



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA
SUPERIOR INGENIEROS
INDUSTRIALES VALENCIA

TRABAJO FIN DE GRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA

DESARROLLO DE UNA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIS) PARA LA EVALUACIÓN DINÁMICA DEL DESGASTE EN ALEACIONES BIOMÉDICAS

AUTOR: JULIO FRANCISCO LAHOZ MORENO

TUTOR: JAVIER J NAVARRO LABOULAIS

Curso Académico: 2018-19

RESUMEN

Los modelos de desgaste mecánicos para aleaciones biomédicas son especialmente importantes ya que en los entornos corrosivos los efectos combinados se acentúan entre ellos. Este fenómeno se conoce como tribocorrosión. El estudio de la tribocorrosión es difícil debido a la naturaleza de ambos fenómenos causantes. Aunque los fenómenos puedan ser estudiados por separado cuando actúan en conjunto los cambios en la estructura y los mecanismos de control del sistema son mucho más complicados.

El objetivo de este proyecto es la obtención de resultados en condiciones dinámicas mediante el uso de técnicas electroquímicas del tipo EIS (espectros de impedancia electroquímica). Para la correcta aplicación de estos métodos es necesario conocer en detalle el sistema estudiado, puesto que el tratamiento de los datos de los espectros requiere de modelos teóricos capaces de ajustarse a los resultados experimentales.

Los modelos empleados son conocidos como circuitos eléctricos equivalentes y permiten establecer símiles entre los componentes habituales de un circuito eléctrico y la respuesta electroquímica de los mecanismos presentes en el sistema estudiado.

El principal problema de esta técnica es la necesidad de un estado estacionario para la correcta toma de datos. Estas condiciones no se dan en un sistema afectado por la tribocorrosión. Con este problema en mente se ha desarrollado un método experimental capaz de obtener resultados en un sistema que se encuentra en cambio constante.

La clave del método reside en el uso de señales compuestas que permiten recoger la información del espectro para un pequeño rango de frecuencias en cada instante de tiempo. Este tipo de señales son conocidas como *multisine* y se caracterizan por enviar en cada instante una señal compuesta de múltiples senos, cada uno de ellos a una frecuencia distinta.

Las medias del espectro se realizan en un reactor electroquímico sobre el cual estará trabajando un tribómetro. Se estudiará el efecto del pH sobre diferentes aleaciones en estas condiciones de trabajo.

Palabras Clave: espectros de impedancia, electroquímica, tribocorrosión, biomateriales, aleaciones biomédicas, corrosión galvánica.

RESUM

Els models de desgast mecànic per a aleatges biomèdics son especialment importants ja que en els entorns corrosius els efectes augmenten. Aquest fenomen es coneix com a tribocorrosió. L'estudi de la tribocorrosió es difícil, això es degut a la natura dels fenòmens causants. Encara que aquests puguin ser estudiats per separat, quan actuen junts els canvis en l'estructura i els mecanismes de control del sistema es compliquen considerablement.

El objectiu del projecte es la determinació de espectres en condicions de tribocorrosió mitjançant l'ús de les tècniques d'impedància electroquímica. Per a la correcta aplicació d'aquests mètodes es necessari conèixer el sistema estudiat, ja que el tractament de les dades obtingudes requereix de models teòrics que puguin predir correctament el comportament físic del sistema.

Aquests models coneguts com a circuits elèctrics equivalents permeteixen establir un paral·lelisme entre les dades experimentals i els components elèctrics del circuit.

El principal problema d'aquesta tècnica es la necessitat de l'estat estacionari per a la correcta obtenció de les dades. Aquestes condicions no es donen en un sistema afectat per la tribocorrosió. Coneixent aquest problema se ha desenvolupat un procediment experimental capaç d'obtenir resultats en un sistema en canvi continu.

La clau del procediment es l'ús de senyals compostes que permeteixen recollir l'informació de l'espectre per a un petit interval de freqüències en cada instant. Aquest tipus de senyal es coneguda com a *multisine* i es caracteritza per a enviar com a pertorbació una senyal composta de múltiples senyals, cadascun a una freqüència distinta.

El espectre es realitzarà en un reactor electroquímic en el qual haurà un tribòmetre en funcionament. El efecte del pH s'estudiarà per a diferents aleatges.

Palabras Clave: espectres d'impedància, electroquímica, tribocorrosió, biomaterial, biomedicina, corrosió galvànica.

ABSTRACT

The wear mechanisms models for biomedical alloys are specially important in corrosive media. Systems affected by both mechanical wear and corrosion are under the effect of what is known as tribocorrosion. Although phenomena like corrosion and wear are studied individually, the combined effect of both is difficult to predict with accuracy.

This study has as an objective the determination of electrochemical impedance spectra under tribocorrosion mechanisms. Due to the nature of the EIS technique the system requires a stationary state in order to conduct a proper record of the signals.

The electrochemical spectra is adjusted to theoretical models defined as electrical circuits. The individual components of a circuit emulate the behavior of the different mechanisms occurring in the studied system.

The key to unravel this problem is in the use of a special definition of the perturbation signal, known as multisine signals. This type of signal is formed by multiple sines in a range of frequency. The signal recorded as a response to the perturbation will provide with the information needed to determine the impedance spectra for each instant.

The measurements are conducted under tribocorrosive conditions. The electrochemical reactor will be subjected to the effect of a tribometer while the spectra is being recorded. The study will be conducted for different alloys under multiple pH conditions.

Key words: electrochemistry, impedance spectra, multisine, tribocorrosion, biomaterials, biomedical alloys, galvanic corrosion.

DOCUMENTO 1:

MEMORIA

1. Introducción teórica	1
1.1. Introducción a los biomateriales	1
1.2. Tribología	3
1.3. Corrosión	5
1.4. Espectroscopia de impedancia	12
1.4.1. Representaciones gráficas plano complejo.	14
1.4.2. Circuitos eléctricos equivalentes (CEE) funcionamiento y aplicación	15
1.5. Aleaciones de cobalto y titanio	18
2. Objetivo	19
3. Equipo experimental y método de trabajo	20
3.1. Preparación de los electrodos de trabajo	20
3.2. Electrolitos y preparación	22
3.3. Determinación del OCP y las curvas de polarización	22
3.3.1. Montaje experimental	22
3.3.2. OCP y curvas de polarización	23
3.4. Obtención de los espectros de impedancia	26
3.4.1. EIS Analyzer Spectra software	28
3.5. Espectros de impedancia en condiciones de tribocorrosión	30
3.5.1. Montaje experimental	30
3.5.2. Método experimental	32
4. Resultados	38
4.1. Caracterización electroquímica	38
4.2. Espectros de impedancia y circuitos eléctricos equivalentes	45
4.2.1. Métodos gráficos, representaciones de Nyquist y Bode	45
4.2.2. Determinación de los circuitos eléctricos equivalentes	54
4.3. Espectros de impedancia en tribocorrosión	61
5. Conclusiones	71
6. Bibliografía	74

1. Introducción teórica

1.1. Introducción a los biomateriales

La calidad de vida del ser humano, entre otras cosas, se basa en su capacidad de ser independiente y valerse por sí mismo. Hoy en día las prótesis e implantes médicos con fines ortopédicos son una práctica común y eficaz para solucionar los problemas de movilidad y calidad de vida de algunos individuos.

“La movilidad es una necesidad humana básica. Aunque los accidentes puedan ser prevenidos, uno no puede evitar envejecer. Las enfermedades degenerativas e inflamatorias de huesos y articulaciones son uno de los problemas ortopédicos más comunes” J. R. Ahmad, 2016

Los procedimientos más comunes como dispositivos ortopédicos, cardiovasculares, dentales u oftalmológicos requieren del desarrollo de una ciencia de materiales capaz de abastecer las diferentes necesidades de cada una de las patologías. Estos biomateriales deben ser capaces de soportar las condiciones extremas a las que van a ser sometidos y se definen de la siguiente manera: “materiales sintéticos o naturales, como pueden ser metales o polímeros, capaces de ser introducidos en tejidos vivos, especialmente como parte de un dispositivo médico (articulaciones artificiales, prótesis dentales, o tornillos quirúrgicos)” Como dicen **B. Sumrita y K. Ashok de 2013** en su artículo:

“El uso de los biomateriales en aplicaciones de cuidado sanitario procede de los tiempos antiguos, pero la investigación continua los ha hecho más versátiles y ha aumentado su utilidad, revolucionando los campos de la bioingeniería y la ingeniería de tejidos, permitiendo así el desarrollo de nuevas técnicas contra la lucha de algunas enfermedades mortales”

Sin embargo, el uso de los biomateriales viene acompañado de una serie de problemas que pueden convertirse en riesgos para el ser humano si no son tenidos en cuenta. Las aleaciones biomédicas son sometidas a condiciones extremas de desgaste (físico o químico) en los entornos biológicos en los que se encuentran. *“La utilización de implantes artificiales puede suponer una medida paliativa o permanente para los individuos que han perdido alguna función corporal por enfermedad, accidente o desgaste natural [...] Las aleaciones de titanio (Ti-6Al-4V) se han establecido como la aleación metálica biomédica número uno, pero la toxicidad de sus componentes químicos se ha convertido en un problema a tener en cuenta” (Cristiano C. Gomes, 2011).*

El estudio del comportamiento de las diferentes prótesis e implantes supone una necesidad para evitar nuevos problemas en los pacientes que se sometan a estos procedimientos. Los estudios realizados en este campo van desde pruebas para determinar las propiedades mecánicas de un material hasta procedimientos electroquímicos que determinen los mecanismos de corrosión de la aleación en presencia de fluidos corporales. Por ejemplo, se pueden realizar los procedimientos electroquímicos en disoluciones artificiales a diferentes pH o se pueden simular condiciones fisiológicas mediante la adición de proteínas o empleando fluidos extraídos directamente del cuerpo humano, como se puede observar en el artículo de **Anna Igual Munoz de 2015** donde se estudia el comportamiento respecto a la corrosión de las diferentes probetas sumergidas en los fluidos fisiológicos de pacientes con diferentes patologías de rodilla.

La elección del material es una de las decisiones más importantes a la hora de diseñar una prótesis. Es necesario que el material sea capaz de resistir las tensiones que va a sufrir, que la diferencia entre sus

propiedades y las del hueso circundante sean mínimas, que no sufra rechazo, que sea resistente a la corrosión y en caso de sufrirla los subproductos de esta no sea nocivos para el cuerpo humano. Uno de los factores más importantes en cuanto a la corrosión y a la resistencia de la aleación es la capacidad del material de formar una capa pasiva. Esta capa formada naturalmente genera una protección contra la corrosión directa. Como mencionan **Hoar y Mears en su trabajo de 1966** *“Materiales de alta resistencia y de extrema inertividad son requeridos”* siendo el cumplimiento de ambos requisitos algo considerablemente difícil.

“Ninguno de los biomateriales empleados es completamente perfecto en cuanto al cumplimiento de los requisitos mecánicos, químicos y de seguridad. Debido a que, fluidos como la sangre, el plasma o la linfa contienen altas concentraciones de iones cloruro. Es importante conocer las condiciones de ruptura, in vivo, de la capa pasiva. Incluso si no se aprecian rupturas visibles y se mantiene capa pasiva de la superficie, se podrían observar transferencias de metal hacia los tejidos circundantes a lo largo de los años” **Hoar y Mears 1966**

Para determinar experimentalmente estos puntos de ruptura en situaciones de trabajo como las que sufre una prótesis es necesario realizar experiencias mixtas. El continuo rozamiento en las juntas de las prótesis y la presencia de fluidos sinoviales supone tanto un esfuerzo mecánico como uno químico, trabajando a veces en conjunción con efectos mayores a los esperados por separado. Este fenómeno es conocido como tribocorrosión y es resultado de todos los mecanismos que puedan darse en la prótesis. A continuación, se citan varios casos en los que se muestran los problemas derivados de este fenómeno conjunto en el mundo de las prótesis.

“La disolución asistida por carga mecánica se identifica como uno de los mecanismos clave que gobiernan la eliminación de material en la corrosión por vibración y resquicio (fretting and crevice corrosion mechanism) en los implantes biomédicos” **A. Chandra, 2007**

“La corrosión por vibración (fretting) en articulaciones artificiales resulta en la formación de restos sólidos solubles (óxidos metálicos procedentes de las capas pasivas superficiales) capaces de migrar local o sistemáticamente e inducir una cascada de eventos inflamatorios que puede últimamente resultar en la pérdida de masa ósea por osteólisis y en consecuencia provocar el fallo del implante” **A. Chandra, 2007**

La principal barrera del material ante la corrosión es la formación de una capa protectora que detenga o reduzca considerablemente la corrosión de más material. Esta capa se forma a partir de los óxidos superficiales y no todos los materiales son capaces de formar una capa con la estructura necesaria para no deteriorarse por sí misma. El efecto de cualquier alteración sobre la capa pasiva del implante es de especial interés, teniendo en cuenta que podría acelerar considerablemente la ruptura de este o la aparición de depósitos de material si la corrosión no cesara nunca. Las características de esta capa pasiva serán claves a la hora de determinar cómo actuará el biomaterial en el implante, determinando sus propiedades a lo largo del tiempo y la afectando a la durabilidad de este (**Carlos Valero Vidal, 2012**).

Es, por lo tanto, necesario conocer los mecanismos de operación de cada uno de estos fenómenos, tribología y corrosión, para conocer los factores que determinarán la evolución de cualquier material sometido a tribocorrosión.

1.2. Tribología

El contacto de estas dos superficies genera de manera inevitable fuerzas en la superficie de ambos materiales y como resultado de estas la pérdida de material a largo plazo. Una selección de materiales equivocada puede causar problemas graves durante el desarrollo de la actividad y convertir un proyecto factible en un problema ingenieril incluso más grande. La tribología permite estudiar el comportamiento de los materiales sometidos a rozamiento y determinar así los parámetros que los caracterizan. Conocer el comportamiento de los materiales es de sumo interés puesto que permite evitar futuros problemas de trabajo simplemente con una buena elección de material.

$$F_T = \mu * F_N \quad (1)$$

No todos los casos presentan el mismo tipo de desgaste y en la misma magnitud, las condiciones de cada sistema determinarán el alcance del fenómeno y de cada una de sus partes. Es necesario por lo tanto entender como se rigen cada uno de estos fenómenos individuales para comprender el conjunto. La fricción puede ser definida mediante las 3 leyes de Amonton, las cuales se van a presentar a continuación.

•**La primera ley** afirma que la magnitud de la fuerza generada es independiente del área de contacto entre las superficies y por lo tanto el coeficiente de rozamiento no es una variable del material sino del sistema.

•**La segunda ley** afirma que la fricción generada entre las dos superficies es proporcional a la fuerza normal entre estas.

•**La tercera ley** afirma que para dos superficies en contacto y deslizándose, la fricción cinética aplicada por las superficies es independiente del valor de la velocidad de desplazamiento. Sin embargo, la dirección de la fricción si que depende de la velocidad siendo opuesta a de la velocidad.

Los efectos de la fricción sobre las superficies son variados, yendo desde la pérdida directa de material hasta los cambios en la estructura interna y la deformación de la superficie de contacto. El diseño de las piezas es el principal elemento de control, siendo un diseño inteligente el primer paso para evitar rozamientos innecesarios entre las piezas. En los casos en los que el rozamiento es inevitable, la lubricación de las piezas puede suponer la diferencia entre un proceso factible y uno que no lo sea. El uso de lubricantes permite reducir considerablemente el rozamiento presente entre dos superficies en movimiento relativo de la misma forma que ayuda en el control de la temperatura de la zona afectada.

El estudio de estos mecanismos se realiza, entre otros, mediante el uso del tribómetro un equipo capaz de determinar la fuerza tangencial de una pieza que se desplaza de manera relativa ante un indentador. En la **figura 1** se muestra un esquema de la superficie de la muestra durante una prueba.

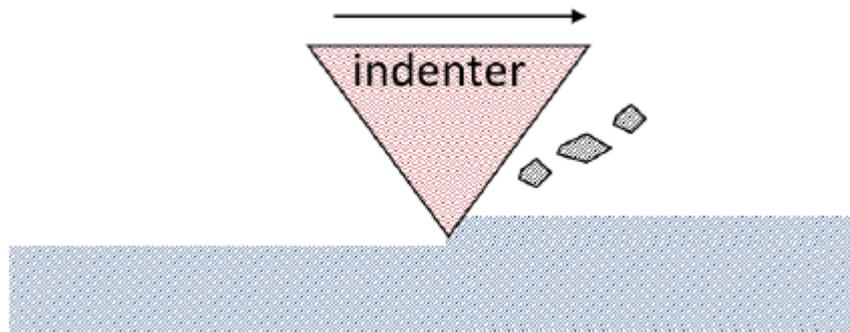


Figura 1. Esquema de la superficie de la muestra durante un experimento de tribología.

Existen diferentes tipos de tribómetros en función de la dirección de movimiento que sean capaces de generar. En este proyecto se ha empleado un tribómetro unidireccional del tipo pin-on-disk. En la **figura 2** se muestra un esquema de lo que le sucede a una muestra en un equipo de este tipo. La muestra es sometida a una rotación mientras el aplicador se apoya en la muestra con una carga dada. El esfuerzo generado por el aplicador y el movimiento relativo entre este y la muestra generarán una marca de desgaste circular.

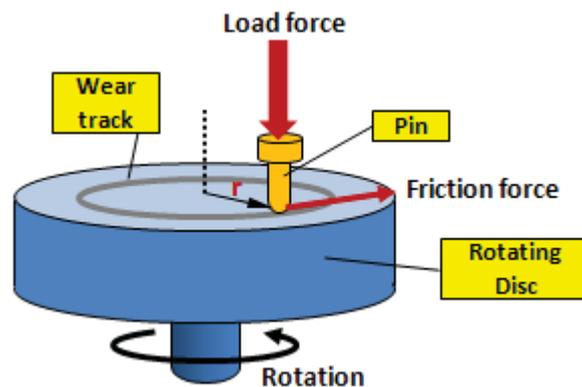


Figura 2. Diagrama de una muestra en un tribómetro unidireccional y la marca generada sobre esta.

Los resultados obtenidos en estas experiencias representarán el sistema en conjunto, no el material de estudio. De esta manera se puede definir el comportamiento tribológico de un sistema real eligiendo correctamente el material del indentador. Las variables obtenidas serán de mucha utilidad para los procesos de selección de materiales en los diseños.

1.3. Corrosión

La corrosión es un fenómeno espontaneo que se da principalmente en metales. Se trata de una reacción química de óxido-reducción entre la superficie y el medio que la rodea. Donde el metal pasa de su forma reducida a su forma oxidada liberando electrones que pasan a formar parte del medio.

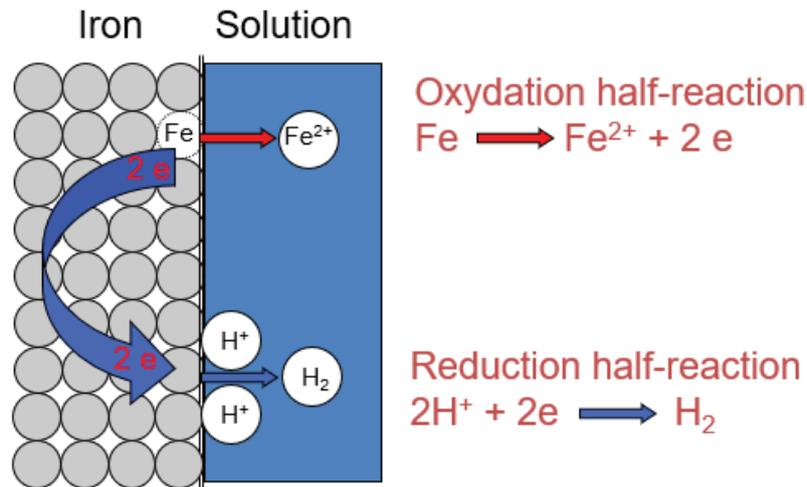


Figura 3. Semirreacciones de reducción y oxidación del hierro en presencia de protones.

Es un fenómeno de interés para la industria puesto que el desarrollo de este en los componentes mecánicos puede llevar al fallo a los equipos afectados. Existen multitud de reacciones de óxido-reducción que resultan de interés como la corrosión. Es por esto que una de las ramas más investigadas de la química es la encargada del estudio de estos mecanismos, la electroquímica.

Centrando su valor en la corrosión y concretamente en el beneficio que tiene conocer el comportamiento de los metales y sus aleaciones en diferentes medios se puede observar el enorme papel que la electroquímica tiene en campos como la biomedicina, el desarrollo de baterías, células de combustible, la elección de materiales en procesos de diseño, etc.

Se trata, como se ha dicho anteriormente, de un fenómeno espontaneo que puede darse en medios tanto alcalinos como ácidos que supone la pérdida de material y la formación de su óxido junto a los subproductos. Existen diferentes ángulos desde los que este fenómeno puede resultar un problema. Por ejemplo, en una empresa de procesamiento de alimentos no es interesante que parte de la maquinaria se corra desprendiendo partículas de óxidos a los alimentos en producción. De la misma manera la integridad estructural de una construcción sumergida en el mar puede verse comprometida si la corrosión elimina demasiado material de este. El mundo de los implantes requiere de enormes medidas de seguridad ya que no existe la posibilidad de cambiar las piezas dañadas cada vez que estas peligran, esto empeoraría la calidad de vida del paciente incluso imposibilitaría el uso de los componentes o prótesis.

La electroquímica estudia estos fenómenos y pretende determinar cómo se desarrollan y funcionan pudiendo así actuar tanto en el diseño de las piezas como en el desarrollo de los mecanismos que puedan prevenir parte de la corrosión. Aunque la corrosión sea inevitable sus efectos si que pueden verse enormemente reducidos.

Como se ha comentado anteriormente se trata de la reacción entre el material y el entorno, siendo la elección de cada uno de estos un primer paso a la hora de evitar la corrosión. El principal problema es que el control del medio no siempre es posible, ya que la mera presencia de agua en el aire puede dar lugar a corrosión en la superficie. Es por esto que si existen diferentes posibilidades en cuanto a la elección del metal o aleación es de especial interés realizar un estudio electroquímico previo para determinar cual de los dos tendrá una mejor respuesta ante esas condiciones.

La elección del material es una decisión compleja y que tiene en cuenta más factores que la corrosión como pueden ser sus prestaciones mecánicas, la facilidad para trabajar el material, el peso u incluso el precio de este. El campo de la biomedicina y los biomateriales es uno de los que más requisitos necesitan, siendo la corrosión uno de los prioritarios debido al tiempo de exposición que van a tener los implantes y a la imposibilidad de estos a ser sustituidos con total libertad. Es necesario realizar una caracterización electroquímica que permita conocer el comportamiento del material en su entorno de trabajo.

Una de las primeras pruebas que se puede realizar es la determinación del OCP. El potencial a circuito abierto es el que se establece cuando por el circuito no circula corriente. Este valor representa el potencial que se establece de manera espontaneo entre las diferentes partes del sistema y que por lo tanto permite caracterizar el conjunto, no el material en concreto.

Potenciales más positivos que el de OCP indican corriente anódica, mientras que potenciales más negativos indican corriente catódica. Para establecer estos potenciales es necesario forzar una corriente a lo largo del sistema.

Para determinar el OCP se ha empleado un sistema de tres electrodos, cuyo montaje será explicado en el **apartado 3.3** y permitirá extraer las primeras conclusiones sobre la caracterización del sistema.

El proceso de obtención del OCP requiere de la medida de potencial del sistema sin que por este circule ningún potencial. Las probetas utilizadas han sido pulidas previamente de forma que la los óxidos superficiales que forman de manera espontaneo se desarrollarán desde el momento en el que termine el proceso de pulido. La duración del procedimiento varía entre sistemas requiriendo un tiempo de estabilización en el que la pareja electrodo-electrolito evolucionará hasta llegar a un estado estable.

De este valor se pueden extraer las primeras conclusiones sobre la caracterización del sistema y la evolución que tendrá este. Por ejemplo, para materiales que formen capa pasiva de manera espontanea la evolución del potencial será hacia valores más positivos teniendo como resultado un sistema más noble y que requiere de un mayor potencial aplicado para forzar la corrosión.

OCP a pH 2 para CoCrMo

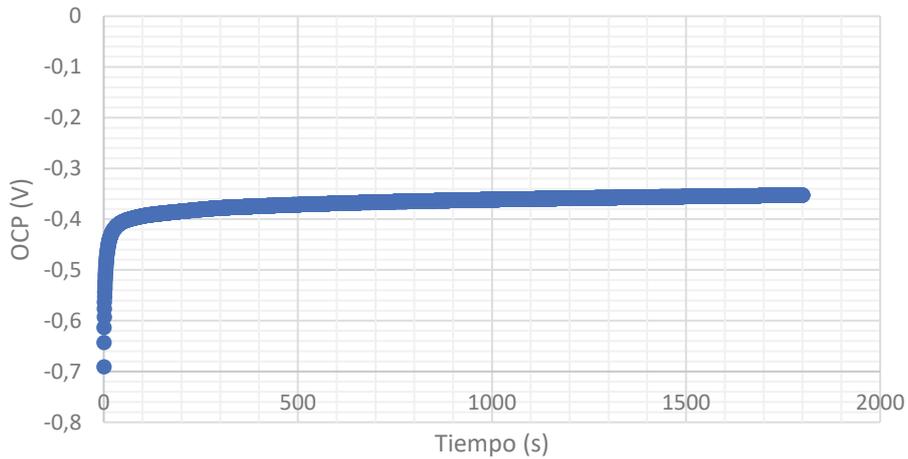


Figura 4. Evolución del potencial de circuito abierto para una probeta de CoCrMo en una disolución KCl 0,5M y H₂SO₄ de pH2. Se observa como para un medio ácido el potencial se estabiliza rápidamente. Esto se debe a la rápida formación de la capa pasiva.

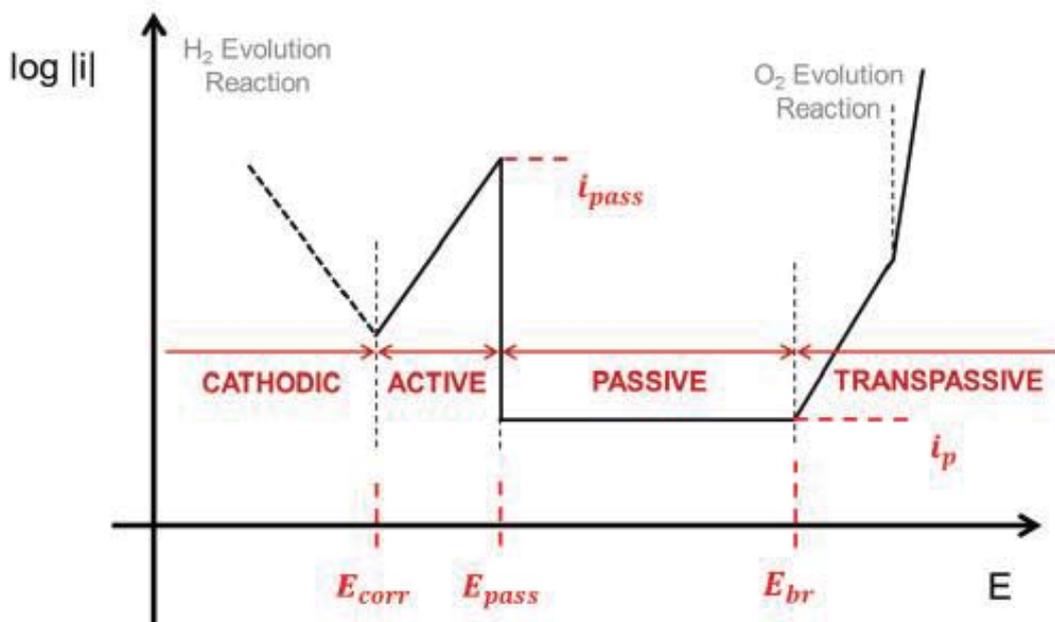


Figura 5. Curva de polarización. Muestra de forma esquemática las zonas representativas del sistema. Valero Vidal, Carlos 2012

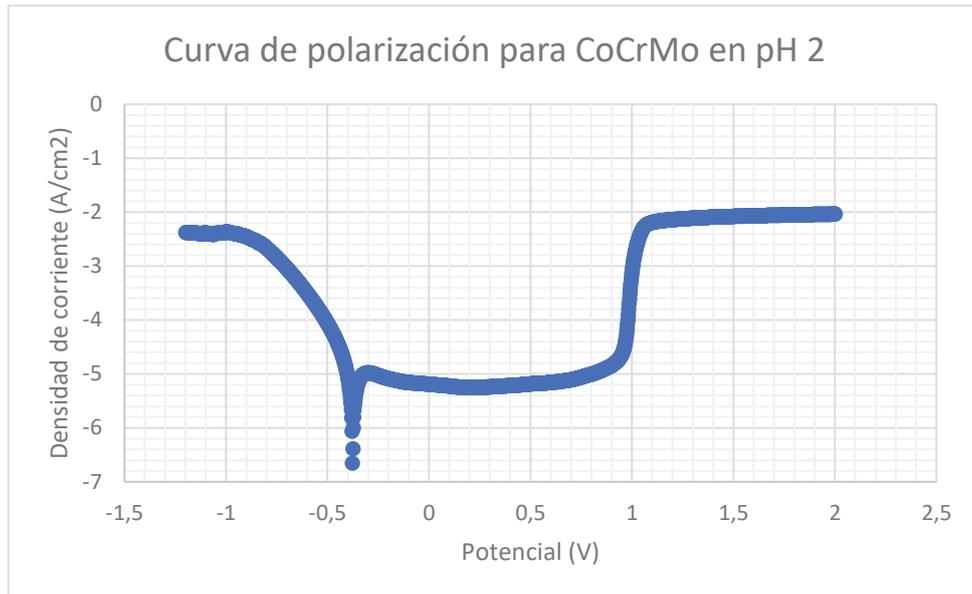


Figura 6. Curva de polarización de una probeta de CoCrMo en una disolución de KCl 0,5M y H₂SO₄ de pH2

Junto con el OCP, se puede determinar la curva de polarización del sistema. Este proceso consiste en la medida de la densidad de corriente en función del potencial aplicado. Para determinar las curvas de polarización del sistema es necesario realizar un barrido completo que muestre el comportamiento en todas las zonas de interés. Tiene que ser suficientemente amplio como para observar la respuesta completa en los extremos.

En la **figura 5** se puede observar una curva de polarización esquemática con las diferentes zonas de interés resaltadas y las variables electroquímicas que se pueden determinar directamente con esta representación.

Las aleaciones empleadas en este trabajo se caracterizan por sus propiedades para resistir a la corrosión, es por esto que el esquema elegido es el de un metal capaz de formar una capa protectora de óxido o capa pasiva. La evolución del sistema desde la zona catódica a la anódica muestra las siguientes zonas:

- Catódica:** en este tramo la aleación no sufre corrosión siendo el hidrógeno presente en el medio el que sufrirá los cambios. Los potenciales catódicos son empleados como método de limpieza de la superficie antes de realizar otras pruebas.
- Activa:** representa un tramo en el que la aleación se disuelve en el medio por efecto del potencial aplicado. El punto en el que la rama cambia de anódica a catódica está situado en el potencial de corrosión (E_{corr})
- Pasiva:** tramo en el cual la superficie se encuentra totalmente protegida por los óxidos formados. Comienza a partir de E_{pass} y supone una bajada considerable de la corriente que circula por el material (i_{pass}).
- Transpasiva:** para potenciales suficientemente anódicos, incluso los óxidos formados reaccionarán y se disolverán en el medio, momento en el que la densidad de corriente se

disparará disolviendo los óxidos de la capa pasiva y atacando directamente la aleación. El potencial E_{br} representa el punto en el que los óxidos de la capa pasiva comienzan a disolverse.

En las curvas de polarización, el valor de la densidad de corriente viene dado por la suma de las densidades de corriente parciales. Es decir, la suma de la densidad de corriente catódica y la densidad de corriente anódica.

$$i_t = i_a + i_c \quad (2)$$

Cuando las densidades de ambas semirreacciones son iguales, el resultado es nulo (por convención $i_a > 0$ y $i_c < 0$, siendo el potencial de este punto el de corrosión (E_{corr}). La densidad de corriente total depende del equilibrio entre las semirreacciones, el cual se desplazará en uno u otro sentido dependiendo del potencial aplicado. Cualquier variación en el equilibrio afectará a los mecanismos de transporte entre el electrodo/electrolito.

$$i_a = i_{corr} * \exp\left(\frac{\alpha * n * F}{R * T} * \eta\right) \quad (3)$$

$$i_c = i_{corr} * \exp\left(\frac{-(1-\alpha) * n * F}{R * T} * \eta\right) \quad (4)$$

Las ecuaciones (3) y (4) describen la intensidad de corriente parcial para cada una de las ramas. Se observa como esta depende de la i_{corr} (es el valor para el cual i_a e i_c se anulan $i_t=0$), α que es el coeficiente de reparto de la carga entre las dos reacciones y η el término que representa la diferencia del potencial actual respecto al de corrosión.

Teniendo en cuenta la ecuación (2) y las definiciones de la intensidad de corriente parcial según la ecuación de Butler-Volmer se puede llegar a:

$$i_t = i_{corr} * \exp\left(\frac{\alpha * n * F}{R * T} * \eta\right) - i_{corr} * \exp\left(\frac{-(1-\alpha) * n * F}{R * T} * \eta\right) \quad (5)$$

$$i_t = i_{corr} \left(\exp\left(\frac{\alpha * n * F}{R * T} * \eta\right) - \exp\left(\frac{-(1-\alpha) * n * F}{R * T} * \eta\right) \right) \quad (6)$$

Los coeficientes de Tafel para ambas ramas pueden definirse a partir de la anterior ecuación.

$$\beta_a = \frac{R * T}{\alpha * n * F} \quad (7)$$

$$\beta_c = \frac{R * T}{(1-\alpha) * n * F} \quad (8)$$

Sustituyendo los coeficientes de Tafel en la ecuación de Butler-Volmer se obtiene una ecuación que depende únicamente de la i_{corr} y del sobrepotencial aplicado (η).

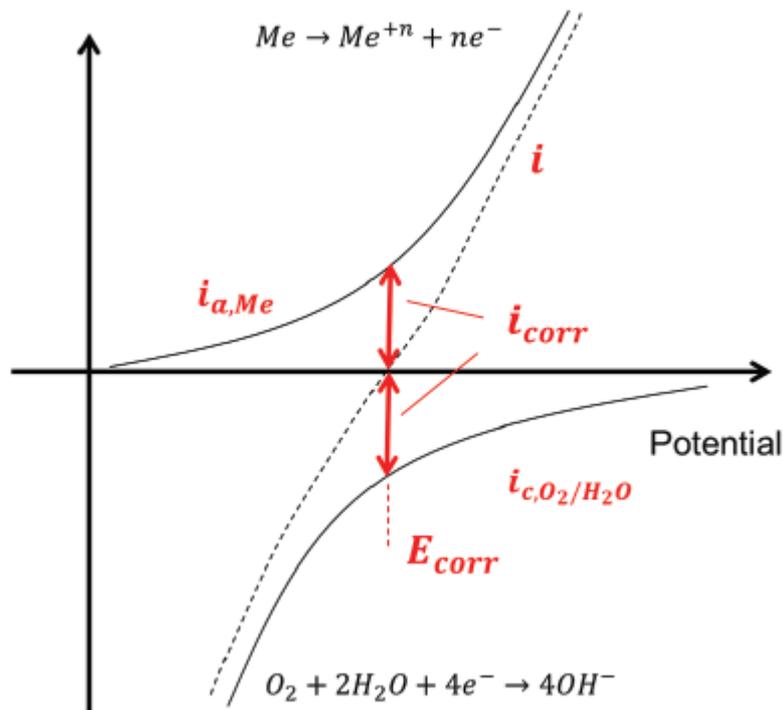


Figura 7. Representación de las densidades de corriente parciales y de la densidad de corriente total. Esta gráfica solo se puede obtener para valores de potencial cercanos al de corrosión. **Valero Vidal, Carlos 2012**

En función del signo del sobrepotencial la ecuación de Butler-Volmer sustituida puede quedar de dos maneras diferentes:

$$i_t = i_{corr} * \left(\exp\left(\frac{\eta}{\beta_a}\right) - \exp\left(-\frac{\eta}{\beta_c}\right) \right) \quad (9)$$

$$\frac{\eta}{\beta_a} \gg 1 \rightarrow i_t = i_a = i_{corr} * \left(\exp\left(\frac{\eta}{\beta_a}\right) \right) \quad (10)$$

$$\frac{\eta}{\beta_c} \ll -1 \rightarrow i_t = i_c = -i_{corr} * \left(\exp\left(\frac{\eta}{\beta_a}\right) \right) \quad (11)$$

Aplicando logaritmos neperianos para despejar y luego cambiándolos a decimal se puede obtener la representación lineal que muestra la relación entre el sobrepotencial aplicado y la densidad de corriente. Y a partir de la representación gráfica se podrá obtener el valor de las constantes asociadas de Tafel (a_a , b_a , a_c y b_c). Este proceso de linealización y la representación son los que se muestran a continuación.

$$\eta = -\beta_a * \ln(i_{corr}) + \beta_a * \ln(i) \quad (12)$$

$$\eta = -2.303 * \beta_a * \log(i_{corr}) + 2.303 * \beta_a * \log(i) \quad (13)$$

$$a_a = -2.303 * \beta_a * \log(i_{corr}); b_a = 2.303 * \beta_a \quad (14)$$

$$\eta = 2.303 * \beta_c * \log(i_{corr}) - 2.303 * \beta_c * \log|i| \quad (15)$$

$$a_c = 2.303 * \beta_c * \log(i_{corr}); b_c = -2.303 * \beta_c \quad (16)$$

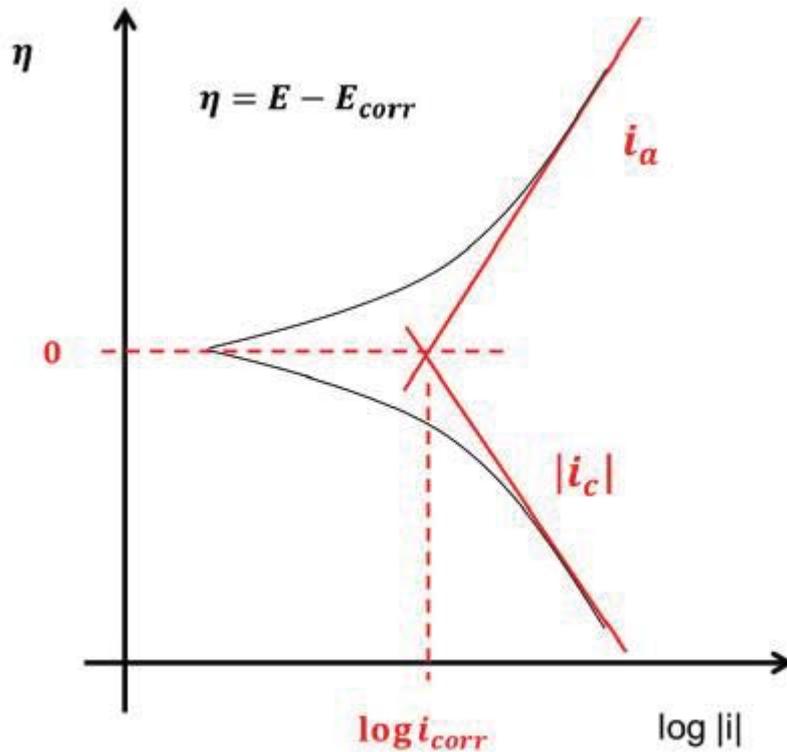


Figura 8. Representación de la linealización de Tafel a partir de la cual se puede determinar de manera experimental el valor de i_{corr} , β_a y β_c .

Estos dos son algunos de los métodos que se pueden emplear para caracterizar electroquímicamente un sistema. Las variables determinadas otorgan gran cantidad de información sobre el estado y el comportamiento del sistema bajo la influencia de los cambios.

1.4. Espectroscopía de impedancias

La espectroscopía de impedancias es una técnica no destructiva de alta sensibilidad capaz de detectar pequeños cambios en el sistema sobre el que se aplica, desde cambios en la microestructura superficial o variaciones en la concentración en la interfase. Permite realizar un mapeado completo de todos los mecanismos del sistema.

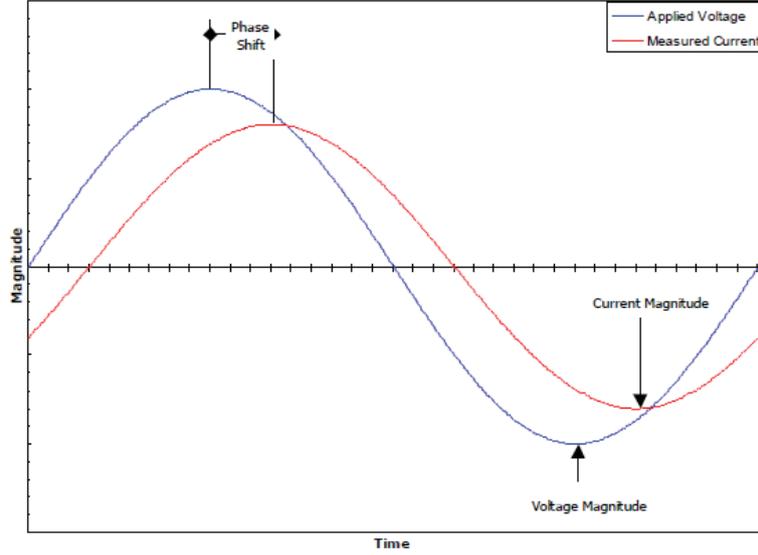


Figura 9. Perturbación en el potencial y respuesta del sistema.

Para obtener un espectro de impedancias el sistema es perturbado con la aplicación de potenciales de baja amplitud (entre 5 y 10mV), cada uno de ellos a una frecuencia distinta. El potencial aplicado tendrá como respuesta una intensidad, estando estas dos señales desfasas una cantidad Φ . La relación entre estas dos señales permite conocer la impedancia del sistema. La respuesta del sistema depende de la frecuencia de la perturbación, siendo posible realizar un barrido de impedancias aplicando la señal de potencial a diferentes frecuencias y midiendo la señal de intensidad saliente para esta frecuencia.

$$E_t = E_0 * \cos(w * t + \Phi); I_t = I_0 * \cos(w * t + \Phi) \quad (17)$$

$$Z_t = \frac{E_t}{I_t} = \frac{E_0}{I_0} * \frac{\cos(w*t)}{\cos(w*t+\Phi)} = Z_0 * \frac{\cos(w*t)}{\cos(w*t+\Phi)} \quad (18)$$

$$Z_t = f(\Phi) \quad (19)$$

Cualquiera de estas dos señales puede ser representada en el plano complejo en forma de vector, de esta manera se puede decir que la señal de impedancia es un vector en este mismo plano complejo. El proceso de transformación al plano complejo de cada una de estas señales y en consecuencia de la impedancia se realiza mediante la aplicación de la relación de Euler, obteniendo al final la impedancia como una suma de las partes reales e imaginarias de la misma (22).

$$\exp(j\theta) = \cos(\theta) + j * \sen(\theta) \quad (20)$$

$$Z = \frac{E * \exp(wt)}{I * \exp(jwt - j\Phi)} = Z_0 * \exp(j\Phi) = Z_0 * (\cos(\Phi) + j * \sin(\Phi)) \quad (21)$$

$$\mathbf{Z} = \mathbf{Z}_{\text{Re}} + \mathbf{Z}_{\text{Im}} \quad (22)$$

Conociendo el valor de la impedancia en el plano complejo se pueden determinar tanto su módulo como es desfase entre las dos señales que la forman. Las ecuaciones que permiten determinar estos valores se presentan a continuación.

$$|\mathbf{Z}| = \sqrt{\mathbf{Z}_{\text{Re}}^2 + \mathbf{Z}_{\text{Im}}^2} \quad (23)$$

$$\Phi = \arctan\left(\frac{\mathbf{Z}_{\text{Im}}}{\mathbf{Z}_{\text{Re}}}\right) \quad (24)$$

El principal problema de este proceso es el tiempo necesario para la toma de datos en cada una de las perturbaciones aplicadas. Cuando se realiza un barrido de perturbaciones de mayor a menos frecuencia el tiempo necesario para la toma de datos de cada una de las señales introducidas dependerá de la frecuencia de esta. Para medir la perturbación en la salida es necesario que la señal sea estable. La estabilización de la señal dependerá del número de ciclos que la onda haya realizado, siendo por lo general, más estable cuando se han realizado múltiples ciclos. Conociendo la frecuencia de la señal es posible conocer el tiempo que esta tarda en realizar un ciclo.

La mayor parte del tiempo empleado en realizar un espectro de impedancias con un rango de frecuencias de 10^5 Hz hasta 10^{-2} Hz estará por lo tanto concentrada en el tramo de bajas impedancias (25) y (26). De este fenómeno se puede sacar una conclusión clara: los espectros de impedancia requieren de sistemas estacionarios. Cualquier sistema en cambio continuo no tendrá una medida correcta de la impedancia a bajas frecuencias ya que se combinan los largos tiempos de estabilización junto con los cambios del sistema. Esto genera por lo tanto una pregunta ¿es posible aplicar las impedancias en sistemas que se encuentran en cambio continuo?

$$w_{\text{alta}} = 10^5 \text{ Hz} \rightarrow \text{Ciclo de } 10^{-5} \text{ s} \quad (25)$$

$$w_{\text{baja}} = 10^{-2} \text{ Hz} \rightarrow \text{Ciclo de } 10^2 \text{ s} \quad (26)$$

Considerando una pieza que está sufriendo tribocorrosión resulta imposible pensar que un espectro de impedancias tomado en estas condiciones vaya a resultar en una correcta representación del sistema. Con la intención de sortear este impedimento en el método se han desarrollado otras maneras de introducir la perturbación en el sistema de forma que los problemas de estabilización no retrasen la medida y en consecuencia se pueda aplicar a sistemas no estacionarios.

Con este objetivo se emplearon señales múltiples formadas al combinar la misma señal a diferentes frecuencias. De esta manera se genera una perturbación que obtiene como salida otra señal compuesta. Este tipo de señal permite estudiar el sistema en todo momento con una combinación de frecuencias, teniendo como resultado un pequeño espectro para cada instante que contendrá información de baja y de alta frecuencia del estado del sistema cambiante.

En este proyecto se han empleado señales de ambos tipos, tanto *single sine* como *multisine* en diferentes etapas. Siendo el último objetivo de este trabajo la aplicación de señales compuestas en una probeta sumergida en un medio corrosivo mientras se realiza un test tribológico.

Una vez se ha obtenido el espectro de impedancias es necesario tratar los datos. El tratamiento para los métodos EIS es complejo y no siempre permite extraer conclusiones acertadas empleado en

solitario. Hay dos caminos a la hora de analizar los datos obtenidos por espectroscopía de impedancias: representación de los planos complejos en los gráficos de Bode y Nyquist y el uso de modelos eléctricos con una respuesta teórica prácticamente idéntica a la mostrada por el modelo experimental.

1.4.1. Representaciones gráficas del plano complejo, gráficos de Bode y Nyquist

El análisis mediante métodos gráficos permite determinar de manera rápida los componentes del circuito eléctrico incluso el valor de alguna de las variables que definen estos. El problema de los métodos gráficos aparece cuando los sistemas representados incluyen varios componentes.

Cada una de las representaciones permite obtener un tipo de información. El gráfico de Nyquist, en el cual se representa la parte real respecto a la imaginaria (Real vs -Imaginaria) permite conocer alguno de los elementos presentes en el circuito equivalente. El problema de esta representación es la falta de información concreta sobre los elementos presentes, puesto que una representación similar puede ser obtenida por exactamente los mismos componentes, pero con valores distintos para sus variables. El gráfico de Bode permite conocer con más detalle las variables del sistema. Este se realiza representando respecto a la frecuencia tanto el módulo de la impedancia como la fase. En la Imagen X se pueden observar ambas representaciones: el diagrama de Nyquist a la izquierda a) y el gráfico de Bode en sus dos formas a la derecha b).

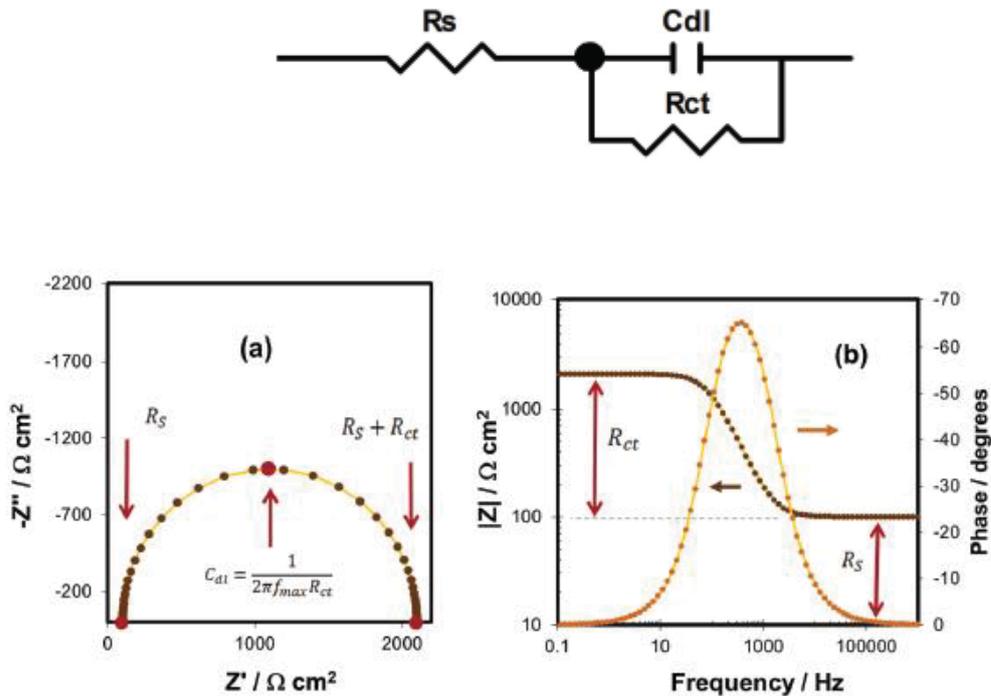


Figura 10. Representaciones de Nyquist a) y de Bode b) del espectro de impedancias del circuito eléctrico.

1.4.2. Circuitos eléctricos equivalentes (CEE) funcionamiento y aplicación.

Es posible ajustar los espectros de impedancia obtenidos con modelos matemáticos de diferentes circuitos eléctricos. Los circuitos teóricos están formados por componentes sencillos que permiten emular el comportamiento eléctrico de los mecanismos presentes en el sistema real.

Los espectros experimentales se comparan mediante el uso de software específico con diferentes modelos teóricos del circuito eléctrico. El problema de este método es el número de circuitos posibles para cada uno de los sistemas estudiados. A continuación, se van a definir los componentes básicos de estos sistemas y el significado real que tienen por separado.

·**Resistencias (R):** representa la pérdida de carga debida a la transferencia de este entre dos elementos del circuito experimental. Esta resistencia puede deberse a la resistividad de alguno de los elementos a través de los cuales va a tener que circular. La resistencia también puede ser una consecuencia de la resistencia farádica de la interfase en cuestión.

·**Capacitancia(C):** se trata de un elemento que describe el comportamiento característico de las estructuras de carga. Las interfases electrodo/electrolito pueden entenderse como un condensador de placas paralelas sobre el cual existe una distribución de cargas.

·**Inductancia(L):** es el elemento asociado a los fenómenos de adsorción y desorción en las diferentes superficies donde se forman capas (formación de la capa pasiva, incluso formación de la capa de óxido durante la corrosión). La inductancia por si misma no tiene valor físico, sin embargo, en combinación con otros elementos comunes permite caracterizar fenómenos internos del sistema como el efecto combinado de la resistencia en una transferencia de carga y el efecto propio de la desorción de partículas en esa misma zona.

El comportamiento de estos elementos es ideal, cosa que no se da en el sistema real. Tanto el instrumental empleado como los electrodos, incluso el electrolito, son elementos no puntuales. Equipararlos con elementos ideales introduce de manera inevitable errores en el ajuste. Es por lo tanto necesario incluir elementos capaces de simular el comportamiento de los mecanismos presentes en el sistema estudiado. Diferentes elementos teóricos han sido desarrollados con el fin de simular el comportamiento real de una manera más fiel, como el CPE o el Warburg. En la siguiente tabla se pueden observar los elementos utilizados con más frecuencia en el desarrollo de circuitos eléctricos equivalentes junto con la definición matemática de estos.

La elección del circuito teórico es compleja y requiere de un conocimiento exhaustivo del sistema estudiado. Cualquier detalle sobre el sistema puede suponer un cambio radical en el circuito que lo represente. Por ejemplo, el mecanismo de difusión, el transporte de la carga en el seno de la disolución, los productos formados, la capa pasiva, etc. Cada uno de estos fenómenos puede suponer un cambio radical en el circuito equivalente. Con este conocimiento se puede reducir el número de circuitos a comprobar. Incluso conociendo con total seguridad los componentes presentes en el sistema es necesario distribuirlos correctamente en el circuito equivalente. Para diferentes distribuciones los componentes podrán definirse de manera distinta y aun así obtener como resultado un circuito equivalente teóricamente correcto.

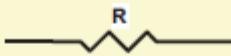
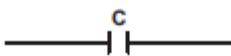
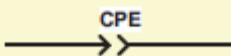
ELEMENT	SYMBOL	IMPEDANCE
Resistance		R
Capacitance		$-\frac{j}{\omega C}$
Inductor		$j\omega L$
Warburg (infinite)		$-\frac{1}{Y_0\sqrt{j\omega}}$
Warburg (finite)		$-\frac{\tanh(B\sqrt{j\omega})}{Y_0\sqrt{j\omega}}$
Constant Phase Element		$\frac{1}{Q(j\omega)^\theta}$

Figura 11. Representación y valor de la impedancia de los diferentes elementos eléctricos empleados en el modelizado de circuitos eléctricos equivalentes. **Valero Vidal, Carlos. 2012.**

Es por esto que, incluso conociendo los elementos a través de otros mecanismos, encontrar un circuito equivalente que no solo tenga sentido matemático sino físico es verdaderamente complicado. Se trata de un proceso de prueba y error en el que se va afinando el modelo teórico hasta que los resultados obtenidos son aptos desde un punto de vista matemático y permiten una interpretación real válida.

En la **figura 12** se muestra de manera orientativa la secuencia de pasos que se debe tomar para encontrar un circuito eléctrico válido.

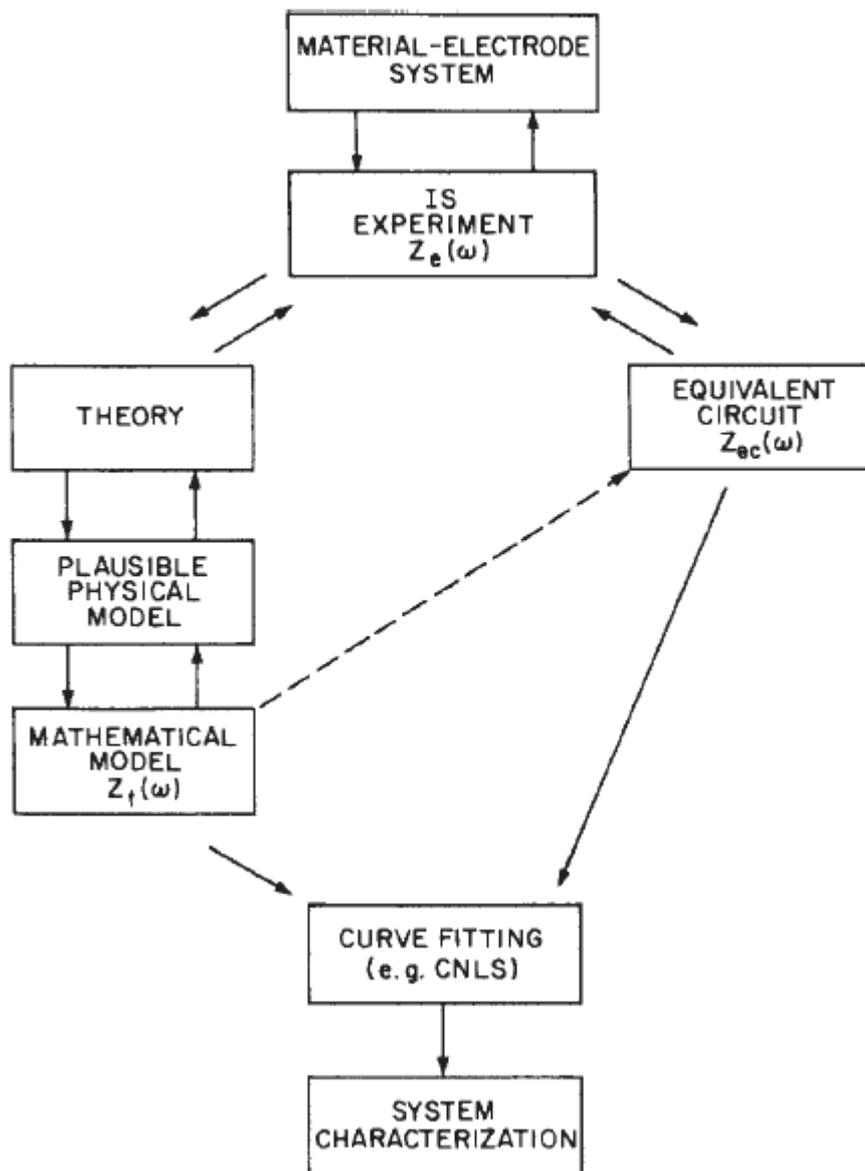


Figura 12. Esquema representativo de los pasos a seguir para caracterizar un sistema real mediante el método de circuitos eléctricos equivalentes. **Macdonald, J.Ross. 2005.**

1.5. Aleaciones de cobalto y titanio

Existen multitud de aleaciones con propiedades biomédicas, en el desarrollo de este trabajo se han empleado dos de las más comunes, las aleaciones de cobalto-cromo y las aleaciones de base titanio. Ambas se caracterizan por la formación de una capa pasiva espontánea que las aísla y mantiene a salvo del contacto con sustancias corrosivas.

·CoCrMo

Se trata de una aleación comercial empleada durante años en sustituciones de cadera para prótesis metal con metal. Cuya composición varía entre 58.9–69.5% Co, 27.0–30% Cr, 5.0–7.0% Mo con la presencia en pequeñas cantidades de otros elementos como el silicio, el níquel o el carbono.

Los métodos de procesado del material durante su fabricación pueden generar diferencias considerables en la microestructura del material incluso para aleaciones de la misma composición. Los cambios generados por los procesos de producción afectan a las propiedades mecánicas de la aleación. Los cambios en la microestructura superficial pueden suponer cambios en la química de la superficie suponiendo por lo tanto cambios en la pasividad de la aleación.

La capa pasiva se encuentra formada principalmente por óxidos de cromo O_3Cr_2 e hidróxidos de cromo ($Cr(OH)_3$) junto con una pequeña cantidad de óxidos de cobalto. El molibdeno pese a que no forma parte en gran medida de la capa pasiva ayuda a la pasividad del metal al alterar la química del resto de reacciones.

La composición de la capa pasiva no resulta importante solo por su efecto ante la corrosión. El uso de la prótesis supondrá a lo largo del tiempo el continuo desprendimiento de la capa debido a los esfuerzos. La disolución de estos óxidos en los fluidos corporales y los depósitos que puedan formar son fenómenos que deben ser estudiados debido a la toxicidad de los óxidos desprendidos.

·Ti6Al4V

Las aleaciones de titanio se caracterizan principalmente por la combinación de estructuras cristalinas en función de los elementos aleantes. Las estructuras cristalinas formadas por el titanio son conocidas como α y β que se caracterizan por ser hexagonal compacta y cúbicas centrada en el cuerpo. El porcentaje y la combinación de estas estructuras dependerán de la composición ya que existen elementos α estabilizadores (Al, O, N, C) y β estabilizadores (Mo, V, Cu, Fe). Las características mecánicas dependerán de la combinación de las fases.

La estructura de su capa pasiva se caracteriza por estar formada por una combinación de Ti y óxidos de titanio. La composición de la capa varía en función de lo cerca que esté de la superficie no oxidada de la aleación. Siendo la concentración de titanio menor en el seno de la disolución. **Dalmau, Borrás. Alba. 2012.**

2. Objetivo

El principal objetivo de este proyecto es la determinación de un método experimental capaz de extraer conclusiones claras mediante el uso de las técnicas sobre espectros de impedancia electroquímicos en condiciones de desgaste combinado.

Para el desarrollo de este método experimental se realizarán tres pasos clave:

- La caracterización electroquímica básica para los electrodos de trabajo
- La determinación de modelos de circuitos equivalentes para los espectros de impedancias
- La determinación de los espectros de impedancia en condiciones de tribocorrosión.

En el caso de que los resultados obtenidos representasen fielmente los sucesos que se dan en el sistema y permitiese realizar suposiciones y diseñar modelos de comportamiento sobre los sucesos el objetivo de este proyecto habría sido alcanzado teniendo un modelo reproducible para el estudio del comportamiento de aleaciones biomédicas sometidas a desgaste mixto.

3. Equipo experimental y método de trabajo.

En este apartado se van a abordar los diferentes métodos empleados a lo largo del proyecto. Las secuencias diseñadas con el fin de obtener las medidas de impedancias en un sistema afectado por la tribocorrosión van a ser expuestas con detalle y de manera genérica. Los resultados concretos y la configuración para cada una de las iteraciones dentro de las secuencias realizadas se explicarán en el **apartado 4**, de esta manera se puede obtener una visión general del procedimiento realizado y el objetivo que este tenía a la hora de su planteamiento.

3.1. Preparado de los electrodos de trabajo

El objetivo de este proyecto es el desarrollo de una metodología capaz de determinar características del sistema mediante el uso de las EIS en sistemas afectados por la tribocorrosión. Es por esto que resulta necesario realizar un proceso previo a cada una de las experiencias que permita establecer unas condiciones iniciales lo más similares posibles para cada una de las muestras.

Como se comentará en las secuencias que se van a explicar en este punto, las muestras van a ser expuestas a medios corrosivos e incluso deformadas mecánicamente por el efecto del tribómetro. Estos fenómenos tienen un efecto sobre la superficie expuesta del electrodo de trabajo, el cual no será apto para ser utilizado en otra experiencia hasta que se devuelva a su estado inicial. El proceso de desbastado y pulido recuperará el estado inicial permitiendo así emplear múltiples veces cada una de las muestras sin verse los resultados afectados. La progresión elegida en el grosor de las lijas será la misma para los diferentes materiales empleados y terminará con un finalizado de espejo tras el pulido de la superficie. El proceso seguido se va a detallar a continuación.

- 1.) Es necesario comprobar que el equipo de desbastado y pulido funciona correctamente, comprobando que exista circulación de agua y que los soportes giran correctamente.
- 2.) Una vez comprobado el equipo es necesario montar la lija en la superficie y asegurarla en su sitio para evitar problemas en el lijado y posibles accidentes.
- 3.) Con la lija montada se enciende el motor y se abre la circulación de agua lubricando la superficie de desbastado.
- 4.) La progresión entre las lijas tiene que ir de mayor a menor grosor de las partículas abrasivas, de esta forma la primera lija empleada será la del 220, seguida de 220, 500, 1000, 2400 y 4000.
 - a. La primera lija empleada será la del 220 que eliminará por completo los restos de anteriores experiencias de la superficie del electrodo. Es necesario recalcar que las muestras que hayan pasado por el tribómetro necesitarán más tiempo en este punto puesto que tendrán que eliminar material superficial hasta equilibrar la superficie con el surco generado por el indentador. Este surco no solo se aprecia a nivel superficial, sino que, existen deformaciones internas de la microestructura original que tendrán que ser eliminadas. Es por esto que se recomienda realizar una primera etapa más extensa en la que la probeta será mantenida en contacto

con la superficie y girando en sentido contrario a la lija, de esta forma se fomentará la eliminación de material. Por último se dejará la probeta en una posición fija y en contacto con la lija hasta que en la superficie solo se observen surcos en una dirección

- b.** Una vez se ha terminado con una de las lijas es necesario apagar el equipo y cerrar el agua. Eliminar la sujeción de la lija y cambiarla por la siguiente en la progresión, la cual volverá a ser fijada. Con el equipo de nuevo en funcionamiento se aplicará presión sobre la probeta habiendo orientado previamente las marcas del desbastado perpendiculares a las nuevas. De esta manera se consigue eliminar el rastro de surcos de la anterior lija.
 - c.** Cuando el proceso se haya repetido con todas las lijas el resultado final tiene que ser el de una superficie que refleje prácticamente como un espejo.
- 5.)** Con toda la secuencia de lijas realizada es necesario limpiar la superficie de la muestra con agua y secarla con aire comprimido. Esto eliminará los posibles restos de material desprendido de la probeta y de las lijas. A partir de este punto la superficie de la probeta no debe ser tocada para evitar posibles contaminaciones.
- 6.)** El pulido de la superficie es el penúltimo paso de este proceso de preparación. Requiere de un paño de microfibra, el cual será montado de la misma forma que las lijas durante los pasos anteriores, y suspensión de diamante de 1 micrómetro en pulverizador. En este caso no es necesario emplear el agua como lubricante, ya que el paño va a ser empapado en etanol. Con el paño en rotación y ya empapado de alcohol etílico se rociará la suspensión de diamante sobre este y se aplicará la probeta sobre la superficie del paño.
 - a.** La probeta en vez de mantenerse fija como en el lijado se desplazará en sentido contrario a la rotación durante 2 o 3 minutos. El resultado final será el de una superficie pulida a espejo.
 - b.** Una vez terminado es necesario limpiar el paño con agua destilada y dejar secar para mantenerlo en buenas condiciones y no perjudicar la superficie en los siguientes pulidos.
- 7.)** Por último, se realiza el desengrasado de la muestra. En un equipo de ultrasonidos, como el de la imagen X, se introducirá un vaso de precipitados junto con una mezcla a partes iguales de alcohol etílico y acetona. En este vaso se situará la muestra enjuagada y secada tras el pulido y se dejará en el baño durante aproximadamente 5 minutos. Este proceso eliminará todos los restos de grasas y aceites presentes en la muestra dejándola totalmente preparada para utilizarla en un montaje experimental.

Con este procedimiento termina el preparado de las muestras para el resto de procedimientos de este proyecto. En los siguientes apartados se van a definir paso a paso las diferentes secuencias empleadas y el objetivo de cada una de ellas dentro del conjunto de la técnica a desarrollar.

3.2. Electrolitos y preparación.

Los electrolitos preparados para las diferentes experiencias que se van a realizar fueron pensados con la intención de comprobar las variaciones en el comportamiento electroquímico y mecánico de las probetas en función del pH. De esta manera se preparan disoluciones que representasen buena parte del rango posible de pH.

Puesto que se trata de disoluciones que van a ser empleadas como electrolito en un reactor electroquímico, la preparación requiere de más consideraciones que la de una disolución estándar.

En este caso se emplearon H_2SO_4 y KOH como compuestos para ajustar el pH de las disoluciones y con el objetivo de preparar disoluciones de pH 2, 5, 7 y 9. Si las disoluciones se preparasen únicamente mediante la adición de sulfúrico o hidróxido de potasio en agua el resultado sería una serie de disoluciones que variarían en cuanto a su pH pero que también variación en cuanto a la concentración de iones y en consecuencia afectarían a la transferencia de carga, pudiéndola limitar en algunas situaciones. Es necesario el uso de disoluciones que tengan una concentración de iones libres similar. Cumpliendo esta condición los efectos de los electrolitos podrán ser achacados a las diferencias en el pH y no a las diferencias en las transferencias de carga.

Teniendo esto en cuenta se prepararon estas mismas disoluciones con una disolución madre de agua destilada y KCl con una concentración igual a 0,5M. La concentración de ácido y hidróxido presente en cada una de las disoluciones es lo suficientemente pequeña como para considerar el aporte de iones despreciable respecto al de la disolución madre. De esta manera se obtienen disoluciones normalizadas que, en teoría, permitirán determinar los efectos del pH en las diferentes secuencias.

Las disoluciones de pH 2, 5 y 7 fueron preparadas empleando el ácido sulfúrico mientras que la de pH 9 fue preparada con el hidróxido de potasio. Hay diferencias en la lista de elementos presentes en disolución, lo cual puede suponer cambios en los mecanismos de reacción que se establezcan. Pese a que existen diferencias en los elementos y compuestos presentes entre cada una de las disoluciones, el uso de una disolución madre de una concentración tan alta en comparación con el resto de aditivos limita considerablemente el factor.

3.3. Determinación de OCP y curvas potenciodinámicas

El objetivo de este punto es la determinación del valor de potencial a circuito abierto junto con las curvas de polarización de los materiales para cada una de las condiciones. Con este fin en mente se ha preparado una secuencia capaz de realizar ambas operaciones en una misma experiencia. Antes de realizar cualquier de los pasos de este punto es necesario preparar la muestra como se ha explicado en el apartado **3.1**

La explicación se va a dividir en dos partes en las cuales se explicará el montaje experimental y la secuencia empleada en el software NOVA 2.1 para tomar las medidas pertinentes.

3.3.1. Montaje experimental

El soporte empleado es un reactor electroquímico abierto como el mostrado en las **figuras 13 y 14** sobre el cual se dispondrá la muestra. Entre la muestra y la parte superior del reactor, en la cual se situará la disolución, es necesario colocar un aro de goma que selle y contenga la disolución.

El montaje experimental se ha realizado empleando tres electrodos diferentes, siendo estos electrodos los de trabajo, referencia y el contraelectrodo.

·**Electrodo de trabajo (WE):** es el electrodo en el cual sucede la reacción de interés. En este caso se trata de la muestra dispuesta en la celda electroquímica, concretamente la superficie en contacto con la disolución.

·**Electrodo de referencia (RE):** se trata de un electrodo con un potencial conocido y fijo, el cual es únicamente empleado para determinar el potencial del electrodo de trabajo respecto a un valor conocido. Por este no circula ningún tipo de corriente, solo se introduce para realizar una medición correcta. En estas experiencias se ha utilizado como referencia un electrodo de Ag/AgCl.

·**Contraelectrodo (CE):** Para que en el sistema circule corriente es necesario introducir un electrodo que complete el circuito. A través del WE y del CE la corriente circulará en función del potencial aplicado. Este electrodo también se conoce como electrodo auxiliar. Como electrodo auxiliar para el sistema se ha introducido un pequeño anillo de platino.



Figura 13. Reactor electroquímico empleado en las experiencias descritas en los apartados 3.3 y 3.4



Figura 14. Celda electroquímica con los tres tipos de electrodos empleados

3.3.2. OCP y curvas de polarización

El software empleado durante el proyecto ha sido el *Nova 2.1*, el cual permite generar secuencias personalizadas que se adaptasen a las necesidades del proyecto. Todas las secuencias o formas de operación aplicadas durante el desarrollo del proyecto van a ser explicadas con sumo detalle permitiendo así que se puedan repetir y comparar los resultados obtenidos.

Junto con el software nova se ha utilizado un potenciostato de la marca AUTOLAB (Imagen X). Para la obtención del potencial de circuito abierto y las curvas de polarización se ha empleado Nova tanto para generar la señal como para obtener la respuesta del sistema y almacenar los datos.

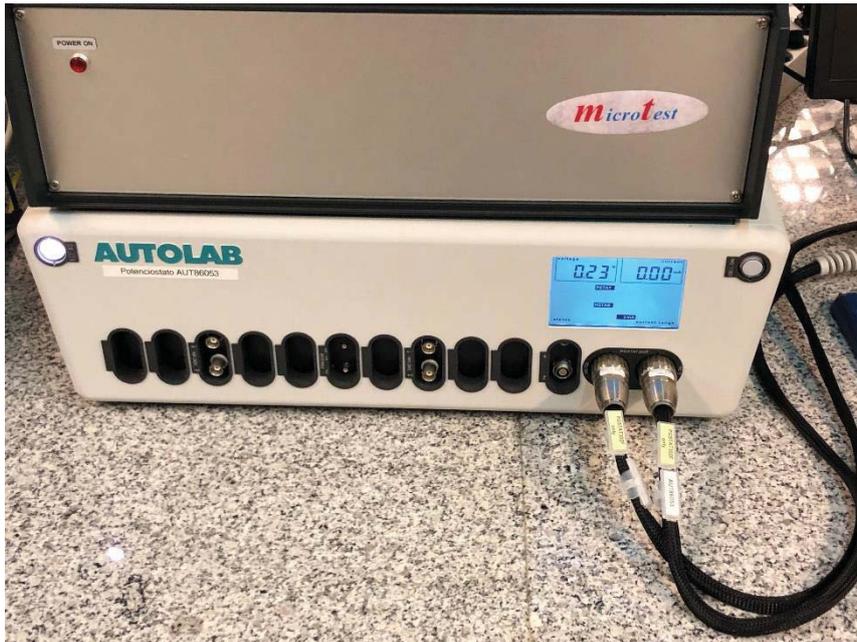


Figura 15. Potenciostato AUTOLAB empleado en el desarrollo de las experiencias. La configuración de las conexiones es la predefinida.

A continuación, se van a presentar capturas de la secuencia, paso a paso, mostrando la estructura implementada en el programa y las opciones de configuración que es necesario adaptar a cada una de las variaciones. Los valores concretos mostrados en estas capturas no son representativos y tienen que ser determinados a través de bibliografía o mediante la observación de pruebas anteriores ajustando ya para cada uno de los casos concretos los valores más óptimos de operación.

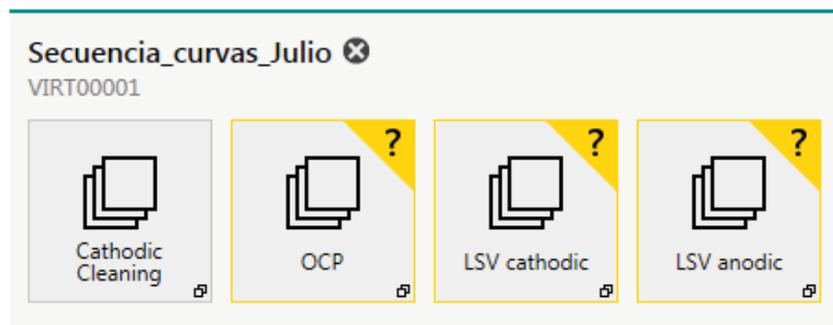


Figura 16. Secuencia para la obtención de las curvas de polarización y el OCP. Los interrogantes amarillos indican que hay parámetros que no están definidos.

La estructura general de la secuencia se muestra en la anterior **figura 16**. Se puede observar como hay 4 bloques independientes. Cada uno de estos tiene una función concreta:

- a) **Cathodic cleaning:** La corrosión de los materiales elegidos es espontánea y puede generarse entre el pulido y la puesta en marcha de la secuencia. Para normalizar la superficie de la probeta y asegurar la reproducibilidad de las experiencias se aplica un potencial catódico lo suficientemente desplazado como para forzar la reducción y limpieza de óxido de la superficie. La limpieza dura 5 minutos en todos los casos. La elección del potencial depende del material y las condiciones.

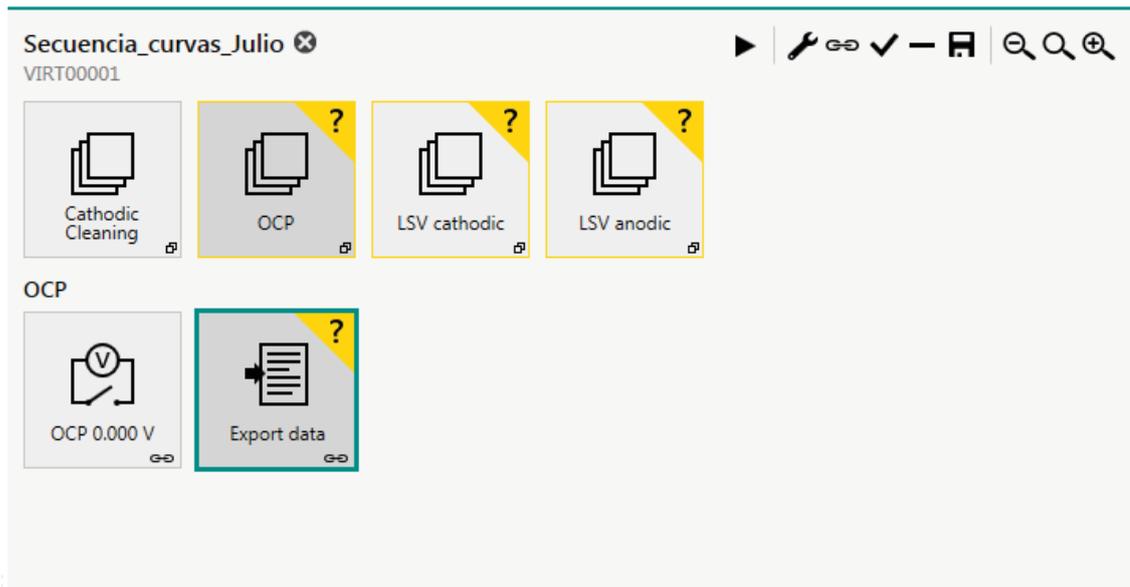


Figura 17. Subprocesos dentro del bloque OCP

- b) **OCP:** para la determinación del potencial a circuito abierto el software NOVA 2.1 incluye una función predefinida. Se mide el potencial del sistema sin que circule corriente a través de él. Representando el potencial respecto al tiempo se obtiene una curva de potencial que evoluciona respecto al tiempo hacia potenciales más nobles para materiales con film pasivo. Para configurar esta etapa solo es necesario fijar la duración de la medida, fijándose en 30 minutos para todas las experiencias.
- c) **Curvas de polarización:** para determinar las curvas de polarización se mide la respuesta de la corriente ante un barrido de potencial. La curva de polarización está formada por dos ramas: la catódica y la anódica. El proceso se divide en dos barridos, partiendo desde el de OCP hacia potenciales más catódicos para el primero de los barridos. Y desde este punto un nuevo barrido hasta potenciales más nobles. Los valores de potencial elegidos son arbitrarios y deben fijarse a partir de las experiencias previas. El rango de potenciales se tendrá que ampliar o recortar en función de la representación gráfica con el objetivo de recoger todos los comportamientos del sistema.

El barrido realizado en esta secuencia se ha fijado para todas las condiciones con la misma configuración. La velocidad a la que el potencial varía es de 2mV/s y los límites fijados para todos los casos son:

Límite_inferior: OCP-1.5V

Límite_superior: OCP+2V

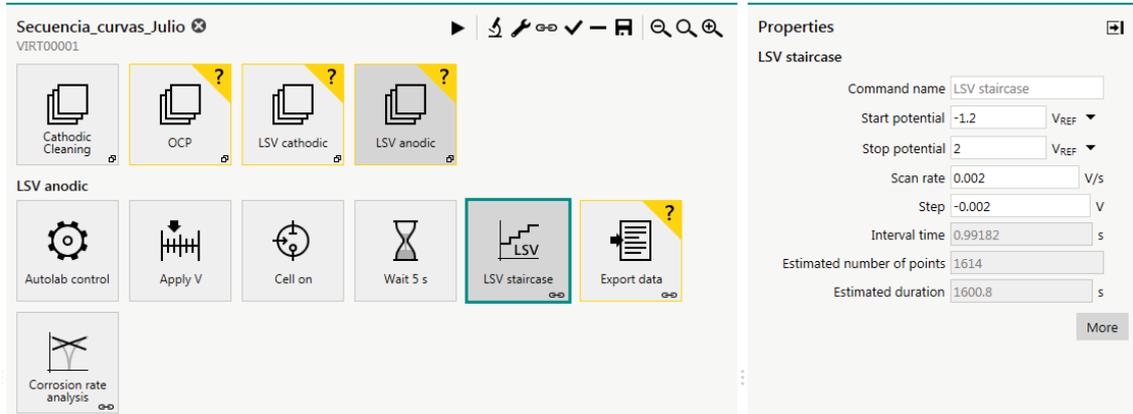


Figura 18. Secuencia interna del bloque LSV anodic junto con la configuración de la función LSV staircase y el análisis de los datos registrados.

En la figura anterior se muestra la ventana de configuración del barrido de potenciales realizado. Para cada una de las ramas se ha repetido el proceso cambiando únicamente los valores iniciales y finales respecto del OCP para cada uno de los barridos.

3.4. Obtención de los espectros de impedancia

En este apartado se va a explicar el proceso seguido para la obtención de los espectros de impedancia en entornos corrosivos. Antes de realizar las experiencias en condiciones de tribocorrosión se han determinado los espectros para cada una de los pH. Esto se ha conseguido empleando el mismo software que en el apartado anterior, pero con una secuencia distinta que se mostrará en este mismo apartado.

El principal objetivo de esta secuencia es obtener los espectros de impedancia para cada una de las condiciones del medio a potencial de OCP y a potenciales cercanos al de OCP. Se han determinado, por lo tanto, tres espectros de impedancia para cada material y cada pH para comprobar los efectos que tienen los potenciales cercanos a OCP con el material. El análisis de los datos se ha realizado con otro software (*EIS Analyzer*) que se explicará una vez definida la secuencia aplicada.

El montaje experimental para este punto es exactamente el mismo que el mostrado en el **apartado 3.3.1** La secuencia, sin embargo, no tiene ningún parecido

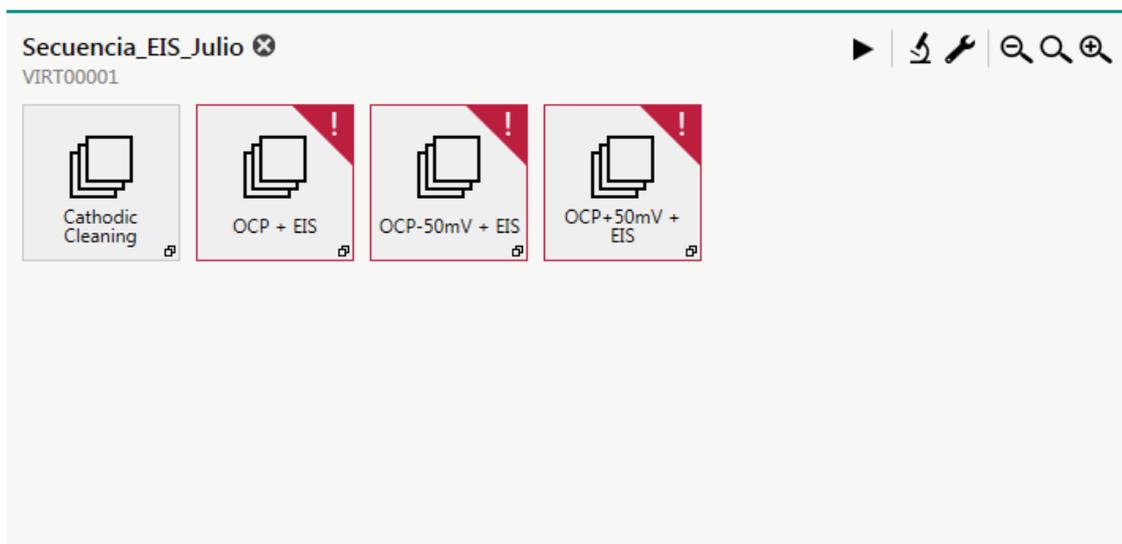


Figura 19. Secuencia para la obtención de los 3 espectros de impedancia.

En la imagen anterior se aprecian 4 bloques que forman la secuencia completa para la obtención de las EIS. De la misma forma que en el **apartado 3.3.2** las alertas del sistema se muestran en las capturas ya que están se han realizado con el sistema en apagado y no durante una de las pruebas.

A continuación, se va a resumir la función de cada uno de los bloques:

1. **Cathodic cleaning:** repite el proceso explicado en el apartado anterior. Limpia la superficie del electrodo al aplicar un potencial situado en la rama catódica del sistema. De esta manera los inicios del film pasivo desaparecerán teniendo una superficie normalizada.
2. **EIS:** la determinación de los espectros de impedancia requiere de un sistema estacionario. Esto se consigue por aplicación de un potencial antes de que la toma de datos comience. Se van a determinar 3 espectros para cada una de las condiciones de pH. Los potenciales a los que estos espectros se van a determinar son el de circuito abierto y a 50mV por encima y por debajo de OCP. El orden es importante por el posible efecto de los potenciales sobre la superficie, es por esto que se realizan en el orden mostrado en la **figura 19**.
 - 2.1. **Estabilización:** para cada uno de los espectros el potencial aplicado será distinto. En el caso del potencial de circuito abierto se determinará el potencial de la misma forma que en el **apartado 3.3**. Mientras que para los potenciales por encima y por debajo de los de OCP se aplicará un potencial fijo durante 30 minutos antes de comenzar con los espectros.
 - 2.2. **EIS:** los espectros de impedancia se determinan por aplicación de señales de potencial a diferentes frecuencias. Es necesario fijar un rango de frecuencias para realizar las medidas. El rango empleado ha sido el mismo para todos los casos partiendo desde 10^5 Hz hasta 10mHz. Se han tomado 15 puntos por década. Se puede observar en la **figura 20** la función empleada para determinar el espectro. Es necesario fijar el rango de frecuencias a estudiar y la cantidad de puntos que se deben tomar. Las únicas diferencias entre cada uno de los espectros para el mismo electrolito serán los potenciales aplicados antes del espectro.

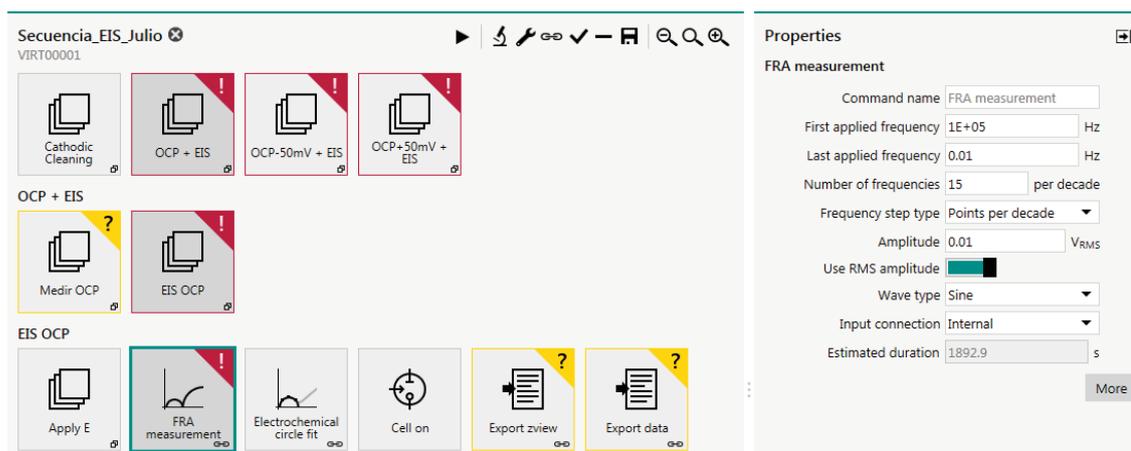


Figura 20. Muestra la estructura interna del conjunto denominado como EIS OCP. Se observa el panel de configuración de la *FRA measurement*.

El software se encarga de simular los datos y representarlos, sin embargo, el tratado de estos datos se realizará por otros medios. El tratamiento realizado se explica en el apartado de resultados. Como resultado de este proceso se obtendrá un archivo con el espectro en un formato de lectura apto para *Microsoft Excel*.

El resultado final es la obtención de 3 archivos con los espectros de impedancia para un potencial de OCP, OCP+50mV y OCP-50mV.

3.4.1. EIS Analyzer Spectrum software

El tratamiento de los espectros ha sido realizado empleando un software de acceso libre llamado *EIS Analyzer Spectrum* de la compañía *ABC Chemistry*. Se trata de un software de tratamiento de espectros de impedancia capaz de simular espectros teóricos y de ajustar espectros experimentales a modelos eléctricos.

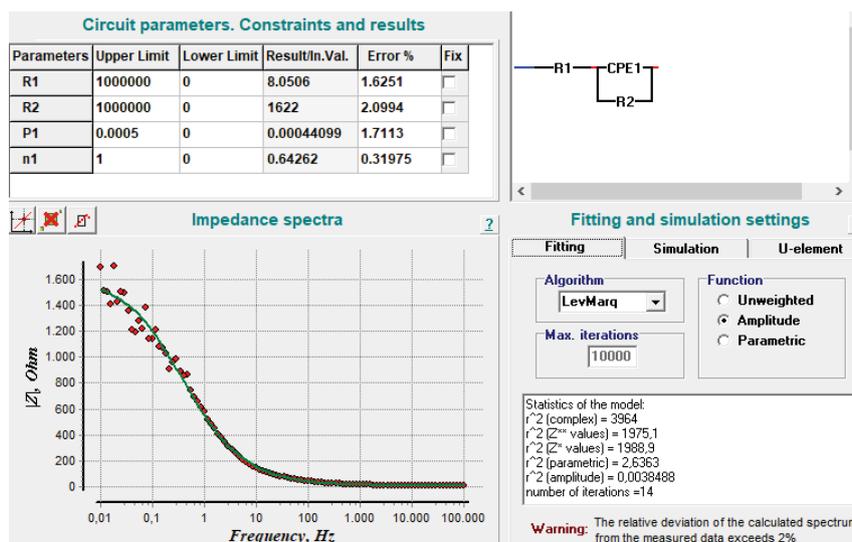


Figura 21. Panel de configuración para el ajuste de modelos eléctricos a los espectros experimentales del software *EIS Analyzer Spectrum*.

En la **figura 21** se puede observar la ventana de configuración para el proceso de ajuste de los espectros experimentales a los modelos eléctricos teóricos. El programa contiene una extensa biblioteca de modelos disponibles y también permite editarlos libremente para ajustar a las necesidades del sistema. En la parte inferior derecha de la imagen se pueden observar las opciones de configuración del ajuste matemático. El software emplea 2 tipos de métodos: los que requieren de una inicialización y los que no. En este trabajo se ha empleado un método que requiere de una inicialización, concretamente el algoritmo de *Levenberg–Marquardt* con la opción de amplitud.

El procedimiento seguido para cada ajuste realizado ha sido el siguiente:

- 1) Carga del documento txt a la base de datos del programa. Es necesario generar este archivo previamente ya que el txt generado por en NOVA 2.1 no se encuentra en el formato que el documento es capaz de leer. Este proceso se ha realiza empleando una función de Mathematica diseñada con el único objetivo de transformar los espectros para que fuesen aptos para la lectura.
- 2) Selección del circuito eléctrico equivalente que va a ser empleado como modelo teórico.
- 3) Inicialización de las variables del circuito. Algunas de las variables que aparecen han sido fijadas puesto que es posible conocer los valores entorno a los cuales se encuentra el valor experimental.

Para cada uno de los ajustes se han realizado iteraciones de las inicializaciones con el objetivo de reducir al mínimo posible el error cometido. Los ajustes obtenidos pueden ser representados diferente manera, entre todas las opciones se encuentran los diagramas de Bode y Nyquist. El resultado obtenido puede ser guardado obteniendo un archivo txt que contiene los resultados experimentales y la simulación teórica realizada.

3.5. Espectro de impedancias en condiciones de tribocorrosión.

Por último, la obtención de los espectros en condiciones tribológicas. Este proceso es el más complicado del proyecto, ya que, como se ha comentado a lo largo del **apartado 1**, el uso de las impedancias requiere de un sistema estacionario o cuasi-estacionario. Esto resulta imposible en un sistema en el cual se están llevando a cabo la corrosión forzada de la superficie y el desgaste de esta por efecto del indentador.

En estas condiciones de trabajo se ha ideado un método capaz de determinar los espectros de impedancia. Para realizar esta medida será necesario hacer uso de las señales compuestas. El principal problema a la hora de realizar ambas experiencias a la par, señales compuestas y tribología en un medio corrosivo, es que a diferencia de los anteriores apartados no existe un software capaz de realizar el proceso de manera automática. Es por esto que las diferentes etapas del proceso han sido ejecutadas en secuencia de manera manual, siendo imposible que todas y cada una de las experiencias fueran idénticas. Junto a este problema surge un problema de sincronización a la hora de medir las respuestas y determinar los espectros. Este problema se explicará con más detalle en el apartado de resultados y conclusiones.

3.5.1. Montaje experimental.

Antes de entrar en el detalle del método es necesario realizar el montaje experimental para la muestra. La principal diferencia respecto a las dos secuencias anteriores es el uso de la base del tribómetro como parte de la celda de reacción.

Se ha hecho uso del mismo sistema de electrodos, esta vez montados sobre la plataforma del tribómetro. Para realizar cualquier tipo de montaje es necesario seguir las instrucciones de uso del tribómetro, puesto que se trata de un equipo de alta precisión que puede desajustarse con cualquier tipo de mal uso.



Figura 22. Tribómetro en posición para montar la probeta sobre la celda.

La base de la celda está unida al eje que hará rotar la probeta, mientras que el indentador irá sujeto al brazo de forma que esté totalmente perpendicular a la superficie de la muestra. Sobre el brazo se colocará la carga elegida, encargada directa del esfuerzo que el indentador realice sobre la muestra. Puesto que en este trabajo el objetivo no es determinar el efecto de la carga o de la velocidad de giro sobre la muestra, todas las experiencias incluso para diferentes materiales han sido realizadas a una velocidad constante de 60 revoluciones por minuto con una carga normal de 5N. El montaje final para todas las experiencias es el que se muestra en la siguiente imagen.

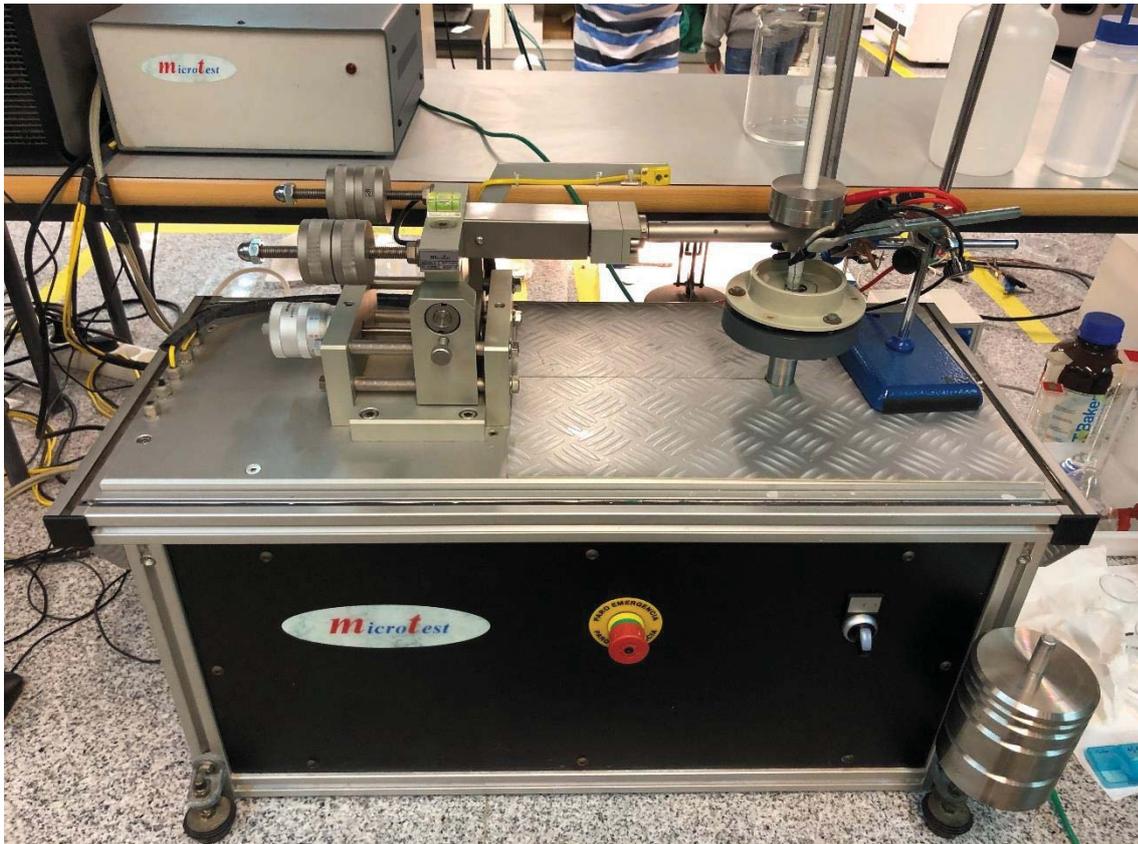


Figura 23. Montaje experimental sobre el tribómetro. El soporte de la derecha es el encargado de mantener los electrodos sumergidos en el electrolito y sin que mantengan contacto con ninguna de las partes móviles.

El electrodo de trabajo está conectado a través del tribómetro de la misma manera que se conectaron en los apartados anteriores, empleado como electrodo de soporte un anillo de platino y como electrodo de referencia uno de Ag/AgCl.

El montaje experimental, en este caso, requiere de la adición de una tarjeta de adquisición de datos para el software de control del potencióstato. Esto se debe, como se ha comentado anteriormente, a la falta de un software especializado. Mediante el uso de la tarjeta de adquisición la onda compuesta enviada por el módulo de frecuencias de *NOVA 2.1* será grabada por un software externo diseñado en *LABVIEW*.

La tarjeta de adquisición estará conectada de forma que la reciba tanto la señal de perturbación de potencial como la intensidad saliente del sistema. Esto se consigue incluyendo las conexiones mostradas en la siguiente imagen y conectado la tarjeta de adquisición al software personalizado.

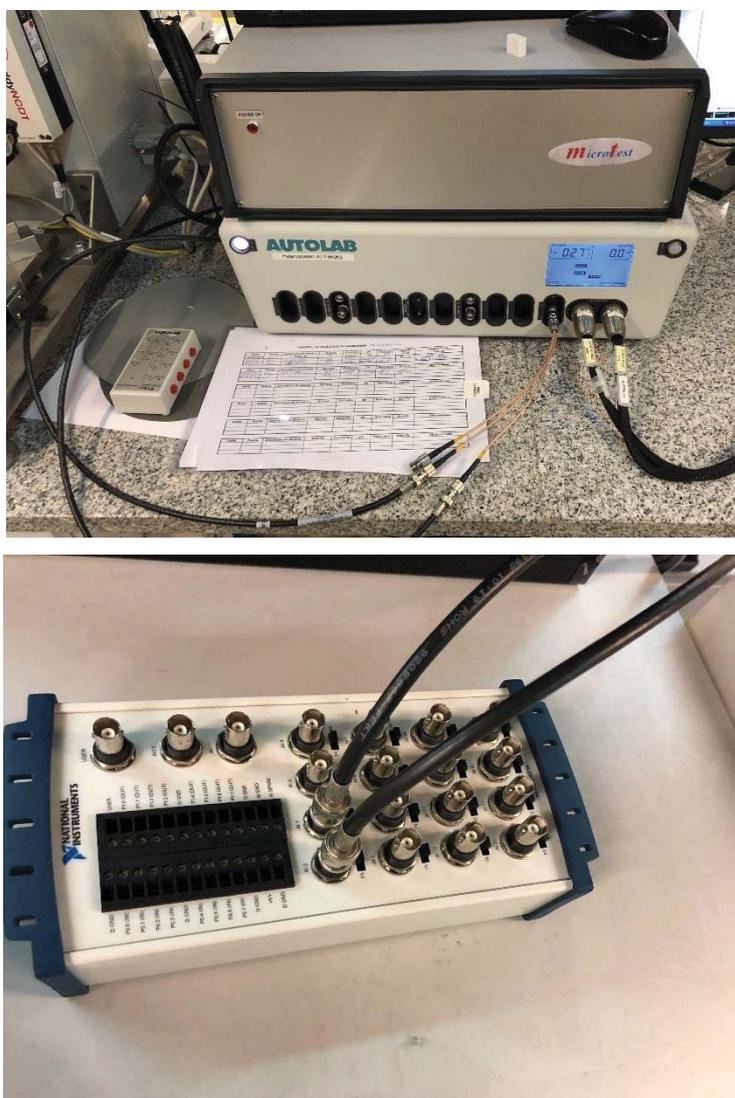


Figura 24. Conexiones del potenciostato y tarjeta de adquisición externa conectada al software personalizado realizado en LABVIEW.

3.5.2. Método experimental y ejecución

Una vez montada la experiencia y con los dos equipos y sus respectivos softwares en marcha, se dará paso a la configuración de cada una de las partes.

Antes de poner a punto las partes necesarias es importante conocer cual es grosso modo la secuencia que se va a realizar sobre el electrodo de trabajo.

- 1) Limpieza catódica y estabilización
- 2) Señal multi-sine generada por el módulo de frecuencias del potenciostato
- 3) Software personalizado para la toma de datos
- 4) Software del tribómetro y secuencia de funcionamiento

Antes de explicar en que consiste cada una de estas partes es necesario conocer el orden de ejecución de esta, puesto que no van seguidas y en su mayoría se ejecutan junto con otros.

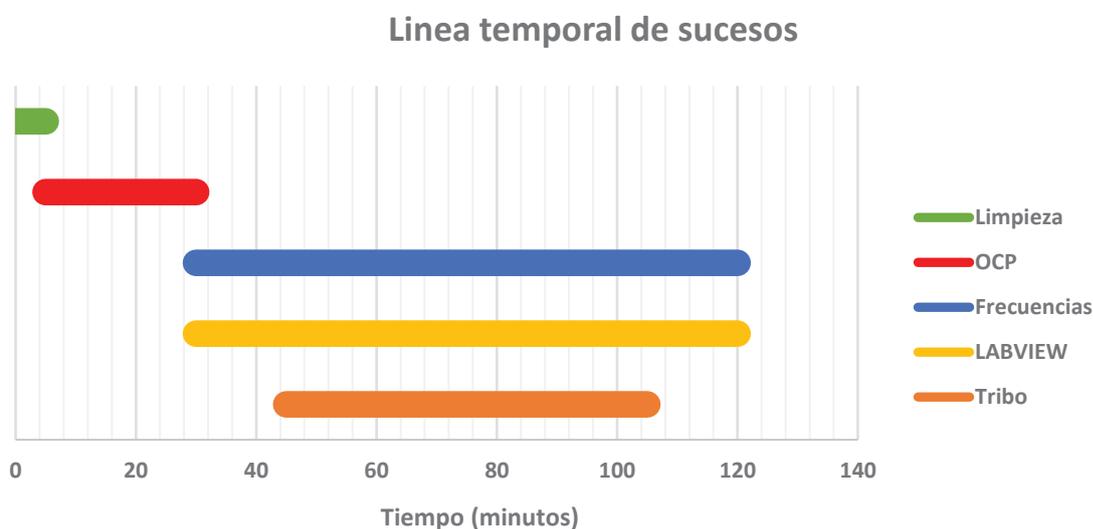


Figura 25. Línea temporal de sucesos durante la secuencia de obtención de los espectros en condiciones tribológicas.

Lo primero que se observa en la gráfica anterior es que la limpieza catódica y la medida del OCP se realizan de forma independiente al resto de operaciones. El proceso se configura empleando una secuencia similar a la del **apartado 3.3** pero sin los procesos destinados al barrido potenciostático.

Una vez normalizada la superficie, comienza el proceso de obtención de los espectros de impedancia mientras actúa el tribómetro. En este punto es necesario cambiar el módulo del software *NOVA 2.1* pasando que es capaz de generar una señal compuesta. Este módulo tiene dos paneles con los que se configurará la señal de perturbación.

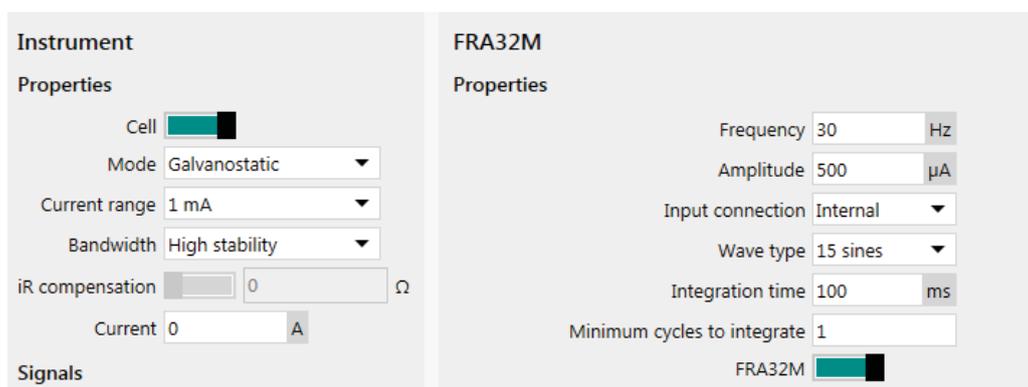


Figura 26. Paneles de configuración del módulo de frecuencias del software *NOVA 2.1*

La zona de la izquierda está destinada a configurar el tipo de señal que va a recibir la celda, mientras que la zona de la derecha permite configurar las propiedades de la perturbación enviada. Las condiciones empleadas para cada una de las disoluciones y materiales han sido siempre las mismas.

Fijando una operación en modo galvanostático ya que proviene de una toma de OCP y el sistema está estable.

La señal de tipo *multisine* se genera introduciendo una frecuencia base y el número de senos que se quieren introducir en la señal. Con estos valores, y fijando la amplitud, el programa generará una señal compuesta de quince senos que tendrá como la frecuencia más baja la fijada en el panel. La información de la señal generada aparecerá en el propio software, mostrando la frecuencia de la señal, la impedancia, la fase, y las partes real e imaginaria de la impedancia obtenida. El problema es que la información mostrada no puede ser obtenida y tratada posteriormente. Es por esto que resulta necesario el software complementario junto con la tarjeta de adquisición. La función de este tercer software es la de obtener los valores de entrada y de salida del sistema estudiado y determinar la impedancia para cada una de las frecuencias que forman parte de la señal.

Como se ha comentado anteriormente, los únicos procesos que suceden de manera individual son los de limpieza y toma de OCP. Las otras 3 etapas sucederán simultáneamente y requieren de la mano humana para su sincronización. Junto con el NOVA y el complementario para guardar los datos, se tiene otro equipo encargado del funcionamiento del tribómetro. En la gráfica se observa como tanto las frecuencias como el guardado de estas en LABVIEW comienzan en el mismo instante, sin embargo, la puesta en marcha del tribómetro comienza ligeramente después (15 minutos de retraso respecto al inicio del módulo de frecuencias. Junto con estos dos programas es necesario poner en marcha el tribómetro. La sincronización de estas tres partes resulta imposible y existe un pequeño desfase que como se verá explicará más adelante resulta determinante a la hora de extraer toda la información deseada.

Los tiempos en los que el tribómetro no se encuentra en funcionamiento, tanto al inicio como al final de la toma de datos, permiten obtener los valores del sistema en estado estacionario y el sistema volviendo a la estabilidad una vez el motor se detiene. La toma de datos requiere de configuración previa y es necesario que el módulo de frecuencias esté en funcionamiento. Es por este que, una vez conectados ambos módulos, se realizará un ajuste hasta que los paneles mostrados en la **figura 29** muestren los valores mostrados en la **figura 27**.

El ajuste de los límites de detección para cada uno de los canales no puede cambiarse en vivo, es por esto que, con el módulo de frecuencias en funcionamiento, se van realizando ajustes hasta que los valores representados coinciden y las gráficas pueden observarse con detalle. Siendo a gráfica de impedancias (abajo a la izquierda) la de mayor interés.

La configuración del tribómetro es sencilla, puesto que las condiciones de este son exactamente las mismas para cada una de las experiencias realizadas. El interés del trabajo no se centra en el efecto que puede tener el material del indentador o en la velocidad de giro de forma que para todas las experiencias la configuración ha sido exactamente la siguiente:

- a) Carga de 5N aplicada sobre el indentador
- b) Una esfera de Al_2O_3 de 3 mm de radio en la punta del indentador
- c) Velocidad de giro de 60 revoluciones por minuto
- d) Tiempo de aplicación de 1 hora
- e) Un radio de indentación de 3mm

Results					
Elapsed time -					
E(DC) (V)	E(AC) (V)	i(DC) (A)	i(AC) (A)	% E	% i
1.522 m	15.09 m	-13.08 μ	111.9 μ	66	49
Freq. (Hz)	Z (Ω)	-Phase ($^{\circ}$)	Z' (Ω)	-Z'' (Ω)	
30.00	1.072 k	10.27	1.055 k	191.2	
90.00	936.1	27.78	828.2	436.3	
150.0	762.4	40.52	579.6	495.3	
210.0	638.2	47.25	433.2	468.7	
270.0	534.5	51.77	330.8	419.9	
390.0	400.9	55.69	226.0	331.2	
570.0	293.1	56.12	163.4	243.3	
750.0	235.0	54.24	137.4	190.7	
990.0	190.3	50.33	121.5	146.5	
1.230 k	164.5	46.26	113.7	118.8	
1.530 k	145.2	41.51	108.7	96.20	
1.830 k	133.2	37.31	105.9	80.71	
2.190 k	123.9	33.07	103.8	67.60	
2.610 k	117.2	29.01	102.5	56.83	
2.970 k	113.4	26.19	101.7	50.04	

Figura 27. Señal generada y respuestas obtenidas al aplicar el módulo de frecuencias de NOVA 2.1.

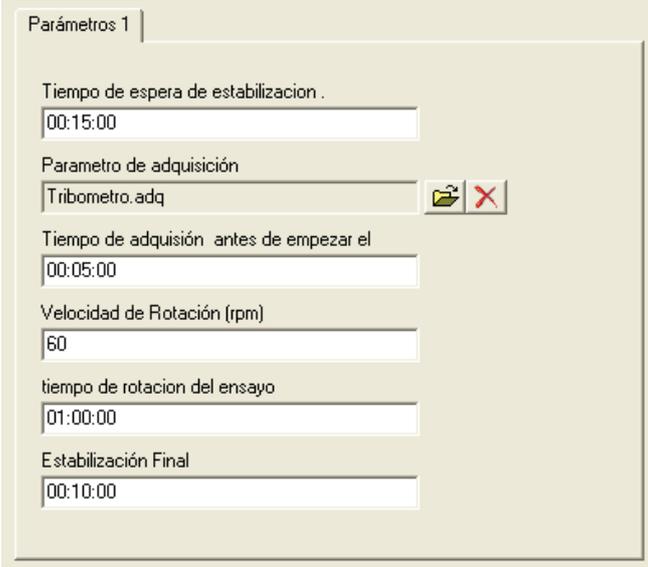
A modo de resumen, se va a realizar una enumeración por pasos de todas las operaciones ejecutadas durante la realización de una de estas experiencias.

- 1.) Montaje de la muestra y los diferentes electrodos sobre la base del tribómetro.
 - a. Es necesario que ninguna de las partes esté en contacto con las superficies móviles para evitar errores de medida o deterioro en el equipo.
- 2.) Conexión de los electrodos al potenciostato AUTOLAB y configuración de las entradas en la tarjeta de adquisición.
- 3.) Puesta en marcha de la secuencia de limpieza y estabilización, que a su vez permite tomar la medida de OCP antes del desgaste.
 - a. Cambiar al módulo de frecuencias una vez se ha terminado la operación
- 4.) Configuración de la señal de entrada desde el panel del módulo de frecuencias, tal cual se ha mostrado en la captura incluida.
 - a. Configuración del software personalizado una vez el módulo de frecuencias está en funcionamiento. Es necesario asegurarse que los valores determinados por el software coinciden con los mostrados en la pantalla de NOVA 2.1

- b. Los valores fijados como límite de lectura de cada uno de los canales (*threshold*) necesitan ser lo suficientemente seguros como para que una vez comience a girar la base y las medidas cambien ninguno de los valores medidos se sale del rango de adquisición. Esto se ha conseguido en todos los casos bajando el valor por debajo de lo estrictamente necesario.

5.) Configuración del software encargado de controlar el funcionamiento del tribómetro como se muestra en la **figura 28**.

Estos son los pasos seguidos en la ejecución de cada una de las repeticiones de esta prueba. Como se ha comentado anteriormente se trata de una sincronización manual y en esencia incluye diferencias entre cada una de las repeticiones. Las diferencias principales entre cada una de las repeticiones vendrán dadas en la precisión de la toma de los datos, la configuración de los límites de detección en cada uno de los canales y los tiempos exactos de toma de datos previos al funcionamiento del motor del tribómetro.



Parámetros 1

Tiempo de espera de estabilización .
00:15:00

Parametro de adquisición
Tribometro.adq  

Tiempo de adquisición antes de empezar el
00:05:00

Velocidad de Rotación (rpm)
60

tiempo de rotacion del ensayo
01:00:00

Estabilización Final
00:10:00

Figura 28. Configuración del tribómetro

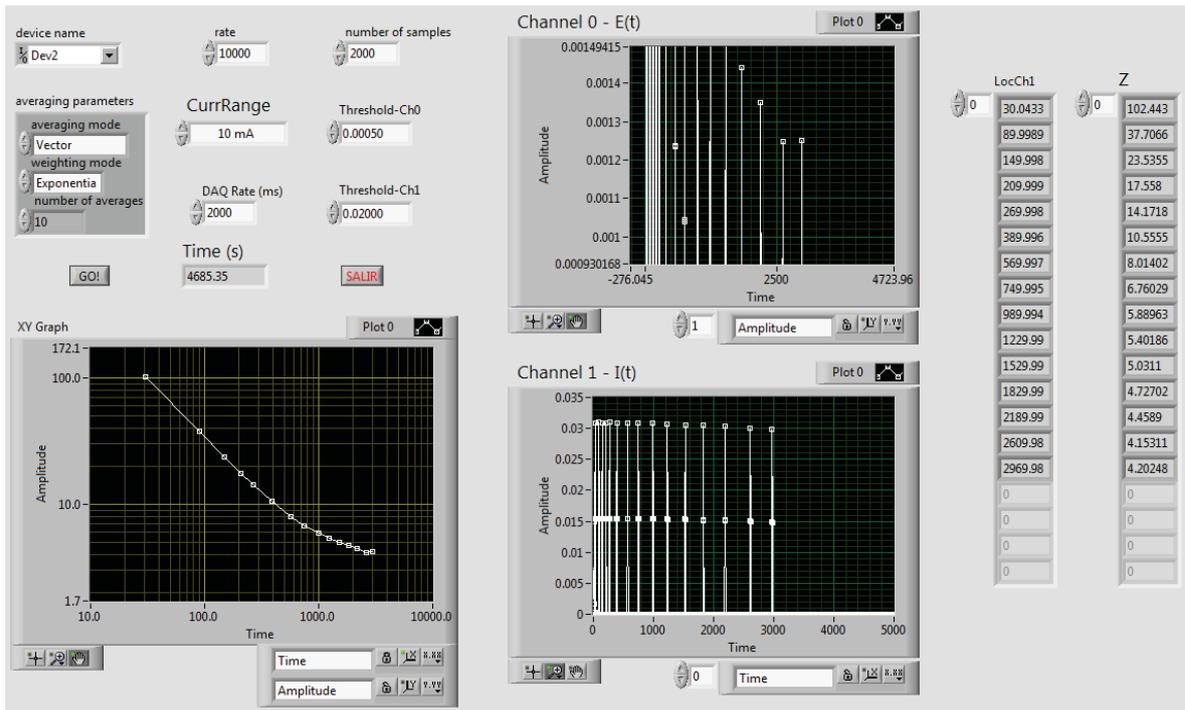


Figura 29. Toma de datos mediante el software diseñado en *labview*.

4. RESULTADOS

Manteniendo la estructura que se ha empleado en el anterior apartado se van a presentar, parte por parte, los resultados de cada una de las etapas. La estructura a seguir será la siguiente:

- 1) Caracterización electroquímica.
- 2) Espectro de impedancias en condiciones de corrosión forzada.
- 3) EIS aplicando una señal múltiple en condiciones de tribocorrosión.

4.1. Caracterización electroquímica

Aplicando la secuencia expuesta en el apartado **3.3** se han determinado en el mismo procedimiento los valores de potencial de circuito abierto y las curvas de polarización para cada una de las condiciones.

La aleación de CoCrMo ha sido estudiada en todas las disoluciones preparadas, mientras que el Ti6Al4V ha sido estudiado únicamente en la presencia de la disolución más ácida. Con el objetivo de acortar a partir de ahora se va a referir a cada una de las disoluciones por el pH, siendo estas pH2, pH5, pH7 y pH9. Las disoluciones empleadas en cada una de las aleaciones han sido las mismas y el método de preparación es el incluido en el apartado **3.2**

pH	Aleación	OCP(V)
2	CoCrMo	-0.3526
5	CoCrMo	-0.2889
7	CoCrMo	-0.3301
9	CoCrMo	-0.2411
2	Ti6Al4V	-0.0170

Tabla 1. Potencial de circuito abierto obtenido para cada una de las condiciones estudiadas.

Junto con el potencial de circuito abierto se han determinado los parámetros electroquímicos que se pueden extraer de una curva de polarización. Como se ha explicado en el **apartado 1.3** en el desarrollo de las expresiones de Butler-Volmer, se pueden determinar los valores de los coeficientes de Tafel mediante linealización de las curvas de polarización.

La función empleada requiere de un documento de texto que incluya los valores de todo el barrido de potenciales (rama anódica y rama catódica), de un valor de potencial entorno al cual se realice la linealización y la temperatura ambiente de cada una de las experiencias. Se han determinado los valores para cada uno de los casos empleando 25^o C como valor de temperatura y 0.1 V de amplitud de potencial sobre el que determinar las pendientes de Tafel. En la **31** se pueden observar tanto la estructura de entrada como la de salida.

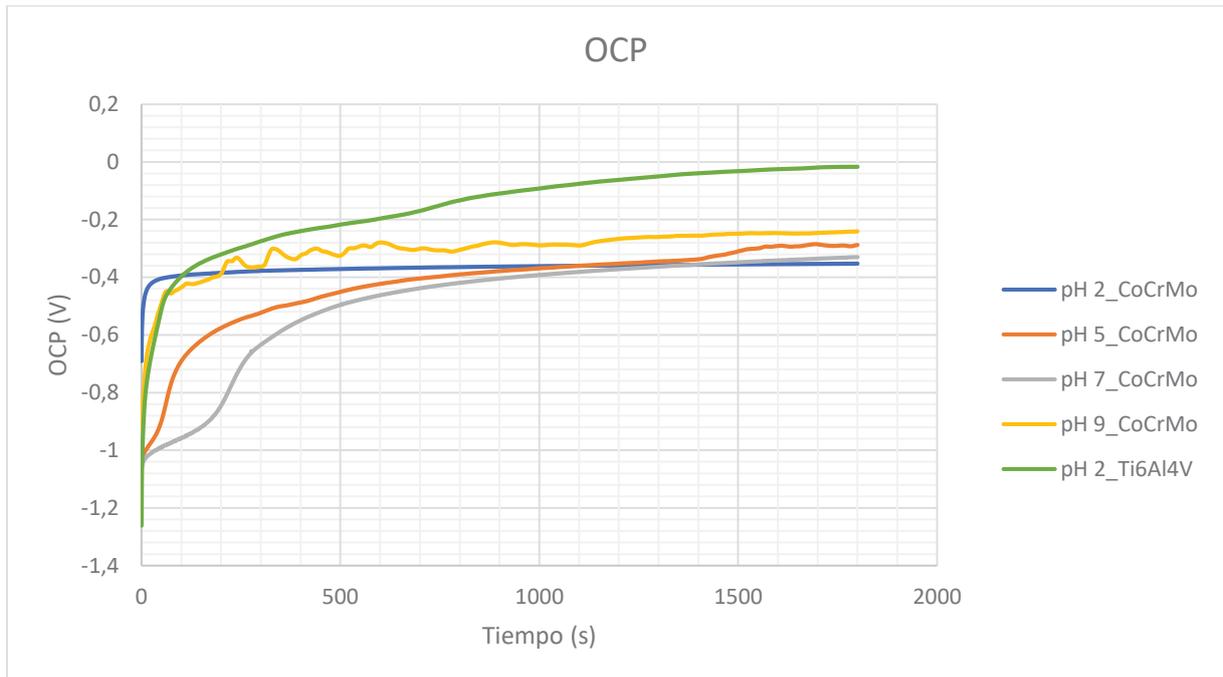


Figura 30. Desarrollo del potencial a circuito abierto para los electrodos de trabajo.

Se puede observar cómo, conforme avanza el tiempo los potenciales se desarrollan hacia valores más nobles, esto se debe a la formación de la capa protectora en su superficie. Para las condiciones más ácidas el valor del potencial es el menos noble de todos, mientras que para las condiciones más básicas se obtiene el potencial más noble de los 4. Se esperaría que estuvieran ordenados de más a menos ácido, sin embargo, los resultados a pH5 no mantienen esta tendencia, situándose entre los de pH 9 y 7.

BVLinFit::usage =

```
"BVLinFit[filename,E_window,tC,grfQ] fits in the Tafel domain the polarization experiment
data to the Butler-Volmer equation defined as:  $i = i_0 ( \text{Exp}[\text{slp}_{\text{an}}(E-E_{\text{eq}})] - \text{Exp}[-\text{slp}_{\text{cat}}(E-E_{\text{eq}})] )$ .
The quantities  $\text{slp}_{\text{an}}$  and  $\text{slp}_{\text{cat}}$  are defined as  $\text{slp}_{\text{an}} = \frac{\alpha_{\text{an}} F}{RT}$  and  $\text{slp}_{\text{cat}} = \frac{\alpha_{\text{cat}} F}{RT}$ . The
Tafel slopes are calculated accordingly as  $b_{\text{an}} = \frac{\text{Log}[10]}{\text{slp}_{\text{an}}}$  and  $b_{\text{cat}} = \frac{\text{Log}[10]}{\text{slp}_{\text{cat}}}$ . The
function returns the polarization resistance,  $R_p$ . 'filename' is the file to process;
'E_window' is the potential window in the cathodic and anodic direction around the  $E_{\text{zero}}$ 
to fit the data; 'tC' is the Celsius temperature; 'grfQ' is logical variable [True,False]
to plot the result. The function returns  $\{i_0, E_{\text{eq}}, \text{slp}_{\text{an}}, \text{slp}_{\text{cat}}, \alpha_{\text{an}}, \alpha_{\text{cat}}, b_{\text{an}}, b_{\text{cat}}, R_p\}$ ."
```

Figura 31. Texto explicativo de la función de linealización de Buttler-Volmer en *Mathematica*. Muestra la estructura de entrada necesaria para la función y los valores de salida que obtiene.

Material	pH	i_0	E_{eq}	slp_{an}	slp_{cat}
CoCrMo	2	6.30E-06	-0.3761	11.2409	27.6808
CoCrMo	5	8.61E-07	-0.5281	20.3182	18.6036
CoCrMo	7	2.06E-05	-1.015	10.2541	28.6677
CoCrMo	9	1.31E-05	-1.0117	11.4985	27.4232
Ti6Al4V	2	1.56E-06	-0.3915	6.8277	32.094

Material	pH	α_{an}	α_{cat}	b_{an}	b_{cat}	R_p
CoCrMo	2	0.2888	0.7112	0.2048	0.0832	4072.12
CoCrMo	5	0.5521	0.478	0.1133	0.1238	29840
CoCrMo	7	0.2635	0.7365	0.2246	0.0803	1249.02
CoCrMo	9	0.2954	0.7046	0.2003	0.084	1959.82
Ti6Al4V	2	0.1754	0.8246	0.3372	0.717	16484.3

Tabla 2 Variables electroquímicas determinadas para todas las experiencias. El rango de potenciales tomado para las aproximaciones de Tafel ha sido de 10 a 20 mV entorno al potencial de corrosión.

Todas las variables determinadas mediante la aproximación de Tafel son de utilidad y permiten caracterizar el medio, sin embargo, son dignos de mención los valores de R_p determinados. Ya que dan una información importante sobre el valor de la resistencia de la doble capa cuando se estudian los modelos eléctricos para espectros de impedancia.

Junto con la determinación matemática de los parámetros electroquímicos se realizó la representación gráfica de las curvas de polarización. Como se ha comentado en el punto 1.3 de este trabajo, las curvas de polarización muestran los tramos de diferente comportamiento por los que pasa el electrodo de trabajo en función del potencial aplicado.

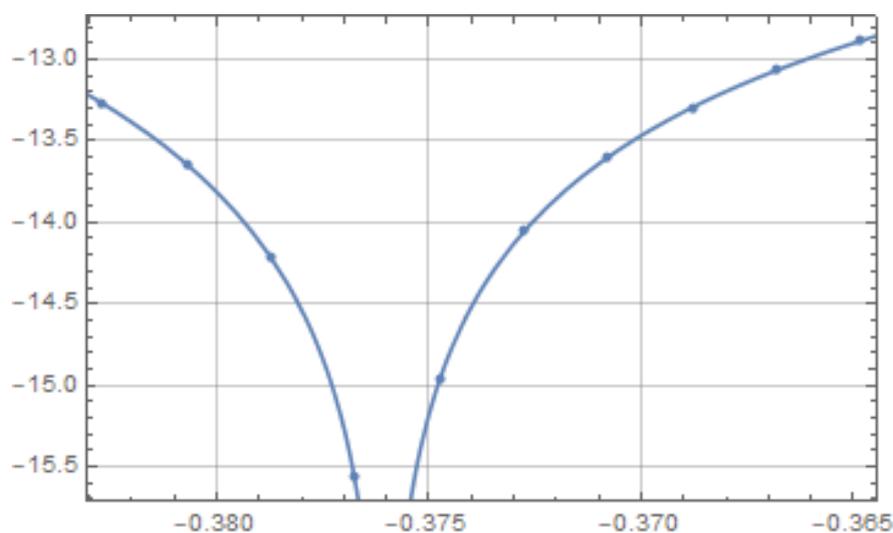


Figura 32. Ajuste gráfico realizado en *Mathematica* de la experiencia con CoCrMo a pH2

En el caso de las muestras de CoCrMo, todas las condiciones mostraban los mismos tipos de comportamientos:

- a) Una zona de reacción catódica en la cual el metal se reduce, para potenciales suficientemente negativos el metal puede actuar como electrodo en la reacción de reducción del H_2
- b) Una zona en la que el metal se corroe libremente liberando partículas de óxido metálico a la disolución o zona de reacción anódica.
- c) Un tramo estable o de pasividad, en el cual el metal es capaz de formar una superficie estable de óxidos que aísla de la disolución al metal evitando así más corrosión.
- d) Cuando el potencial es lo suficientemente alto, incluso los óxidos superficiales se desarrollan liberándose y dejando de nuevo a la superficie desprotegida. Esta se oxidará a marchas forzadas hasta que se alcancen potenciales en los que incluso el O^2 se forme.

El potencial de cambio entre cada una de estas zonas o tramos dependerá únicamente del sistema que se esté estudiando, en este caso los cambios presenciados en las diferentes gráficas se deberán principalmente a la variación del pH de las disoluciones empleadas.

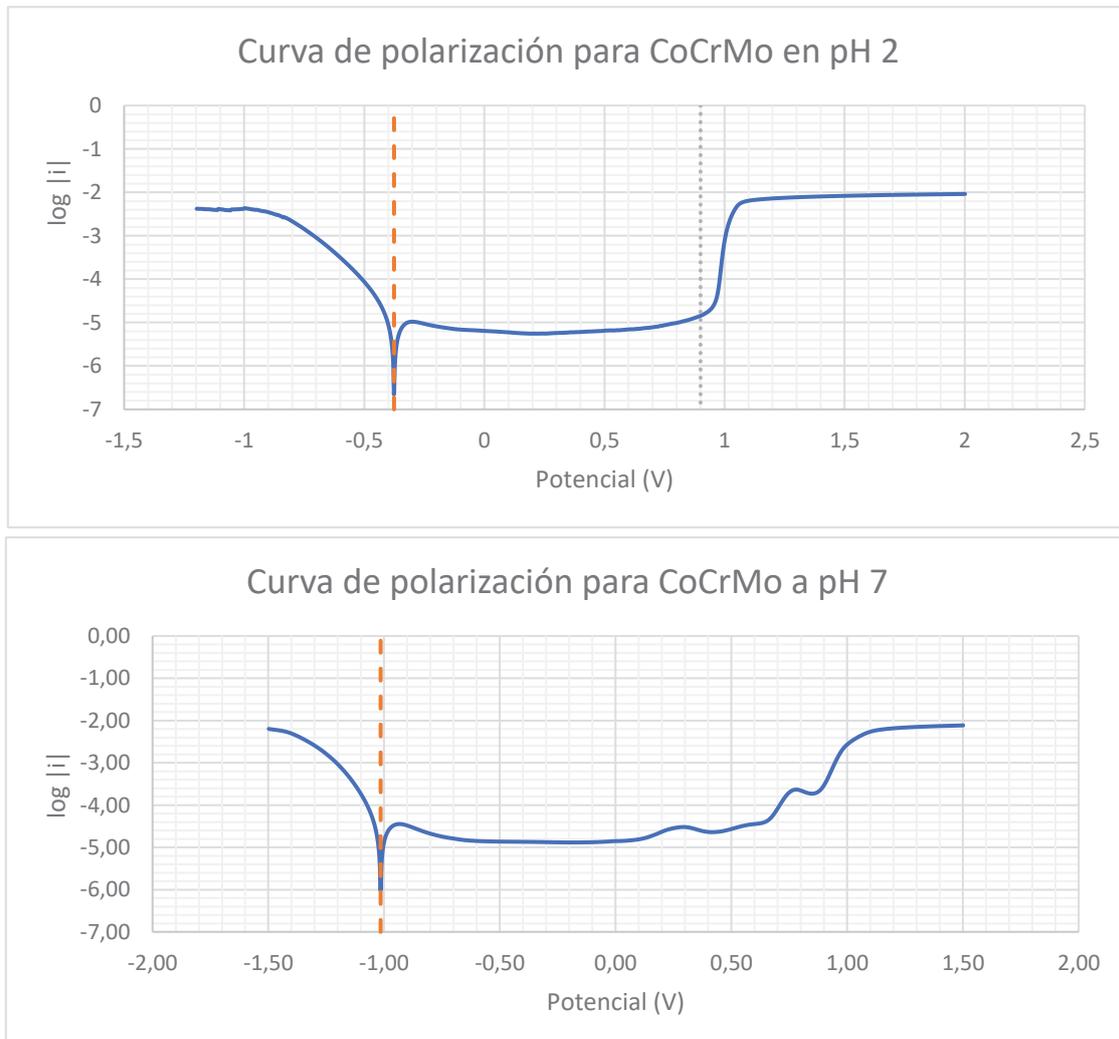


Figura 33. Curvas de polarización determinadas para el CoCrMo en condiciones de pH2 (a) y pH7 (b).

A simple vista es posible apreciar como para el pH7 la curva no es tan clara a la hora de separar sus zonas. Esto puede deberse a diferentes razones, como puede ser la composición de la disolución, los mecanismos de transporte tanto de materia como de carga, etc.

Tomando como ejemplo la gráfica de pH2 (**33.a**) y comparándola con la **figura 5** incluida en el **apartado 1.4** sobre la corrosión se pueden delimitar claramente las zonas a las que se hace referencia en esta gráfica.

- a) **Zona catódica:** se encuentra situada a la izquierda del potencial de corrosión marcado por la línea discontinua. Se aprecia claramente como el $\log |i|$ alcanza un valor en el cual se mantiene estacionario, esto se debe a que la superficie metálica se encuentra totalmente reducida. En esta zona es donde se sitúa el proceso de limpieza catódica introducido como primer paso en todas las secuencias realizadas.
- b) **Zona anódica y zona pasiva:** situada desde el marcador hacia la derecha. Tiene una tendencia creciente que alcanza rápidamente un punto de inflexión. El punto de inflexión se conoce como potencial de pasividad, se trata de el punto en el cual el electrodo es capaz de formar una capa estable de óxidos capaz de protegerle ante la corrosión exterior. La superficie ha cambiado su química y por lo tanto los mecanismos de la corrosión, es apreciable un descenso respecto al punto de inflexión, situando así el plateau ligeramente por debajo.
- c) **Zona transpasiva:** cuando el potencial avanza lo suficiente incluso la superficie protectora comienza a degradarse. Es en este punto, marcado por la línea punteada, se observa un aumento de la intensidad de corriente. La corriente que circula está siendo destinada a degradar la capa pasiva y los metales que estaban protegidos debajo de esta.
- d) Tras la zona de transpasividad los compuestos pueden presentar diferentes comportamientos. Como se muestra en la gráfica de la **figura 5**, comienza el desarrollo del O₂ presente en el medio, junto con el resto de posibles reacciones parasitarias. Sin embargo, en la gráfica **40.a** para el pH2 se observa como se alcanza un nuevo estado estacionario. El aumento lineal de la corriente y de la intensidad de corriente dependería de que el sistema no estuviera limitado ni por transferencia de carga ni por transferencia de materia. Para potenciales crecientemente positivos la corrosión y el resto de reacciones parasitarias avanzarían sin límite. Sin embargo, en los sistemas reales aparecen problemas de transferencia de materia, dejando el avance de la reacción detenido en un punto. Este es el comportamiento que se puede observar en la gráfica de pH2.

A continuación, se van a mostrar las curvas de polarización para todos los pHs en presencia de los electrodos de CoCrMo.

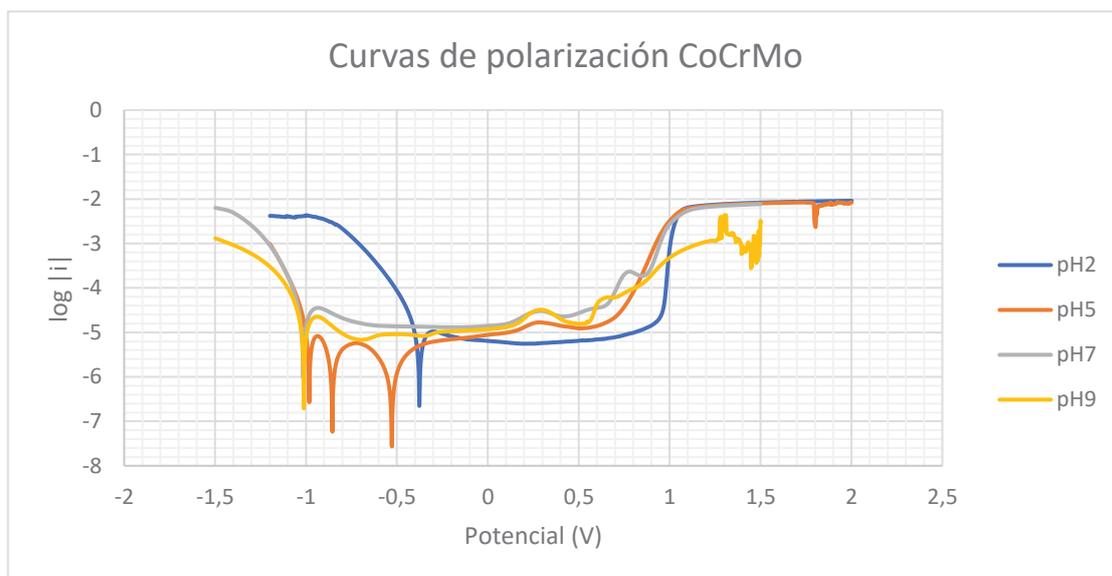


Figura 34. Curvas de polarización del CoCrMo

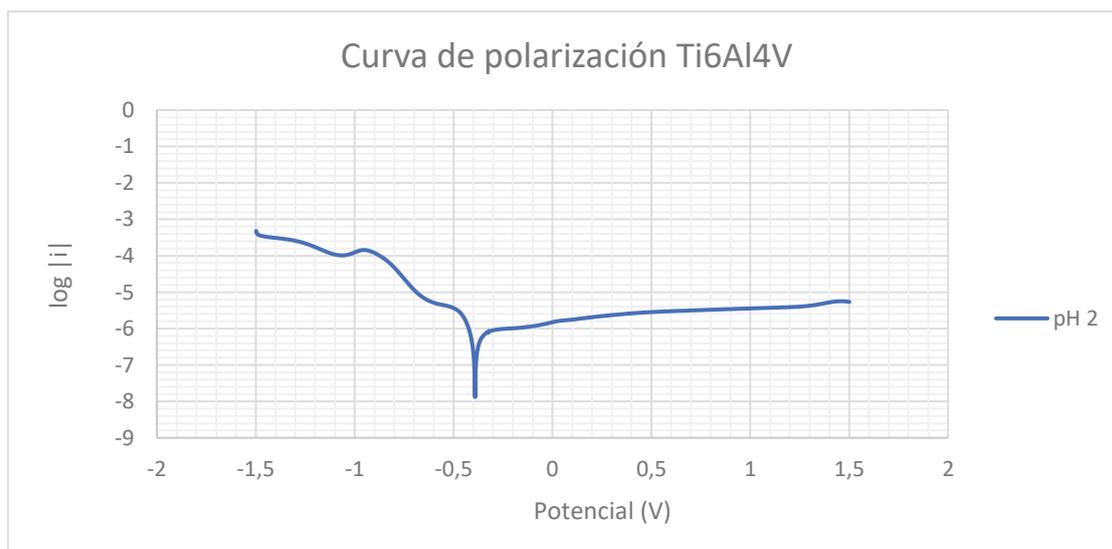


Figura 35. Curva de polarización para el Ti6Al4V a pH2

Cuando el fenómeno fue observado por primera vez se decidió realizar una repetición de la experiencia para comprobar la reproductibilidad del fenómeno y determinar si era o no un error experimental. Se comprobó como la repetición para las mismas condiciones mostraba un comportamiento prácticamente idéntico. Es posible comprobar como los potenciales de corrosión mostrados en la **tabla 2** coinciden con los potenciales que se observan en la **figura 34**. A excepción del obtenido para pH5. Las curvas de polarización para pH5 presentan un fenómeno curioso, ya que cuando se representan aparecen 3 potenciales de corrosión. Esto no puede ser, ya que para sistema solo existe un potencial de corrosión, el cual se da cuando el valor de la corriente es igual a 0, como se trata de una representación logarítmica en los puntos iguales a cero el resultado tiende a menos infinito. Que se observen 3 valores que tienen a menos infinito no significa la existencia de 3 potenciales distintos de

corrosión, sino que el sistema, por las razones que sea en esas condiciones pasa 3 veces por el 0, siendo solo una de ellas debida a que las intensidades parciales se anulen entre ellas dando lugar a una intensidad total igual a 0. Este fenómeno se aprecia en la **figura 8**.

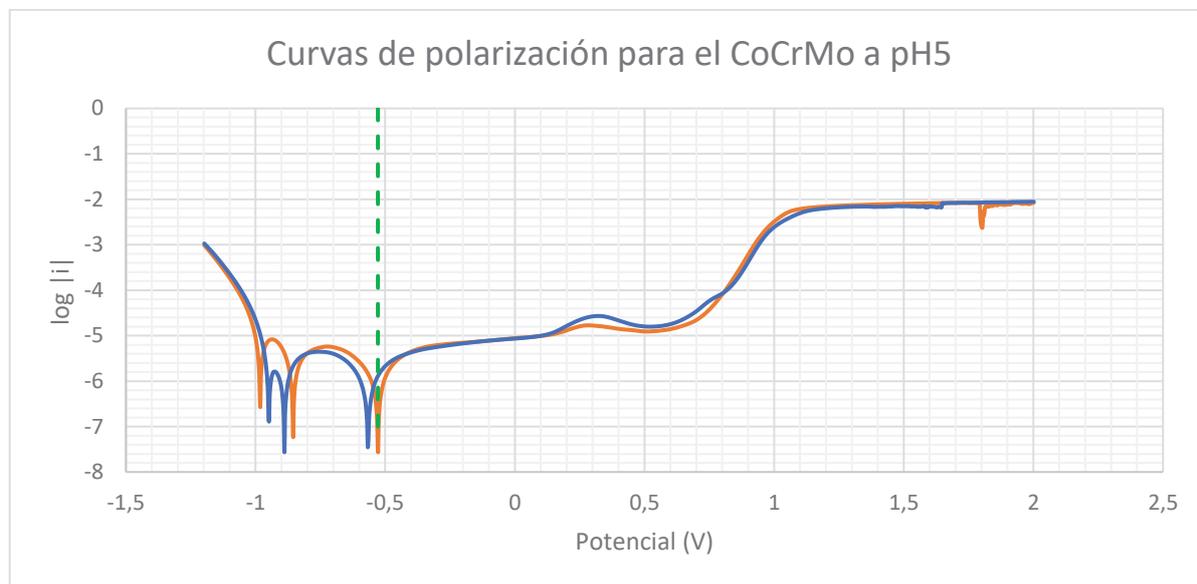


Figura 36. Curvas de polarización para el pH5. La línea discontinua marca el potencial de corrosión determinado en *Mathematica* (TABLA).

En el artículo de **Y. J. Li y Y. G. Wang de 2015** se intenta establecer un modelo práctico para explicar las situaciones en las que más de un paso por el 0 (**figura 37**) aparece durante el desarrollo de una curva de polarización. En este artículo se achaca la aparición del problema a la ratio de escaneo para la curva de polarización, ya que para la misma pareja electrodo/electrolito solo aparecen múltiples picos para una velocidad de escaneo concreta. La principal razón que dan para explicar este fenómeno es la química superficial y los cambios en la microestructura en función de la velocidad de escaneo, dando lugar a la aparición de productos en la superficie que son capaces de cambiar el comportamiento del sistema de forma puntual.

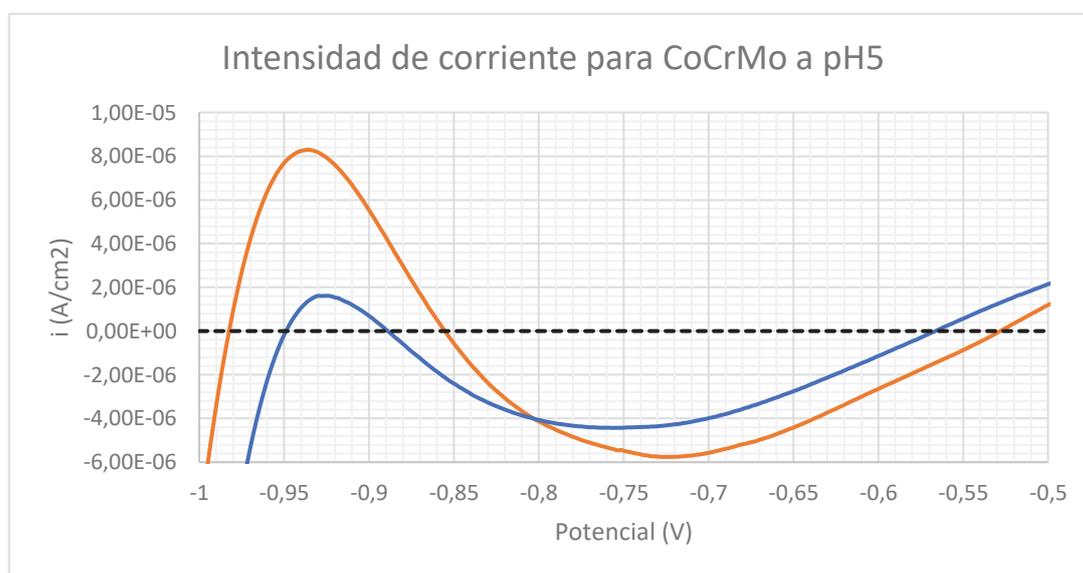


Figura 37. Tramo de curva de polarización del CoCrMo a pH5.

Las causas por las cuales únicamente la representación a pH5 muestra este fenómeno son desconocidas, pero se puede suponer que los cambios en la química superficial en función del pH resultan en un conjunto de fenómenos que desemboca en la aparición de varios pasos por el 0 para la intensidad de corriente.

En último lugar, es necesario determinar cual de los picos es que representa el potencial de corrosión real. Se observa como en la **figura 36** la marca vertical colocada en el valor mostrado en la **tabla 2** coincide con uno de los cortes. Sin embargo, si observamos la forma de todas las curvas de izquierda a derecha se aprecia cómo después del primero corte (E_{corr}) aparece la zona de pasividad del sistema seguida a potenciales suficientemente altos de la zona transpasiva. Teniendo esto en cuenta se podría afirmar que los resultados obtenidos en la **tabla 2** no muestran el pico adecuado.

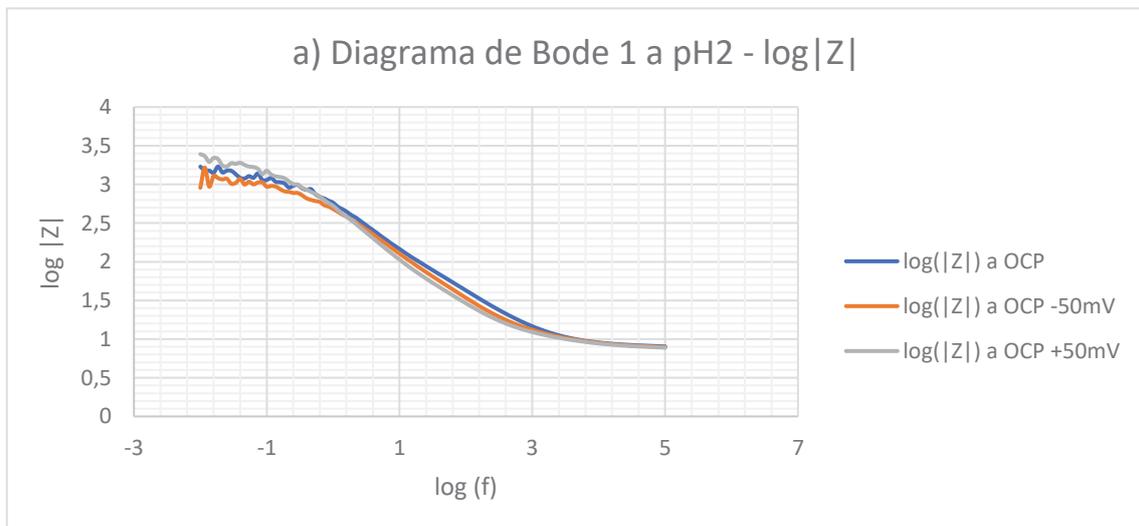
4.2. Espectro de impedancias y circuitos eléctricos equivalentes

La secuencia experimental diseñada para la determinación de los espectros de impedancia tenía un objetivo principal, comprobar el efecto de pequeñas variaciones de potencial respecto al OCP en la estructura interna del sistema. Para conseguirlo se decidió realizar el espectro a OCP de cada una de las parejas de electrodo-electrolito y a 50mV por encima y por debajo del OCP. Este rango de potenciales permitirá conocer el comportamiento del sistema en condiciones ligeramente catódicas y anódicas.

4.2.1. Métodos gráficos; representaciones de Nyquist y Bode

Las representaciones de Bode y Nyquist permiten extraer información directamente de la gráfica sin necesidad de ajustar modelos matemáticos a los resultados experimentales. A continuación, se van a incluir las representaciones de Bode y Nyquist para el CoCrMo. Se han realizado cinco tipos de representaciones distintas, se van a emplear las realizadas a condiciones de pH 2 como ejemplo seguidas del resto de representaciones. En todos los diagramas de Bode se representa el logaritmo de la frecuencia respecto a alguna de las otras variables. Las 4 representaciones de bode realizadas son:

- a) **Log (f) vs log |Z|**
- b) **Log (f) vs Fase**



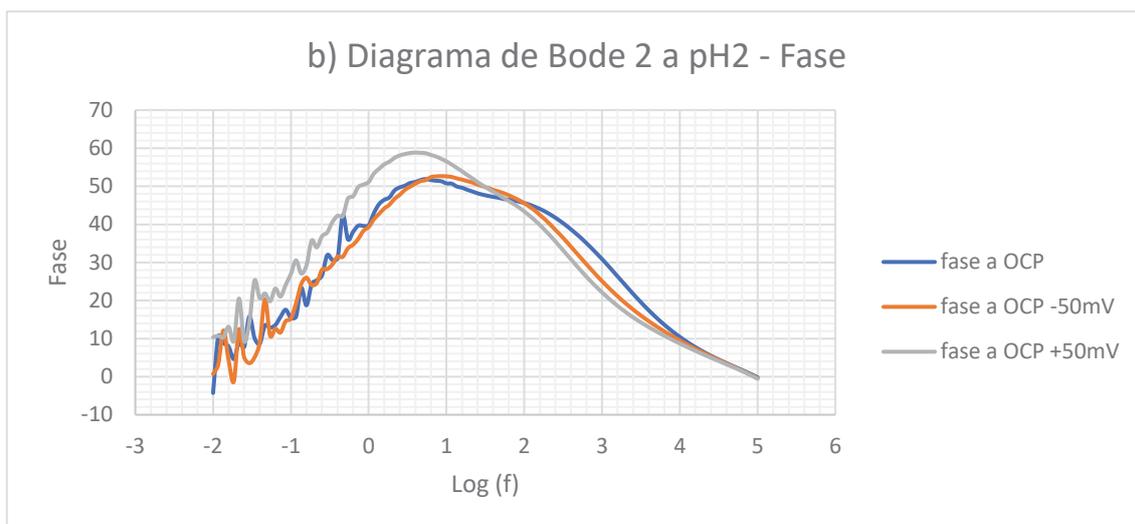


Figura 38. Representaciones de Bode para el CoCrMo en condiciones de pH2.

Se puede observar como las representaciones **38.a** y **38.b** se asemejan bastante con las mostradas en la **figura 10.b**. Se aprecia como a baja frecuencia los resultados obtenidos tienen una distribución considerable. El sistema se encuentra estabilizado ya que se dedica parte de la secuencia a generar unas condiciones estacionarias antes de la toma de cualquiera de los espectros. Es, por lo tanto, posible afirmar que las irregularidades mostradas en los tramos de bajo potencial son propias del método y que resultan sumamente difíciles de reducir.

También se puede observar como en la **figura 38.a** parece que no se llega a determinar todo el comportamiento del sistema. El estacionario mostrado en los ejemplos teóricos apenas se percibe para el caso de pH2, esto se debe a que el rango de frecuencias elegido no incluye el comportamiento por completo, sería necesario que el valor mínimo de impedancias fuera inferior. Esto supondría un grave problema, ya que los tiempos de ejecución para cada espectro se dispararían y no sería factible realizar esto para todos los casos.

De todas formas, considerando adecuada la forma presentada en la **figura 10.b** se puede intuir ligeramente para el caso a pH2 del cobalto, mientras que en el resto de condiciones para este tipo de electrodo el módulo de la impedancia no alcanza a representar todos los comportamientos.

La gráfica de Nyquist muestra los cambios de la parte imaginaria en función de la parte real. En la **figura 10** del **apartado 1.4** la gráfica de Nyquist para un el modelo mostrado en la figura resulta en un semicírculo. Es posible extraer información de la propia forma de la gráfica, la cual se complica conforme entran en conjunción más elementos en el modelo electrónico. Para el caso más simple, como el mostrado, la respuesta es clara, y las conclusiones se pueden extraer directamente de la representación gráfica. El problema aparece cuando se realiza esta misma representación para cualquiera de las condiciones estudiadas en este trabajo.

Los resultados de la gráfica de Nyquist para el CoCrMo en condiciones de pH2 se muestran en la **figura 39**. Se observa directamente como los resultados se dispersan considerablemente conforme disminuye la frecuencia.

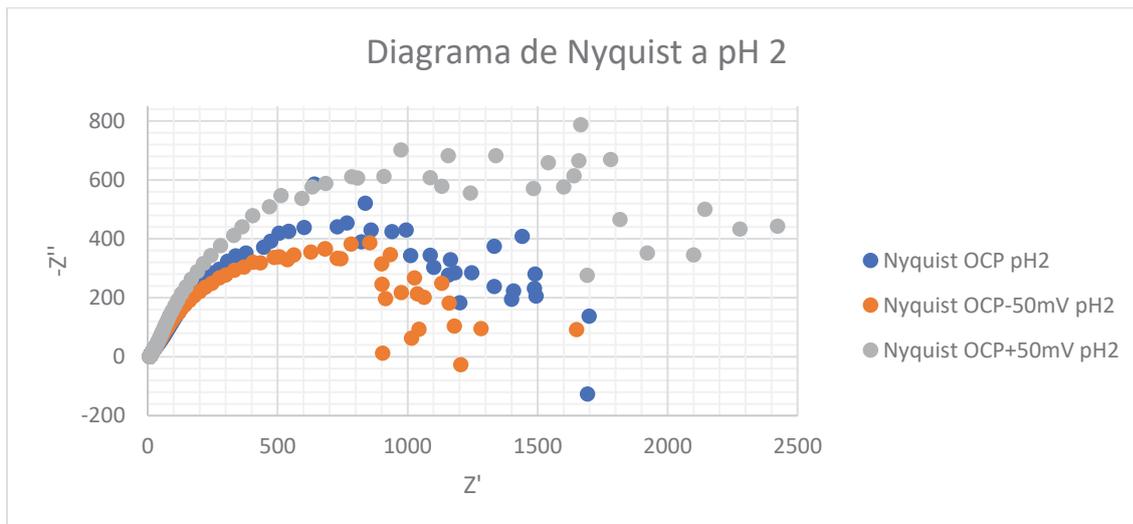
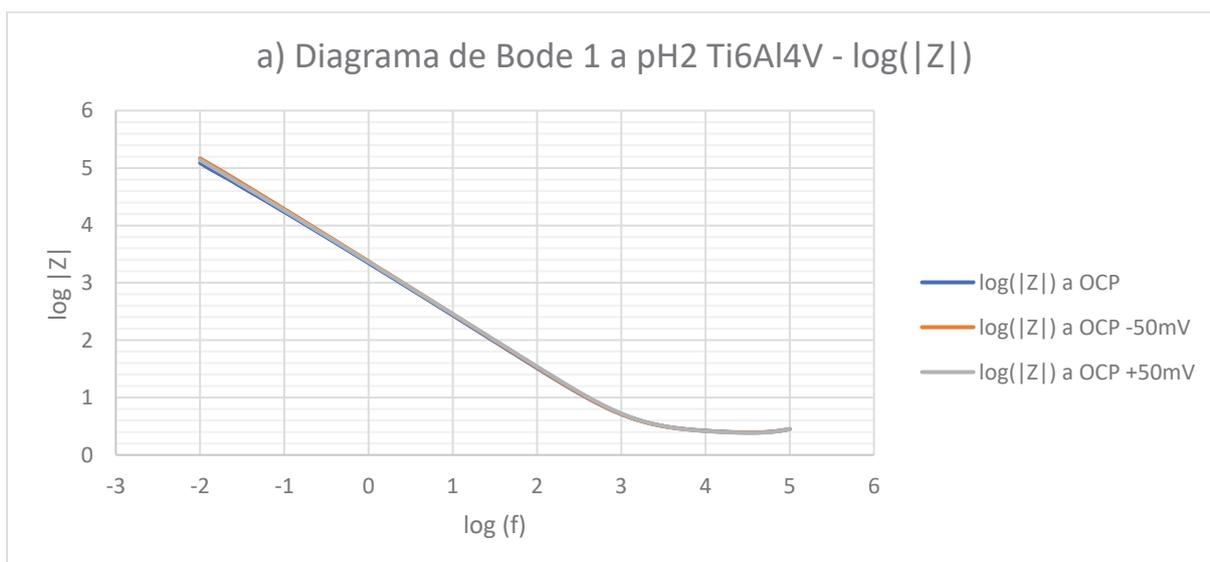


Figura 39. Representación de Nyquist para todos los potenciales en condiciones de pH2.

En el conjunto de representaciones realizadas sobre el CoCrMo a pH2 se puede extraer otra conclusión, por lo general los resultados resultan consistentes y prácticamente idénticos entre los diferentes potenciales. A bajas frecuencias se aprecian las diferencias entre los resultados correspondientes a cada uno de los potenciales, observando en las zonas más inestables como los valores obtenidos a potencial de OCP se sitúan entre los potenciales catódicos y anódicos. Si se observa el otro extremo se puede afirmar que a altas frecuencias las diferencias entre los tres potenciales son inexistentes existiendo tramos prácticamente lineales en los cuatro diagramas. Es posible por lo tanto afirmar que a condiciones ácidas (pH2) que los resultados obtenidos para los tres potenciales resultan idénticos.

Los resultados obtenidos para condiciones de pH2 con electrodos de CoCrMo van a ser comparados con los del Ti6Al4V a esas mismas condiciones. Las **figuras 40.a y 40.b** muestran los diagramas de Bode y Nyquist para el titanio.



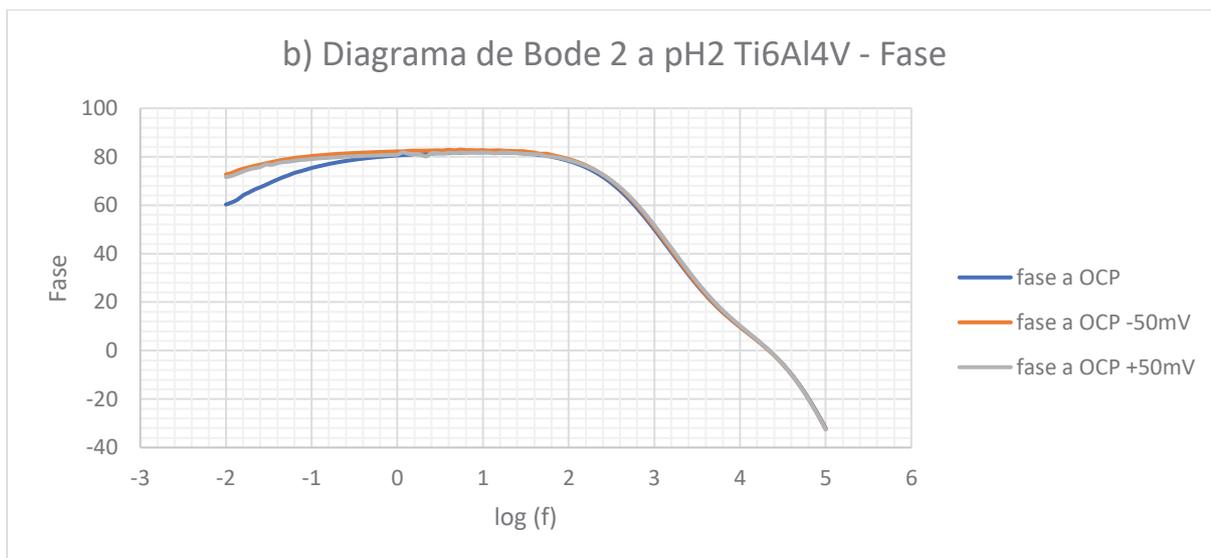


Figura 40. Diagramas de Bode para el módulo de la impedancia y la fase con el titanio como electrodo.

Los resultados obtenidos para el titanio resultan mucho más claros que los del cobalto. A baja frecuencia no se observa ningún tipo de dispersión. Sin embargo, se observa cómo ninguna de las dos gráficas está completa. Tanto la **40.a** que no alcanza el valor estacionario a baja frecuencia, como la que representa la fase. Esto se debe a que para las condiciones estudiadas el rango de frecuencia elegido no incluye la totalidad del comportamiento del sistema.

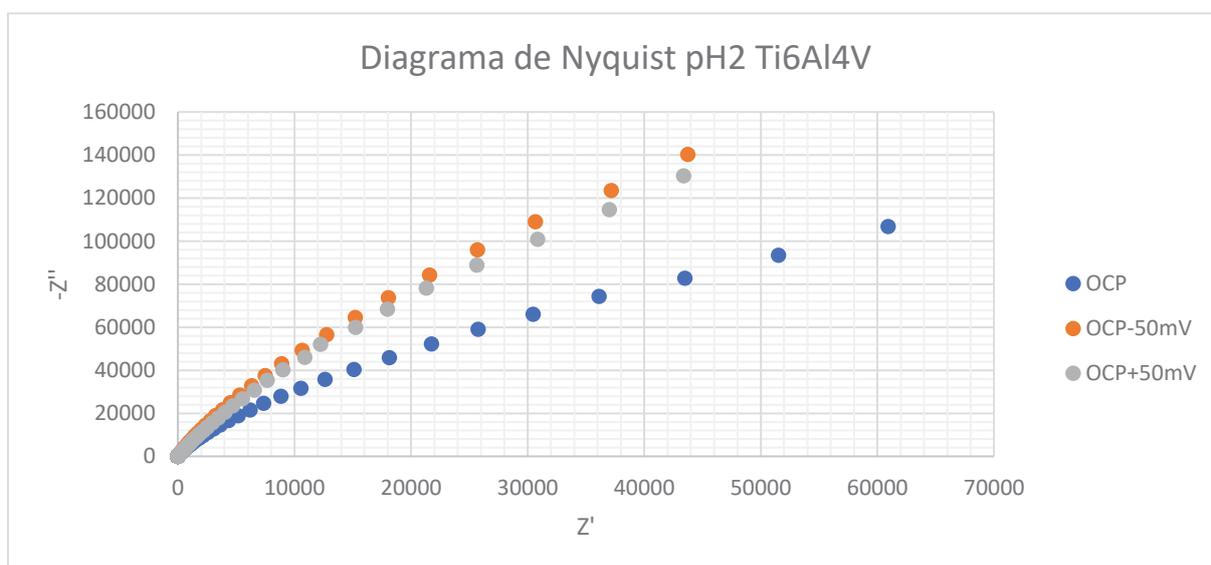


Figura 41. Diagrama de Nyquist para el Ti6Al4V con electrolito de pH2.

De nuevo, la forma observada en los diagramas de Nyquist no permite extraer ningún tipo de conclusiones. Las gráficas experimentales no se parecen en nada a las de la **figura 10.b**. Es necesario conocer el modelo que define el comportamiento de estos sistemas para poder comparar los resultados experimentales correctamente.

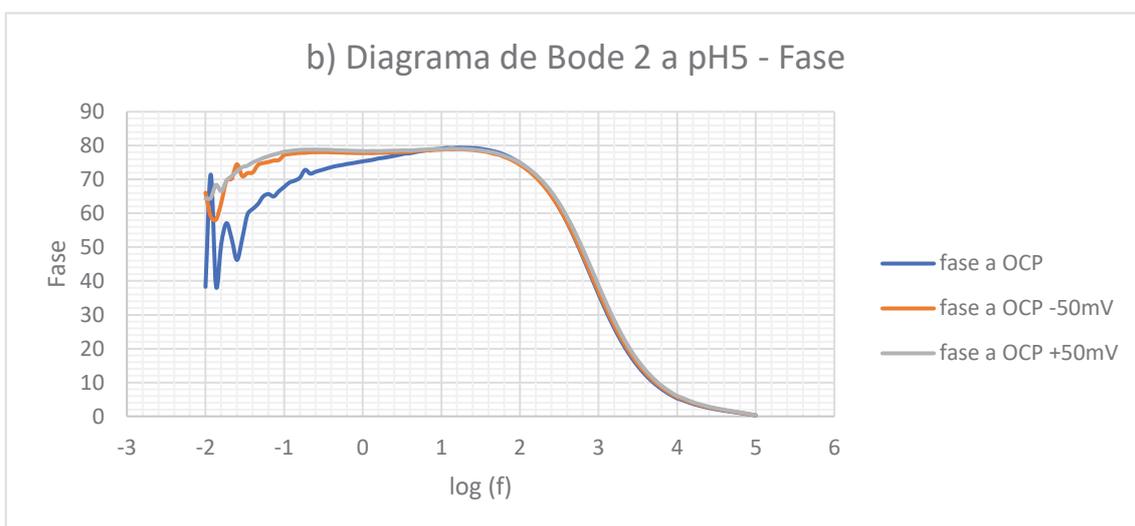
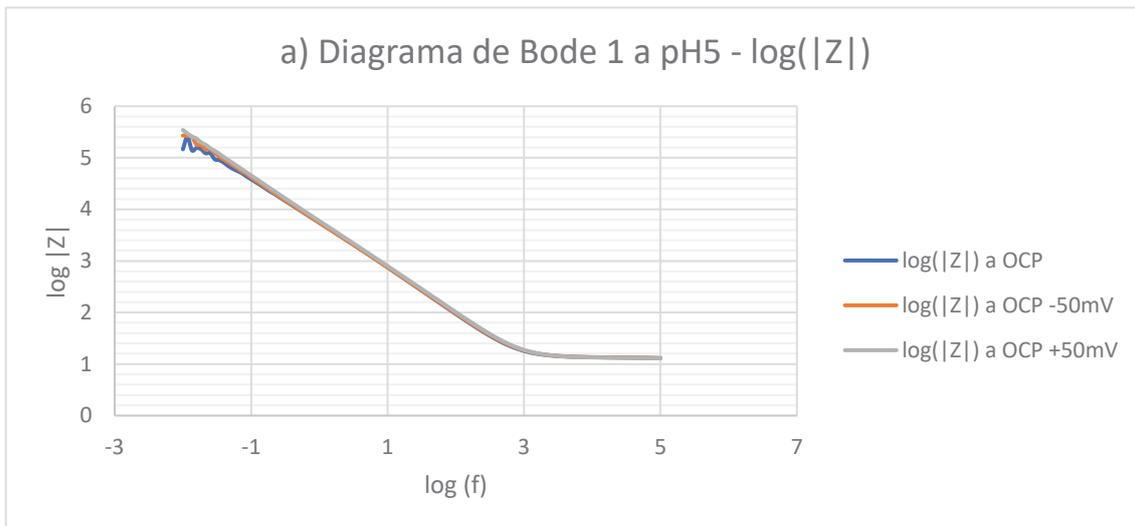
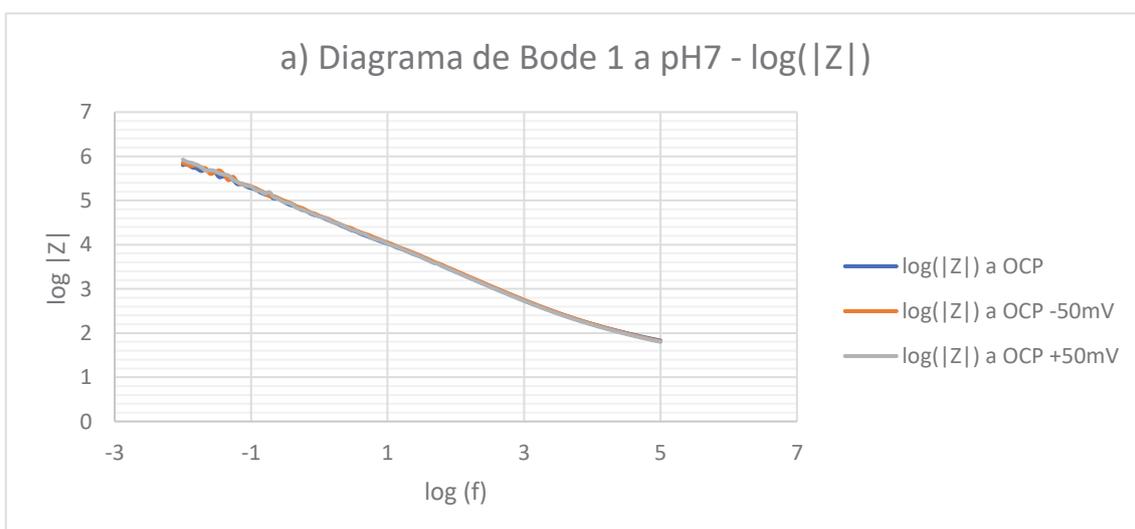


Figura 42. Diagramas de Bode para el CoCrMo a pH5.



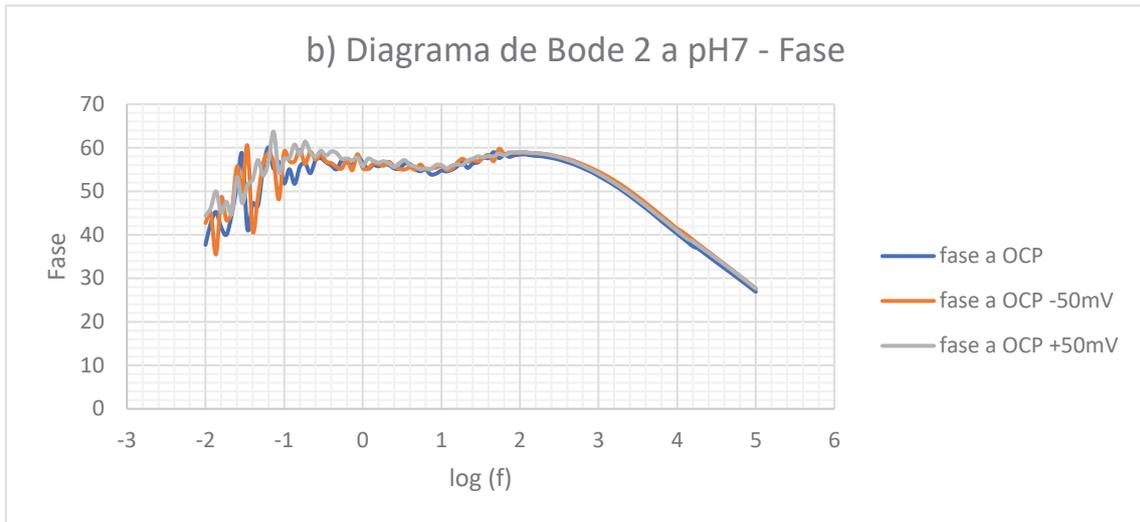


Figura 43. Diagramas de Bode para el CoCrMo a pH7

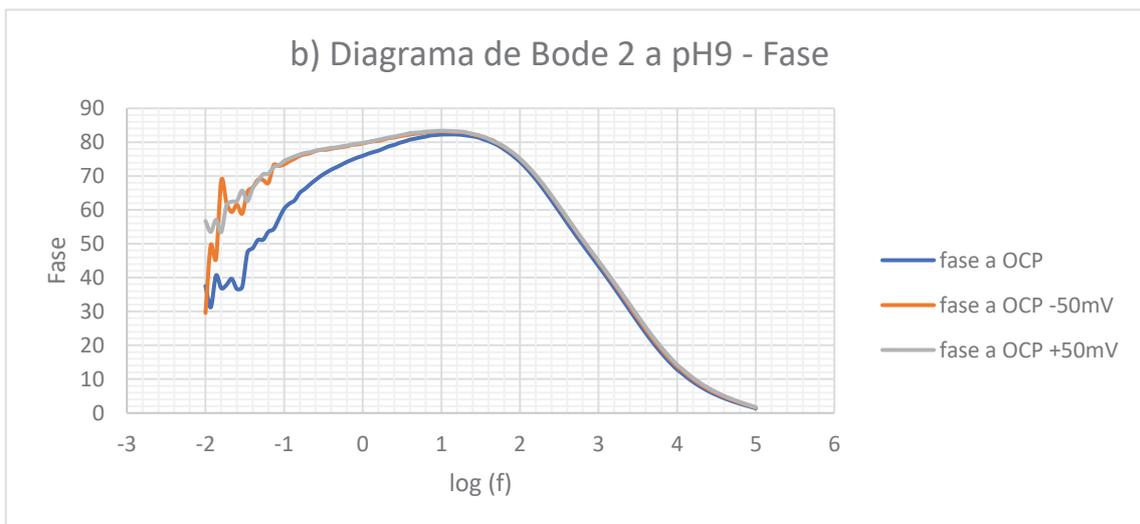
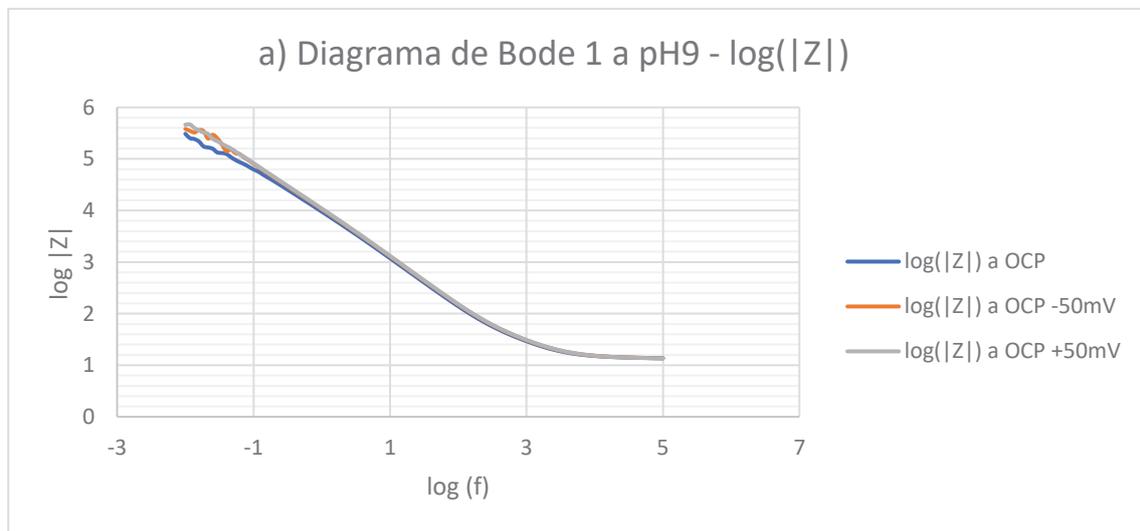
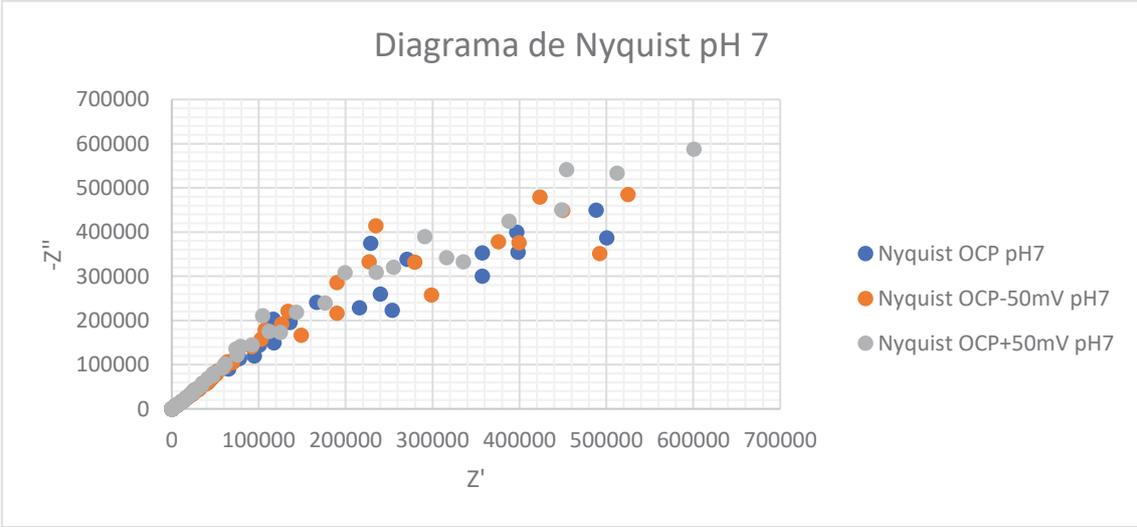
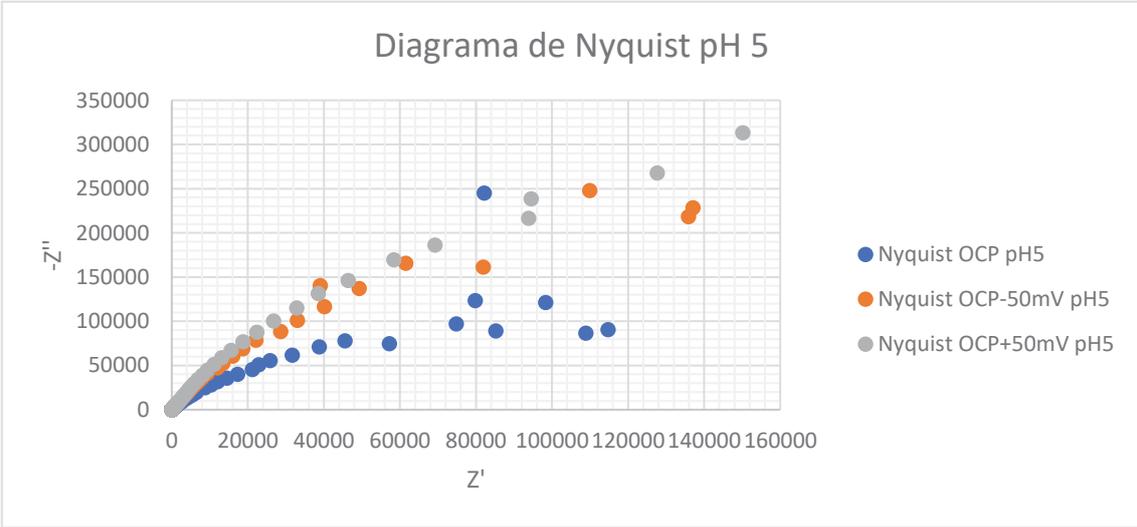
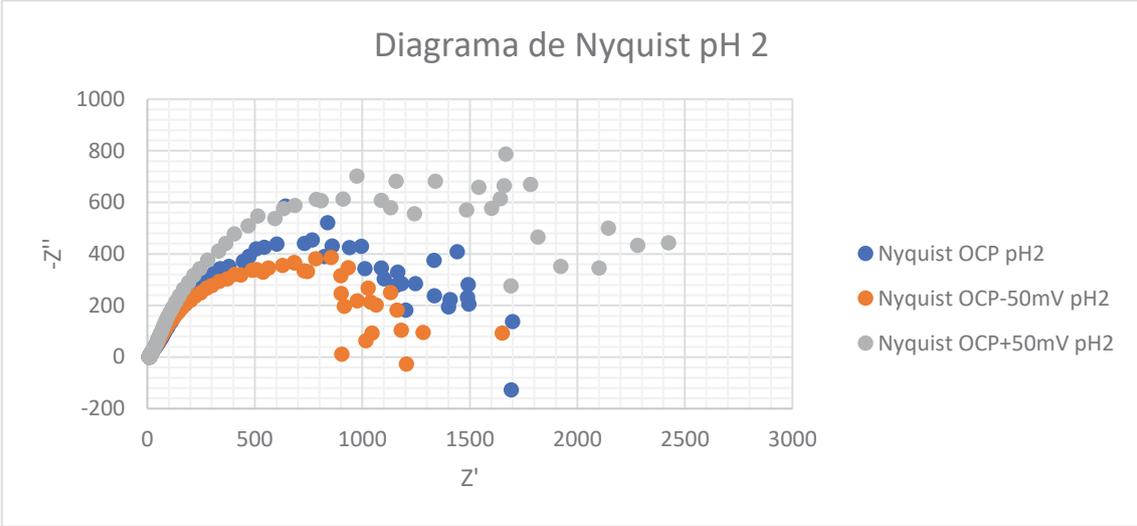


Figura 44. Diagramas de Bode para el CoCrMo a pH9



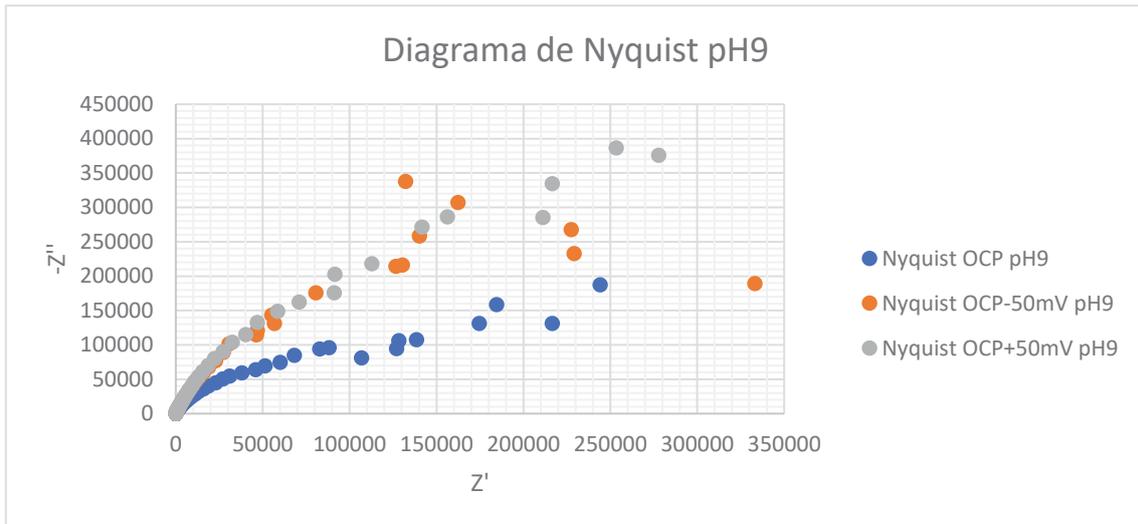


Figura 45. Diagramas de Nyquist para el CoCrMo para todos los electrolitos.

Observando ahora el resto de diagramas se van a los diagramas de Bode y los de Nyquist se van a repetir las argumentaciones realizadas para las experiencias realizadas a pH2. Hay que recordar el objetivo de este apartado: comprobar las diferencias entre los espectros obtenidos para cada uno de los potenciales en los tres sistemas planteados (electrolitos de pH 5, 7 y 9). Es necesario recordar que los resultados obtenidos a pH5 deben ser tratados y estudiados con sumo cuidado puesto que en el **apartado 4.1** se comprobó que el sistema cambia considerablemente respecto a las otras condiciones pudiendo exhibir resultados dispares con el resto.

- a) El primero de los puntos a comprobar para estas representaciones es la diferencia que existe entre los espectros realizados con el mismo electrolito, pero a distinto potencial. Si se observan los conjuntos de representaciones por separado se puede afirmar exactamente lo mismo que en las experiencias a pH2, los resultados a potencial de circuito abierto y los resultados obtenidos a potenciales ligeramente superiores o inferiores resultan prácticamente idénticos en todas las condiciones. Los espectros para los potenciales representados en las **figuras 39** se superponen en prácticamente la totalidad del rango de frecuencias, difiriendo ligeramente en el tramo de baja frecuencia. Esto también se da en las representaciones que incluyen la fase **(b)** pero más acentuado que en el resto de diagramas. Se puede afirmar que los resultados serán equivalentes para potenciales cercanos al de circuito abierto en un rango reducido de frecuencias, eliminando el tramo de más baja frecuencia donde aparecen discrepancias considerables.
- b) La forma de las representaciones **a)** son comparables con las teóricas para el modelo simple (resistencia de la disolución y resistencia de la capa de transferencia de carga). Se puede observar como la única que presenta las tres zonas diferenciadas claramente es la de la **figura 38.a**, mientras que el resto de condiciones muestran solo la zona estable y la pendiente lineal en el caso del pH5 y el pH9, teniendo el pH7 como ejemplo de sistema que solo representa la zona lineal intermedia entre las dos zonas estables. Puesto que la pendiente es la única zona que aparece en todas las condiciones es posible comparar las características de este tramo lineal entre las dos zonas estables. La forma más sencilla de realizar esta comparación es mediante el valor de la propia pendiente de la recta. El valor de la pendiente determinará la

“velocidad” de cambio de comportamiento de alta a baja frecuencia. Para el modelo teórico simple que se está empleando en estas comparaciones, el valor donde los diagramas se estabilizan resulta ser el valor de cada una de las resistencias del sistema (**figura 10**) teniendo el valor de la resistencia de la transferencia de carga a bajas frecuencias y el valor de la resistencia del electrolito a altas frecuencias. Esto se debe al funcionamiento del capacitador, el cual a bajas frecuencias aumenta su resistencia favoreciendo la circulación por la otra rama del circuito, mientras que a altas frecuencias reduce considerablemente la resistencia que ejerce permitiendo así una circulación preferente y sin oposición alguna. La pendiente del tramo lineal intermedio determinará la “velocidad”, en este caso, el rango de frecuencias en el cual cambiará el comportamiento del sistema.

El principal problema de las representaciones que no presentan una de las zonas límite es que no se puede saber el momento en el que cambiará el comportamiento. Al no observarse siquiera el inicio de ese nuevo tramo, no se puede saber hasta que punto es necesario ampliar el rango de frecuencias para observar estos comportamientos. La falta de rango en las frecuencias supondrá inconvenientes a la hora de representar ciertos CEE ya que los modelos teóricos se podrán simular en todo el rango de frecuencias mientras que los experimentales estarán limitados y por lo tanto el error generado en la aproximación será considerable.

- c) Las representaciones del tipo **b)** deberían asemejarse a una distribución normal mientras que en realidad ninguna de ellas se parece. Exactamente igual que en el caso a pH2, las respuestas de mostradas en las **figuras 42.b, 43.b y 44.b**. La representación a pH7 muestran lo que parecen ser dos picos en la zona central, mientras que las otras tres muestran una forma similar pese a que parezca incompleta la zona de baja frecuencia. La diferencia en el tramo de pH7 puede deberse a que bajo estas condiciones el sistema se comporta lo suficientemente diferente como para que el modelo que lo represente tenga otra distribución, incluso otra serie de componentes totalmente distinta.
- d) Por último, de las representaciones de Nyquist mostradas en la **figura 45** no se puede extraer ningún tipo de información útil, no al menos sin conocer el circuito equivalente y las simulaciones teóricas de este. Para extraer resultados de los diagramas de Nyquist es necesario conocer con exactitud el modelo teórico para poder extraer valores mediante comparación directa. La obtención de resultados a través de estos métodos gráficos requiere del conocimiento previo de los sistemas estudiados y los circuitos eléctricos equivalentes.

4.2.2. Determinación de los circuitos eléctricos equivalentes (CEE)

Los circuitos eléctricos equivalentes anteriormente mencionados son difíciles de determinar, incluso con el conocimiento de los diferentes fenómenos que se dan en el interior del sistema. Los resultados mostrados a continuación van a representar el procedimiento realizado para la determinación del circuito eléctrico equivalente para cada una de las condiciones.

El software empleado permite introducir una serie de datos con los espectros determinados y realizar simulaciones sobre los datos experimentales con su biblioteca de modelos o con el propio editor. Por lo tanto, los pasos necesarios antes de comenzar con el ajuste son dos:

- 1) La obtención de los espectros experimentales
- 2) La selección de los modelos eléctricos equivalentes a estudiar

El segundo de estos puntos es el más complicado, ya que existen infinitos modelos matemáticos capaces de dar resultados que se ajusten, pero no todos ellos resultan en modelos interpretables para el sistema estudiado. Con la intención de facilitar este proceso se van a estudiar diferentes modelos encontrados en bibliografía sobre la caracterización electroquímica de este mismo material. Los modelos empleados para el estudio fueron:



Figura 46. Modelos empleados para el ajuste matemático de los espectros de impedancia. El modelo de la izquierda será referido como **MOD1** y el de la derecha como **MOD2**.

Antes de comenzar con las simulaciones es necesario conocer el significado de los elementos incluidos en los modelos. A continuación, se va a explicar el significado físico que tiene cada uno de los elementos y la razón por la cual han sido introducidos.

Modelo 1:

R1: representa la resistencia ejercida por la disolución. Se trata de una caída óhmica que se encuentra en todos los sistemas.

R2: representa la resistencia que puede aparecer debido a los controles por transferencia de carga. En sistemas con transporte de carga pueden aparecer limitaciones debido a las distribuciones de carga y al movimiento de estas. Incluso si el sistema no se encuentra limitado, la transferencia de carga supondrá una caída óhmica.

CPE1: el elemento empleado en este caso ha sido el CPE en vez del capacitor empleado en el modelo teórico del apartado 4.2.1. Cómo se introdujo en la explicación teórica del método de circuitos eléctricos equivalentes. El uso de componentes ideales como sinónimo de los mecanismos reales presentes en el sistema resulta en la aparición de errores en el ajuste matemático. El desarrollo del componente de fase constante o CPE (*constant phase element*) permite tener en cuenta las irregularidades propias de los elementos reales distribuidos. El exponente incluido en la definición del CPE (**figura 11**) permite regular su comportamiento,

variando su valor desde 0, comportándose como una resistencia ideal, hasta 1 comportándose como un capacitador ideal. Representa la resistencia establecida por los compuestos derivados de la corrosión ya sea por los presentes en la superficie o los que se encuentren en el electrolito.

Modelo 2:

R1, R2 y CPE1: poseen la misma función que se ha explicado en el anterior modelo, salvo que el comportamiento de los derivados de la corrosión superficiales viene dado por la presencia del CPE2. Encargado de simular el comportamiento del film pasivo.

CPE2: pretende introducir el efecto de la capa pasiva formada por la aleación.

Aunque ha quedado demostrado que las diferencias que existen entre los espectros para cada uno de los potenciales estudiados son mínimas, los ajustes se van a realizar para todos los espectros, no solo para los estudiados a OCP.

Modelo 1					
Pot. sobre OCP (mv)	pH	R1	R2	P1	n1
-50	2	8.0989	1170.80	4.86E-04	0.6602
0		8.0506	1622.00	4.41E-04	0.6426
50		8.3577	2238.50	5.05E-04	0.6908
-50	5	52.2940	1.10E-04	6.39E-05	0.9216
0		52.2940	1.10E-04	3.65E-05	0.8262
50		52.1710	2.31E-04	3.73E-05	0.8217
-50	7	68.968	1.01E+06	5.72E-06	0.6757
0		63.124	1.01E+06	6.21E-06	0.6636
50		99.876	1.00E+06	6.15E-06	0.6722
-50	9	11.197	9.31120	1.93E-05	0.6199
0		9.6034	9.24410	2.27E-05	0.4835
50		52.661	3.14E-05	2.60E-05	0.8135

Tabla 3. Resultados obtenidos durante el ajuste matemático para el modelo 1.

Los modelos anteriormente mencionados han sido ajustados a todos los espectros obtenidos. Únicamente los resultados que han mostrado un ajuste relativamente correcto han sido incluidos en el documento. Para el primer modelo, los mejores resultados se han obtenido a condiciones de pH 2 y 7. En las siguientes figuras se muestran las representaciones de bode de dichos modelos.

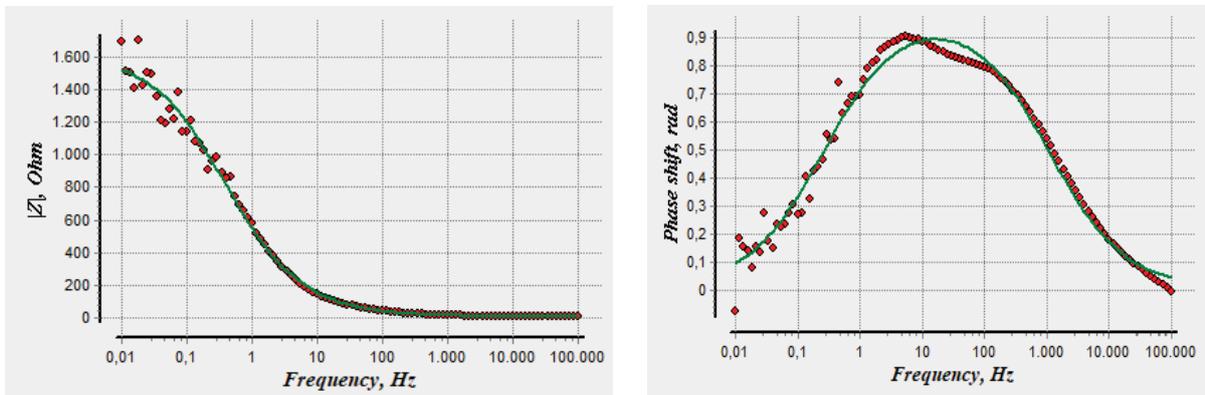


Figura 47. Representaciones de Bode para el pH2 empleando el primer modelo.

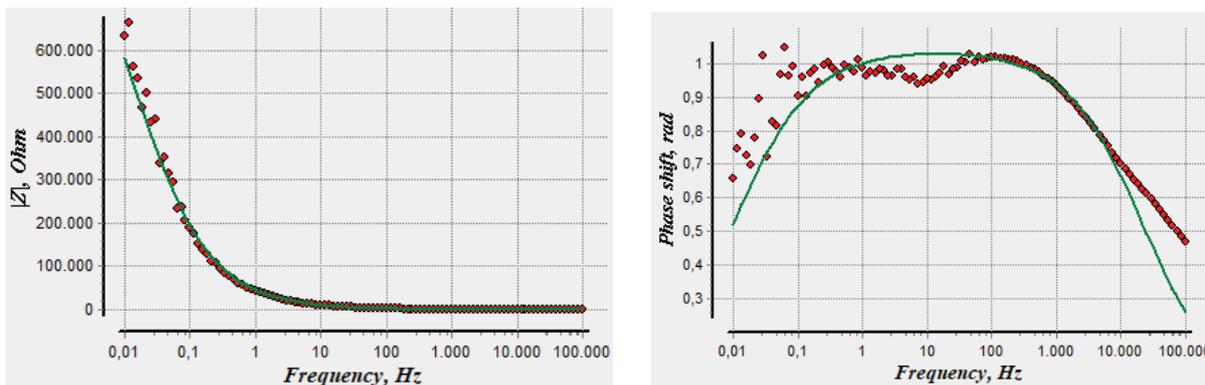


Figura 48. Diagramas de Bode para el pH7 empleando como modelo teórico el modelo número1

Pese a que visualmente los ajustes parecen acertados se observa como para el diagrama de Bode de la frecuencia presenta dos figuras semicirculares en la zona intermedia de la tabla. En el caso de la **figura 48** la existencia de este comportamiento se aprecia con más detalle, aunque la tendencia desaparezca en el tramo de baja frecuencia. En la **figura 47** el resultado parece mucho más ajustado, sin embargo, aunque más sutil existe esa doble curva en la zona intermedia de la tabla.

El tipo de respuesta mostrado en la **figura 10.b** está directamente asociado al acople entre un condensador y una resistencia y representa el tiempo de relajación de ese conjunto de componentes eléctricos. Cuando se observan dos curvas de ese tipo se puede asumir que son resultado de un modelo con dos tiempos de relajación distintos, es decir dos acoples entre un condensador y una resistencia.

El modelo 1 incluye componentes que pretenden representar el efecto de dos fenómenos, la resistencia ejercida por el propio electrolito y la resistencia ejercida en la doble capa situada en la interfase. El elemento incluido en este modelo no es un condensador, sino un CPE.

Modelo 2							
Pot. Sobre OCP (mv)	pH	R1	R2	P1	n1	P2	n2
-50	2	47.5950	1628.2	4.55E-04	0.6343	7.25E-05	0.68053
0		46.7950	0.6362	6.49E-09	0.6797	3.35E-05	0.03886
50		47.1310	0.2480	3.70E-05	0.7961	6.06E-05	0.69952
-50	5	13.6220	0.9188	2.86E-05	0.9241	6.43E-06	0.47333
0		51.6520	0.0004	2.82E-05	0.8386	1.71E-05	0.67423
50		13.2100	0.1398	2.78E-05	0.9198	4.63E-06	0.48674
-50	7	1683.70	83705.0	2.06E-05	0.9199	9.08E-11	0.99411
0		1734.30	75368.0	1.96E-05	0.9224	9.22E-01	0.96366
50		9323.00	0.0	7.12E-06	1.0099	1.96E-06	0.77645
-50	9	60.5510	0.04676	2.48E-05	0.7836	2.04E-07	0.91759
0		91.5390	0.11535	2.10E-05	0.8028	1.44E-05	0.69254
50		148.6400	39.5500	1.87E-05	0.7847	6.07E-09	0.94122

Tabla 4. Resultados obtenidos durante el ajuste matemático para el modelo 2.

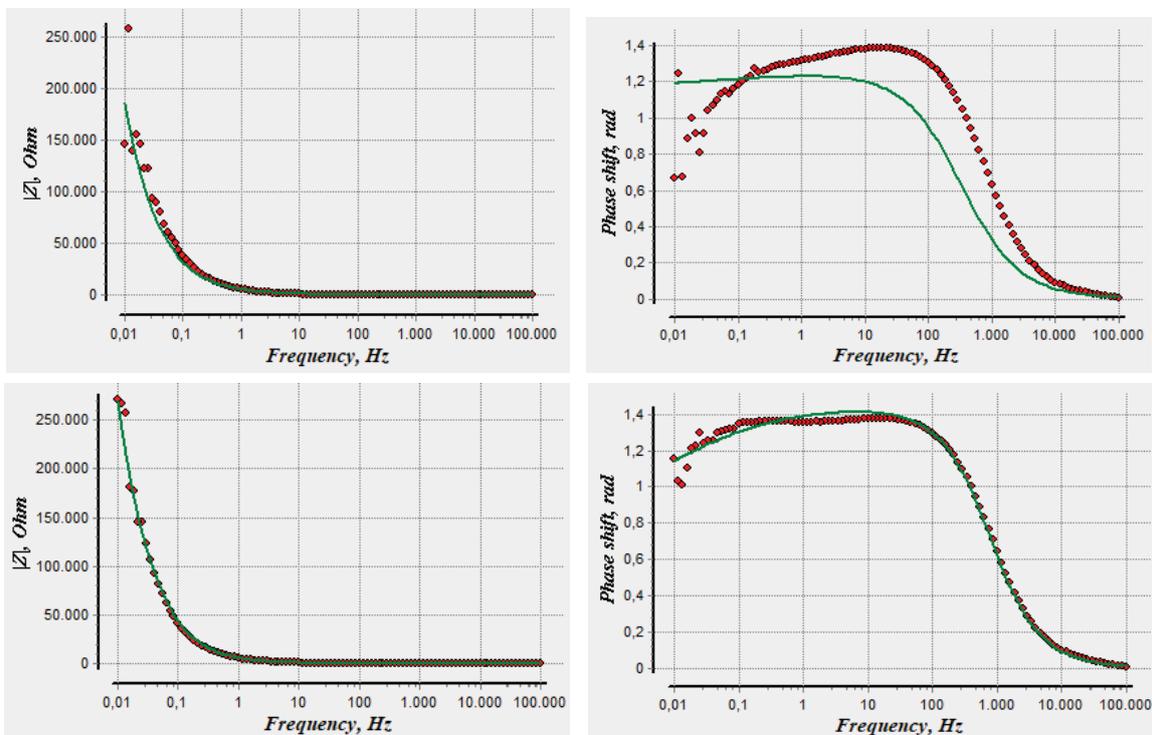


Figura 49. Diagramas de Bode para pH5. Los diagramas superiores son los ajustes para el potencial 50mV inferior al OCP, los inferiores son los ajustes a potencial de OCP.

En este caso se han incluido los ajustes a diferentes potenciales para las mismas condiciones. Esto se debe a las diferencias considerables que hay entre los ajustes realizados a potencial de circuito abierto y a los realizados entornos a este potencial. Para el pH5 los ajustes entorno al OCP tienen una mayor precisión. De nuevo se observan tendencias que no parecen estar totalmente representadas debido a la falta de información a bajas frecuencias.

Si se observan los parámetros de la tabla, los valores determinados para el pH5, pese a resultar en ajustes similares y relativamente acertados, no poseen ningún tipo de consistencia entre los tres potenciales. Los valores de la **Tabla 4** para **R1** y **R2** no son similares entre ellos. Siendo los valores en condiciones de potencial igual a OCP totalmente diferentes a los potenciales cercanos. Aunque el resto de parámetros se encuentren dentro de los valores esperados para ese tipo de variable. Los valores de resistencia no coinciden con los esperados (aproximadamente del mismo orden de magnitud o uno menor a la resistencia de polarización).

Modelo 2						
Pot Sobre OCP (mV)	R1	R2	P1	n1	P2	n2
-50	13.6220	0.9188	2.86E-05	0.9241	6.43E-06	0.47333
0	51.6520	0.0004	2.82E-05	0.8386	1.71E-05	0.67423
50	13.2100	0.1398	2.78E-05	0.9198	4.63E-06	0.48674

Tabla 5. Parámetros determinados para el pH5 ajustando al segundo modelo.

Los resultados obtenidos a lo largo de este punto no han sido del todo decisivos. Los errores y la dispersión que se aprecia a baja frecuencia dificultan considerablemente la toma de decisiones sobre los parámetros y ajustes encontrados. Cualquier experiencia que no haya sido la preparada con electrolito de pH más ácido ha resultado en un ajuste próximo, pero no aceptable. Los errores determinados por el *EIS Analyzer* durante el desarrollo de los modelos de circuito equivalente han sido los menores. Los otros tres electrolitos no han dado resultados aptos para el ajuste ya que existen demasiados factores que impiden tomar una decisión concreta.

De los objetivos planteados al inicio del **punto 4.2** se ha conseguido demostrar que los resultados que han podido ser ajustados no muestran diferencias apreciables entre los valores obtenidos para diferentes potenciales dentro del mismo electrolito. La única combinación que ha resultado en un modelo aceptable es la realizada a pH2. La cual fue la única que contenía información de su comportamiento en función de la frecuencia para todos los comportamientos esperados para ese modelo. El resto de condiciones no han llegado a ningún ajuste válido han podido ser determinadas visualmente mediante los métodos gráficos de Bode y Nyquist.

En el caso del titanio los modelos eléctricos empleados han sido los siguientes:



Figura 50. Modelos eléctricos empleados en el ajuste de los espectros para titanio en condiciones de pH2.

Repitiendo el modelo empleado para el caso del cobalto, pero con una ligera diferencia. La pareja **CPE2** y **R3** son los encargados de simular el comportamiento del film pasivo.

Modelo 1				
Pot. Sobre OCP	R1	R2	P1	n1
-50	2.4162	5.18E+05	7.81E-05	0.9334
0	2.4272	2.45E+05	8.60E-06	0.9254
50	2.3988	5.27E+05	8.11E-05	0.9247

Modelo 2							
Pot. Sobre OCP	R1	R2	R3	P1	n1	P2	n2
-50	2.2234	26.791	1.00E+06	3.71E-05	0.980	4.26E-05	0.830
0	2.4454	364.2	4.00E+05	6.87E-05	0.949	1.67E-06	0.628
50	2.4125	1253.2	1.00E+06	7.00E-05	0.942	1.21E-05	0.643

Tabla 6. Variables para los modelos ajustados en las experiencias de pH2 con electrodo de titanio.

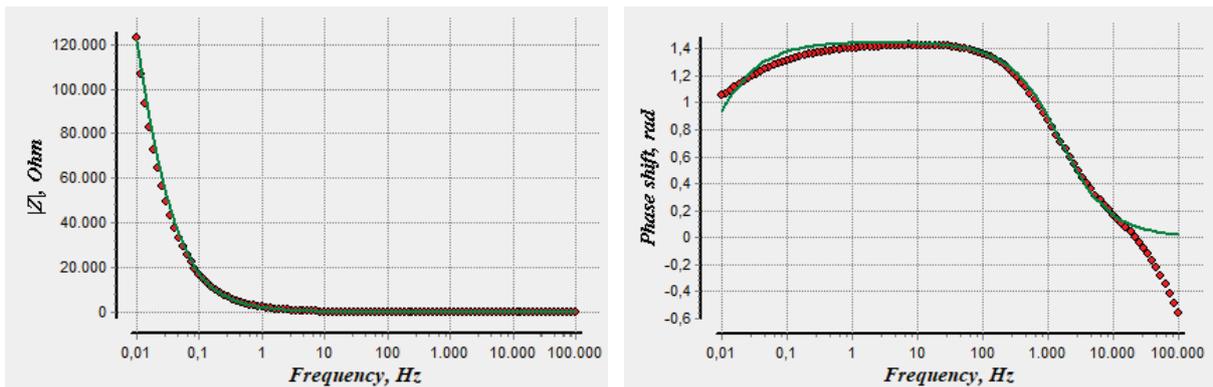


Figura 51. Diagramas de Bode para el titanio a pH2 y potencial de OCP ajustando al primer modelo.

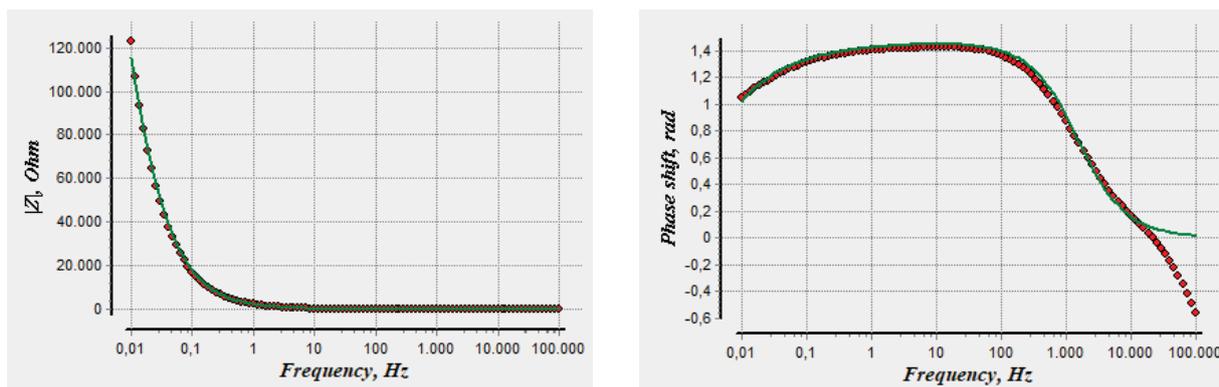


Figura 52. Diagramas de Bode para el titanio a pH2 y potencial de OCP ajustando al primer modelo.

Se observa que el modelo teórico resulta muy similar para ambos circuitos equivalentes. Que dos modelos considerablemente distintos den lugar a resultados similares indica que los valores obtenidos para uno de ellos no tienen sentido físico y simplemente han sido ajustados matemáticamente para ajustarse a los datos experimentales. Si se comparan una a una las variables presentes en los dos modelos se puede apreciar como los resultados obtenidos coinciden entre los dos circuitos a falta de los valores de **R2** que se diferencian en varios órdenes de magnitud. Teniendo en cuenta que los resultados mostrados en la **tabla 2** para la resistencia de polarización dan una idea de los valores que la **R2** debería mostrar. En el caso del modelo simple los valores se encuentran entorno a las centenas de miles, mientras que para el modelo complejo cada uno de los potenciales muestra un resultado totalmente distinto. Pese a que los resultados obtenidos coincidan entre ellos los valores superan a los fijados por la resistencia de polarización.

4.3. Espectros de impedancia en condiciones de tribocorrosión.

La determinación de los espectros en condiciones de tribocorrosión era el último objetivo fijado durante el desarrollo de este trabajo. Las condiciones de operación de un sistema bajo corrosión y desgaste mecánico son sumamente agresivas y resultan en una superficie del electrodo en continuo cambio. Para la obtención de los espectros de impedancia como se explicó durante el **punto 1.4** son necesarias condiciones cuasi-estacionarias para que los resultados a las frecuencias más bajas se estabilicen lo suficiente.

Teniendo esto en cuenta se puede pensar que la obtención de los espectros no es posible en este tipo de condiciones. Sin embargo, se ideó un método que podría ser capaz de extraer algún tipo de información útil para el desarrollo de los espectros en estas condiciones. Mediante la aplicación de señales del tipo *multisine* se puede generar una perturbación que determina las respuestas a varias frecuencias a la par. El rango de frecuencias empleado en la señal múltiple no tiene la amplitud empleada durante el **apartado 4.2**, la cual iba desde los 10mHz hasta los 10⁵Hz. La configuración fijada para estas experiencias genera una señal compuesta de quince senos a diferentes frecuencias, desde los 30Hz hasta los 3000Hz. Las condiciones de operación y las opciones de configuración son limitadas ya que el software empleado no fue ideado para pruebas de mayor amplitud. El rango de frecuencias reducido limitará también la información que se pueda sacar del sistema. En el caso de que los espectros obtenidos fueran consistentes, el limitado rango de frecuencias podría informar únicamente de un pequeño tramo del comportamiento de la muestra.

El rango de frecuencias empleado para la determinación de los espectros de impedancia en condiciones de corrosión simple tenía como límite inferior los 10mHz. El tiempo necesario para que una señal de esta frecuencia es el que se muestra en **(27)**, mientras que en el caso de la señal compuesta con un valor mínimo de frecuencia igual a 30Hz será **(28)** y para el límite superior de 3000Hz **(29)**.

$$w_{EIS} = 10^{-2} \text{Hz} \rightarrow \text{Ciclo de } 10^2 \text{s} \quad (27)$$

$$w_{Tribolnferior} = 30 \text{Hz} \rightarrow \text{Ciclo de } 3.33 * 10^{-2} \text{s} \quad (28)$$

$$w_{Tribolnferior} = 3000 \text{Hz} \rightarrow \text{Ciclo de } 3.33 * 10^{-4} \text{s} \quad (29)$$

Incluso para el límite inferior de frecuencia empleado en condiciones de tribocorrosión se obtienen tiempos por ciclo de señal muy inferiores a los de las frecuencias más bajas de los espectros de impedancia clásicos. Esto resulta de sumo interés ya que el sistema se encuentra en condiciones de cambio continuo y sin acercarse a ningún tipo de estacionario.

Los resultados obtenidos mediante la aplicación de la secuencia explicada en el **apartado 3.5** van a ser tratados en *Mathematica* donde se les dará la forma adecuada para realizar una representación tridimensional de los espectros obtenidos para cada una de las condiciones de operación.

Aunque en los puntos **4.2.1** y **4.2.2** no se hayan podido extraer conclusiones claras sobre los modelos que rigen el comportamiento de las experiencias. Los resultados obtenidos mediante aplicación de este método van a seguir siendo considerados ya que cualquier tipo de resultado es de especial interés al tratarse de experiencias que no se han encontrado en ningún tipo de bibliografía.

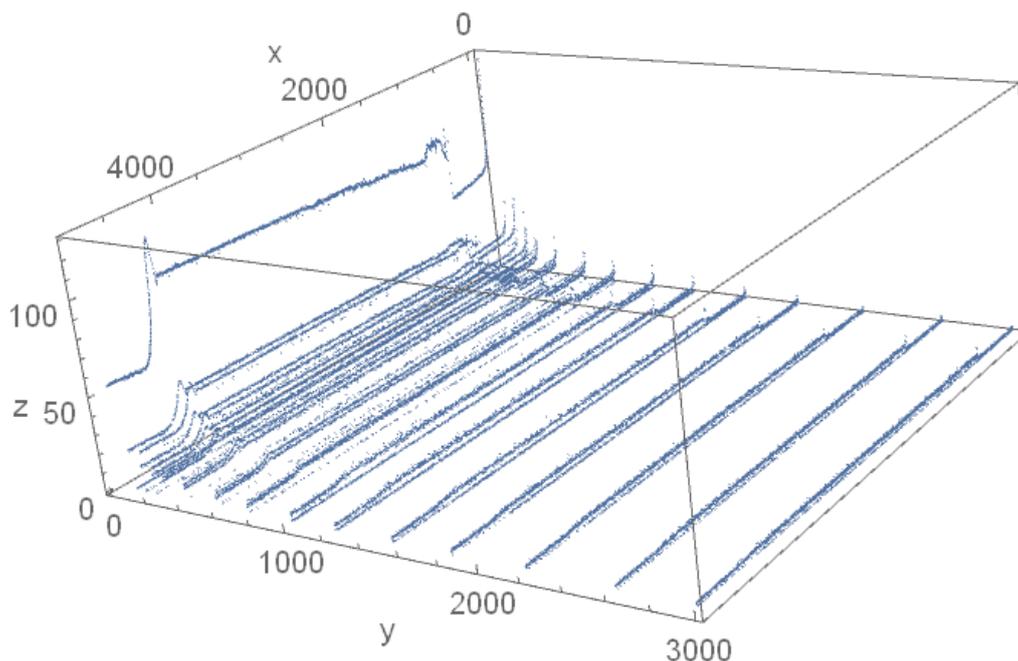


Figura 53. Representación 3D de los espectros de impedancia obtenidos a condiciones de pH2. Los ejes de la gráfica representan el tiempo, la frecuencia y la impedancia para X, Y y Z respectivamente.

En la **figura 53** se han representado las 15 impedancias para el cobalto a pH2. Se aprecian varios factores a lo largo del conjunto.

- 1) El módulo de la impedancia se mantiene en los tramos inicial y final para cada una de las frecuencias. Estos tramos han sido determinados con el tribómetro apagado. Que el resultado final retome los valores iniciales demuestra que sean cuales sean las condiciones que se estén dando en la superficie cuando la base del reactor se detiene el sistema evoluciona hasta recuperar el estado inicial
- 2) Por lo general, el módulo de la impedancia aumenta conforme la frecuencia disminuye.
- 3) En comparación con los tramos en reposo, la impedancia medida mientras el tribómetro está en funcionamiento aumenta para todas las frecuencias. Acentuando este cambio para las frecuencias más bajas de la tabla.

A continuación, se van a incluir las representaciones de las frecuencias límite para cada una de las experiencias. Al observar la información de una sola frecuencia se podrán comprobar los comentarios realizados en base a la representación con el espectro completo.

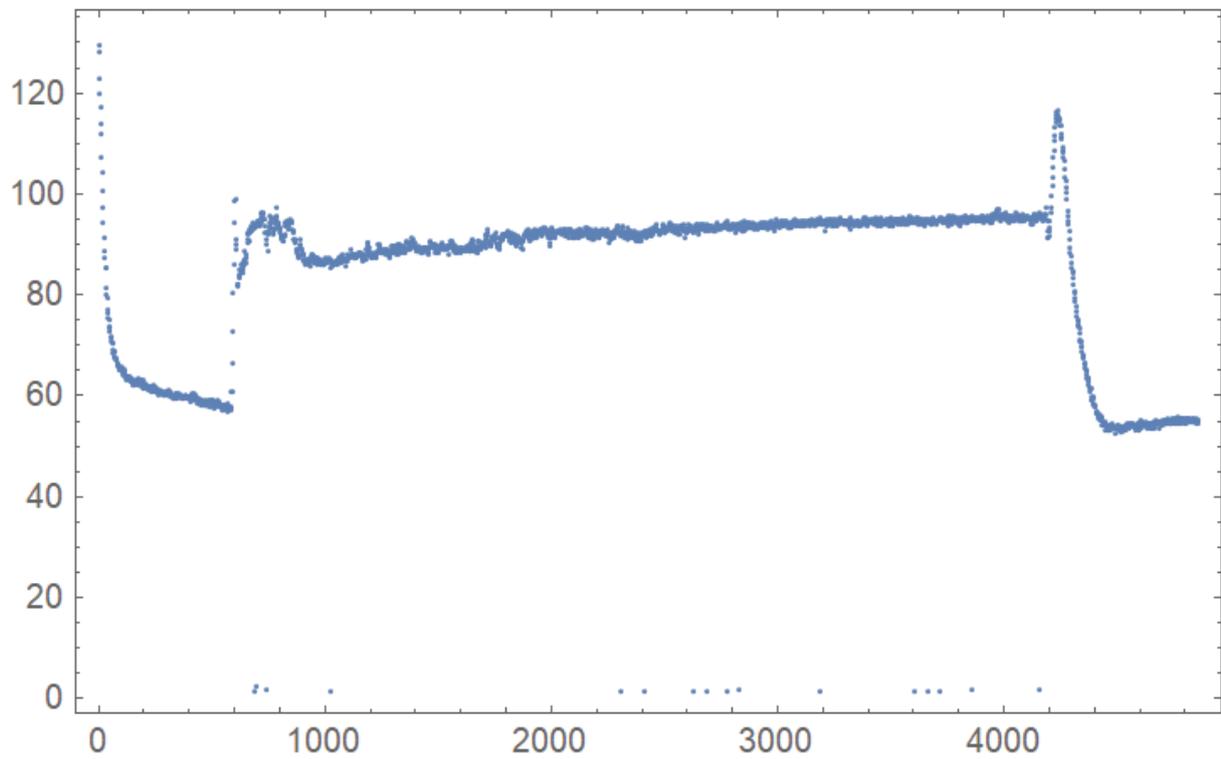


Figura 54. Impedancia obtenida con la señal de frecuencia más baja para el cobalto a pH2

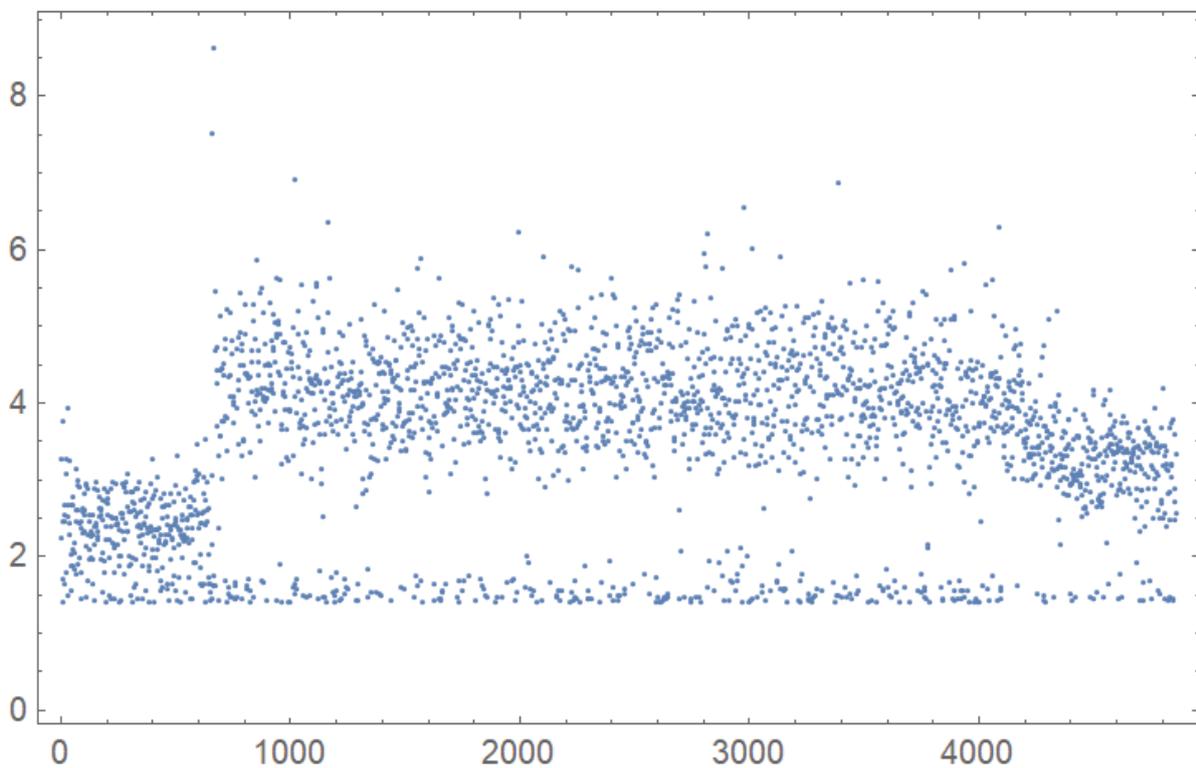


Figura 55. Impedancia obtenida con la señal de frecuencia más baja para el cobalto a pH2.

En la frecuencia representada en la **figura 54** se observan con claridad los efectos comentados anteriormente. Se aprecia el momento en el que el tribómetro comienza a girar y el momento en el

que se detiene. Manteniendo un valor prácticamente constante durante el funcionamiento del motor. Resulta curioso que la impedancia aumente en vez de que disminuya respecto a los niveles fijados por los tramos inicial y final. Que la impedancia suba durante esta operación implica que el valor neto de corriente que circula a través de la superficie del electrodo mientras se desgasta su superficie es menor que el que circularía con el sistema apagado.

La función del indentador en este montaje es la de eliminar la capa pasiva en cada una de sus pasadas permitiendo que el sistema se vea afectado en todo momento por la corrosión. Teniendo en cuenta que el sistema está siendo desprovisto de su protección de manera continua y que se está fomentado la corrosión y en consecuencia el aumento de la intensidad de corriente que los resultados experimentales no muestre estas tendencias indica que los mecanismos que ocurren en la superficie no son los que se esperaban.

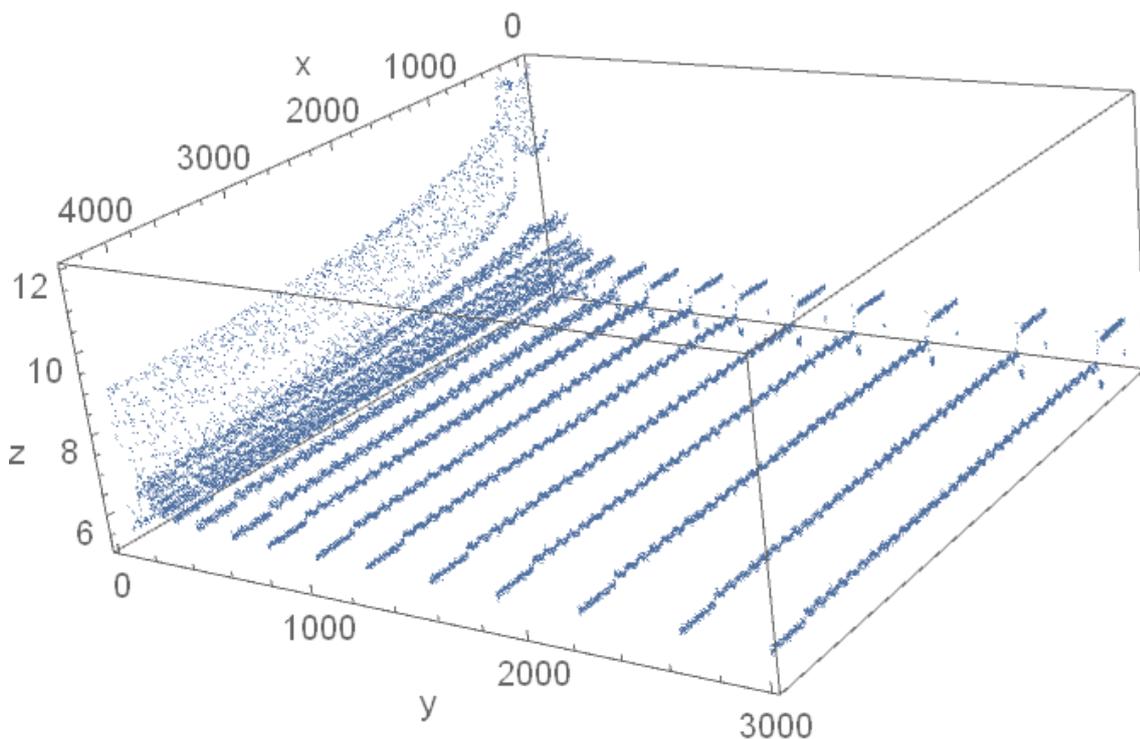


Figura 56. Representación 3D de los espectros de impedancia obtenidos a condiciones de pH5.

Las experiencias realizadas a pH5 para el cobalto tienen como resultado un espectro mucho más difuso y sobre el cual se pueden extraer conclusiones con mucha menos garantía. Si que es posible afirmar que el módulo de la impedancia sigue aumentando conforme baja la frecuencia de la señal. El estado inicial y final no coinciden en ninguna de las frecuencias. Pese a que exista ruido la dispersión de este se mantiene bastante constante durante el funcionamiento del motor, lo que indica que los valores del módulo se mantienen aproximadamente constantes.

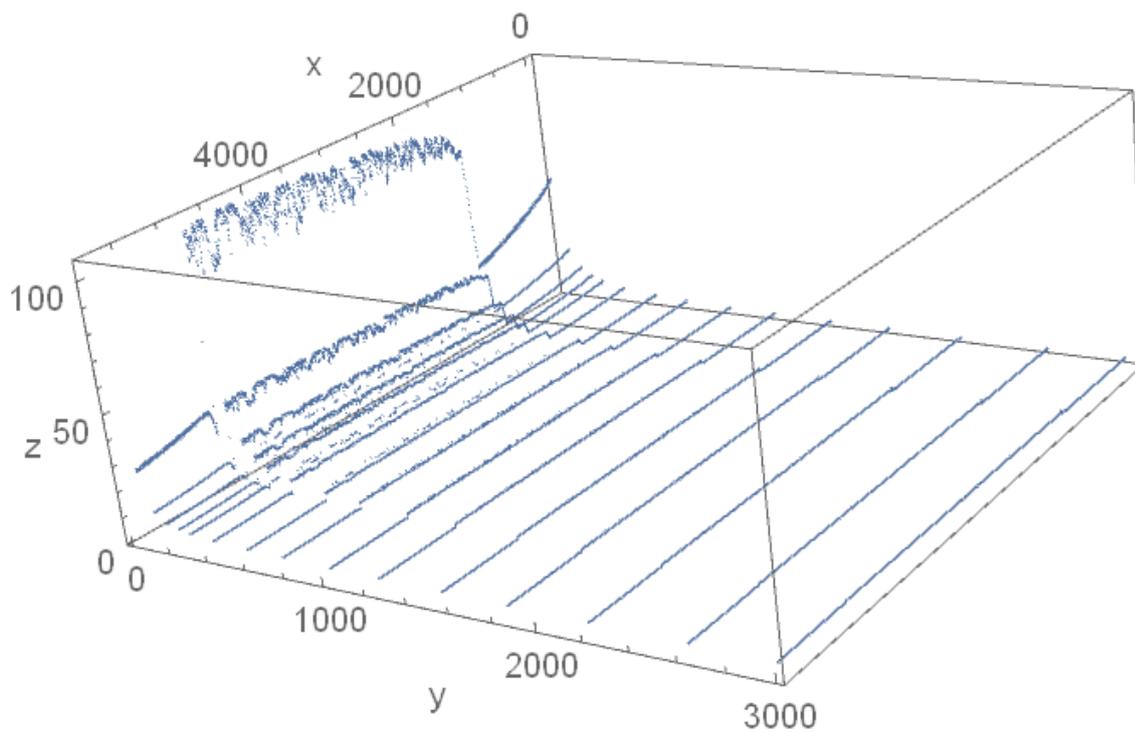


Figura 57. Representación 3D de los espectros de impedancia obtenidos a condiciones de pH7.

A diferencia de los resultados para pH5, la representación con pH7 no muestra tanto ruido y las tendencias de cada una de las señales puede apreciarse con más claridad. Se mantiene la tendencia esperada de valores más altos del módulo de impedancia para frecuencias más bajas.

- 1) La vuelta al estado inicial resulta mucho más difusa, intuyéndose un crecimiento a bajas frecuencias mientras que se mantiene constante a frecuencias más bajas.
- 2) La impedancia para el tramo medido con el motor en marcha vuelve a ser superior a la de los tramos que se encuentran en reposo.

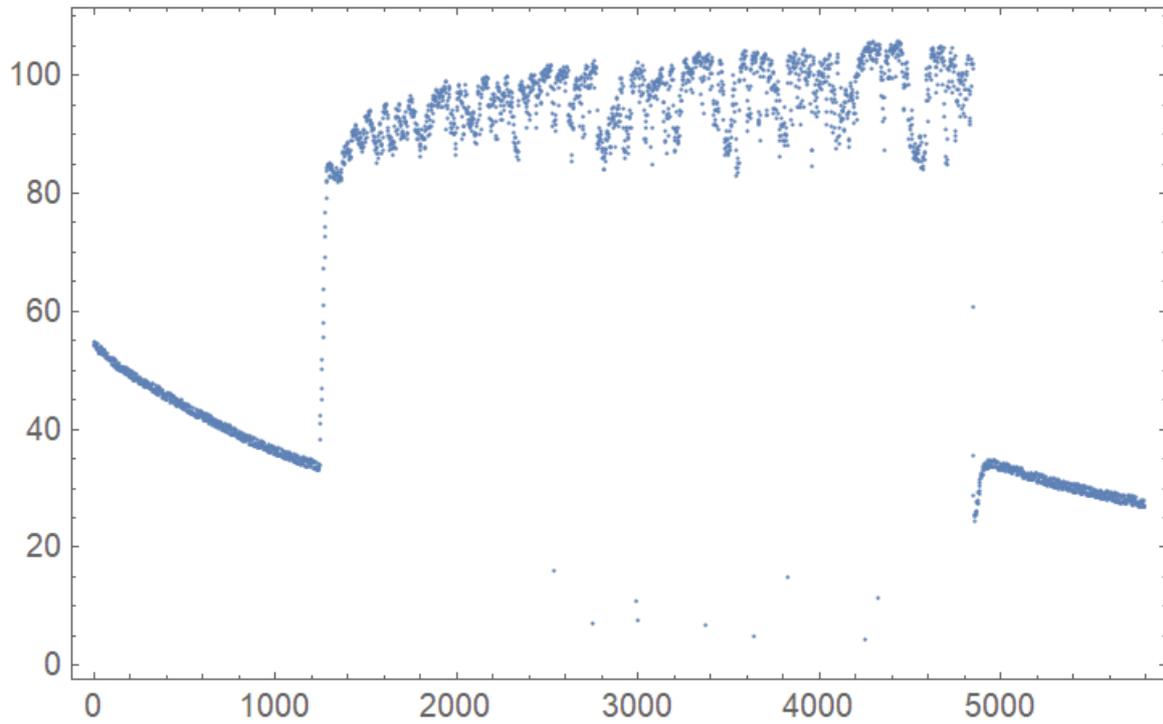


Figura 58. Impedancia medida a la frecuencia más baja para el cobalto a pH7

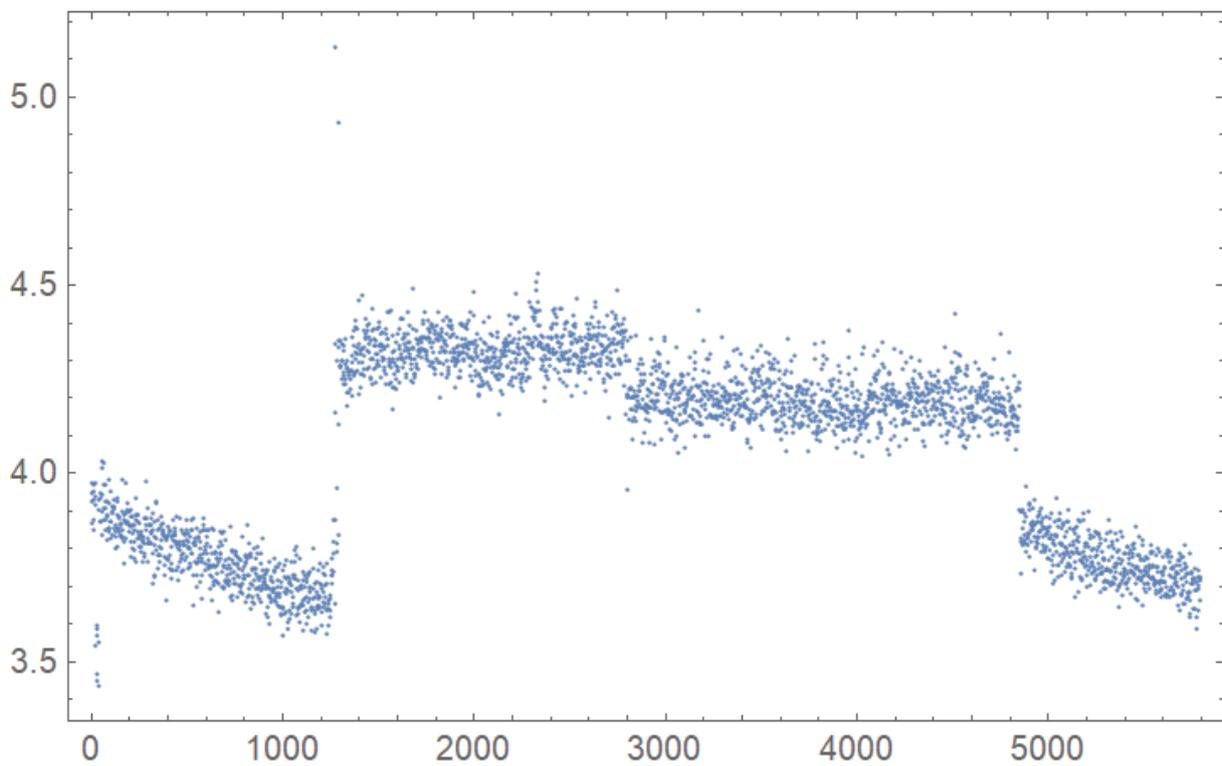


Figura 59. Impedancia medida a la frecuencia más alta para el cobalto a pH7

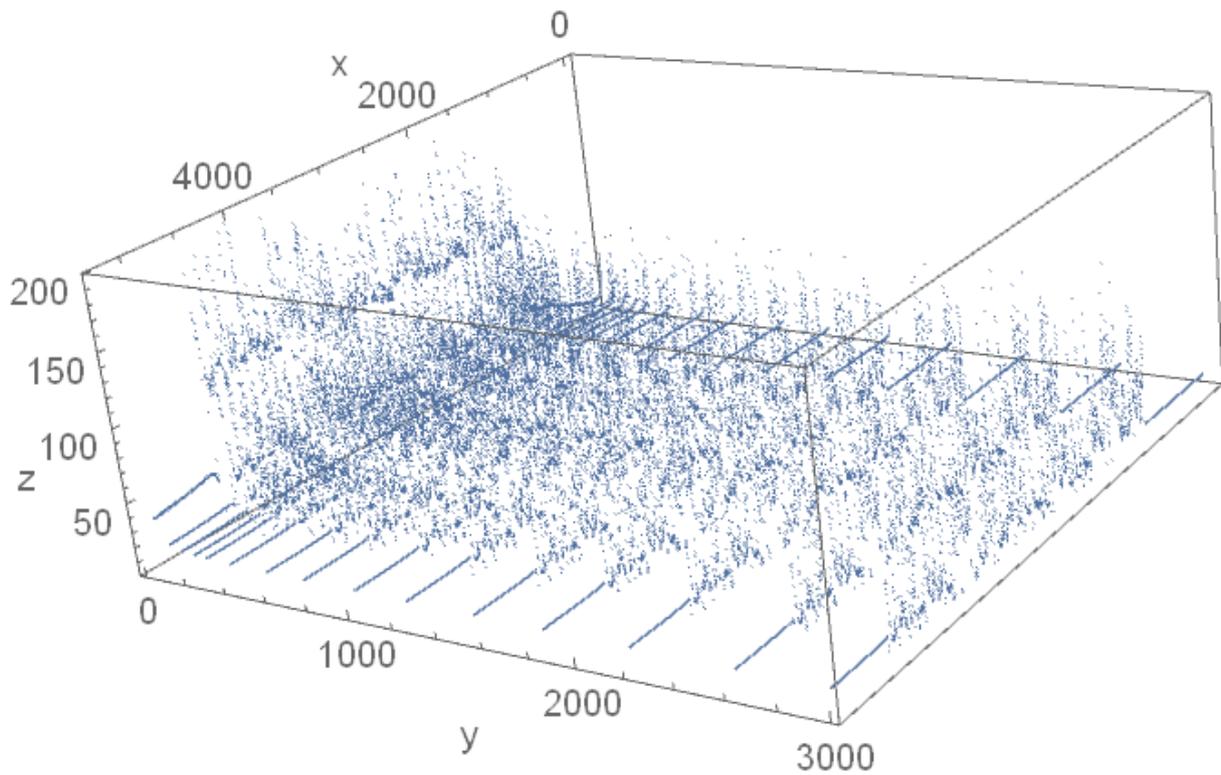


Figura 60. Espectro de impedancias para el cobalto a pH9 en condiciones de tribocorrosión.

Por último, los resultados obtenidos para pH9 no muestran ninguna de las tendencias anteriores. Resulta imposible extraer ningún tipo de conclusión de las representaciones mostradas en la **figura 60**. Exactamente igual que en el resto de apartados los resultados para estas condiciones no se han podido ajustar a ningún tipo de modelo ni mantener las tendencias esperadas para este tipo de experiencia.

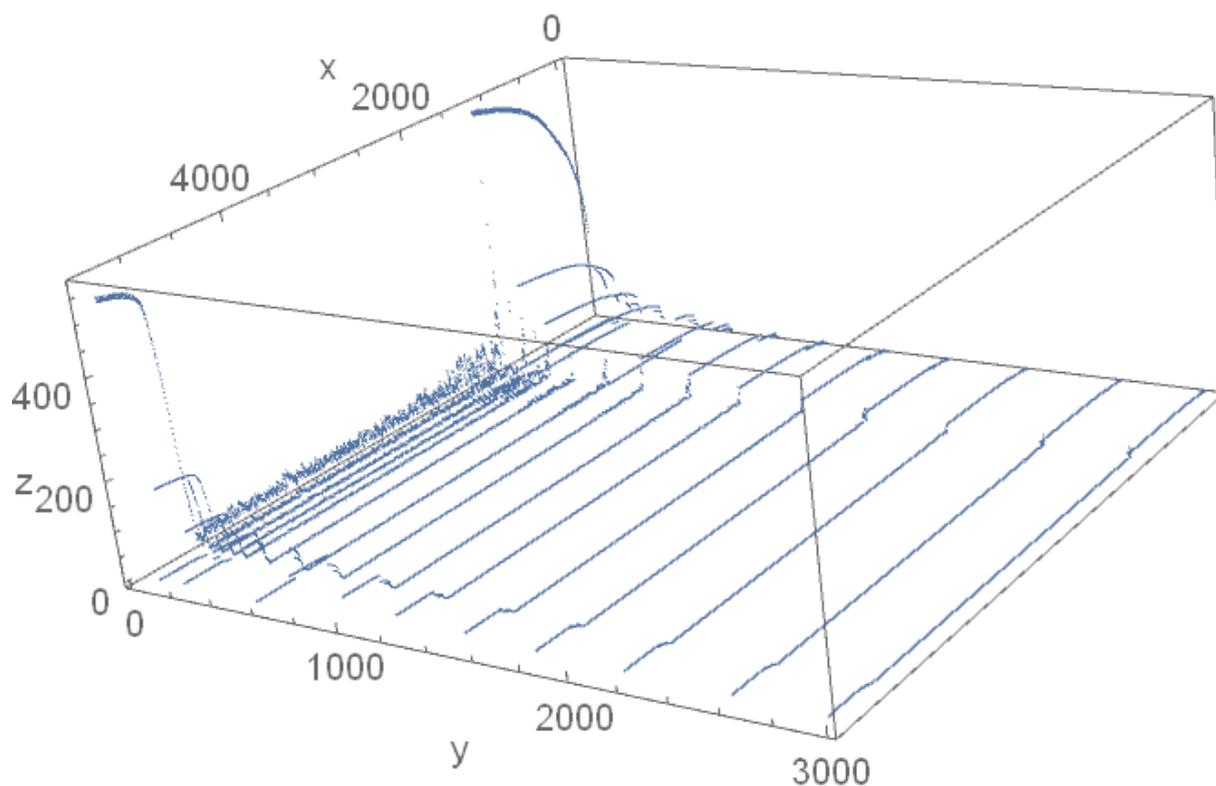


Figura 61. Espectro de impedancias determinado para el titanio en condiciones de pH2.

Comparando los resultados extraídos de los espectros para el cobalto con la experiencia realizada en titanio se observa que el comportamiento de cada material es opuesto al del otro. Mientras que la tendencia de la impedancia a aumentar conforme disminuye la frecuencia es un factor constante entre los dos materiales. El comportamiento de las zonas en las que el tribómetro funciona o no es opuesto.

El comportamiento que podría esperar de una aleación de este tipo si que se ha reflejado en los resultados obtenidos en electrodos de titanio. La impedancia baja considerablemente respecto a los niveles de reposo iniciales y finales mientras que el motor esté marcha. En la **figura 62 y 63** se aprecia como tanto para la frecuencia más baja como para más alta se mantiene la tendencia.

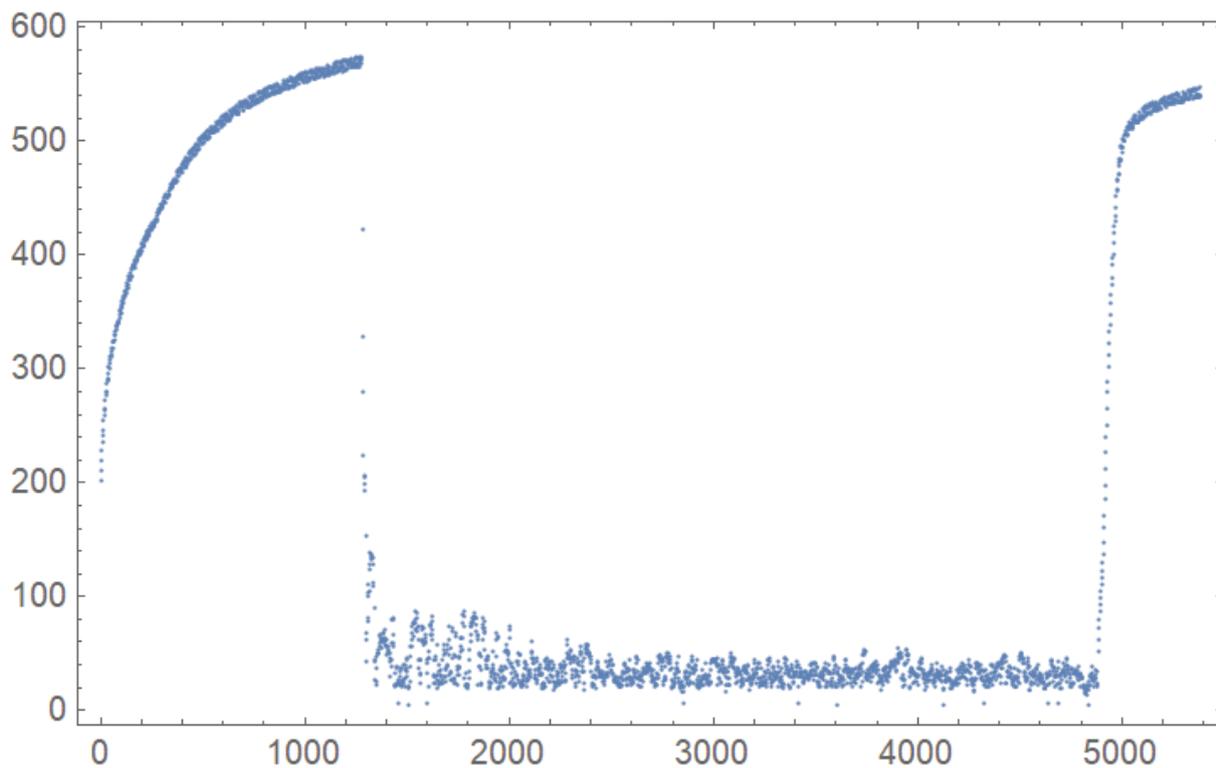


Figura 62. Impedancia medida a la frecuencia más baja para el titanio a pH2.

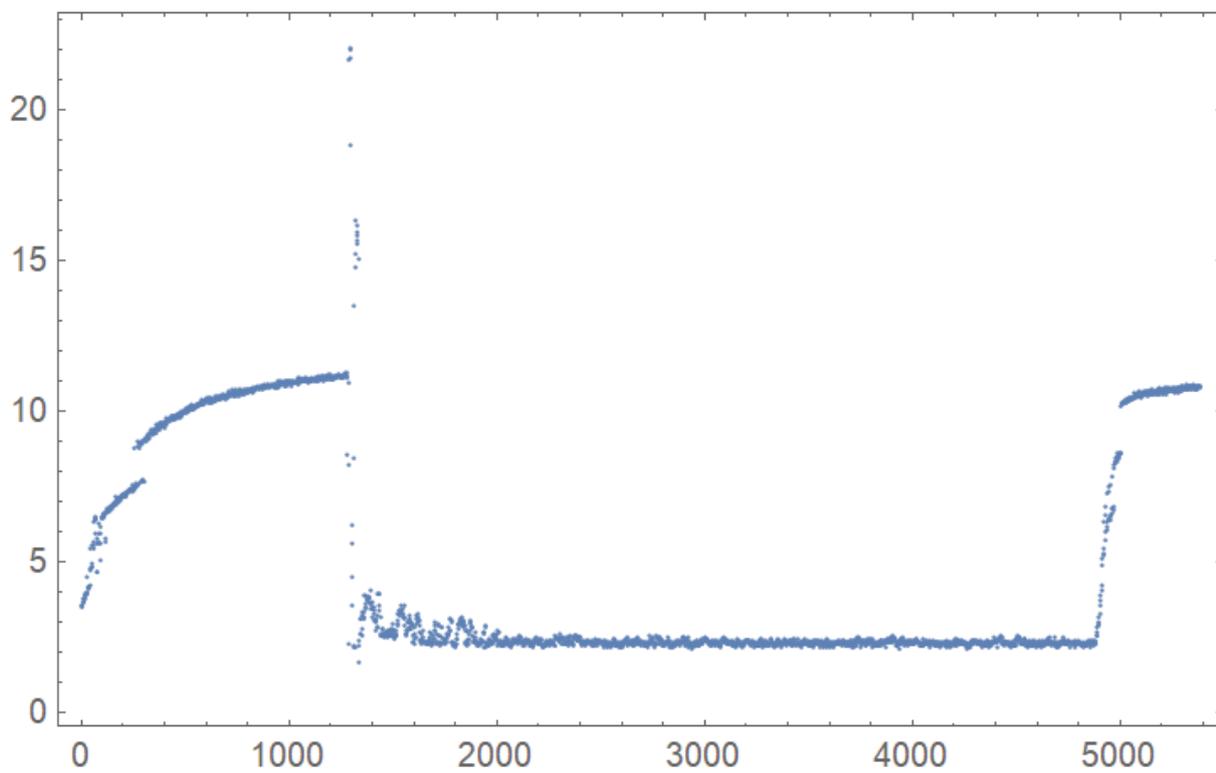


Figura 63. Impedancia medida a la frecuencia más alta para el titanio a pH2.

A diferencia del cobalto, los resultados del titanio resultan legibles e interpretables a lo largo de todo el rango de frecuencias, especialmente cuando cada una de las frecuencias se representa por se parado como en las **figuras 62 y 63**. Es necesario mencionar que el tiempo de reposo final mostrado para el titanio es menor que el del cobalto, este se debe a la desconexión de uno de los electrodos en el tramo final de la experiencia. Esta es la razón por la que no se puede observar del todo una vuelta a los valores iniciales en los últimos minutos de la experiencia.

5. Conclusiones

Las tres secuencias ejecutadas a lo largo de la realización de este proyecto han dado lugar a un primer paso en el desarrollo del método experimental marcado originalmente como el objetivo de este trabajo de investigación. A continuación, se describen resumidamente los puntos más importantes para cada una de las secuencias.

- 1) Ambas aleaciones han podido ser caracterizadas electroquímicamente y los resultados experimentales tanto para el OCP como para las curvas de polarización concuerdan con los comportamientos que se esperaban a partir de la bibliografía. Tanto el OCP como las curvas de polarización han permitido extraer resultados en las secuencias posteriores al conocer el comportamiento electroquímico de los sistemas estudiados.
- 2) A diferencia de la caracterización electroquímica, los modelos eléctricos para el estudio de los espectros de impedancia no han coincidido con los resultados esperados. Los circuitos extraídos de la bibliografía han sido determinados en condiciones considerablemente distintas de las estudiadas. Estos materiales suelen ser estudiados en fluidos sinoviales imitados. Tanto la química superficial como los mecanismos de transporte cambian al sustituir el electrolito. Esto supone un problema, ya que la información bibliográfica no ha permitido obtener resultados concluyentes para las condiciones bibliográficas. Sin embargo, sí que se han podido extraer ciertas conclusiones claras a través de los resultados de las EIS realizadas:
 - a. Los cambios que el sistema sufre al cambiar entre electrolitos son los suficientemente marcados como para resultar en mecanismos de operación totalmente distintos. Esta es la razón por la cual no se han podido establecer pautas en función del pH para las variables estudiadas.
- 3) Aunque los espectros de impedancia en condiciones de tribocorrosión no hayan podido ser determinados con detalle. Se ha obtenido información importante sobre el desarrollo de la técnica que resultará de mucha utilidad en los siguientes pasos de este proceso. A partir de los resultados estudiados se ha podido determinar lo siguiente:
 - a. El comportamiento de los espectros depende en última instancia del sistema elegido (electrodo/electrolito) pudiendo observarse comportamientos totalmente opuestos como los mostrados en las **figuras 53 y 61** para el cobalto y el titanio respectivamente.
 - b. Aunque exista una cantidad considerable de ruido en la toma de los datos el uso de señales del tipo multisine permite extraer información útil en sistemas que no se encuentran en estado estacionario.
 - c. Los problemas encontrados durante la secuencia experimental (sincronización y pérdida de los datos de fase) dejan bastante claro la necesidad de un nuevo software capaz de realizar las medidas automáticamente evitando así la pérdida de información crucial para el desarrollo de la técnica.

Aunque haya sido posible extraer información concreta sobre los mecanismos que ocurren en el sistema sometido a tribocorrosión, el resultado final obtenido ha sido la diferencia flagrante entre los comportamientos del cobalto y del titanio.

Teniendo en cuenta lo explicado en la secuencia sobre la obtención de los espectros en condiciones de tribocorrosión se puede conocer el estado del sistema en el instante anterior a que el tribómetro comience a girar y se puede suponer lo que va a pasar una vez este esté en funcionamiento.

- a) El sistema se encuentra en reposo tras un proceso de limpieza y la estabilización de la superficie durante la medida del potencial de circuito abierto previo. En este momento la superficie se encuentra pasivada y la corrosión detenida, mientras las condiciones no cambien y la capa formada no se desprenda.
- b) En el momento en el que la base comience a girar el indentador desprenderá la capa superficial formada y permitirá el contacto entre la superficie desprotegida y el agente corrosivo.
- c) El material descubierto volverá a corroerse y formar una nueva superficie pasiva. La cual será desprendida de nuevo por efecto del indentador y el proceso se repetirá en bucle.
- d) Cuando el indentador se haya detenido la superficie estará dividida en dos zonas claramente diferenciadas.
 1. La zona donde la corrosión solo se dio en el inicio y la capa pasiva no ha sido desprendida en ningún momento.
 2. La zona en la que la capa pasiva se ha desprendido de manera continuada fomentando la pérdida continua de material metálico.

Con esta secuencia en mente se puede suponer lo que les sucederá a las variables del sistema en cada uno de los puntos.

- a) La superficie se encuentra en un estado de reposo completo y la intensidad mostrada en el potenciómetro será constante y alta debido a la poca intensidad de corriente que circula a través del sistema.
- b) En cuanto la superficie protegida sea descubierta la corrosión volverá a ocurrir en la superficie libre. Este momento se asemeja considerablemente al de una corrosión galvánica. En el surco formado por el indentador se comenzarán a formar pequeñas zonas protegidas en las que la corrosión dejará de tener efecto. Este fenómeno concentrará la corrosión en los puntos libres de film pasivo acelerando irregularmente la corrosión a lo largo del surco.

La hipótesis anteriormente planteada solo permite explicar los resultados obtenidos para el titanio, mientras que el comportamiento expuesto por el cobalto resulta totalmente contraintuitivo e imposible de explicar sin más información. Los resultados obtenidos indican que bajo el efecto de

corrosión y desgaste mecánico el desgaste total de la pieza es menor del esperado en vez del efecto aumentado que se ha tenido en mente siempre que se ha tratado de tribocorrosión.

El desarrollo de un método que no incluya los mecanismos de reacción y la química superficial a un nivel más profundo que el realizado en este proyecto se encontrará con problemas como los aquí presentados.

6. Bibliografía

J. R. Ahmad, 2012 – “The needs of current implant technology in orthopaedic prsthesis bimerial application to reduce prosthesis failure rate”

D.B. Alba, 2012 – “Caracterización y estudio del comportamiento electroquímico de aleaciones de titanio para uso biomédico”

L. Andrezej, 1999 – “Electrochemical impedance spectroscopy and its applications”

M. I. Anna, 2015 –“In vivo electrochemical corrosión study of a CoCrMo biomedical alloy in human synvial fluid”

B. Brian, 2017 –“Rapid impedance measurements using chirps signals for electrochemical system analysis”

V. Vidal. Carlos, 2012 – “Study of the degradation mechanisms of the CoCrMo biomedical alloy in physiological media by electrochemical techniques and Surface analysis”

A. Chandra, 2007 –“Stress assisted dissolution of biomedical grace CoCrMo [..]”

C. G. Cristiano, 2012 –“Assessment of the genericrisks of a metallic alloy used in medical implants”

M. Ingrid, 2012 –“CoCrMo alloy for biomedical applications”

R. M. James, 2005 –“Impedance sprectroscopy theory experiment and applications”

V. G. José Luis, 2007 –“Empleo de la técnica de espectroscopçia de impedancias electroquímicas para la caracterización de biomateriales. Aplicación a una aleación biomédica de CoCrMo”

Y. J. Li, 2015 –“A practical anodic cathodic curve intersection model to undersant multiple corrosión potentials of Fe-based glassy alloys in OH⁻ contained solutions”

P. Slepski, 2009 –“Optimization of impedance meassurements using chirp type perturbation signal”

M. Stefano, 2012 –“Wear of CoCrMo alloys used in metal-on-metal hip joints”

B. Sumrita –“Biomaterials and bioengineering tomorrow’s healthcare”

A. C. Vieira, 2011 –“Mechanical and electrochemical mechanisms in the tribocorrosión of Al alloys in NaCl and in NaNO₃ solutions”

DOCUMENTO 2:

PRESUPUESTO

1. Presupuestos parciales	1
1.1. Equipo técnico	1
1.2. Reactivos	1
1.3. Material de laboratorio	2
1.4. Mano de obra	2
2. Presupuesto de ejecución material	2
3. Presupuesto de ejecución por contrata	3
4. Bibliografía	3

1. Presupuestos parciales

Para el desarrollo de las unidades de obra se han tenido en cuenta algunas consideraciones en el momento de formar el presupuesto:

- 1) El coste de amortización de los equipos más sensibles de su desgaste por uso se ha considerado de 200 días/año durante 10 años. Estos equipos vendrán marcados con un (*) en la casilla Unidad, y su amortización se ve reflejada en el valor del coste unitario.
- 2) No se ha incluido ningún coste indirecto en las unidades de obra
- 3) En el cálculo del coste total, se considera un 10% de gastos generales (en concepto de luz, agua, etc) y ningún porcentaje de beneficio industrial ya que la UPV no ha obtenido beneficio económico de este proyecto.
- 4) El IVA es del 21% y ya se ha incluido en el precio de los elementos que forman las unidades de obra, motivo por el que presupuesto total y por contrata son el mismo.

Se han dividido los presupuestos parciales convenientemente en función de los elementos que componen cada unidad de obra, resultando en tres unidades de obra distintas: equipo técnico, material de laboratorio y reactivos.

1.1. Equipo técnico

Unidad	Descripción	Coste unitario (€/ud)	Medición (ud)	Importe (€)
ud (*)	Potenciostato AUTOLAB	0.95	70	66.5
ud (*)	Tribómetro unidireccional	0.50	30	15
			TOTAL	81.5

El precio de uso y compra de equipos y material necesario para la puesta en marcha del sistema hidráulico y de fluido asciende a un total de 81.5 €.

1.2. Reactivos químicos

Unidad	Descripción	Coste unitario (€/ud)	Medición (ud)	Importe (€)
kg	Cloruro potásico	45.90	0.075	3.44
kg	Hidróxido de potasio	25.90	0,001	0.03
L	Agua destilada	2,30	10	23
L	Ácido sulfúrico	24.40	0.02	0.48
L	Etanol	23.30	0.75	17.48
L	Acetona	27.50	0.25	6.88
			TOTAL	51.30

El precio destinado al uso de reactivos químicos en este TFG se ha valorado hasta un total de 51.3 €.

1.3. Material de laboratorio

Unidad	Descripción	Coste unitario (€/ud)	Medición (ud)	Importe (€)
ud (*)	Balanza analítica	0,27	5	1.35
ud	Vidrio de reloj	0,63	2	1,26
ud	Cuchara metálica	0,80	1	0,80
ud	Pie de rey	25	1	25
ud	Pipeta pasteur	0,10	2	0,20
ud	Vaso de precipitados de 50 mL	0,46	2	0,93
ud	Vaso de precipitados de 100 mL	0,70	2	1.4
ud	Pipeta de 1 mL	1,32	1	1,32
ud	Pipeta de 10 mL	1,45	1	1,45
ud	Matraz aforado de 10 mL	2,16	1	2.16
ud	Matraz aforado de 50 mL	2,45	2	4,90
ud	Matraz aforado de 100 mL	2,76	2	5,52
ud	Matraz aforado de 200 mL	3,67	2	7,34
ud	Matraz aforado de 250 mL	3,67	3	7,34
ud	Matraz aforado de 500 mL	5,40	1	5.40
ud	Matraz aforado de 1000 mL	7,97	1	7.97
ud	Pobreta de 10 mL	3,19	1	3,19
ud	Probeta de 25 mL	1,13	1	1,13
			TOTAL	82.33

El precio del material de laboratorio necesario ha sido cifrado de 82.33 €.

1.4. Mano de obra

Unidad	Descripción	Coste unitario (€/ud)	Medición (ud)	Importe (€)
h	Ingeniero Químico	15,00	300	4500,00

El precio estimado de la mano de obra necesaria para llevar a cabo el proyecto asciende a un total de 4.500 €.

2. Presupuesto de ejecución material

Unidad de obra	Descripción	Medición (ud)	Importe (€)
1.1	Equipo técnico	1	81.5
1.2	Reactivos	1	51.30
1.3	Material de laboratorio	1	82.33
1.5	Mano de obra	1	4.500,00
TOTAL			4715.13

El presupuesto de ejecución material asciende a un total de 4715.13 €

3. Presupuesto de ejecución por contrata

Presupuesto de ejecución material	4715.13 €
Gastos generales (10%)	471.52 €
Presupuesto de ejecución por contrata	5186.65 €

El presupuesto de ejecución por contrata se eleva hasta un total de 5186.65 €.

4. Bibliografía

Los precios unitarios estimaos para las unidades de obra han sido consultados en las webs oficiales de *Panreac* para los reactivos y *Fisher Cientific* para el material de laboratorio. El precio del equipo empleado ha sido suministrado por el tutor del trabajo y por los técnicos de laboratorio.