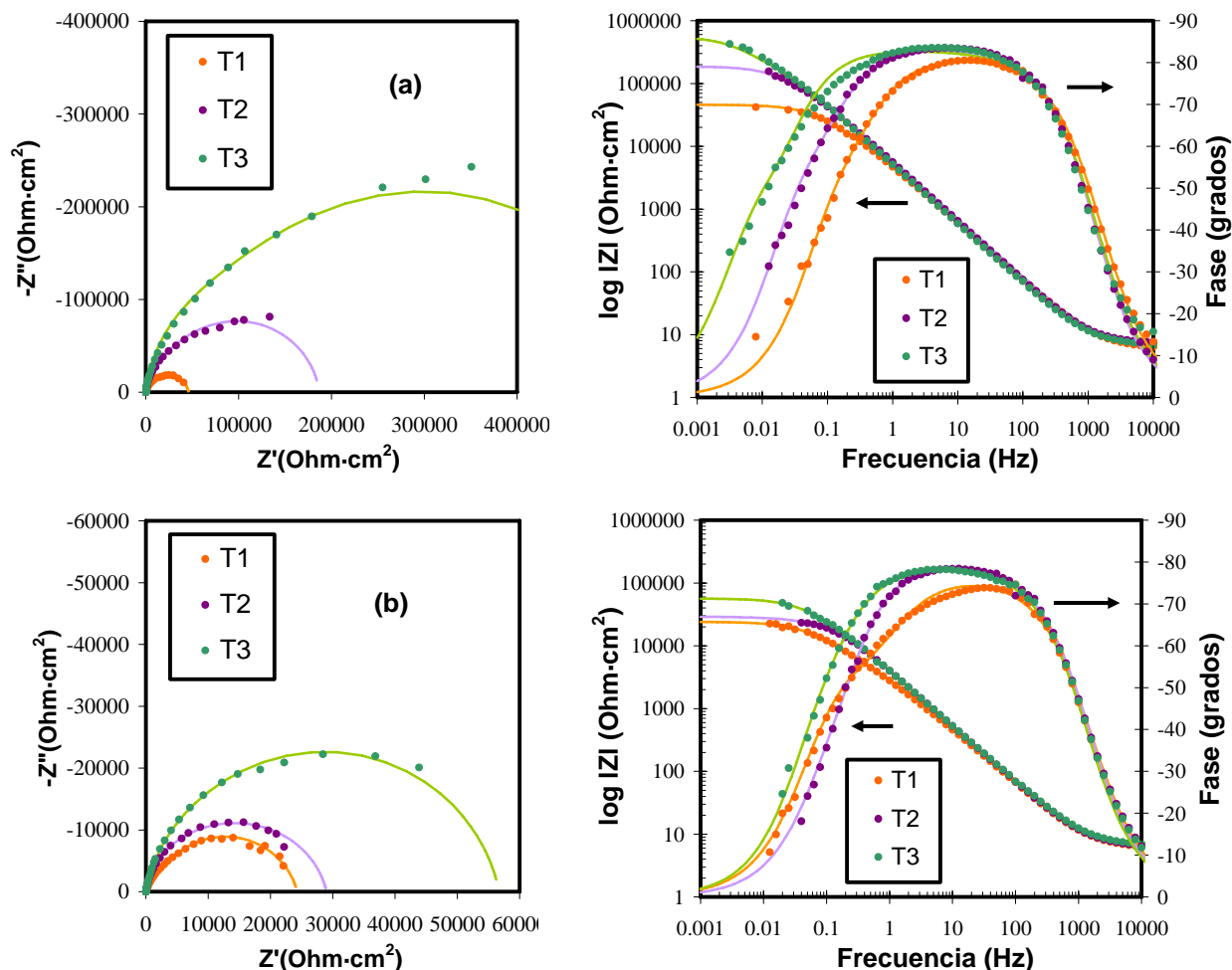


Figura III. 43 Espectro de impedancias mediante Diagrama de Nyquist (izquierda) y Diagrama de Bode (derecha) después de aplicar un potencial constante de (a) $-50\text{mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ y (b) $350\text{mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ durante una hora en Suero Bovino a pH 7.4 y 37°C .

En los Diagramas mostrados en la **Figura III. 43** aparecen en línea continua los ajustes de los datos experimentales al Circuito Eléctrico Equivalente de la **Figura III. 41**. Los valores de los parámetros Eléctricos obtenidos tras realizar el ajuste se muestra en la **Tabla III.18**.

Tabla III. 18 Parámetros Eléctricos del Espectro de Impedancias a los potenciales pasivos de $-50\text{mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ y $350\text{mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ en Suero Bovino a pH 7.4 y 37°C .

TRATAMIENTO TÉMICO						
POTENCIAL APLICADO	-50mV			350mV		
PARÁMETROS ELECTRICOS	T1	T2	T3	T1	T2	T3
$R_S (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	7 ± 2	8 ± 1	7 ± 0.4	6 ± 0.4	6 ± 0.5	7 ± 0
$R_{\text{out}} (\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2)$	3 ± 0	19 ± 6	45 ± 10	1.3 ± 0.7	68 ± 0.6	6.4 ± 0.8
$\text{CPE}_{\text{out}} (\mu\text{F}/\text{cm}^2)$	153 ± 11	92 ± 11	89 ± 3	158 ± 13	157 ± 6	160 ± 15
n_{out}	0.97 ± 0.02	0.98 ± 0	0.99 ± 0.01	0.9 ± 0.02	0.92 ± 0.08	0.95 ± 0
$R_{\text{in}} (\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2)$	38 ± 7	205 ± 25	380 ± 95	23 ± 0.8	20 ± 10	52 ± 8
$\text{CPE}_{\text{in}} (\mu\text{F}/\text{cm}^2)$	55 ± 4	44 ± 6	55 ± 4	97 ± 14	67 ± 4	65 ± 2
n_{in}	0.89 ± 0	0.90 ± 0.02	0.90 ± 0	0.82 ± 0	0.88 ± 0.04	0.87 ± 0

Cuando comparamos la microestructura de la aleación sometida al tratamiento **T1** y **T2**, el tratamiento **T2** se caracteriza por una disminución substancial de la precipitación de carburos en comparación al **T1**. Los datos de impedancias muestran que esta modificación en la microestructura puede ser la responsable de los cambios obtenidos en el valor de la resistencia; de hecho es que **T1** presenta una menor resistencia a la corrosión de acuerdo a los valores de R_{out} y R_{in} los cuales son inferiores al resto de valores de resistencia obtenidos para los otros tratamientos a ambos potenciales de pasivación seleccionados (comportamiento observado análogamente en las anteriores disoluciones modelo estudiadas). Estos resultados son coherentes con los obtenidos en los ensayos potencioestáticos representados en la **Figura III. 22** donde el valor de densidad de corriente correspondiente al tratamiento **T1** presenta los valores más elevados. Por lo tanto, las diferencias electroquímicas podrían estar relacionadas con el alto contenido en carburos y el pequeño tamaño de grano de las muestras sometidas al tratamiento **T1** con respecto a los otros; siendo **T1** el que presenta una mayor cantidad de carburos tanto en la matriz como en los bordes de grano.

La influencia de los carburos en el comportamiento frente a la corrosión de aleaciones metálicas fue también observada en los aceros [27]. Cuando los aceros se trabajan en frío, la dispersión de carburos y nitruros, que actúan como cátodos, producen un aumento local de la actividad entre los precipitados y la fase original, produciendo un aumento de la reacción catódica y del ratio de corrosión. Análogamente, en la aleación CoCrMo forjada se puede producir el mismo fenómeno, es decir, un incremento del

proceso de corrosión local debido a los carburos presentes. Esto explicaría que la elevada cantidad de carburos presente en **T1** produjera la mayor disolución pasiva de la aleación.

Por otra parte, no se observan diferencias significativas en CPE_{in} entre los diferentes tratamientos lo cual significa que la capa pasiva presenta las mismas propiedades dieléctricas independientemente del tratamiento térmico.

Comparando los resultados con las *Curvas Potenciodinámicas* se observaba que **T2** presentaba los valores más bajos de i_{corr} y i_p , además del E_{corr} estar ligeramente desplazado hacia potenciales más anódicos. Otros autores [27] observaron que el aumento de los bordes de grano debido al refinado de grano puede acelerar la reacción anódica en la aleación CoCrMo forjada con bajo contenido en Níquel, modificándose el OCP y tomando valores más negativos. También los precipitados en los bordes de grano forman generalmente defectos locales en la película pasiva que pueden ser los causantes de la disminución del E_{corr} , similar a los resultados observados para los tratamientos **T1** y **T2**.

De acuerdo con las medidas de impedancias, el tratamiento que presenta las mejores propiedades pasivas en Suero Bovino es el **T3**. Así, el proceso de recubrimiento poroso (*Sinterizado*) combinado con el *HIP* y la *SA* el cual proporciona la precipitación más fina de carburos y un crecimiento de grano (**Figura III. 3**), favorece la generación de una capa más protectora con excelentes propiedades de pasivación. Todo ello genera un incremento de la resistencia a la corrosión, factor esencial para una buena biocompatibilidad y durabilidad del material [28]. Se podría pensar en una menor disolución pasiva debido a la alta homogeneidad de la superficie. Cabe destacar que este comportamiento únicamente se observa en la disolución de Suero Bovino.

En estudios previos [7] fue observado que la R_{in} y la CPE_{in} de la parte interna de la película pasiva depende de la presencia de albúmina y fosfatos en la disolución. Sin embargo, en este caso, los diferentes tratamientos térmicos aplicados a la aleación modifican considerablemente las propiedades de esta capa en términos de resistencia. La resistencia de la capa interna (R_{in}) depende enormemente de del tratamiento térmico, especialmente al potencial de -50mV. Por lo tanto, mientras la composición química de la disolución afecta la adsorción de especies sobre la superficie de la aleación (capa externa), el tratamiento térmico y consecuentemente la microestructura afectan principalmente las características de la capa pasiva interna. Este fenómeno se observa claramente en todos los espectros de impedancias, donde las diferencias más importantes se obtienen a bajas frecuencias.

Se observa además como las propiedades de la capa pasiva dependen del potencial aplicado, tal y como se comentaba para la disolución de NaCl y la de NaCl+Albúmina. También en el Suero se observan ciertas diferencias en el comportamiento electroquímico de las tres aleaciones (**Figura III. 43**). De acuerdo con las *Curvas de Polarización* mostradas en la **Figura III. 7**, la densidad de corriente a -50mV es menor que a 350mV, lo cual está directamente relacionado con la diferencia en los valores de resistencia obtenidos para la aleación a ambos potenciales en las medidas de impedancias. Además, las principales diferencias en el comportamiento electroquímico de las aleaciones a los potenciales aplicados dentro del dominio pasivo se observa en el parámetro R_{in} . La resistencia de la capa interna en Suero aumenta un orden de magnitud a -50mV comparado con el potencial de 350mV.

La disminución del valor de parámetro C_{in} y el aumento de R_{in} en los ensayos obtenidos a -50mV están relacionados con la menor superficie activa y con una mayor protección pasiva. Este fenómeno fue observado para los tres tratamientos y para las disoluciones estudiadas anteriormente. De acuerdo con la ecuación **Ec.III. 4**, la cual relaciona el espesor de la capa pasiva con el valor de la capacitancia, la disminución del espesor de la capa pasiva se produce con el incremento del potencial aplicado dentro del rango pasivo.

Además cabe destacar que la superficie de la aleación CoCrMo es más homogénea a -50mV que al potencial de 350mV, puesto que los valores de n (coeficiente del elemento de fase constante) son más elevados para el menor potencial.

Todas las diferencias electroquímicas que dependen del potencial aplicado se observan principalmente en **T2** y **T3**; **T1** no muestra diferencias significativas. De nuevo los cambios microestructurales modifican el comportamiento electroquímico de la aleación.

Por último, los parámetros electroquímicos relacionados con la capa exterior son muy similares a 350mV para todos los tratamientos en Suero (CPE_{out} y R_{out} permanecen prácticamente inalteradas en todas las muestras), sin embargo a -50mV una disminución del contenido de carburos y un aumento del tamaño de grano proporciona un ligero aumento en la resistencia y en el espesor de la capa adsorbida sobre la superficie del óxido.

Cabe concluir tras el análisis de la zona pasiva de la aleación de CoCrMo que el comportamiento electroquímico de dicha aleación depende de los diferentes tratamientos térmicos. La técnica de impedancias es suficientemente sensible como para distinguir tales diferencias, cosa que no se conseguía con las *Curvas Potenciodinámicas* (técnica DC).

2.4.4 ZONA TRANSPASIVA

El último potencial seleccionado para realizar los ensayos potenciostáticos y la espectroscopía de impedancias electroquímicas es 750mV, potencial perteneciente a la zona transpasaiva de la aleación. Tal y como se comentaba anteriormente, a este potencial se favorece el proceso de oxidación transpasaivo.

En la **Figura III. 44** se muestra el espectro de impedancias obtenidos tras aplicar el potencial de 750mV durante una hora en disolución salina.

Los Espectros de Impedancias obtenidos para todos los tratamientos son similares en este dominio de potencial, presentándose un bucle *inductivo* al final del barrido de impedancias (bajas frecuencias). La generación del bucle puede ser debido a posibles inestabilidades del sistema como consecuencia de fenómenos de adsorción-desorción sobre la superficie de la aleación.

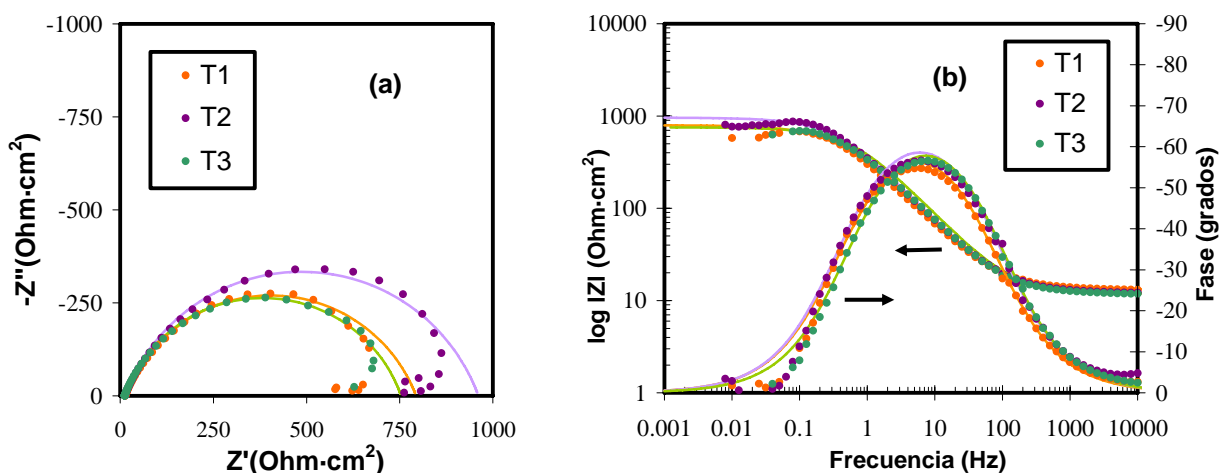


Figura III. 44 Espectro de impedancias mediante representado mediante el (a) Diagrama de Nyquist y (b) Diagrama de Bode después de aplicar un potencial constante de $-750\text{mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ durante una hora en disolución salina a pH 7.4 y 37°C .

Observando el espectro de impedancias, se puede distinguir la forma de un arco en todo el rango de frecuencias. Aparentemente, el comportamiento del sistema se puede caracterizar por una única constante de tiempo, pero a bajas frecuencias se obtienen una serie de puntos que tienden a formar un bucle aunque no llegan a cortar el eje abscisas; además a bajas frecuencias el sistema se vuelve inestable.

El Circuito Eléctrico Equivalente más sencillo que puede modelizar el comportamiento del sistema se representa en la **Figura III. 45** . Dicho Circuito es el más básico para caracterizar el comportamiento de una interfase. El Circuito consta de una capacitancia CPE_{dl} que representa la capacitancia de la interfase, una R_{ct} que se relaciona con la resistencia a la transferencia electrónica a través de la interfase y R_s que es la resistencia de la disolución.

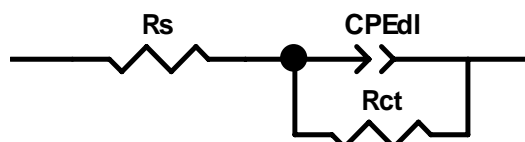


Figura III. 45 Circuito Eléctrico Equivalente propuesto para el análisis del Espectro de Impedancias.

Los parámetros Eléctricos obtenidos al realizar el ajuste al Circuito anterior se muestran en la **Tabla III. 19**.

Tabla III. 19 Parámetros Eléctricos del Espectro de Impedancias al potencial transpasivo de $750mV_{Ag/AgCl}$ en la disolución salina con albúmina al $500mg/l$.

PARÁMETROS ELECTRICOS	TRATAMIENTO TÉRMICO		
	T1	T2	T3
R_s ($\Omega \cdot cm^2$)	13 ± 1.0	12 ± 0.5	12 ± 0.2
CPE_{dl} ($\mu F/cm^2$)	652 ± 20	552 ± 15	532 ± 9
n_{dl}	0.77 ± 0.05	0.78 ± 0.02	0.79 ± 0
R_{ct} ($\Omega \cdot cm^2$)	781 ± 52	949 ± 25	742 ± 10

Cabe destacar que los valores de capacitancia obtenidos para los distintos tratamientos son muy parecidos y muy elevados debido principalmente al proceso de oxidación que tiene lugar sobre la superficie de los materiales. Asimismo, de acuerdo con los resultados obtenidos, el tratamiento **T2** es el que presenta una mayor resistencia a la transferencia de carga con un valor de capacitancia ligeramente menor al **T1** (aunque muy similar al **T3**).

En la **Figura III. 46** se muestra el Espectro de Impedancias de la aleación CoCrMo a 750mV en la disolución salina con albúmina.

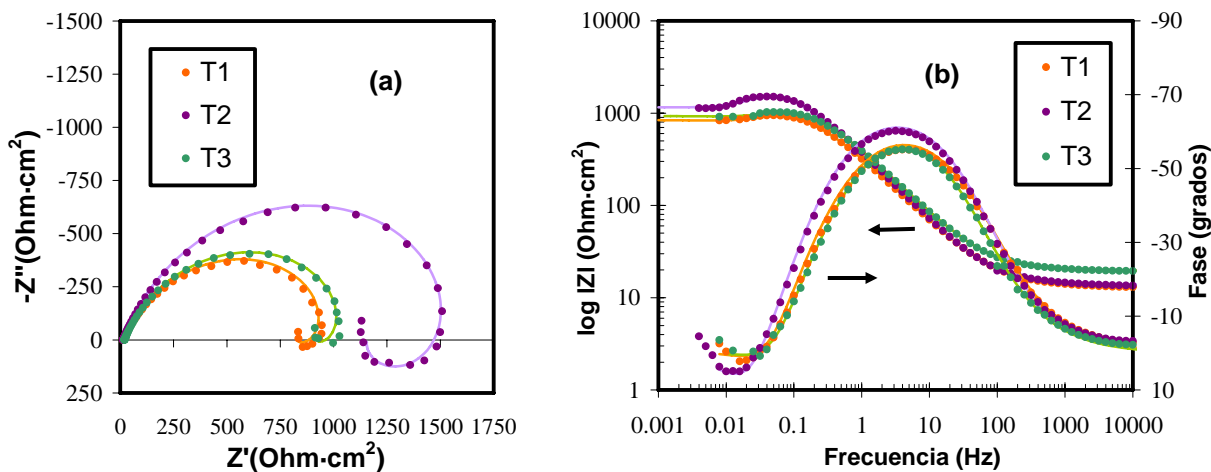


Figura III. 46 Espectro de impedancias mediante representado mediante el (a) Diagrama de Nyquist y (b) Diagrama de Bode después de aplicar un potencial constante de $-750\text{mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ durante una hora en disolución de 500mg/l de albúmina a pH 7.4 y 37°C .

Los Espectros de Impedancias obtenidos para todos los tratamientos en disolución con albúmina son similares en este dominio de potencial, presentándose un bucle inductivo a bajas frecuencias. La generación del bucle puede ser debido a posibles inestabilidades del sistema como consecuencia de fenómenos de adsorción-desorción sobre la superficie de la aleación [22, 23].

El Circuito Eléctrico Equivalente propuesto para caracterizar el sistema se muestra en la **Figura III. 47**. El Circuito Eléctrico consta de los siguientes elementos: R_s que es la resistencia por parte de la disolución, CPE_{dl} que representa la capacitancia de la interfase, R_{ct} la resistencia a la transferencia de carga, y por último el elemento RL (resistencia e inductancia) es atribuido a la relajación de los productos de corrosión de la superficie del electrodo que modela el bucle inductivo [19, 23, 29].

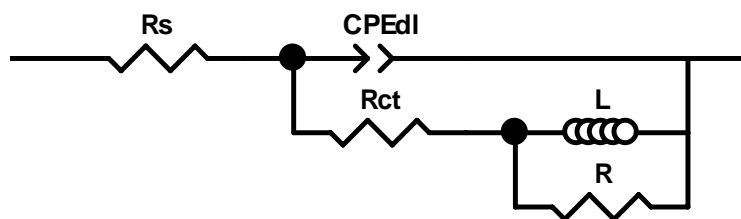


Figura III. 47 Circuito Eléctrico Equivalente propuesto para el análisis del Espectro de Impedancias.

Los valores de los parámetros eléctricos obtenidos al ajustar los datos experimentales al Circuito Eléctrico Equivalente anterior se muestran en la **Tabla III. 20**.

Tabla III. 20 Parámetros Eléctricos del Espectro de Impedancias al potencial transpasivo de $750\text{mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ en disolución de albúmina a pH 7.4 y 37°C .

PARÁMETROS ELECTRICOS	TRATAMIENTO TÉRMICO		
	T1	T2	T3
$R_s (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	13 ± 0.05	12 ± 2	15 ± 3
$CPE_{dl} (\mu\text{F}/\text{cm}^2)$	715 ± 11	594 ± 8	569 ± 19
n_{dl}	0.75 ± 0	0.77 ± 0.01	0.76 ± 0
$R_{ct} (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	765 ± 90	1105 ± 45	816 ± 85
$L (\text{H} \cdot \text{cm}^2)$	964 ± 90	2510 ± 100	700 ± 33
$R (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	333 ± 42	516 ± 95	290 ± 70

De nuevo, para los ensayos obtenidos en presencia de albúmina, el tratamiento **T2** presenta un elevado valor de resistencia y uno de los menores valores de capacitancia con respecto al resto.

Cabe destacar, en los ensayos realizados en presencia de albúmina, la aparición de un bucle de tipo inductivo (modelado por los parámetros **L** y **R**). El valor del parámetro **L** es mayor para el tratamiento **T2**, que coincide con el mayor tamaño del bucle inductivo. Asimismo, la resistencia asociada a esta inductancia también es la que presenta el valor más alto. Por el contrario, el tratamiento **T3**, con el bucle de menor tamaño, presenta los valores más bajos de los dos parámetros (**R** y **L**). Por tanto, de acuerdo con los resultados obtenidos, se puede interpretar que el bucle está directamente relacionado con el proceso de adsorción, favorecido en el tratamiento **T2**.

Por último se representan en la **Figura III. 48** los resultados experimentales de impedancia y los ajustes teóricos, tras utilizar el Circuito Eléctrico Equivalente de la **Figura III. 49** en la disolución de Suero a 750mV.

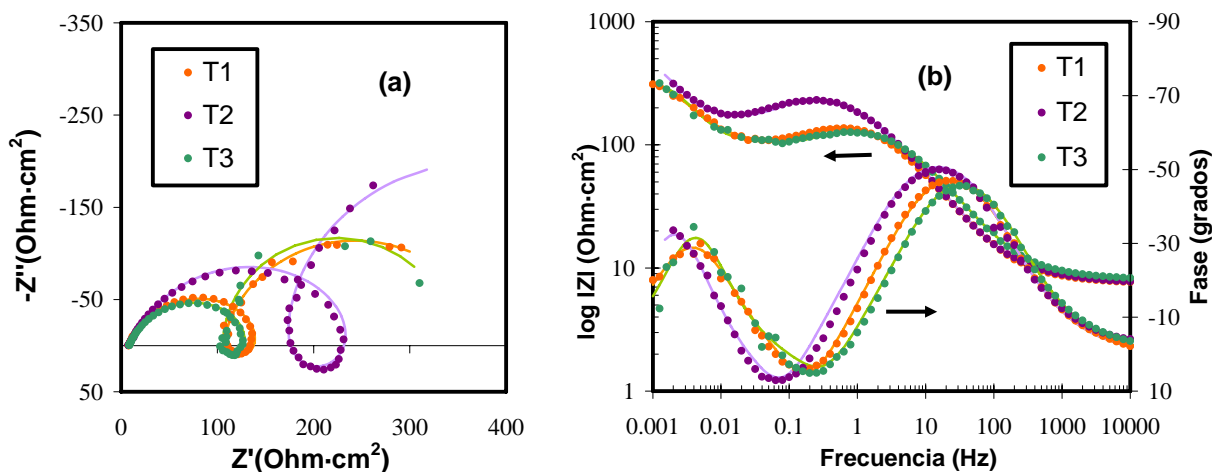


Figura III. 48 Medida de impedancias mediante (a) Diagrama de Nyquist y (b) Diagrama de Bode después de aplicar un potencial constante de $-750\text{mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ durante una hora en Suero Bovino a pH 7.4 y 37°C .

Cuando se trabaja con el medio de Suero Bovino dentro del dominio transpasivo los valores de impedancias obtenidos presentan un espectro de cierta complejidad. El comportamiento del sistema en este caso se caracteriza por un bucle capacitivo a altas frecuencias relacionado con la transferencia de carga, debido a la disolución del metal como resultado del potencial anódico aplicado, un bucle inductivo a frecuencias intermedias y un semi-arco obtenido a bajas frecuencias que se relaciona con la presencia de una película interna. Los Diagramas obtenidos son muy similares a los obtenidos por Kocijan y sus colaboradores [18]. El Circuito Eléctrico Equivalente propuesto para caracterizar el sistema se muestra en la **Figura III. 49**. El mismo circuito ha sido empleado por otros autores para describir el comportamiento de aleaciones pasivables [29]. El circuito eléctrico propuesto consta de los siguientes elementos: CPE_{out} representa la capacitancia de la interfase metal//película//electrolito, R_{out} es la resistencia de la capa externa, el elemento **RL** (resistencia e inductancia) es atribuido a la relajación de los productos de corrosión de la superficie del electrodo [19, 20, 29], CPE_{in} es la capacitancia de la capa de óxido interna y R_{in} la resistencia de la capa de óxido interna.

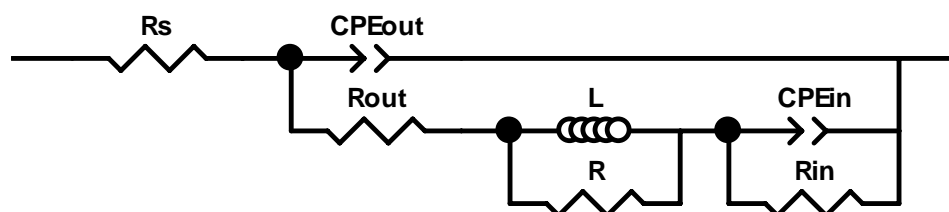


Figura III. 49 Circuito Eléctrico Equivalente para el análisis del Espectro de Impedancias.

Los valores de los parámetros eléctricos calculados se indican en la **Tabla III. 21**:

Tabla III. 21 Parámetros Eléctricos del Espectro de Impedancias a $-750\text{mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ en Suero Bovino pH 7.4 y 37°C .

PARÁMETROS ELECTRICOS	TRATAMIENTO TÉRMICO		
	T1	T2	T3
$R_s (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	8.5 ± 1.2	8 ± 0	8 ± 0
$R_{\text{out}} (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	100 ± 50	135 ± 40	90 ± 5
$\text{CPE}_{\text{out}} (\mu\text{F}/\text{cm}^2)$	766 ± 50	700 ± 45	500 ± 10
n_{out}	0.75 ± 0.02	0.76 ± 0.01	0.77 ± 0
$L (\text{H} \cdot \text{cm}^2)$	50 ± 25	120 ± 25	15 ± 0.1
$R (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	75 ± 25	85 ± 15	35 ± 4
$R_{\text{in}} (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	295 ± 25	420 ± 25	240 ± 2.5
$\text{CPE}_{\text{in}} (\text{mF}/\text{cm}^2)$	254 ± 0.11	232 ± 0.10	230 ± 0.06
n_{in}	0.93 ± 0.08	0.96 ± 0.05	0.94 ± 0.07

Los valores más altos de resistencia de la capa interna y externa son para **T2**, este tratamiento presenta también el valor más alto de **L** comparada con **T1** y **T2**.

Bajo condiciones potenciostáticas, a un potencial comprendido dentro del dominio transpasivo, la densidad de corriente aumentaba de forma creciente con el tiempo en Suero de manera más significativa que en el resto de disoluciones, tal y como se observaba en los ensayos *Potenciostáticas* (**Figura III. 26**). De ahí, que se obtengan en Suero los valores de resistencia inferiores con respecto a los obtenidos en las disoluciones anteriores. De los ensayos *Potenciostáticos* se podía concluir que el Suero favorece el proceso de oxidación de la aleación.

La **Figura III. 50** muestra las imágenes ópticas de los distintos materiales **T1**, **T2** y **T3** después del ensayo potencioestático al potencial transpasivo de 750mV.

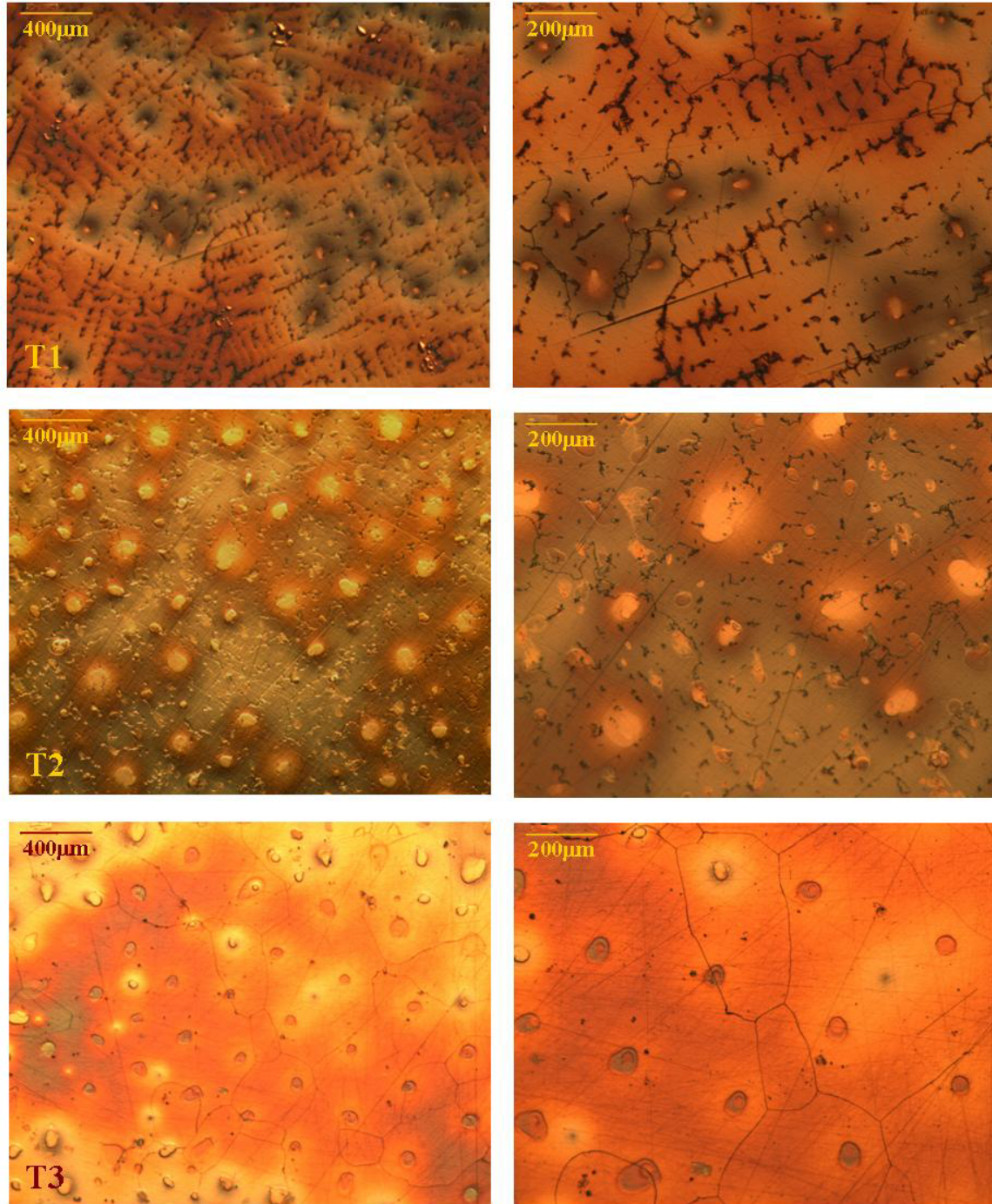


Figura III. 50 Imágenes ópticas de la aleación CoCrMo después de los tres tratamientos térmicos **T1**, **T2** y **T3** a dos aumentos 400µm (izquierda) y 200µm (derecha) después del ensayo potencioestático a 750mV_{Ag/AgCl} en Suero Bovino a 37°C y de pH de 7.4.

En todos los casos se observa una disolución preferencial de los bordes de grano. El tratamiento **T1** muestra tras el ensayo un aspecto irregular con gran cantidad de heterogeneidades y rugosidad. **T2** presenta una corrosión superficial con la misma morfología que en **T1** aunque la superficie aparece menos dañada ya que tras el tratamiento **T2** se produce una disminución del contenido de precipitados. Por lo tanto, la cantidad de carburos presentes influyen en la resistencia a la corrosión de la aleación dependiendo del potencial aplicado. Al tener más cantidad de carburos, se dispone de un mayor número de celdas activas/pasivas y por tanto se favorece la disolución transpasiva de la aleación. Esto se puede corroborar en términos de resistencia total, donde el tratamiento **T2** muestra los valores más elevados en comparación al **T1**. Esto se puede comprobar en el Diagrama de Nyquist, donde el diámetro del arco correspondiente a **T2** es relativamente más grande que para **T1**.

En estudios previos se ha demostrado que el comportamiento frente a la corrosión de recubrimientos de una aleación CoCr consiste en una disolución generalizada de la matriz rica en cobalto, con ataque preferencial de los bordes de grano y áreas próximas a los carburos. El ataque localizado de los bordes de grano generalmente aumenta con la disminución del tamaño de grano, tal y como se observa entre los tratamientos **T1** y **T2**. En el caso de **T3** la disolución intergranular del metal se observa en menor medida.

La diferenciación en el comportamiento electroquímico del material como consecuencia del contenido de carburos puede manifestarse a través de su proceso de obtención. Durante la elaboración de las aleaciones CoCrMo con alto contenido en carbono, éste precipita en formas relativamente grandes, como inclusiones de carburos de forma esférica dentro de la matriz cristalina del metal, lo cual ofrece dureza, tensión y resistencia al desgaste. Para una composición del metal dada, el alto contenido en carburos favorece el agotamiento de Cr y Mo en la matriz para formar $Cr_{21}Mo_2C_6$ [30]. Como consecuencia, la matriz próxima a las inclusiones de carburos, la cual contiene poca cantidad de cromo, es más susceptible a sufrir un proceso de corrosión tal y como se puede observar en **T1**, donde con ayuda de la técnica de impedancias se observa que el proceso de oxidación ha sido mayor.

Jacobs et al. [2] observaron que la precipitación masiva de carburos de cromo cerca de los bordes de grano produce una disminución de la cantidad de cromo disponible localmente en la capa pasiva y por esto se incrementa la aceleración a la corrosión intergranular. Este fenómeno también se ha observado en nuestro caso tras analizar las muestras con el microscopio óptico mostradas en la **Figura III. 50**.

A continuación, con la finalidad de determinar la influencia de la composición química del medio en el comportamiento transpasivo del material, se han comparando los Diagramas de Impedancias para un determinado tratamiento (el T2) en las tres disoluciones modelo. Además, se puede determinar si existe alguna relación entre las especies presentes en el medio y la generación del bucle inductivo.

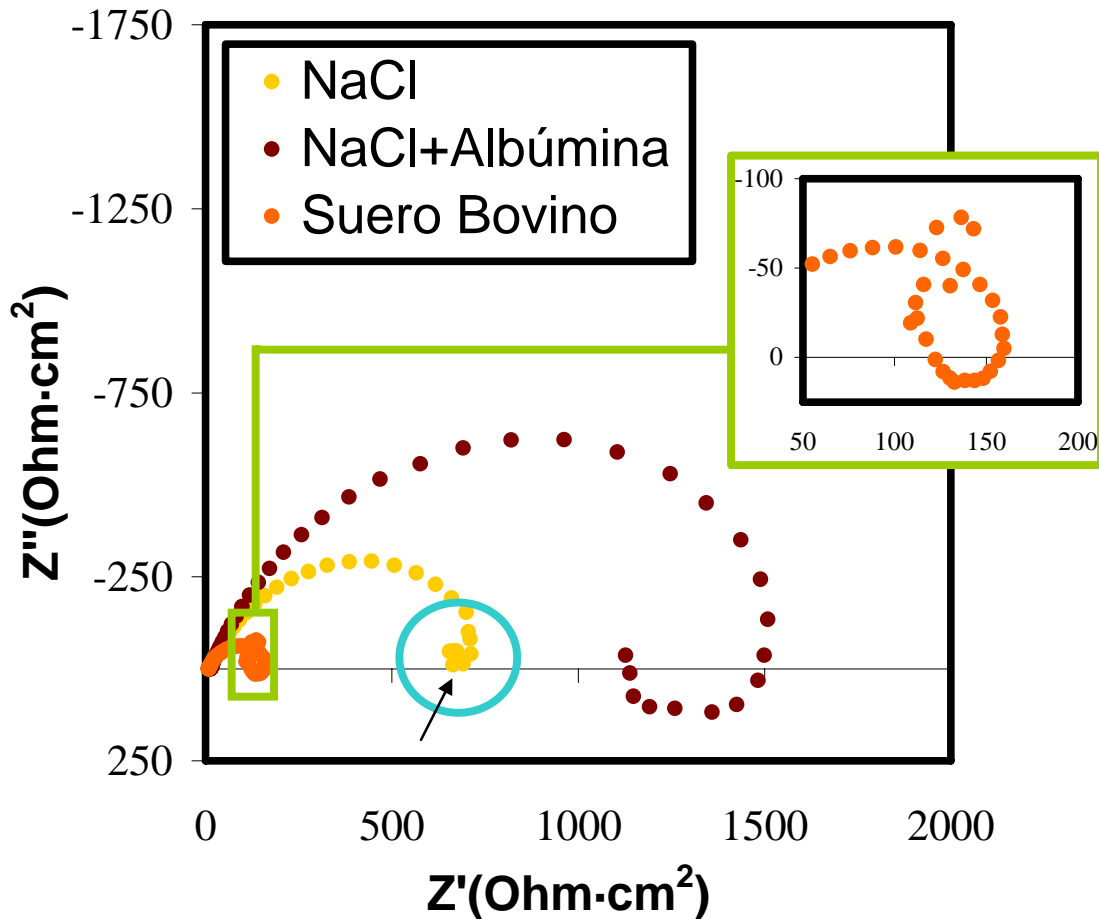


Figura III. 51 Diagrama de Nyquist de la aleación sometida al tratamiento T2 después de hora de inmersión al potencial de 750mV (potencial transpasivo) en disolución salina, disolución con albúmina al 500mg/L a 37°C y pH de 7.4.

La principal diferencia entre los mecanismos de corrosión que dan los espectros de impedancias obtenidos para la aleación de CoCrMo en los tres medios es el bucle inductivo a frecuencias intermedias. Para evaluar este fenómeno únicamente se ha representado el tratamiento T2, ya para los tratamientos T1 y T3 los resultados obtenidos son análogos.

Los resultados de la **Figura III. 51** muestran que el bucle inductivo de gran amplitud se distingue en la disolución con albúmina. Por otra parte, tal y como se observa en la ampliación de la **Figura III. 51**, el espectro de impedancias en Suero Bovino presenta el mismo bucle pero de diámetro mucho menor. Analizando los diagramas obtenidos en disolución salina, en ninguno de ellos se observa el corte con el eje-x (señalado en la **Figura III. 51** mediante un círculo).

Generalmente la aparición de un bucle inductivo viene relacionado con procesos de adsorción-desorción [22, 23]. Por lo tanto, en este caso puede deberse a la afinidad de adsorción de la albúmina sobre la superficie de la aleación CoCrMo bajo condiciones transpasivas, ya que el bucle inductivo únicamente aparece cuando la proteína está presente.

Las proteínas contenidas en el Suero Bovino, principalmente albúmina, son las especies adsorbidas sobre la superficie. La diferencia entre el espectro obtenido en Suero y en disolución con albúmina puede deberse a la presencia de otras especies del Suero Bovino que interfieren en el proceso de adsorción, de tal manera que pueden actuar reduciendo la magnitud del bucle inductivo y la resistencia a la polarización.

2.5 INFLUENCIA DEL POTENCIAL APLICADO

Para observar la influencia del potencial aplicado se ha representado a modo de ejemplo en la **Figura III. 52** los diagramas de Nyquist para el tratamiento **T1** en Suero Bovino. Bajo condiciones catódicas y transpasivas (potenciales aplicados de -1000mV y 750mV respectivamente) las resistencias de polarización de la aleación son muy pequeñas (ampliación de la **Figura III. 52**). Este hecho se debe a procesos muy distintos: por un lado a -1000mV se produce una reducción de la película pasiva formada espontáneamente sobre el CoCrMo, y por otra parte a 750mV se produce una oxidación transpasiva de la misma película pasiva. Cuando se trabaja a potenciales de -500 y -50/350mV se permite la generación de la capa pasiva, por lo que el espectro de impedancias muestra claramente resistencias a la polarización bastante mayores (mayor diámetro del semicírculo en el diagrama de Nyquist). La diferencia de comportamiento de la aleación a -500mV y a los potenciales pasivos se debe a que a -500mV se favorece la generación de la capa de óxido protectora durante los primeros instantes de ensayo y posteriormente se produce un proceso de reducción de la capa generada con el consiguiente disminución de la resistencia y la aparición clara de dos constantes de tiempo.

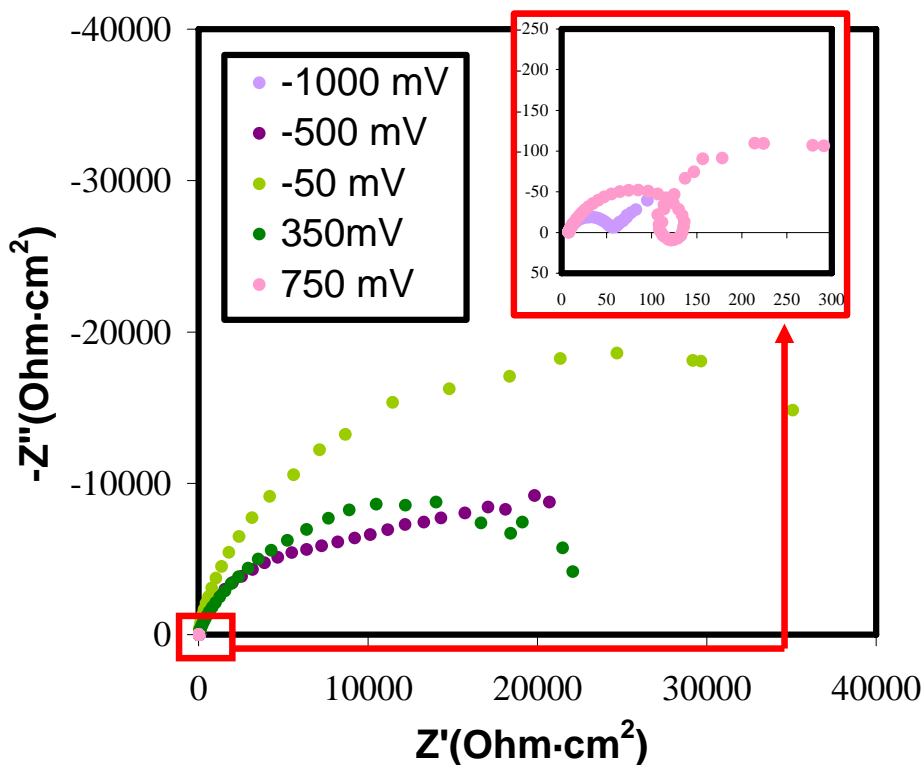


Figura III. 52 Diagrama de Nyquist tras aplicar los distintos potenciales durante los ensayos potenciostáticos para el tratamiento **T1** en Suero Bovino.

Cabe destacar que el estudio de la influencia del potencial sobre el comportamiento electroquímico del CoCrMo es de especial relevancia porque nos da información acerca de las propiedades de su capa pasiva y de la velocidad de disolución de cationes metálicos que puedan pasar al cuerpo humano en función de las condiciones de operación.

3 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] J. Cawley, J. E. P. Metcalf, A. H. Jones, T. J. Band, D. S. Skupien. A tribological study of cobalt chromium molybdenum alloys used in metal-on-metal resurfacing hip arthroplasty *Wear* 2003; 255:999-1006.
- [2] J. J. Jacobs, R. M. Latanision, R. M. Rose, S. J. Veeck. The Effect of Porous Coating Processing on the Corrosion Behavior of Cast Co-Cr-Mo Surgical Implant Alloys *Journal of Orthopaedic Research* 1990; 8:874-882.
- [3] H. E. Placko, S. A. Brown, J. H. Payer. Effects of microstructure on the corrosion behaviour of CoCr porous coatings on orthopaedic implants *Journal of Biomedical Materials Research* 1998; 39:292-299.
- [4] V. Amigó Borrás, A. Paolini, J. F. Moreno Ballester, A. Vicente Escuder, F. Romero Sanchís. Estudio de la Influencia de los tratamientos térmicos de la microdureza y microestructura de aleaciones Co-Cr-Mo. National Congress of Mechanical Properties of Solids, 487-496. 2002.
- [5] H. S. Dobbs, J. L. M. Robertson. Heat-Treatment of Cast Co-Cr-Mo for Orthopaedic Implant Use *Journal of Materials Science* 1983; 18:391-401.
- [6] C. Valero Vidal, A. Igual Muñoz. Electrochemical characterisation of biomedical alloys for surgical implants in simulated body fluids *Corrosion Science* 2008; 50:1954-1961.
- [7] A. I. Munoz, S. Mischler. Interactive effects of albumin and phosphate ions on the corrosion of CoCrMo implant alloy *Journal of the Electrochemical Society* 2007; 154:C562-C570.
- [8] I. Milosev, H.-H. Strehblow. The composition of the surface passive film formed on CoCrMo alloy in simulated physiological solution *Electrochimica Acta* 2003; 48:2767-2774.
- [9] A. W. E. Hodgson, S. Kurz, S. Virtanen, V. Fervel, C.-O. A. Olsson, S. Mischler. Passive and transpassive behaviour of CoCrMo in simulated biological solutions *Electrochimica Acta* 2004; 49:2167-2178.
- [10] L. Reyes, J. Bert, J. Fornazero, R. Cohen, L. Heinrich. Influence of conformational changes on diffusion properties of bovine serum albumin: a holographic interferometry study *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 2002; 25:99-108.
- [11] M. F. Smiechowski, V. F. Lvovich, S. Roy, A. Fleischman, W. H. Fissell, A. T. Riga. Electrochemical detection and characterization of proteins *Biosensors and Bioelectronics* 2006; 22:670-677.

- [12] A. Ouerd, C. emany-Dumont, B. Normand, S. Szunerits. Reactivity of CoCrMo alloy in physiological medium: Electrochemical characterization of the metal/protein interface *Electrochimica Acta* 2008; 53:4461-4469.
- [13] H. Mishina, M. Kojima. Changes in human serum albumin on arthroplasty frictional surfaces *Wear* 2008; 265:655-663.
- [14] Y. Yan, A. Neville, D. Dowson, S. Williams. Tribocorrosion in implants--assessing high carbon and low carbon Co-Cr-Mo alloys by in situ electrochemical measurements *Tribology International* 2006; 39:1509-1517.
- [15] R. W.-W. Hsu, C. C. Yang, C. A. Huang, Y. S. Chen. Electrochemical corrosion studies on Co-Cr-Mo implant alloy in biological solutions *Materials Chemistry and Physics* 2005; 93:531-538.
- [16] J. B. Lee. Effects of alloying elements, Cr, Mo and N on repassivation characteristics of stainless steels using the abrading electrode technique *Materials Chemistry and Physics* 2006; 99:224-234.
- [17] S. Virtanen, I. Milosev, E. Gomez-Barrena, R. Trebse, J. Salo, Y. T. Konttinen. Special modes of corrosion under physiological and simulated physiological conditions *Acta Biomaterialia* 2008; 4:468-476.
- [18] A. Kocijan, I. Milosev, D. K. Merl, B. Pihlar. Electrochemical study of Co-based alloys in simulated physiological solution *Journal of Applied Electrochemistry* 2004; 34:517-524.
- [19] M. Metikos-Hukovic, Z. Pilic, R. Babic, D. Omanovic. Influence of alloying elements on the corrosion stability of CoCrMo implant alloy in Hank's solution *Acta Biomaterialia* 2006; 2:693-700.
- [20] S. R. Taylor, E. Gileadi. *Physical Interpretation of the Warburg Impedance Corrosion* 1995; 51:664-671.
- [21] Dieter Landolt. *Corrosion and Surface Chemistry of Metals* EPFL Press (distributed by CRC Press) 2003.
- [22] J.Ross Macdonald. *Impedance Spectroscopy. Emphasizing Solid Materials and Systems.* Wiley Interscience publication 1987.
- [23] Evgenij Barsoukov, J.Ross Macdonald. *Impedance Spectroscopy. Theory, Experiment and applications.* Second Edition. Wiley Interscience 2005.
- [24] X. M. Chen, Z. M. Jin, J. Fisher. Effect of albumin adsorption on friction between artificial joint materials *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part J-Journal of Engineering Tribology* 2008; 222:513-521.

- [25] M. P. Gispert, A. P. Serro, R. Colaço, B. Saramago. Friction and wear mechanisms in hip prosthesis: Comparison of joint materials behaviour in several lubricants *Wear* 2006; 260:149-158.
- [26] F. B. Growcock, R. J. Jasinski. Time-Resolved Impedance Spectroscopy of Mild-Steel in Concentrated Hydrochloric-Acid *Journal of the Electrochemical Society* 1989; 136:2310-2314.
- [27] S. Hiromoto, E. Onodera, A. Chiba, K. Asami, T. Hanawa. Microstructure and corrosion behaviour in biological environments of the new forged low-Ni Co-Cr-Mo alloys *Biomaterials* 2005; 26:4912-4923.
- [28] A. Dorner-Reisel, C. Schürer, G. Irmer, E. Müller. Electrochemical corrosion behaviour of uncoated and DLC coated medical grade Co28Cr6Mo *Surface and Coatings Technology* 2004; 177-178:830-837.
- [29] K. C. Emregül, A. A. Aks^{3t}. The behavior of aluminum in alkaline media *Corrosion Science* 2000; 42:2051-2067.
- [30] A. C. Lewis, M. R. Kilburn, I. Papageorgiou, G. C. Allen, C. P. Case. Effect of synovial fluid, phosphate-buffered saline solution, and water on the dissolution and corrosion properties of CoCrMo alloys as used in orthopaedic implants *Journal of Biomedical Materials Research Part A* 2005; 73A:456-467.

1 CONCLUSIONES

El comportamiento electroquímico de los tres tratamientos térmicos de la aleación biomédica CoCrMo ha sido investigado por una serie de técnicas electroquímicas (Curvas Potenciodinámicas, medidas Potenciostáticas y Espectroscopía de Impedancias Electroquímicas) en tres disoluciones modelo (disolución salina, disolución salina con contenido en albúmina y Suero Bovino que simula el fluido sinovial humano).

Con el estudio realizado se ha demostrado que la **técnica de Impedancias Electroquímicas** es una herramienta muy útil para evaluar el comportamiento de la corrosión en aleaciones CoCrMo, así como el análisis de la modificación de las propiedades de la capa pasiva dependiendo del potencial aplicado bajo condiciones potenciostáticas y en función de la composición química del medio.

La aleación se pasiva espontáneamente en todas las disoluciones estudiadas independientemente del tratamiento térmico aplicado. Los valores de **OCP** muestran que el efecto de adsorción de la albúmina está relacionado con el tratamiento térmico.

De las **Curvas de Polarización Potenciodinámicas** se ha podido extraer el efecto de la albúmina y de las especies presentes en el Suero Bovino sobre el comportamiento electroquímico del CoCrMo. La proteína actúa simultáneamente como inhibidor de la reacción catódica y acelerando la reacción de reducción, en cambio las especies presentes en el suero aceleran tanto la reacción anódica como la catódica. Cabe destacar esta técnica no es lo suficientemente sensible para dilucidar las diferencias electroquímicas entre los tratamientos térmicos del CoCrMo; únicamente muestra que el tratamiento **T2** presenta mayor resistencia a la corrosión Suero.

A **potenciales pasivos** el estudio revela que las propiedades de la capa pasiva dependen del tratamiento térmico. Los resultados de **EIS** obtenidos en NaCl y NaCl+Albúmina muestran que la resistencia de la capa pasiva es mayor para la aleación con el tratamiento **T2**, en cambio en Suero Bovino esa resistencia aumenta con la solubilización de carburos (mostrando los valores más altos para el **T3**). Así, los carburos que permanecen después del tratamiento térmico juegan un papel importante en las propiedades electroquímicas finales de la superficie del material, que vendrán condicionadas por la composición química de la disolución.

La interfase electroquímica de la aleación biomédica CoCrMo varía dependiendo del potencial aplicado:

- El **dominio catódico** está relacionado con el proceso de reducción del agua y las posibles especies que se puedan encontrar en el medio, así como de la película pasiva formada espontáneamente sobre el CoCrMo. Por este motivo los valores de resistencia a la polarización de la interfase son relativamente bajos. En este dominio existe gran influencia del medio y no tanto del tratamiento; la albúmina impide la evolución de la reacción de reducción y el Suero la favorece considerablemente. El proceso de reducción en Suero está relacionado con un proceso de difusión (impedancia de **Warburg**).
- En la **zona de transición** entre el dominio anódico y catódico se distinguen dos constantes de tiempo, claramente diferenciadas en Suero, como consecuencia de la reducción de la capa de óxido formada en los instantes iniciales. En este dominio se observa que el contenido en carburos facilita el proceso de reducción y la albúmina lo retarda. De este modo, se demuestra que la adsorción de albúmina depende del tratamiento térmico, favoreciéndose dicho fenómeno cuando el contenido en carburos disminuye.
- A **potenciales pasivos** dos constantes de tiempo aparecen superpuestas con elevados valores de resistencia a la polarización (típicos de materiales pasivables). En este dominio se observa principalmente que la resistencia a la disolución de la capa pasiva depende del tratamiento térmico y del potencial aplicado. Los valores de resistencia a la polarización más elevados se obtienen al potencial de -50mV, mostrando una capa interna (pasiva) de propiedades dieléctricas muy similares independientemente del tratamiento y disolución. En cambio, a 350mV se observa con respecto al potencial anterior una disminución de la resistencia y un aumento de los valores de capacitancia.
- A potenciales anódicos, pertenecientes a la **zona transpasiva** del material, las medidas son típicas de la reacción de oxidación. El espectro de impedancias muestra a bajas frecuencias un **bucle inductivo** característico del proceso de adsorción únicamente en las disoluciones de albúmina y Suero, lo que indica que el proceso de adsorción esté relacionado con la presencia de proteínas en el medio. En este dominio también se observa que la disolución del material es preferente cuando el contenido de carburos en la matriz es alto.

Los mismos mecanismos de corrosión se observan para los tres tratamientos a los diferentes potenciales aplicados; sin embargo, las reacciones de oxidación que se producen en la superficie del material para los distintos tratamientos están relacionadas con el contenido de carburos.