



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



ESCOLA TÈCNICA
SUPERIOR ENGINYERS
INDUSTRIALS VALÈNCIA

**ESTUDIO DE LOS MECANISMOS DE
TRIBOCORROSIÓN DE ALEACIONES BIOMÉDICAS
BAJO CONDICIONES
ELECTROQUÍMICAS CONTROLADAS
EN FLUIDOS FISIOLÓGICOS**

TRABAJO DE FIN DE MASTER

AUTOR:

Andrés Hidalgo Pla

DIRECTORES:

Dra. Anna Neus Igual Muñoz

Dr. Javier José Navarro Laboulais

Valencia, Septiembre 2016

ÍNDICE GENERAL

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

CAPÍTULO 2: OBJETIVO

CAPÍTULO 3: METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

ÍNDICE

1. PRÓTESIS ARTICULARES

2. ALEACIONES BIOMÉDICAS EN BASE TITANIO

3. MEDIO DE ENSAYO

4. CORROSIÓN

5. TRIBOCORROSIÓN

6. BIBLIOGRAFÍA

1. PRÓTESIS ARTICULARES

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

El envejecimiento de la población junto con el incremento de la esperanza de vida, obligan al desarrollo de implantes quirúrgicos que tengan un periodo de vida útil cada vez mayor. Para conseguir este objetivo, es necesario desarrollar diseños de implantes y biomateriales que consigan minimizar su deterioro como consecuencia de los procesos de biocorrosión y desgaste.

En particular, dentro del campo de la cirugía ortopédica de cadera y rodilla, existe un creciente interés en la utilización de prótesis con contacto metal-metal por su reducido desgaste.

Par	Ventajas	Inconvenientes
metal / metal	Tasa de desgaste baja Mayor durabilidad del implante	Liberación de iones metálicos Problemas de toxicidad Corrosión Tasa de desgaste elevada
metal / polimero	Baja tasa de liberación de iones metálicos.	Generación de partículas de desgaste Osteolisis
cerámica / cerámica	Tasa de desgaste muy baja Resistencia a la corrosión elevada Biocompatibilidad	Riesgo de fractura

Figura 1. Ventajas e inconvenientes de los distintos tipos de prótesis.

Este interés lleva asociada una necesidad de conocer mejor el comportamiento de estas prótesis frente a los procesos de degradación como es la corrosión [1].

De este modo, mediante la caracterización electroquímica de los biomateriales en disoluciones que simulan el fluido humano, quedará estudiado uno de los procesos necesarios para incidir en el aumento de la durabilidad de los biomateriales, el fenómeno de la biocorrosión.

A continuación se exponen los principales puntos que justifican la investigación dentro de esta área:

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

El desarrollo de nuevos biomateriales debe garantizar su durabilidad minimizando su deterioro como consecuencia de los procesos de biocorrosión.

Hay que tener en cuenta que el medio en el que deben trabajar las prótesis es uno de los más agresivos que se conocen.

Una prótesis se supone que debe soportar sollicitaciones mecánicas (multiaxiales, cíclicas o una combinación de ambas) en una solución salina corrosiva y a una temperatura normal del cuerpo humano (37°C).

Como consecuencia de todos estos factores, el conocimiento y evaluación del proceso corrosivo que tiene lugar en los distintos biomateriales es un factor esencial a la hora del diseño de biomateriales que sean capaces de sustituir a largo plazo partes del cuerpo humano, no sólo para aumentar su durabilidad sino para minimizar la posible liberación de iones metálicos dentro del organismo, como posibles causantes de efectos fisiológicos perjudiciales, alergia, toxicidad e incluso problemas cancerígenos.

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

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

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

Por este motivo, cuanto más completo sea el proceso de evaluación de un nuevo implante y más fiables sean los métodos de ensayo utilizados, mayores serán las probabilidades de éxito del mismo una vez implantados en el paciente.

2. ALEACIONES BIOMÉDICAS EN BASE TITANIO

Los biomateriales son materiales naturales o artificiales utilizados para la formación de estructuras o implantes capaces de sustituir las estructuras biológicas perdidas o dañadas y recuperar su forma y función biomecánica en el interior del cuerpo humano.

La “European Society for Biomaterials” definió en 1996 el concepto de biomaterial como un material no biológico que se utiliza en un dispositivo médico, destinado a interactuar con sistemas biológicos [2].

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

- **Propiedades mecánicas**

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

- **Biocompatibilidad**

Los materiales empleados como implantes no deben ser tóxicos y no deben causar ninguna reacción inflamatoria ni alérgica en el cuerpo humano, es decir, no debe provocar rechazo con el cuerpo humano. El éxito de los biomateriales es principalmente dependiente de la reacción del implante con el cuerpo humano. Actualmente sigue investigándose aspectos relacionados con la biocompatibilidad por ser uno de los problemas aún no resueltos [6-7].

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

Una baja resistencia al desgaste y a la corrosión de los implantes en el cuerpo humano implica la liberación de los iones metálicos no compatibles. Estos iones son la principal causa de reacciones alérgicas y tóxicas [8].

- **Oseointegración**

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

Además de reunir los requisitos mínimos para cualquier biomaterial, el titanio posee otras características como su baja densidad, elevada dureza, buena resistencia frente a la corrosión, inactividad con el ambiente biológico, bajo módulo elástico y elevada capacidad de acople con tejidos y hueso, lo que hace del titanio una buena opción de elección como biomaterial [3].

El uso del titanio y de sus aleaciones se encuentra limitado en el uso del titanio comercialmente puro y de la aleación Ti-6Al-4V, las cuales presentan limitaciones para su uso prolongado: elevado módulo de elasticidad si se compara con el del hueso, y baja resistencia al desgaste.

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

2.1. CARACTERIZACIÓN DEL TITANIO Y DE SUS ALEACIONES

El titanio (Ti) es un elemento alotrópico, ya que, puede formar más de una estructura cristalina.

A bajas temperaturas, el Ti se encuentra formando una estructura hexagonal o hpc (hexagonal close packed), comúnmente conocida como α . Por encima de los 882,5 °C se transforma en una estructura cúbica o bcc (body centred cubic), también conocida como β [9]. En la Figura 2 se muestra la estructura α y β .

Tanto las impurezas inherentes que puede tener (O, C, H...) como la presencia de otros elementos aleados modifican la temperatura de transición, estabilizando así una u otra fase.

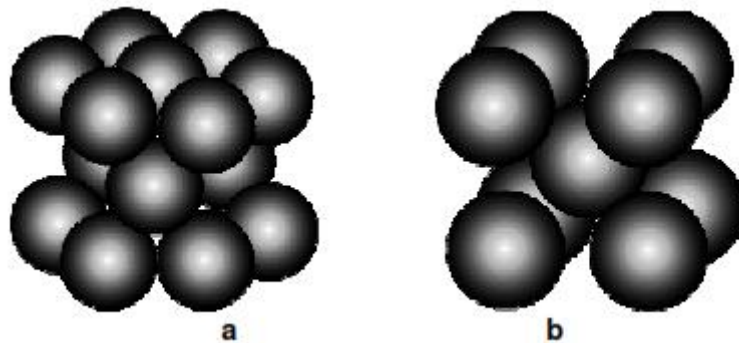


Figura 2. Estructura atómica del titanio. a) α -HC; b) β -CC

Los elementos que se usan como aleantes del Ti pueden dividirse en tres grupos:

- Estabilizadores α , como el Al, O, N, C...
- Estabilizadores β , dentro de los cuales se pueden encontrar los β -isomorfos como el Mo, W, V, Nb, Ta, etc. y los β -eutectoides como el Cu, Mg, Fe, Ni, Co...
- Elementos neutros, como Zr y Sn.

El titanio puro y las aleaciones que contienen estabilizadores de la fase α son hexagonales a temperatura ambiente. Estos elementos aumentan la temperatura de transición.

Por el contrario, los elementos betágenos, generalmente los metales bcc de transición, tienen el efecto contrario. Se consigue así obtener aleaciones en fase β a temperatura ambiente, que suelen deformarse bien, aunque son susceptibles de fragilizarse a bajas temperaturas, por la posible precipitación de otras fases.

La siguiente figura muestra un esquema de la influencia de los elementos aleantes en el diagrama de fases de las aleaciones de Ti.

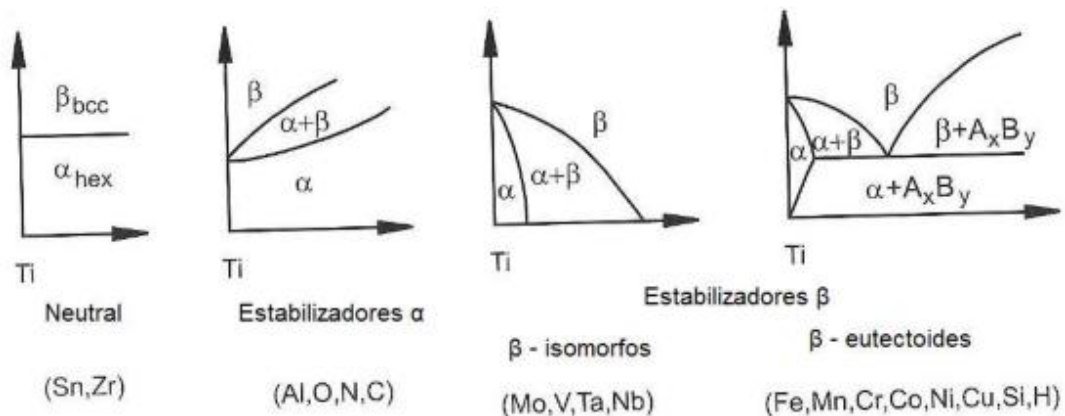


Figura 3. Influencia de los aleantes en el diagrama de fase de las aleaciones de Ti [9].

Las propiedades de las aleaciones de titanio están determinadas esencialmente por dos factores: la composición química y la microestructura.

La composición química de las aleaciones de titanio determina las propiedades y la fracción del volumen de las fases α y β .

Comparando con la estructura bcc o β , la hexagonal α es más compacta y densa, teniendo una estructura cristalina anisotrópica, caracterizada por las siguientes propiedades:

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

En la Tabla 1 se muestran las principales diferencias entre las propiedades mecánicas, físicas y tecnológicas de los tres tipos de aleaciones de Ti.

Tabla 1. Propiedades de las aleaciones de Ti α , $\alpha + \beta$ y β . [9]

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

2.2. APLICACIÓN BIOMÉDICA

La elección del titanio y de sus aleaciones como material en implantes quirúrgicos es debido a su baja densidad, elevada dureza, buena resistencia frente a la corrosión, inactividad con el ambiente biológico, bajo módulo elástico y elevada capacidad de acople con tejidos y hueso.

La dureza de las aleaciones de titanio es muy cercana a la del acero 316 L y su densidad es inferior en 55%, comparando durezas específicas (dureza/densidad) [10].

Las primeras aplicaciones de titanio en implantes médicos, quirúrgicos y dentales de la época de la 2ª Guerra Mundial como resultado de exigencias solicitadas por la industria aeroespacial y militar en el procesado del metal [10]. A continuación se muestran imágenes reales de una prótesis de cadera y de un implante dental, ambas de titanio.

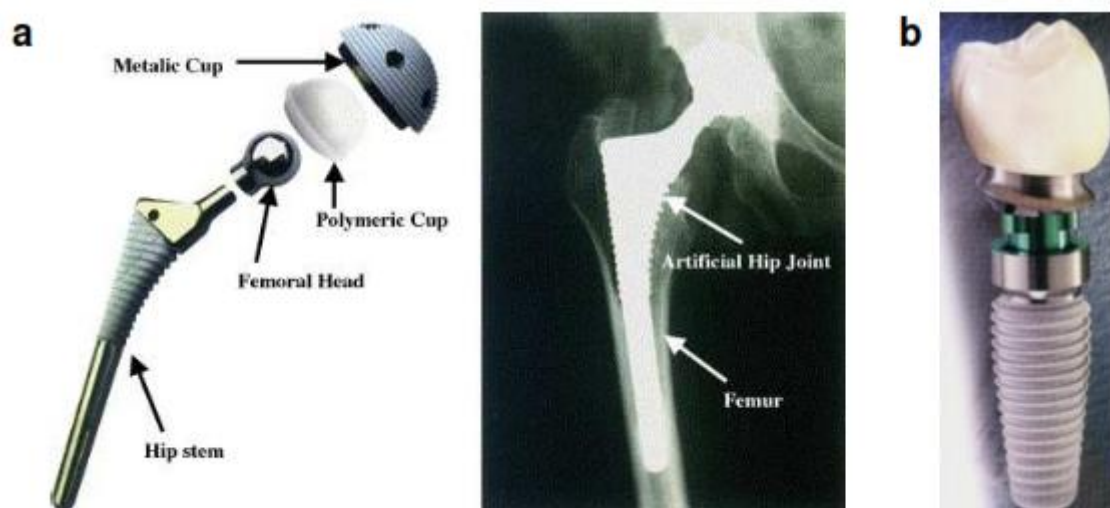


Figura 4. Piezas de titanio para uso biomédico: a) Prótesis de cadera b) Implante dental [10].

En las últimas décadas, las aleaciones de titanio han demostrado ser apropiadas como materiales para implantes, cumpliendo relativamente bien con los criterios de resistencia y biocompatibilidad. El Ti c.p. es de hecho el metal más biocompatible [5].

Sin embargo, debido a sus propiedades mecánicas las aleaciones más utilizadas son las Ti-6Al-4V o Ti-5Al-2.5Fe. Estas aleaciones presentan signos de toxicidad a largo plazo debido a sus elementos aleantes.

Además, aun teniendo un módulo elástico más parecido al del hueso que otros materiales metálicos que se han usado en implantes, sigue siendo demasiado alto, lo que puede originar fallos en algunos implantes. En consecuencia, se sigue investigando en el desarrollo de nuevas aleaciones de titanio más eficaces como biomaterial.

3. MEDIO DE ENSAYO

El cuerpo humano actúa como un medio agresivo con predisposición a producir corrosión en los metales de los dispositivos médicos implantados (prótesis ortopédicas e implantes dentales).

En condiciones normales, los fluidos extracelulares del cuerpo humano se pueden considerar como una disolución acuosa de diversas sales tales como NaCl, KCl, Na_2HPO_4 , KH_2PO_4 . Su composición oscila alrededor de los siguientes valores:

Tabla 2. Composición del fluido extracelular.

IONES	CONCENTRACIÓN
Sodio	135-145 mEq/L
Potasio	3,5-4,5 mEq/L
Cloro	90-100 mEq/L
Calcio	8-10 mEq/L
Magnesio	2-2,5 mEq/L
HCO_3^-	24 mEq/L

Se trata por tanto, de un medio electrolítico que contiene iones coloruro y conduce electrones, lo que facilita que puedan darse fenómenos electroquímicos de corrosión. A esta disolución se le denominará PBS en adelante.

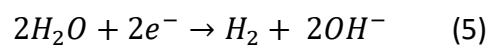
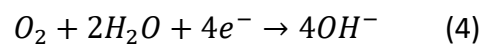
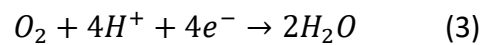
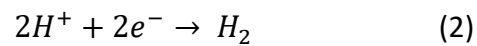
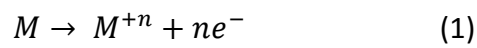
Además, en los lugares donde se produce una herida, como ocurre tras el procedimiento quirúrgico de colocación de implantes se genera como respuesta H_2O_2 , que es una especie muy oxidante.

Por ello, se ha decidido caracterizar las diferentes aleaciones, con las que se ha ensayado, tanto en condiciones normales (PBS) como en presencia de peróxido de hidrógeno, que tal y como se verá a lo largo del trabajo resulta ser un componente que hace más desfavorables las condiciones de trabajo de las prótesis.

4. CORROSIÓN

El proceso de corrosión es una reacción química o electroquímica irreversible que ocurre en la superficie de un material de forma que éste se disuelve espontáneamente al reaccionar con el medio, dando lugar a una pérdida de material o la disolución de uno de los constituyentes del material en el medio [11].

La oxidación del metal (reacción 1), ocurre al mismo tiempo que la reducción del agente oxidante (medio) el cual toma electrones mediante la reacción de reducción. Las reacciones (2) y (3) muestran las reacciones de reducción en modo ácido, mientras que las reacciones (4) y (5), tienen lugar en medio neutro o básico.



En la siguiente figura se muestra un esquema de los pasos de reacción (anódico y catódico) que tienen lugar en la superficie de un biomaterial durante el proceso de corrosión en medio líquido:

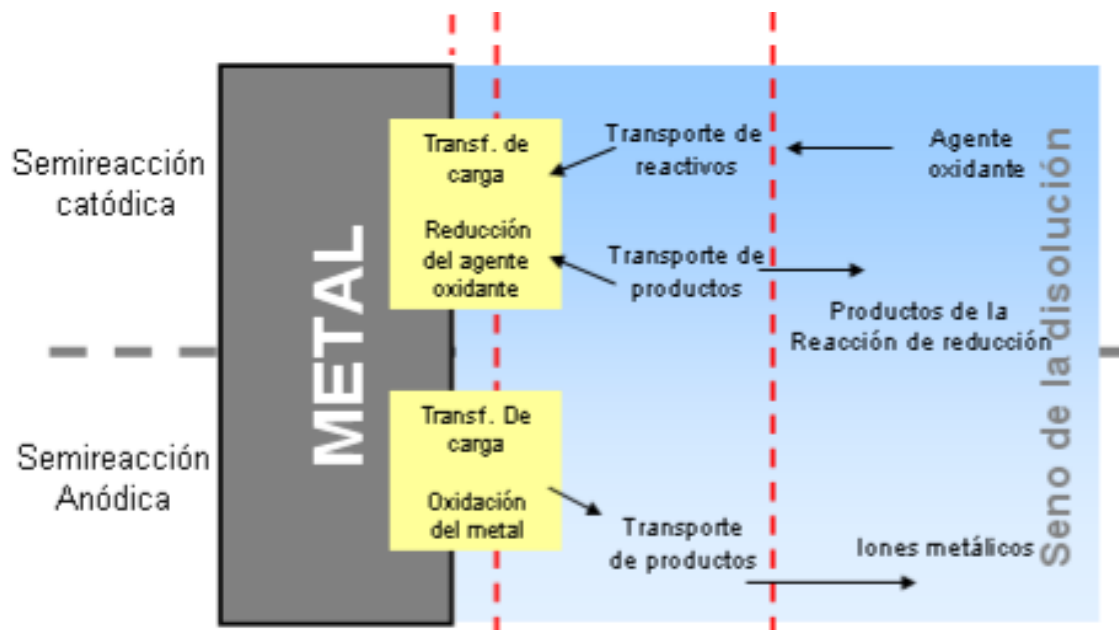


Figura 5. Pasos de reacción durante la corrosión de un metal en un medio líquido

En un sistema que involucra biomateriales pueden tener lugar diversos fenómenos de corrosión: disolución activa, pasivación, disolución pasiva, disolución transpasiva, corrosión localizada y adsorción.

Para una mejor comprensión del caso estudiado se explicará con más detalle el fenómeno de pasivación:

La pasivación de los metales consiste en la formación de una fina capa de óxido en su superficie la cual protege el metal del medio que lo rodea. Así pues, los biomateriales se autoprotegen debido a la formación espontánea de una fina capa de óxido, siendo un factor cinético que controla la velocidad de corrosión en soluciones acuosas biológicas. De este modo, la biocompatibilidad de estos biomateriales está directamente relacionada con la estabilidad de esta capa de óxido.

La capa pasiva juega dos papeles importantes en la limitación tanto de la reacción anódica como la catódica, actuando como una barrera física para los cationes (iones cargados positivamente) y los aniones (iones cargados negativamente) que son transportados a la superficie del metal. También actúa como una barrera electrónica que impide el paso de electrones.

5. TRIBOCORROSIÓN

Se conoce como tribocorrosión a la degradación irreversible que sufre un material por el efecto de la interacción simultánea, mecánica y físico-química, de dos superficies en contacto, en presencia de un medio corrosivo [12].

Este fenómeno puede ocurrir para una amplia variedad de configuraciones de contacto, algunas de ellas esquematizadas en la **Figura 6**.

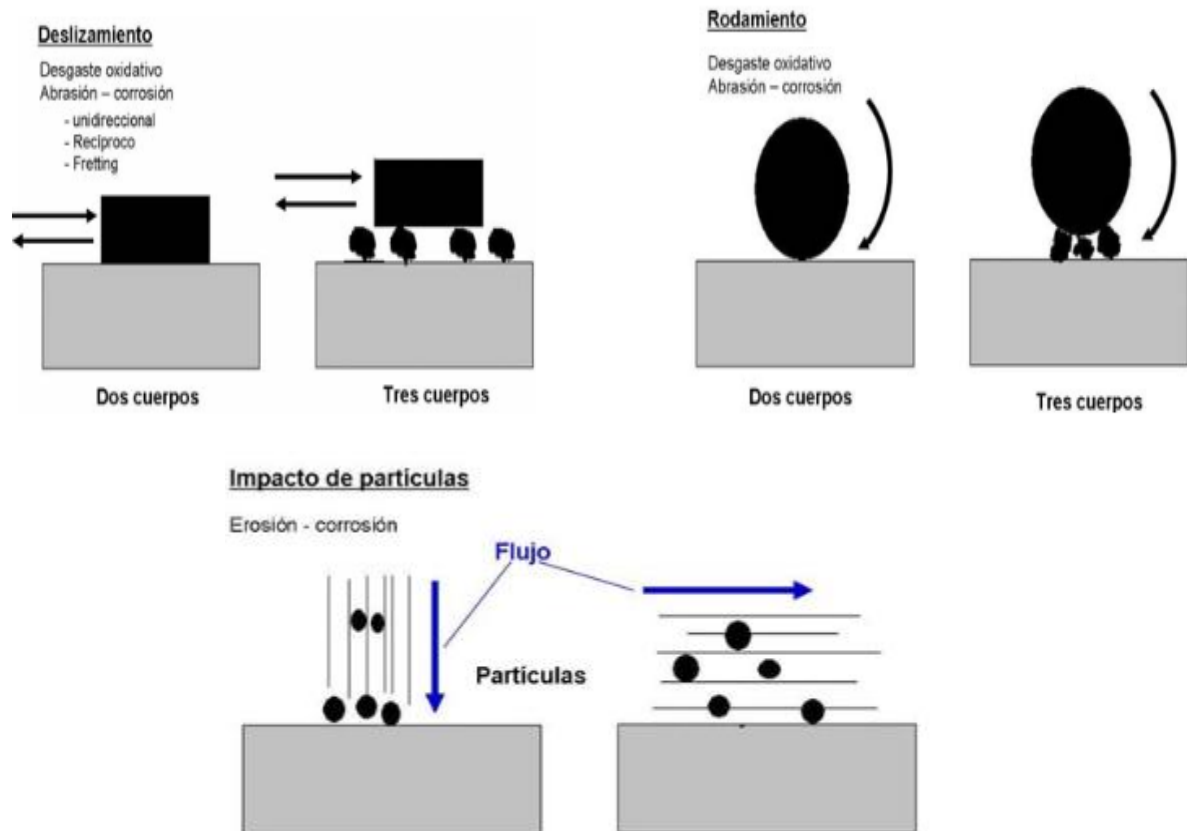


Figura 6. Ejemplos de configuraciones de contacto en procesos de tribocorrosión.

El desgaste por deslizamiento es una de las configuraciones más extendidas para el estudio de fenómenos de tribocorrosión, principalmente a nivel de laboratorio [13-14]. A su vez, puede presentar diferentes geometrías de contacto, tales como: bola sobre disco, punzón sobre disco o disco sobre disco, y el movimiento relativo entre las dos superficies puede ser unidireccional, o bidireccional.

Factores que afectan a los procesos de tribocorrosión

Los procesos de degradación en los que se combinan los fenómenos de corrosión-desgaste se producen en diversas aplicaciones pertenecientes a diferentes sectores industriales como el biomédico, aeronáutico, petroquímico, nuclear, naval, etc. La alta competitividad del mercado actual hace que se estén realizando grandes esfuerzos en diseñar superficies que exhiban una elevada resistencia a este tipo de fenómenos de degradación. Esta tarea es bastante compleja debido al elevado número de factores que afectan a estos procesos:

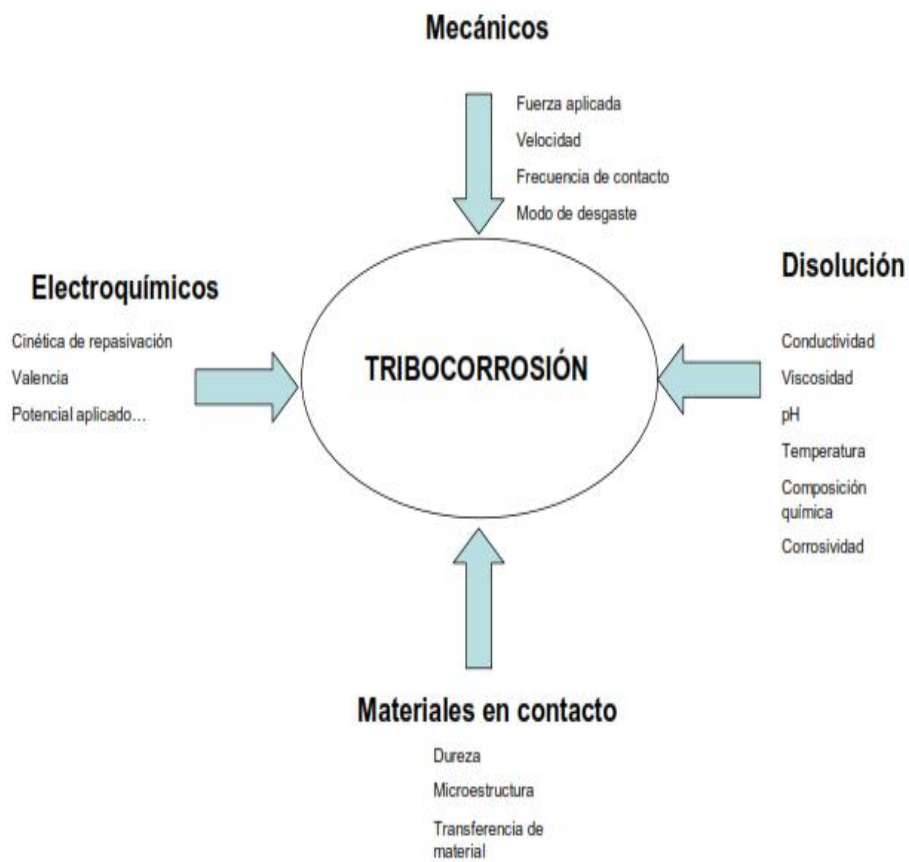


Figura 7. Factores que afectan a los procesos de tribocorrosión.

- **Propiedades de los materiales que forman el par tribológico:**

Las propiedades de los materiales que forman el contacto tribológico, incluidos aquellos productos de reacción formados durante el proceso combinado de corrosión-desgaste, desempeñan un papel fundamental en el comportamiento frente a la tribocorrosión. En general, en ausencia de corrosión, la resistencia frente al desgaste de los materiales viene determinada por sus propiedades mecánicas, como la dureza, ductilidad, rigidez y módulo elástico.

Sin embargo, en los procesos de tribocorrosión, los metales, además de presentar unas buenas propiedades mecánicas, han de poseer una alta resistencia frente a la corrosión en el medio estudiado. Todas estas características vienen determinadas por la composición y microestructura de los materiales, densidad de los defectos, tamaño de grano, dislocaciones, rugosidad superficial y las propiedades mecánicas y electroquímicas del óxido que se forma sobre la superficie metálica. No obstante, como se verá más adelante, que un material presente unas excelentes propiedades mecánicas y de resistencia frente a la corrosión no garantiza una alta resistencia frente a los procesos combinados de corrosión-desgaste ya que se producirán efectos sinérgicos entre ambos procesos de degradación.

- **Parámetros mecánicos impuestos en el contacto tribológico:**

La pérdida de material para un sistema metal-electrolito determinado depende en gran medida tanto de la fuerza normal aplicada, como del tipo de contacto impuesto (deslizamiento, fretting, erosión, etc).

Otros factores que tienen gran influencia son las condiciones impuestas en el ensayo de desgaste como la velocidad de deslizamiento, el tipo de movimiento relativo entre las dos superficies, la forma y el tamaño de los componentes del par tribológico, etc.

Por ejemplo, un metal sometido a deslizamiento bajo carga mecánica a una velocidad de deslizamiento lo suficientemente baja de modo, que su cinética de repasivación sea mayor que la velocidad de eliminación de la película pasiva, es susceptible de presentar un buen comportamiento frente a la tribocorrosión. Sin embargo, si aumentamos la velocidad de deslizamiento hasta un valor en el cual la cinética de repasivación no sea capaz de regenerar los daños ocasionados por el efecto mecánico, se disparará la tasa de desgaste, pudiendo originarse también un proceso de disolución anódico del metal en el medio agresivo.

- **Naturaleza del medio agresivo (disolución):**

Este factor desempeña un papel fundamental en los procesos de tribocorrosión. Sus propiedades de viscosidad, conductividad, pH, corrosividad y temperatura tendrán una marcada influencia en los procesos combinados de corrosión-desgaste de los metales.

Por ejemplo, un metal que se encuentre en estado pasivo en un medio neutro, y cuya película pasiva se mantenga intacta bajo determinadas condiciones mecánicas presentará una excelente resistencia frente a la tribocorrosión. Sin embargo, si el mismo metal exhibe un comportamiento electroquímicamente activo a un pH menor, una posible acidificación del medio resultaría catastrófica, ya que, podría aumentar el desgaste adhesivo por la disolución de la película pasiva, además de producirse la disolución anódica del metal.

- **Parámetros electroquímicos:**

En este apartado se pueden distinguir entre dos tipos de parámetros electroquímicos, como son, los intrínsecos del material, y los impuestos externamente mediante el empleo de determinadas técnicas electroquímicas aplicadas al estudio de los fenómenos de tribocorrosión.

En cuanto a los intrínsecos del material destacan la cinética de repasivación, la velocidad de corrosión, etc. Respecto a los impuestos, su influencia se detallará más adelante en el apartado referente al empleo de las técnicas electroquímicas aplicadas al estudio de la tribocorrosión.

La mayor dificultad asociada al estudio de los fenómenos de tribocorrosión es que estos parámetros no son independientes entre sí, por lo que la variación de tan sólo uno de ellos puede cambiar sustancialmente el comportamiento de los materiales frente a los procesos combinados de corrosión-desgaste.

Es por ello, que para un mejor control del proceso de degradación, todas estas variables deben estar bien definidas, y además, debemos ser capaces de monitorizar, al menos la respuesta mecánica y electroquímica del sistema en estudio.

Como se ha mencionado anteriormente, este tipo de procesos en los que se combinan los fenómenos de corrosión-desgaste, son los procesos de degradación a los que están sometidos los materiales empleados como prótesis articulares, y que son objeto de estudio en la presente tesis.

Posibles procesos de degradación que pueden ocurrir de la acción combinada de procesos de corrosión y desgaste por deslizamiento:

Generalmente, un metal que expuesto a un medio agresivo se corroe para generar una película protectora sobre su superficie y que, a su vez se somete a deslizamiento, puede presentar los siguientes procesos de degradación:

a) Formación de una película pasiva lubricante y/o muy resistente mecánicamente:

En estos casos, los efectos de los procesos de corrosión y desgaste en la degradación del material estarán minimizados en gran medida.

b) Formación de una película pasiva con malas propiedades mecánicas y elevada cinética de repasivación del substrato:

Este hecho puede provocar una alta tasa de desgaste debido a la continua formación y eliminación de la película pasiva. En estos casos, se producen procesos de abrasión y no se puede predecir el valor del coeficiente de fricción, pudiendo presentar valores muy dispares.

c) Formación de película pasiva débil mecánicamente y cinética de repasivación del substrato muy lenta:

El desgaste de la película pasiva puede dar lugar a áreas metálicas expuestas cuya cinética de repasivación es muy lenta, lo que puede generar una pila de corrosión activa, produciéndose una corrosión muy elevada en el área desgastada.

d) Formación de productos de corrosión no adherentes sobre la superficie y substrato activo en el medio empleado:

En estos casos, los procesos de corrosión y desgaste actúan de manera independiente, pudiendo aparecer fenómenos de desgaste adhesivo debido a la ausencia de película de óxido protectora junto a una alta disolución anódica del metal debido a su comportamiento activo en el medio estudiado. La pérdida de material es prácticamente la suma de ambos procesos por separado, ya que las componentes sinérgicas entre ambos fenómenos serán prácticamente despreciables.

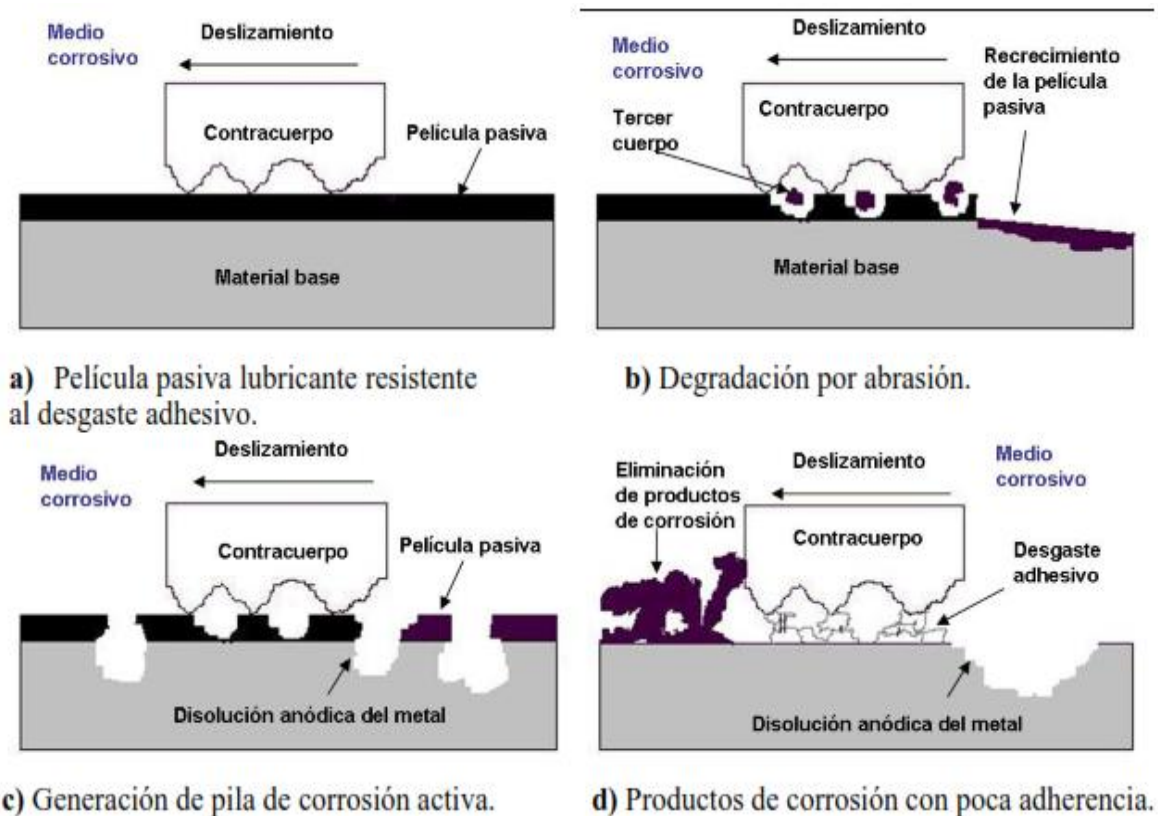


Figura 8. Posibles modelos de interacción en procesos combinados de desgaste por deslizamiento y corrosión [15].

Por tanto, para minimizar la degradación del material y evitar el fallo en servicio de los materiales sujetos a este tipo de procesos, éstos deben cumplir unos requisitos, que de modo general, conllevan una alta resistencia tanto a los procesos de degradación mecánica, como a los fenómenos de corrosión.

No obstante, el cumplimiento de estas propiedades por separado no necesariamente implica que el material posea una alta resistencia frente a la tribocorrosión. Este hecho es debido a que los efectos combinados del desgaste y la corrosión suelen resultar en pérdidas de material mucho mayores que la suma de ambos procesos por separado, lo que indica la existencia de un marcado efecto sinérgico entre ambos procesos de degradación [16].

Técnicas aplicadas al estudio de los procesos de tribocorrosión

El estudio de los fenómenos de tribocorrosión por deslizamiento generalmente requiere el uso combinado de ensayos de desgaste y medidas electroquímicas.

En cuanto a la respuesta mecánica, la práctica más común consiste en monitorizar el coeficiente y las fuerzas de fricción durante el deslizamiento. En general, los cambios producidos en el coeficiente de fricción pueden relacionarse con transiciones en el mecanismo de degradación, cambios superficiales producidos por efecto de la corrosión, etc.

En cuanto al estudio de la respuesta electroquímica del material, existen numerosas técnicas electroquímicas que al aplicarse, proporcionan una información muy valiosa de los procesos de corrosión que ocurren en la superficie durante el deslizamiento.

6. BIBLIOGRAFÍA

[1] **Study Of The Degradation Mechanisms Of The Cocrmo Biomedical Alloy In Physiological Media By Electrochemical Techniques And Surface Analysis.** Valero Vidal, C. (2012) *Doctoral Thesis, Universidad Politécnica de Valencia.*

[2] **Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine,** Elsevier Publishers, Amsterdam, 2004

[3] **Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants.** Geetha, M., Singh, A. K., Asokami, R., Gogia, A. K. (2008). *A review. Progress In Materials, 54, 397-425.*

[4] **Anisotropy of Young's modulus of bone.** Katz, L.J. (1980). *Nature, 283, 106-107.*

[5] **Handbook of biomaterials properties.** Black, J., Hastings, G.W. (1998). *London UK: Chapman and Hall.*

[6] **Possible reasons for the unexpected bad biocompatibility of metal-on-metal hip implants,** Wolner, C., Nauer, G. E., Trummer, J., Putz, V., Tschegg, S. (2006). *Materials Science and Engineering: C, 26, 34-40.*

[7] **Surface treatment on an implant cobalt alloy for high biocompatibility and wear resistance.** Spriano, S., Verné, E., Faga, M.G., Bugliosi, S., Maina, G. (2005). *Wear, 259, 919-925.*

[8] **On the mechanisms of biocompatibility.** Williams, D.F. (2008). *Biomaterials, 29, 2941-2953*

[9] **Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications.** Leyens, C., Peters, M. (2003). *Germany: Wiley-VCH.*

[10] **Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications.** Liu, X., Chu, P. K., Ding, C. (2004). *Materials Science and Engineering, 47, 49-121.*

[11] **Electrochemical aspects in biomedical alloy characterization: electrochemical impedance spectroscopy.** Carlos Valero Vidal, Anna Igual Muñoz. *Biomedical engineering, trends, researches and technologies.*

[12] **Third body effects and material fluxes in tribocorrosion systems involving a sliding contact.** D. Landolt, S. Mischler, M. Stemp, S. Barril. *Wear 256 (2004) 517–524.*

[13] **The effect of contact configuration on the tribocorrosion of stainless steel in reciprocating sliding under potentiostatic control.** M. Stemp, S. Mischler, D. Landolt. *Corrosion Science* 45 (2003) 625–640.

[14] **Tribology: Friction and Wear of Engineering Materials.** I.M. Hutchings. 1992. ISBN: 0340-56184-x

[15] **Palliatives in fretting: A dynamical approach.** S. Fouvry, V. Fridrici, C. Langlade, P. Kapsa, L. Vincent. *Tribology International* 39 (2006) 1005–1015.

[16] **Methods of measuring wearcorrosion synergism.** W. Watson, F.J. Friedersdorf, B.W. Madsen, S.D. Cramer. *Wear* 181-183 (1995) 476-484

CAPÍTULO 2

OBJETIVO

ÍNDICE

1. OBJETIVO

1. OBJETIVO

El objetivo de la presente Tesis Final de Máster es la caracterización triboelectroquímica de dos aleaciones de titanio diferentes, en concreto: Ti55Nb35Ta10 (TNT) y Ti53Nb35Ta10Fe2 (TNTF) donde los números indican el % en peso del elemento aleante.

Se pretende obtener dicha caracterización en una disolución salina tamponada (PBS), tanto en ausencia, como en presencia de peróxido de hidrógeno.

CAPÍTULO 3

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

ÍNDICE

1. MATERIALES EMPLEADOS

2. DISOLUCIÓN EMPLEADA

3. MEDIDAS ELECTROQUÍMICAS

4. MEDIDAS TRIBOELECTROQUÍMICAS

5. MICROSCOPIA CONFONCAL

6. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

7. DUREZA

1. MATERIALES EMPLEADOS

Las probetas usadas en los ensayos son aleaciones de titanio confeccionadas mediante pluvigravimetría.

En la siguiente tabla se muestra la composición química de los materiales estudiados.

Tabla 2. Composición química de las aleaciones estudiadas

Composición Química %Masa				
Material	Ti	Ni	Ta	Fe
TNT	55	35	10	0
TNTF	53	35	10	3

Las probetas fueron proporcionadas en forma de discos de 20 mm de diámetro y 6 mm de espesor como se muestra en la **Figura 9**.



Figura 9. Electroodos de trabajo antes del pulido.

Antes de realizar cualquier ensayo fue necesario llevar a cabo un tratamiento superficial de cada una de las probetas.

El primer paso en la preparación superficial de las muestras consiste en realizar un desbaste de la superficie para eliminar las deformaciones y defectos que se pudieran haber formado durante la confección de las mismas, siguiendo la norma ASTM-G5.

Para ello se empleó papel esmeril de carburo de silicio (SiC) y la pulidora-desbastadora Struers LaboPol-21.



Figura 10. Lijadora-Pulidora Struers LaboPol-21

El desbaste se realiza sometiendo al material a un lijado de cada vez menor tamaño de grano. En este caso se utilizan lijas de grado 500, 1000 y de 4000. Al pasar de una lija a la siguiente se lava la muestra con agua destilada a fin de eliminar las partículas que hayan podido quedar de la etapa anterior. Otra consideración a tener en cuenta es la de girar la muestra 90° al pasar de una lija a la siguiente, de forma que las rayas de la etapa anterior sean eliminadas.

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

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

El siguiente paso es el pulido. Consiste en eliminar las irregularidades superficiales que hayan quedado tras la etapa de desbaste con el fin de alcanzar una superficie especular. Para realizar el pulido se coloca en el disco de la misma lijadora (Struers Labopol-21) un plato giratorio con un paño adherido. Sobre dicho paño se vierte un spray de diamante de 1 μm . La muestra se coloca sobre el paño sin ejercer demasiada fuerza y moviéndose en sentido circular contrario al del disco que contiene el paño. Para facilitar el correcto deslizamiento de la muestra sobre el paño se emplea alcohol como lubricante. El proceso de pulido queda finalizado cuando, al observar la estructura no se observe ninguna marca.

Al finalizar el proceso de pulido se limpia la muestra con alcohol en un baño de ultrasonidos, y por último se seca con aire comprimido.



Figura 11. Electrodo de trabajo antes del pulido (izquierda), después del pulido (centro), y después del ensayo tribológico (derecha).

2. DISOLUCIÓN EMPLEADA

El fluido humano se compone principalmente de sales, fosfatos y proteínas. Entre las sales presentes en el suero las que se encuentran en mayor proporción son el NaCl y el KCl y otras minoritarias como el CaCl_2 y el MgCl_2 que no superan los 0,15 g/L. Por otra parte, los fosfatos presentes en el suero humano son inferiores a los 2 g/L encontrándose asociados a distintos iones (principalmente en forma de Na_2HPO_4 y KH_2PO_4). También existe un elevado número de proteínas: 54-62% de Albúmina, 9-15% de α -globulinas, 8-13% de β -globulinas y 14-19% de γ -globulinas, porcentajes sobre el peso global de proteínas. En cuanto a los valores mencionados indicar que son valores medios y que por tanto pueden existir ciertas variaciones dependiendo del individuo y de las circunstancias.

Para poder simplificar el mecanismo y estudiar únicamente el comportamiento electroquímico de las aleaciones, en los ensayos realizados se ha utilizado una disolución de fosfatos, PBS (Phosphate Buffered Solution), cuya composición se recoge en la siguiente Tabla.

Tabla 3. Composición de la disolución de PBS.

Compuesto	Concentración (g/l)
NaCl	8
KCl	0.2
Na_2HPO_4	1.44
KH_2PO_4	0.25

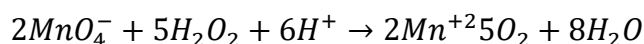
Por otra parte, como ya se ha comentado, en ciertas circunstancias que pueden afectar al funcionamiento de las prótesis, el organismo genera peróxido de hidrógeno. Por ello, también se estudiará el comportamiento de las aleaciones en presencia de este compuesto. Además, se ha determinado la variación de la concentración de esta sustancia en el medio durante los ensayos de tribocorrosión realizados.

El procedimiento seguido para la preparación y valoración del peróxido de hidrógeno es el siguiente:

1. Se prepara 1L de una disolución 40 mM de peróxido de hidrógeno.
2. Se preparan 3 disoluciones de 100mL de H_2O_2 (40mM, 4mM y 0,4 mM) a partir de la disolución patrón para realizar los ensayos.
3. Se preparan 3 disoluciones de permanganato para la valoración de las muestras.

Es necesario preparar 3 disoluciones de permanganato (de diferente concentración) para que la valoración de las disoluciones de peróxido se lleve a cabo utilizando un volumen de valorante aceptable y que, de este modo, el error sea mínimo.

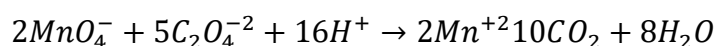
La reacción que se produce durante la valoración es la siguiente:



Por lo que se añadirán unas gotas de H_2SO_4 (1: 8) al medio de reacción (H_2O_2) durante la valoración.

4. Se determina la concentración verdadera de las disoluciones de permanganato.

La valoración anterior no utiliza un patrón primario, por lo que será necesaria otra valoración utilizando oxalato sódico para determinar la concentración verdadera del $KMnO_4$, según la reacción:



Se añadirán unas gotas de H_2SO_4 (1: 8) al medio de reacción (C_2O_4).

Una vez conocida la concentración verdadera del permanganato potásico, ya se puede determinar cuál es la concentración real de peróxido de hidrógeno.

5. Se valoran las tres disoluciones preparadas para determinar su concentración real al inicio del ensayo.

A continuación, se muestran los resultados obtenidos en un gráfico en el que se representa $\frac{C_{real}}{C_{nominal}}$ para cada una de las disoluciones iniciales preparadas.

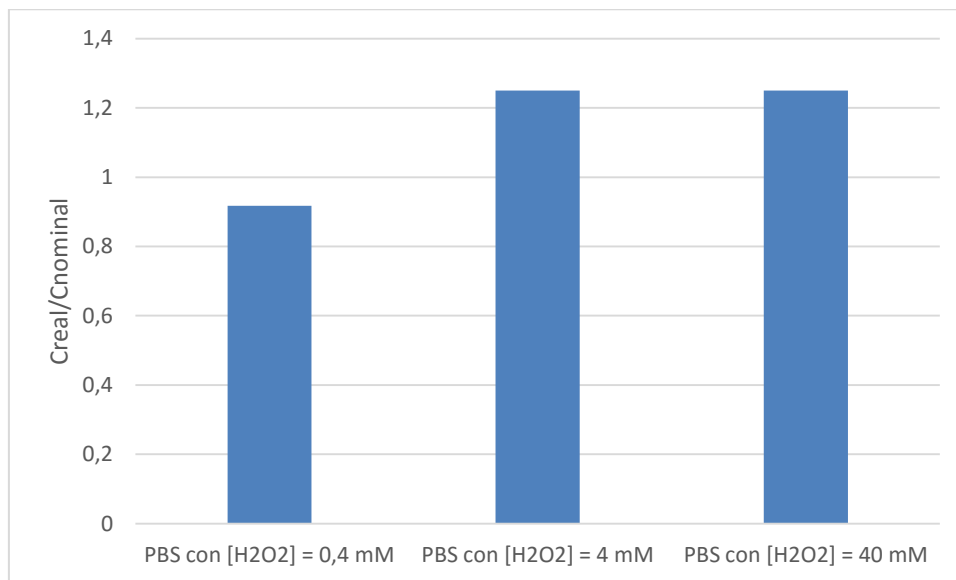


Figura 12. Representación $\frac{C_{real}}{C_{nominal}}$ para cada una de las disoluciones preparadas inicialmente.

6. Se realizan los ensayos de Tribocorrosión con probetas de Titanio.
7. Se toman muestras del electrolito a los 30 minutos del inicio del ensayo y al final de éste.

La celda se rellena inicialmente con 50 mL. A los 30 minutos se extraen 8 mL para su posterior valoración. Al final del ensayo se recupera la disolución restante.

8. Las muestras se almacenan en un recipiente opaco y a baja temperatura (8 °C) para evitar la descomposición del peróxido de hidrógeno.
9. Se valoran las muestras tomadas.

3. MEDIDAS ELECTROQUÍMICAS

3.1. OCP

El primer método electroquímico empleado para la evaluación de la resistencia a la corrosión de las aleaciones biomédicas consiste en la medida del potencial a circuito abierto (OCP) durante 25 minutos. La medida directa del OCP permite caracterizar el comportamiento en equilibrio del material en las distintas disoluciones que simulan el fluido humano.

3.2. CURVAS POTENCIODINÁMICAS

Se conoce como curva potenciodinámica al registro de la variación de la intensidad o de potencial cuando se aplica, respectivamente, un potencial o intensidad creciente al electrodo.

Las curvas potenciodinámicas se obtienen conectando el material a ensayar (electrodo de trabajo) al potencioestado. Este dispositivo aplica un determinado potencial entre el electrodo de trabajo (WE) y un electrodo de referencia (Ref) y mide la intensidad que circula entre el electrodo de trabajo y un electrodo auxiliar (Aux).

Previamente a la obtención de las curvas de polarización potenciodinámicas, se llevó a cabo la medida del OCP durante 25 minutos. A continuación, se obtuvieron las curvas potenciodinámicas que consisten en el registro de la intensidad que circula a través del sistema electroquímico de trabajo cuando se impone sobre él un barrido de potenciales que empieza en un potencial inferior al de corrosión (-1.2 V) y avanza en sentido anódico (hasta los 2 V). La velocidad del barrido de potenciales ha de ser lo suficientemente lenta como para permitir el intercambio de cargas que se produce en la interfase del material. Los ensayos se han llevado a cabo a una velocidad de barrido de 1 mV/s.

De acuerdo con la terminología expuesta en la norma ASTM G15 (Standard Terminology to Corrosion and Corrosion Testing), se indican las siguientes definiciones de interés en relación a este apartado:

- Potencial de Corrosión (E_{corr}):

El potencial de corrosión es el potencial de equilibrio de un metal o aleación en un electrolito respecto de un electrodo de referencia.

- Densidad de corriente de Corrosión (i_{corr}):

La densidad de corriente que circula a través de una pila electroquímica al potencial de corrosión es la densidad de corriente de corrosión.

- Densidad de corriente de pasivación (i_p):

Valor de la intensidad de corriente por unidad de superficie que permanece estable para un intervalo de potenciales (conocido como zona de pasivación), y que se alcanza tras una caída significativa de la respuesta en intensidad debido a la formación de una capa pasiva.

3.3. MONTAJE EXPERIMENTAL

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

El sistema se compone de tres electrodos:

- Electrodo de Trabajo: probetas de las diferentes aleaciones.
- Electrodo Auxiliar: electrodo de platino (Pt).
- Electrodo de Referencia: Ag/AgCl (KCl 3M).

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

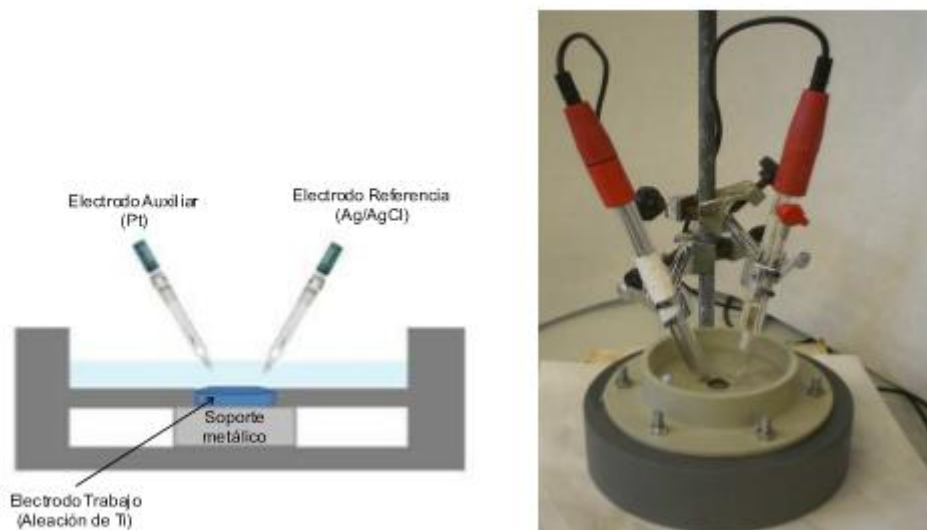


Figura 12. Disposición de los electrodos en la celda electroquímica.

4. MEDIDAS TRIBOELECTROQUÍMICAS

Los ensayos de tribocorrosión se realizaron mediante el uso combinado de la técnica de desgaste por deslizamiento con técnicas electroquímicas.

En primer lugar, se registró el OCP antes de iniciar el ensayo de tribocorrosión durante 25 minutos, periodo suficiente para alcanzar un valor estable. Seguidamente, se inicia el deslizamiento bajo carga mecánica mientras se sigue registrando el OCP para estudiar cómo afecta el desgaste a su valor; finalmente se detuvo la rotación y se dejó un tiempo de 10 minutos de recuperación en el que se siguió registrando el OCP.

En este tiempo de ensayo, no se perturba el sistema mediante la aplicación de señales externas, sino que se recogen las variaciones de potencial del electrodo de trabajo con respecto a un electrodo de referencia cuyo potencial es estable y conocido.

Además, también se registró el coeficiente de rozamiento dinámico durante el ensayo, el cual se ha calculado mediante un promedio de la fuerza de rozamiento a partir del primer minuto tras el comienzo de la rotación.

4.2. CONDICIONES DE ENSAYO

El par tribológico durante los ensayos de tribocorrosión estaba formado, además de por una de las dos clases de probeta descritas en el primer punto de este capítulo, por un contracuerpo.

El contracuerpo, utilizado en todos los ensayos, fue una bola de alúmina (Al_2O_3). Sus principales características de desgaste son:

- Diámetro = 3 mm
- Rugosidad superficial $< 0,02 \mu m$
- Dureza: 1500 – 1650 HV

Además, la bola de alúmina tiene propiedades aislantes y es muy inerte químicamente, características esenciales para no interferir en las señales electroquímicas registradas durante los ensayos de tribocorrosión.

Los parámetros de deslizamiento fueron los mismos para todos los ensayos:

- Carga normal aplicada: 5 N
- Frecuencia de contacto: 1 Hz
- Diámetro del surco de desgaste: 6 mm

4.3. MONTAJE EXPERIMENTAL

El dispositivo experimental básico empleado para llevar a cabo la secuencia de medidas tribo-electroquímicas consiste en un equipo de desgaste tribológico Ball-on-Disk (bola sobre disco) que contiene una celda electroquímica vertical conectada a un potencióstato de tres electrodos. El tribómetro gira sobre un eje fijo a distintas velocidades de rotación. El montaje experimental se muestra en la siguiente figura:



Figura13. Montaje experimental

El tribómetro empleado es un tribómetro Ball-on-Disk de la casa Microtest.

La celda electroquímica se encuentra formando parte del tribómetro, lo que permite llevar a cabo medidas electroquímicas simultáneamente a la aplicación de una fuerza normal y registro de la fuerza tangencial.

Los electrodos del sistema son: electrodo de trabajo (probeta de titanio), electrodo auxiliar (electrodo de platino) y un electrodo de referencia (Ag/AgCl KCl 3M). En la siguiente figura se muestran los electrodos auxiliar y de referencia y en la **Figura 15** aparece la disposición de dichos electrodos en el interior de la celda electroquímica.

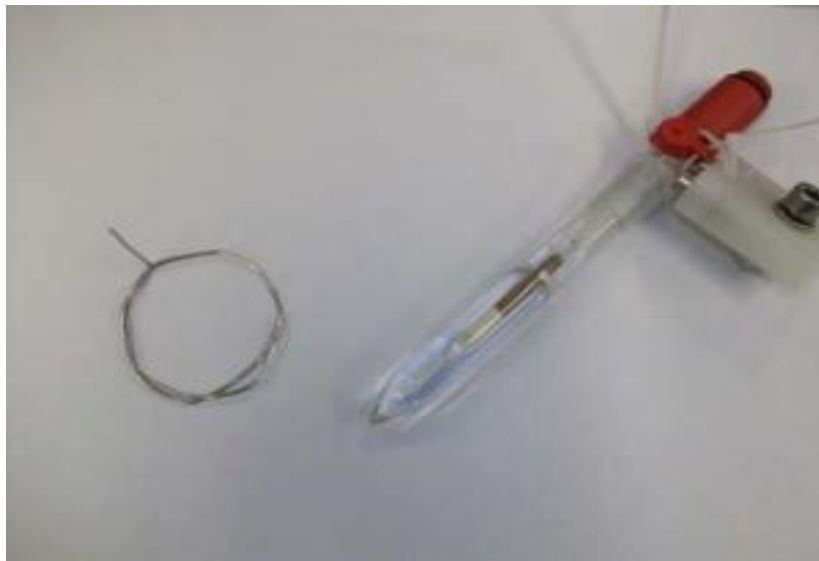


Figura 14. Electrodos de referencia y auxiliar

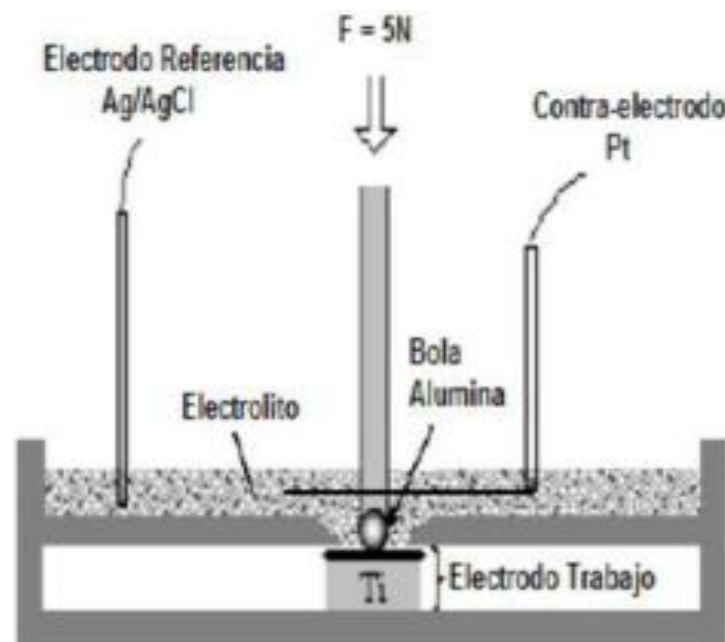


Figura 15. Disposición de los electrodos en la celda electroquímica vertical

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



Figura 16. Conexión de los electrodos al potenciostato-analizador SOLARTRON

5. MICROSCOPIA CONFOCAL

Una vez terminados los ensayos de tribocorrosión, las muestras eran lavadas con agua destilada. A continuación, una vez secas, se llevaba a cabo una topografía de la superficie desgastada mediante el microscopio confocal OLS3000. Con ello se pudo determinar el volumen total desgastado durante el ensayo.

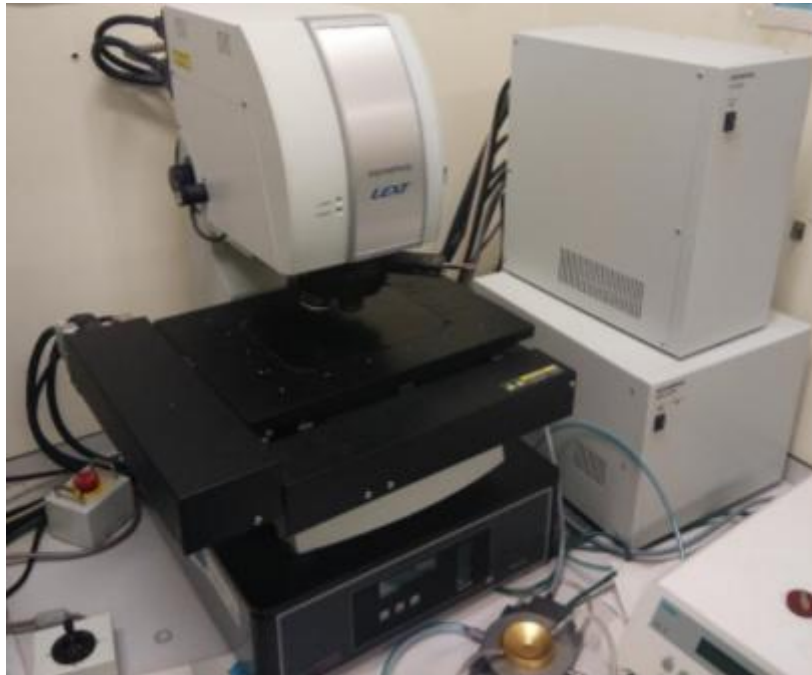


Figura 17. Microscopio OLS3000.

Para cada muestra ensayada se realizaron dos adquisiciones, cada una centrada en un punto que se encontraba aproximadamente a 180º del otro. En primer lugar, se enfocó el microscopio óptico y se tomó una imagen de cada punto. Se trabajó a cinco aumentos.

A continuación, se realizó la adquisición del mismo campo de visión que se ha enfocado con el microscopio óptico, pero esta vez obteniendo una topografía superficial mediante láser.

Una vez realizada la adquisición, había que corregir la desviación de la línea base de forma manual utilizando el software del equipo.

El tercer paso consiste en registrar los puntos que delimitan el inicio y el final de la huella, tal y como se muestra en la **Figura 18**.

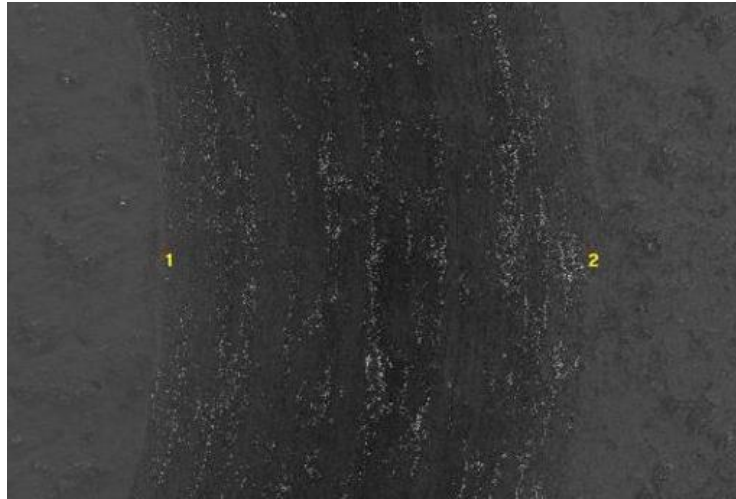


Figura 18. Delimitación de la huella.

Este paso resulta ser muy útil, ya que, se comprobó que la selección del comienzo y el fin de la huella era un proceso muy subjetivo, mientras que en la adquisición topográfica se podía delimitar claramente la huella de forma visual.

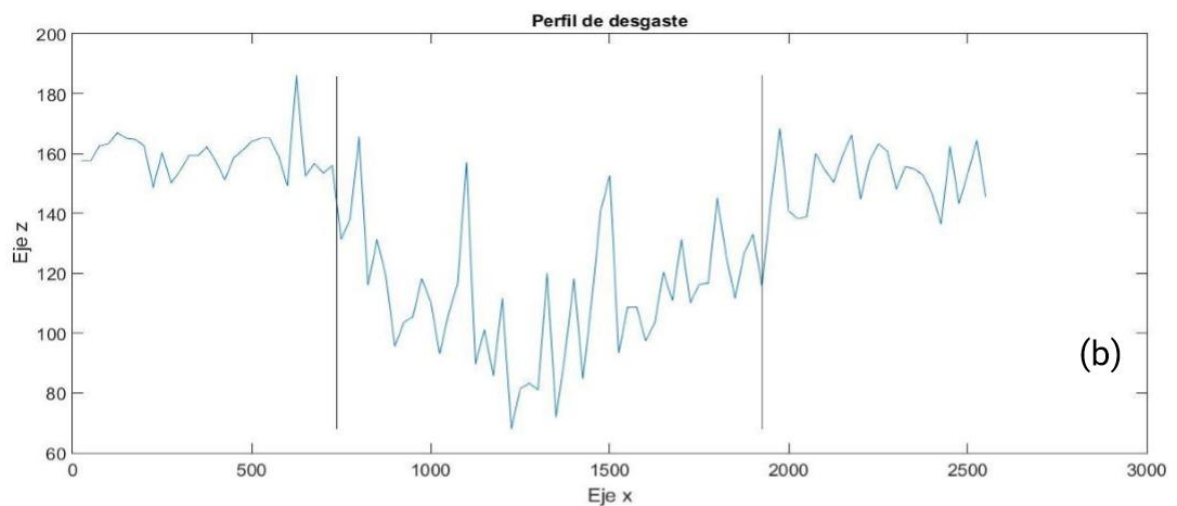


Figura 19. Límites de la huella de una de las adquisiciones seleccionados directamente en la adquisición topográfica.

Finalmente, se obtuvieron los perfiles de desgaste, a partir de los cuales se calculó el volumen total de desgaste. A la hora de tomar las adquisiciones se apreciaba una leve curvatura, por lo que se obtuvieron 100 perfiles de la región en la que la huella presentaba una menor curvatura. De este modo se han conseguido resultados con menos ruido, más reproducibles y más fiables.

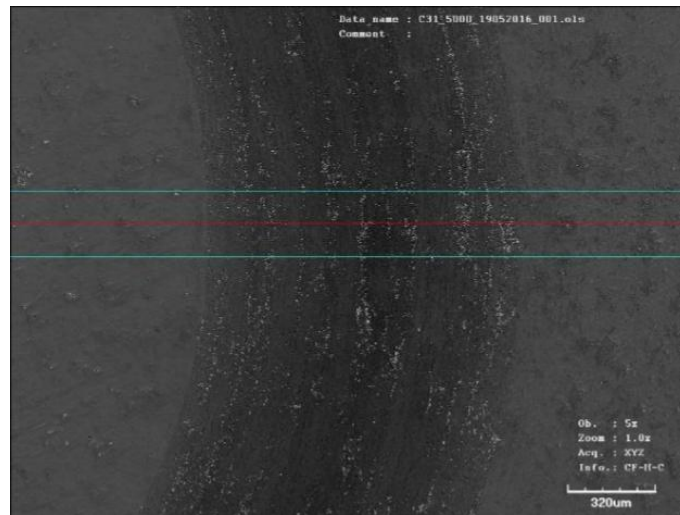


Figura 20. Perfiles de desgaste seleccionados.

Además, utilizando el microscopio OSL 3000 también se midieron los valores de rugosidad, sobre una superficie de $100 \mu m$, tanto en el centro de la muestra, como en la huella y en la zona más exterior de la probeta.

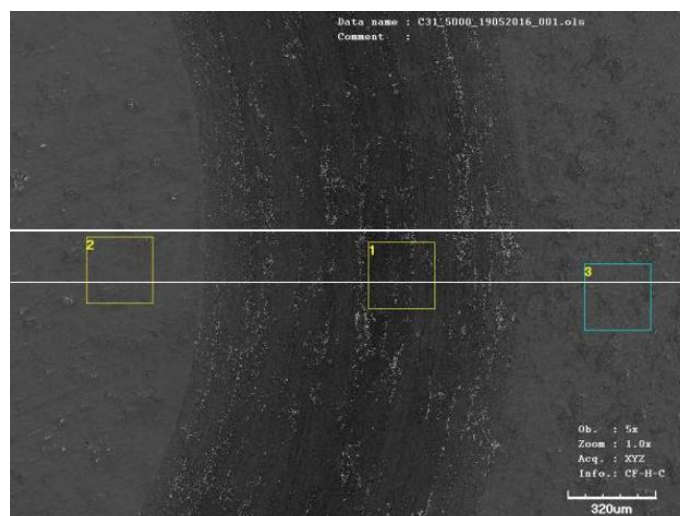


Figura 21. Selección de áreas para el cálculo de la rugosidad

6. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

La microscopía electrónica de barrido (SEM) es una técnica de análisis que se emplea para obtener información superficial de las muestras, mediante el empleo de electrones.

Básicamente este método consiste en hacer incidir un haz de electrones (electrones primarios) sobre la superficie de la muestra, produciéndose de esta manera la emisión de electrones secundarios. Los electrones secundarios surgen por dispersión inelástica entre el haz de electrones incidentes y los electrones de los átomos ubicados cerca de la superficie de la muestra. Los electrones emitidos desde la muestra al ser detectados y analizados proporcionan información topográfica de la superficie de la muestra.

Mediante esta técnica se tomaron imágenes tanto del interior de la huella como de la zona más externa de la probeta a 1000, 2500 y 5000 aumentos.

Estas adquisiciones se realizaron para poder visualizar, a escala micrométrica, las partículas, poros, mecanismos de desgaste y líneas de abrasión presentes en la probeta como consecuencia del desgaste producido durante los ensayos.



Figura 22. Microscopio electrónico de barrido

7. DUREZA

Las medidas de microdureza se han realizado con un Microdurómetro Vickers Struers Duramin usando una carga de 500g.

Cada una de estas medidas consiste en una prueba de microindentación, en la que se aplica la carga mencionada, mediante una pirámide de diamante durante 15 segundos. La microdureza se estima a partir del promedio de las diagonales de la impresión cuadrada que queda sobre la muestra.

Para ello se aplica la siguiente fórmula:

$$HV = 1,8544 \cdot F/P^2$$

Para una correcta mediada del valor de la microdureza se efectuaron 6 medidas sobre la superficie de cada una de las probetas ensayadas, tres dentro y tres fuera de la huella, obteniéndose al final la media de todos estos valores para cada medio de ensayo.



Figura 23. Microdurómetro Vickers

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

ÍNDICE

1. POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO

2. CURVAS POTENCIODINÁMICAS

3. COMPORTAMIENTO FRENTE A LA TRIBOCORROSIÓN

4. VOLUMENES DE DESGASTE

5. SEM

6. MICRODUREZA

7. MODELO VIERA

1. POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO

El primer método electroquímico empleado para la evaluación de la resistencia a la corrosión de las aleaciones biomédicas consiste en la medida del potencial a circuito abierto (OCP) durante 25 minutos. A través de la medida directa del OCP se pretende caracterizar el comportamiento del material en las distintas disoluciones que simulan el fluido humano.

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

Una vez obtenidos los valores de OCP, a partir de la lectura directa en el programa Cview, para cada uno de los ensayos realizados independientemente, se efectúa un promedio de estos valores para cada concentración de peróxido de hidrógeno ensayada, lo que permite analizar la influencia de la presencia de este compuesto en el medio de ensayo.

A cada valor de OCP medio se le asocia su desviación típica correspondiente, calculada mediante la función DESVEST.M de Excel, parámetro que permite cuantificar el grado de dispersión de los valores obtenidos en cada ensayo con respecto al valor medio.

1.1. PROBETAS DE TNT

A continuación, se muestra la evolución temporal del OCP, para las muestras de TNT, en cada una de las concentraciones de peróxido de hidrógeno ensayadas.

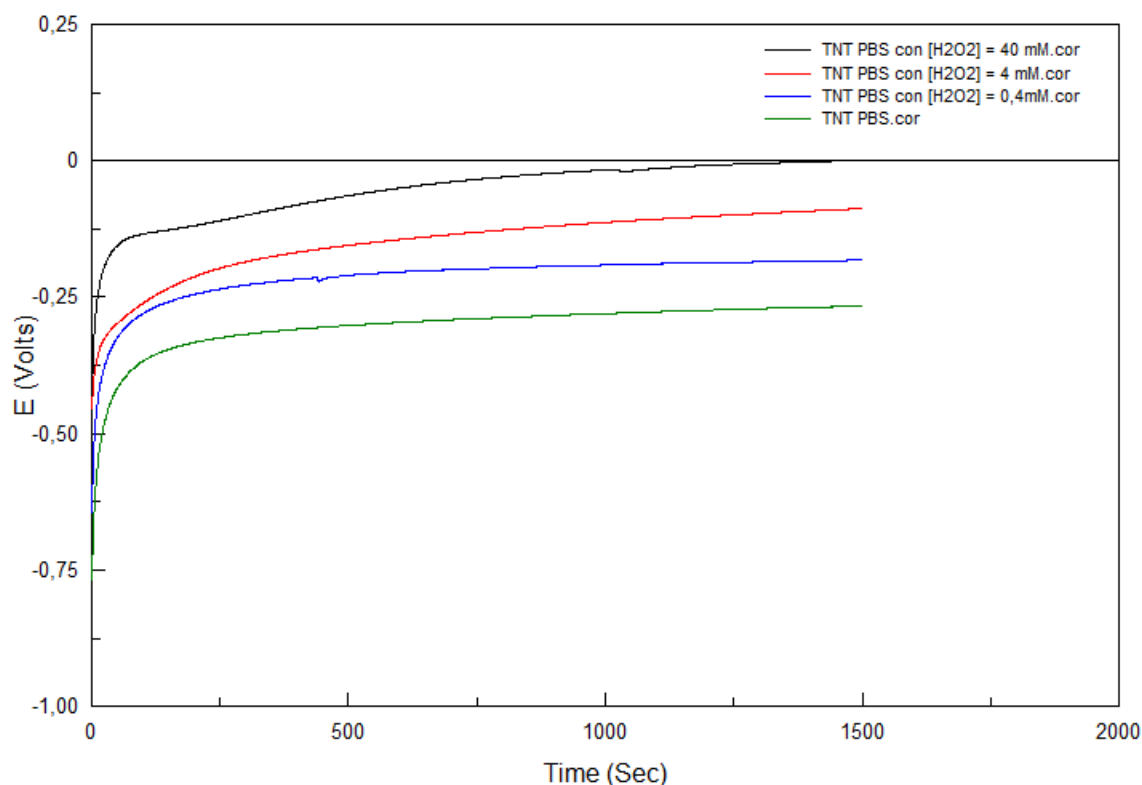


Figura 24: Evolución de OCP con el tiempo. Muestras TNT.

Como se puede observar, el OCP de las probetas de TNT aumenta con el tiempo, de forma que tiende a alcanzar valores menos negativos. Esta evolución indica que se está formando una capa pasiva protectora.

Se realizaron dos experimentos para cada una de las concentraciones indicadas, demostrando así la reproducibilidad de los ensayos, excepto para la que contenía el peróxido a una concentración de 40 mM, en este caso no se han conseguido ensayos reproducibles. Se ha tomado el valor de OCP que sigue la tendencia considerando el otro resultado anómalo.

A continuación, la Tabla 4 resume los valores estacionarios medios de OCP para cada una de las disoluciones de peróxido ensayadas.

Tabla 4: Valores estacionarios medios de OCP con desviación típica. Probetas de TNT.

DISOLUCIÓN EMPLEADA	PBS	PBS con $[H_2O_2] = 0,4 \text{ mM}$	PBS con $[H_2O_2] = 4 \text{ mM}$	PBS con $[H_2O_2] = 40 \text{ mM}$
OCP ensayo1 (mV)	-258,5	-182,5	-88	0,6
OCP ensayo2 (mV)	-266,4	-169,4	-105,1	-92,4
OCP medio (mV) PROBETAS TNT	$-262,5 \pm 5,6$	$-175,9 \pm 9,3$	$-96,5 \pm 12,1$	0,6

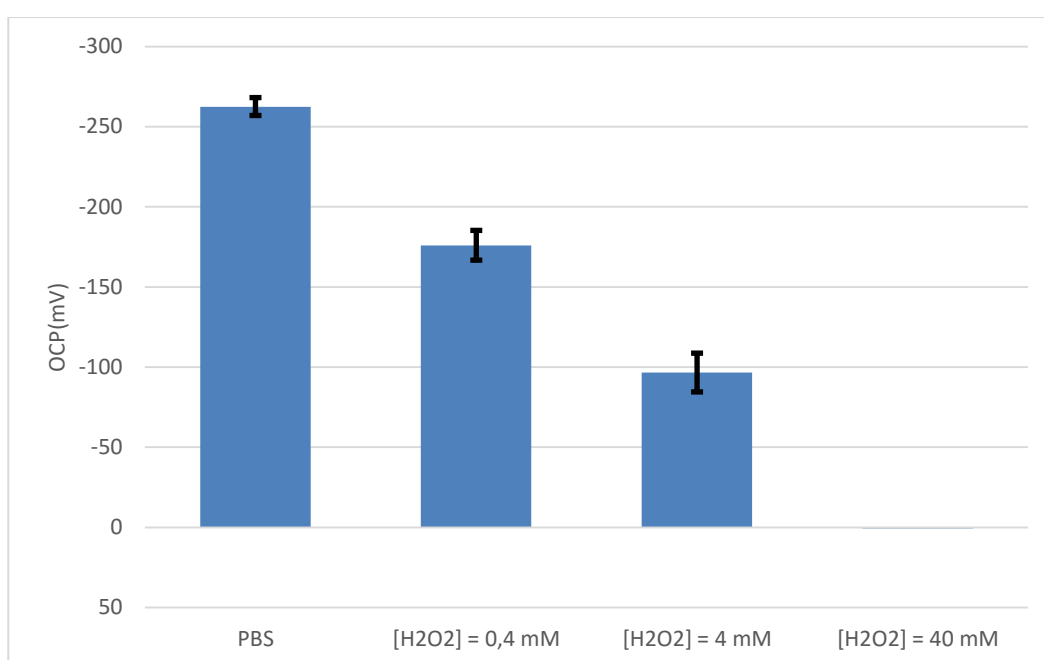


Figura 25: Valores medio del OCP de las probetas de TNT en función de la $[H_2O_2]$ con desviación típica.

En la **Figura 25** se observa una clara influencia de la composición de la disolución sobre el OCP, lo que significa que el comportamiento electroquímico variará dependiendo del medio.

Comparando los valores de OCP en los diferentes medios se puede observar como el efecto de la concentración de peróxido, en el fluido sinovial, es desplazar el OCP hacia valores menos negativos. Este comportamiento se debe al efecto oxidante del peróxido de hidrógeno que conlleva un aumento del espesor de la capa protectora que se forma.

1.2. PROBETAS DE TNTF

A continuación, se muestra la evolución temporal del OCP, para las muestras de TNTF, en cada una de las concentraciones de peróxido de hidrógeno ensayadas.

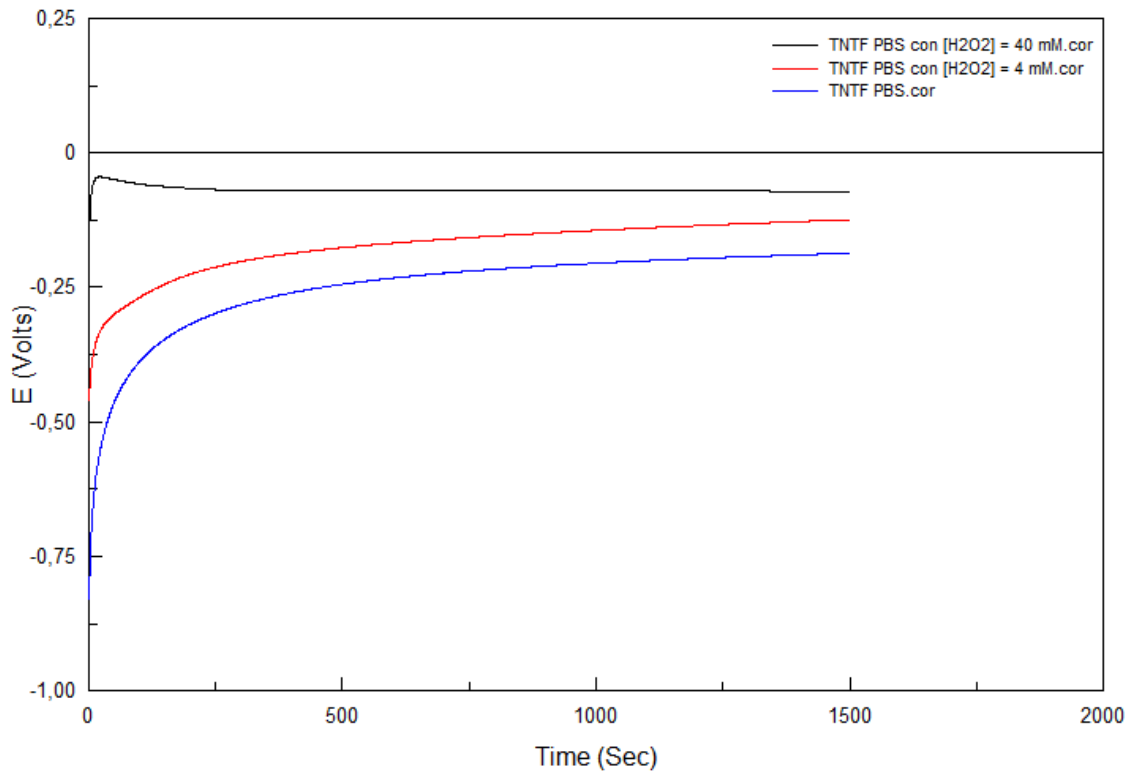


Figura 26: Evolución de OCP con el tiempo. Muestras TNTF.

Como se puede observar, igual que ocurría para las probetas de TNT, el OCP aumenta con el tiempo, de forma que tiende a alcanzar valores menos negativos.

A continuación, la Tabla 5 resume los valores estacionarios medios de OCP para cada una de las concentraciones ensayadas.

Tabla 5: Valores medios de OCP para las probetas de TNTF para cada [H₂O₂] ensayada.

DISOLUCIÓN EMPLEADA	PBS	PBS con [H ₂ O ₂] = 4 mM	PBS con [H ₂ O ₂] = 40 mM
OCPensayo1(mV)	-187	-124,4	-71,8
OCPensayo2(mV)	-208,3	-151,8	-66,1
OCP (mV) PROBETAS TNTF	-197,7 ± 15,1	-138,1 ± 19,3	-69,0 ± 4,0

En este caso también se han realizado dos ensayos para cada una de las concentraciones de peróxido expuestas en la Tabla 5. Se ha conseguido demostrar la reproducibilidad de los ensayos, tal y como se concluye a partir de la desviación típica calculada para cada valor de OCP medio.

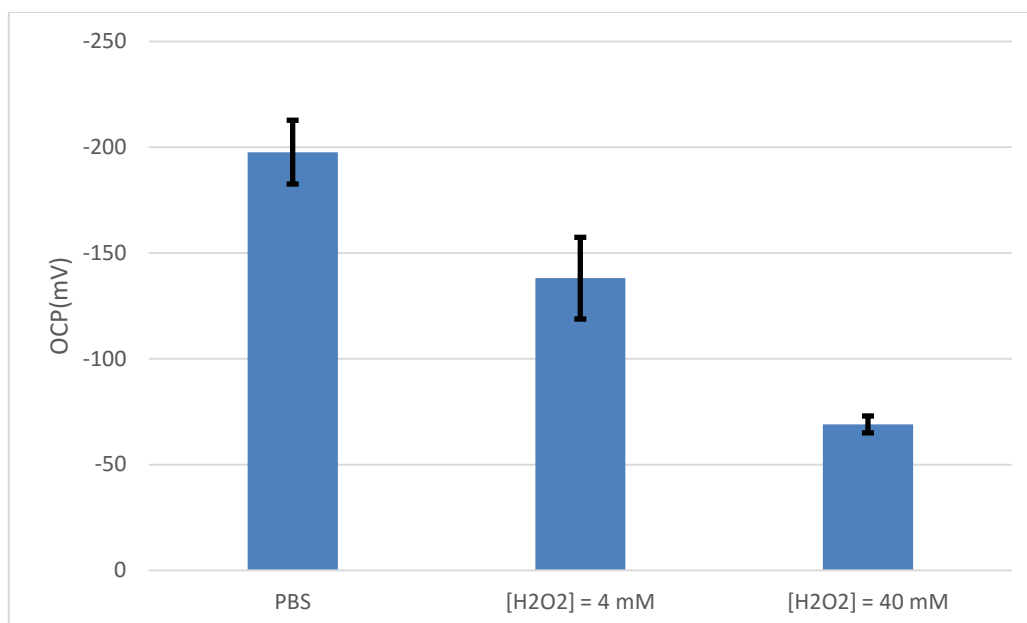


Figura 27: Valores medios del OCP de las probetas de TNTF en función de la $[H_2O_2]$ con desviación típica.

Del mismo modo que con las probetas de TNT, la cantidad de peróxido en el medio influye en el OCP alcanzado.

Se puede observar, a partir de la **Figura 27**, un desplazamiento claro del OCP hacia valores menos negativos a medida que aumenta la concentración de peróxido en la disolución empleada en el ensayo. Este comportamiento se atribuye al aumento del espesor de la capa protectora que se forma.

1.3. COMPARACIÓN DE LAS DOS ALEACIONES ENSAYADAS

Tabla 6: Valores medios de OCP para cada $[H_2O_2]$ ensayada.

DISOLUCIÓN EMPLEADA	PBS	PBS con $[H_2O_2] = 0,4 \text{ mM}$	PBS con $[H_2O_2] = 4 \text{ mM}$	PBS con $[H_2O_2] = 40 \text{ mM}$
OCP (mV) PROBETAS TNT	$-262,5 \pm 5,6$	$-175,9 \pm 9,3$	$-96,5 \pm 12,1$	0,6
OCP (mV) PROBETAS TNTF	$-197,7 \pm 15,1$	-	$-138,1 \pm 19,3$	$-69,0 \pm 4,0$

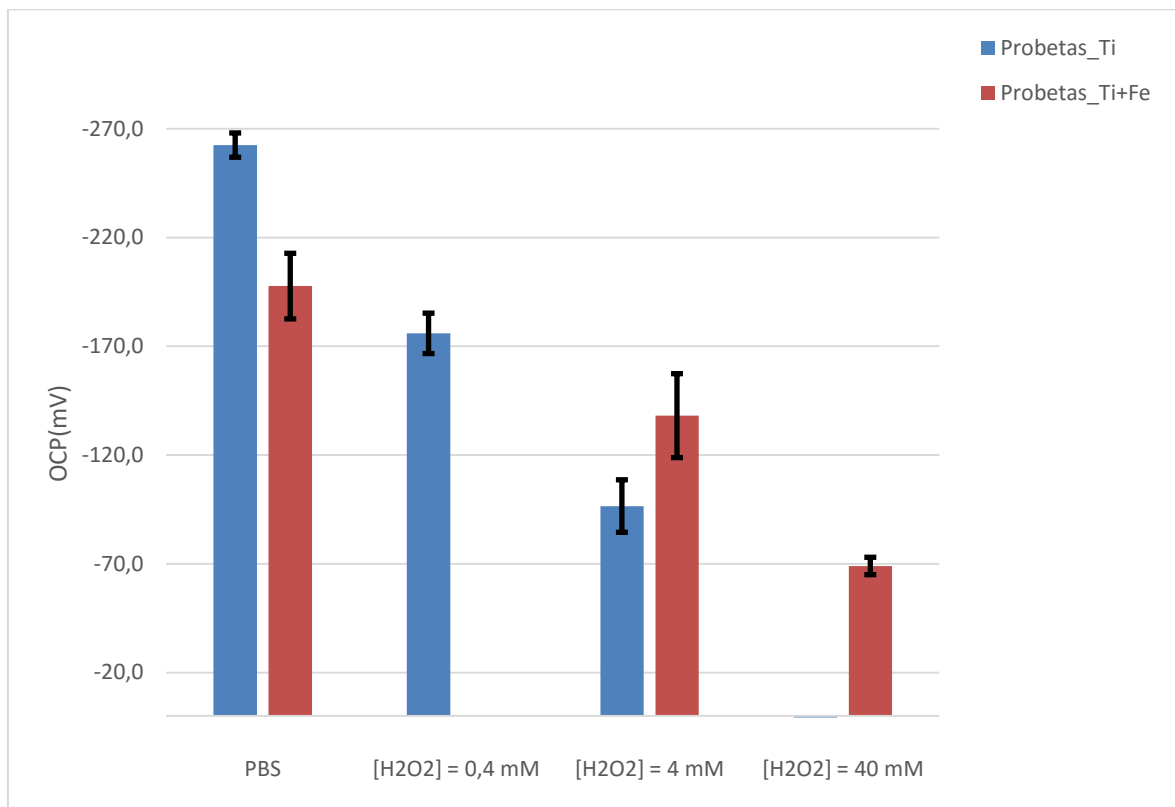


Figura 28: Comparación de los valores medios de OCP con desviación típica para las diferentes probetas en función de la $[H_2O_2]$ ensayada .

Si se comparan los OCP que se alcanzan en el mismo medio, para cada clase de material, se observan valores menos negativos del OCP en las probetas de titanio cuando está presente el peróxido de hidrógeno. Además, esta diferencia entre las dos clases de probeta es más acusada cuanto mayor es la concentración de este compuesto.

Sin embargo, tal y como se puede observar en la **Figura 28**, ocurre lo contrario en ausencia de peróxido de hidrógeno.

1.4. INFLUENCIA DE LA COMPOSICIÓN DE LAS DISOLUCIONES

En la **Figura 28** se observa una clara influencia de la composición de la disolución sobre el OCP de los distintos materiales, lo que significa que el comportamiento electroquímico variará considerablemente dependiendo del medio y de la composición de la aleación que constituya la probeta.

Comparando los valores de OCP en las distintas disoluciones empleadas, se puede observar como el efecto del peróxido de hidrógeno, en ambas clases de material, es desplazar el OCP hacia valores menos negativos. Este comportamiento se debe al efecto oxidante que aporta este compuesto al medio, ya que, la condición de oxidante favorece el aumento del espesor de la capa pasiva que se forma sobre la parte de la probeta que está en contacto con el medio.

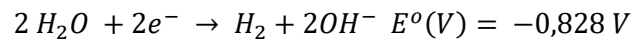
Los valores estacionarios de OCP obtenidos para las probetas de TNT aparecen desplazados hacia valores más positivos con respecto a los de TNTF cuando está presente el peróxido de hidrógeno en el medio de ensayo.

En base a los resultados obtenidos se puede afirmar que la presencia de peróxido de hidrógeno aumenta el valor de OCP debido a la formación de una capa pasiva en la superficie de la probeta y además, acelera la velocidad de formación de esta capa protectora en el caso de las probetas de TNT respecto de las de TNTF, ya que, para el mismo tiempo de ensayo se han obtenido valores de OCP menos negativos lo que indica un mayor espesor de la capa pasiva formada.

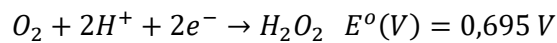
2. CURVAS POTENCIODINÁMICAS

A continuación se presentan los resultados de las Curvas de Polarización Potenciodinámicas obtenidas, para las diferentes clases de material, en las distintas disoluciones empleadas. Cabe destacar que en todas las curvas obtenidas se aprecian claramente tres dominios principales de potencial:

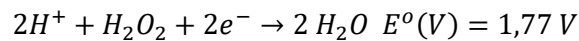
- A los potenciales más bajos (entre -1,2 y -0,5 V aproximadamente) se encuentra el **dominio catódico** donde la densidad de corriente es de signo negativo y es generada, principalmente, por la reacción de reducción del agua:



Aunque también se produce la reacción de reducción del oxígeno:



Y en presencia de peróxido de hidrógeno también se produce la siguiente reacción de reducción:



- La **transición** entre el dominio catódico y anódico comprende la zona de potencial en el cual la densidad de corriente pasa de ser de signo negativo a positivo. Esta zona se caracteriza por la presencia del potencial y densidad de corriente de corrosión.
- La **zona pasiva** se caracteriza por la presencia de una capa de óxidos sobre la parte de la probeta que está en contacto con la disolución. Como consecuencia de la formación de dicha capa de óxidos, la densidad de corriente permanece constante en todo un rango de potencial.

Por otra parte, también se presentan las curvas catódicas a partir de las cuales, se han calculado los coeficientes de Tafel, tal y como se explica, para cada una de las concentraciones ensayadas. Los coeficientes de Tafel permitirán aproximar la caída de potencial durante el desgaste mediante el modelo de Vieira.

2.1. PROBETAS DE TNT

En primer lugar, se presentan las curvas catódicas obtenidas para cada concentración ensayada.

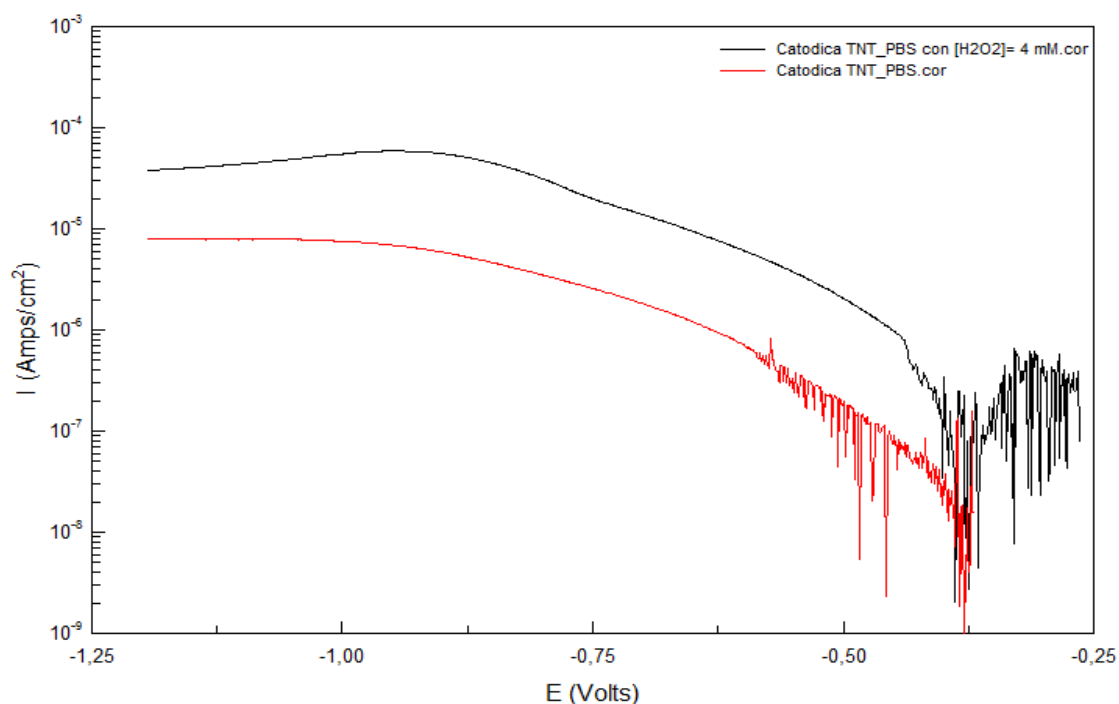


Figura 29: Comparación de las curvas catódicas para cada [H₂O₂].

Se puede apreciar, en la **Figura 29**, como la curva catódica obtenida en presencia de peróxido de hidrógeno presenta mayor pendiente.

A continuación, se expondrán los coeficientes de Tafel para cada una de ellas. Para obtenerlos se exportaron a Excel los datos y se ajustó a una recta el tramo lineal de cada curva catódica.

De este modo, los coeficientes de Tafel obtenidos son:

Tabla 7. Ajuste de Tafel para las curvas catódicas.

	PBS	PBS con [H ₂ O ₂] = 4 mM
a_c	-2,49	-2,05
b_c	0,31	0,28
R^2 ajuste lineal	0,989	0,997

A continuación, se muestran las diferentes curvas potenciodinámicas obtenidas, para las probetas de TNT, en cada una de las concentraciones de peróxido de hidrógeno ensayadas.

Hay que mencionar que en la siguiente figura no se muestra la curva obtenida para una concentración de peróxido 40 mM, ya que se obtuvo en un formato diferente al Cview y los datos obtenidos se han tratado con Excel.

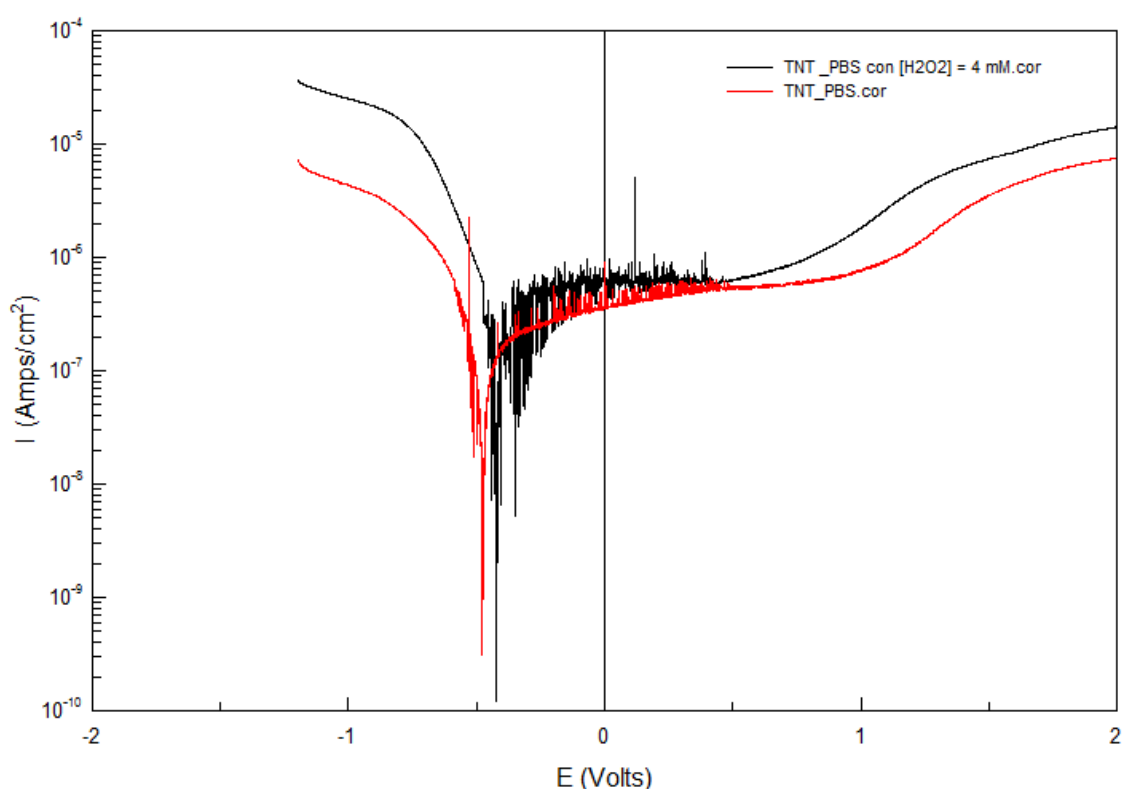
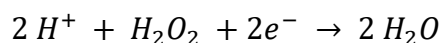


Figura 30: Curvas potenciodinámicas obtenidas para las probetas de TNT función de la $[H_2O_2]$.

Para cada una de las concentraciones de peróxido se han realizado dos repeticiones para demostrar la reproducibilidad de los ensayos. Se han conseguido resultados semejantes, sin embargo, las pequeñas desviaciones en los parámetros electroquímicos estudiados (i_{corr} , E_{corr} , i_p) se atribuyen a la diferente composición del medio donde se han producido las repeticiones, ya que, al no cambiar la disolución entre éstas dos, la concentración de peróxido de hidrógeno disminuye ligeramente después del primer ensayo debido a la reacción catódica que se produce:



Por todo ello, se ha decidido obtener los parámetros electroquímicos resultantes del análisis de las curvas obtenidas en la primera de las repeticiones.

Utilizando el programa Cview se han leído directamente los valores exactos de los parámetros electroquímicos: E_{corr} , i_p .

Puesto que las probetas ensayadas están pasivadas, la rama anódica no presenta zona lineal por lo que no se puede determinar i_{corr} mediante el método de las pendientes de Tafel y se admitirá que el valor de este parámetro electroquímico es igual a i_p .

De este modo, se ha construido la siguiente tabla:

Tabla 8: Parámetros obtenidos para cada concentración de H_2O_2 ensayada.

PROBETAS TNT	PBS	PBS con $[H_2O_2] = 0,4 \text{ mM}$	PBS con $[H_2O_2] = 4 \text{ mM}$	PBS con $[H_2O_2] = 40 \text{ mM}$
$E_{corr} \text{ (mV)}$	-470	-	-350,3	-109,1
$i_p(0,1 \text{ V}) \text{ (}\mu\text{A/cm}^2\text{)}$	0,39	-	0,61	4,17
$i_p(0,5 \text{ V}) \text{ (}\mu\text{A/cm}^2\text{)}$	0,53	-	0,63	8,19
$i_p(1 \text{ V}) \text{ (}\mu\text{A/cm}^2\text{)}$	0,76	-	1,80	22,0

A la vista de los resultados obtenidos, se aprecia como la presencia del peróxido de hidrógeno desplaza el potencial de corrosión hacia valores más positivos a medida que aumenta la cantidad de este compuesto en el medio. Este comportamiento se atribuye, principalmente, a la naturaleza oxidante del peróxido que favorece un crecimiento de la capa pasiva que protege al metal de la corrosión.

Por otro lado, si se observa las diferentes intensidades de pasivación leídas directamente de Cview, éstas aumentan a medida que la concentración de peróxido de hidrógeno en el medio de ensayo es mayor, lo que demuestra que la presencia de peróxido de hidrógeno en el medio de ensayo aumenta la velocidad de corrosión debido a su carácter oxidante.

2.2. PROBETAS DE TNTF

En primer lugar se presentan, para las probetas de TNTF, las curvas catódicas obtenidas para cada concentración ensayada.

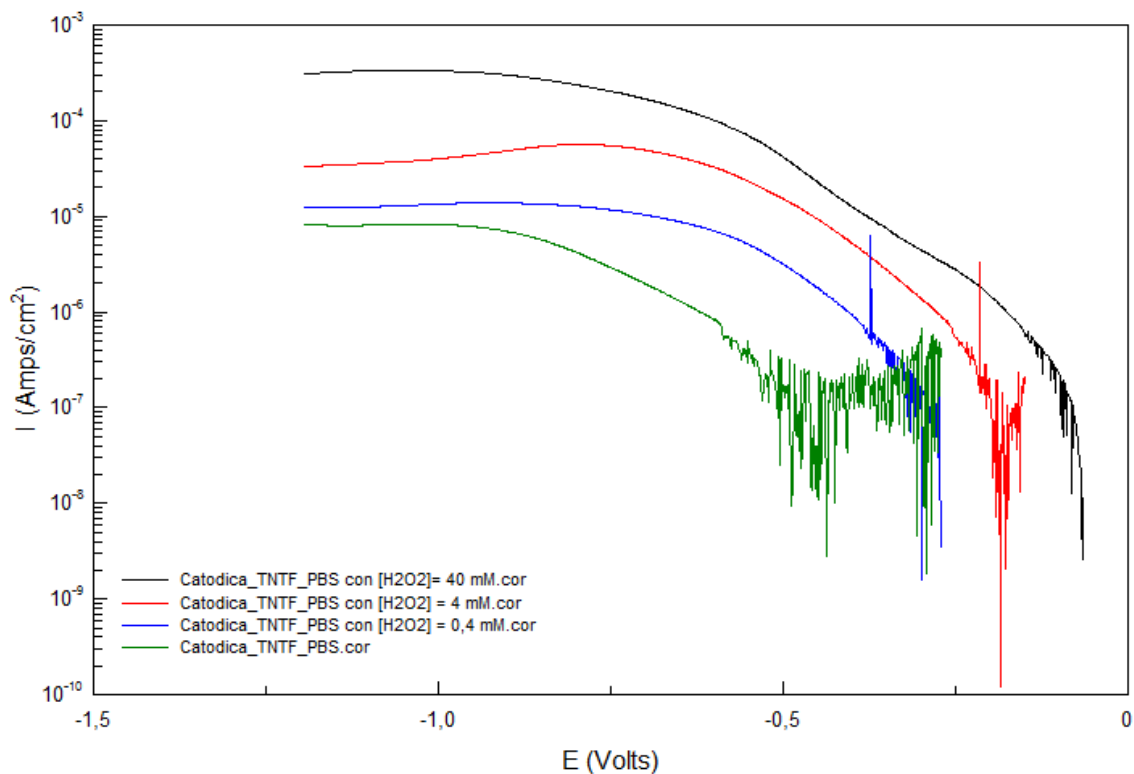


Figura 31: Curvas catódicas para cada medio de ensayo. Probetas TNTF.

Se puede apreciar, en la **Figura 31**, como cuanto mayor es la cantidad de peróxido de hidrógeno las curvas catódicas obtenidas presentan mayor pendiente.

Los coeficientes de Tafel obtenidos, del mismo modo que en el apartado anterior, se exponen en la siguiente tabla.

Tabla 9. Ajuste de Tafel para las curvas catódicas.

	PBS	PBS con $[H_2O_2] = 0,4 \text{ mM}$	PBS con $[H_2O_2] = 4 \text{ mM}$	PBS con $[H_2O_2] = 40 \text{ mM}$
a_c	-2,33	-1,58	-1,42	-1,43
b_c	0,29	0,20	0,19	0,21
R^2 ajuste lineal	0,999	0,984	0,994	0,999

A continuación, se muestran las diferentes curvas potenciodinámicas obtenidas, para las muestras de TNTF, en cada una de las concentraciones de peróxido de hidrógeno ensayadas.

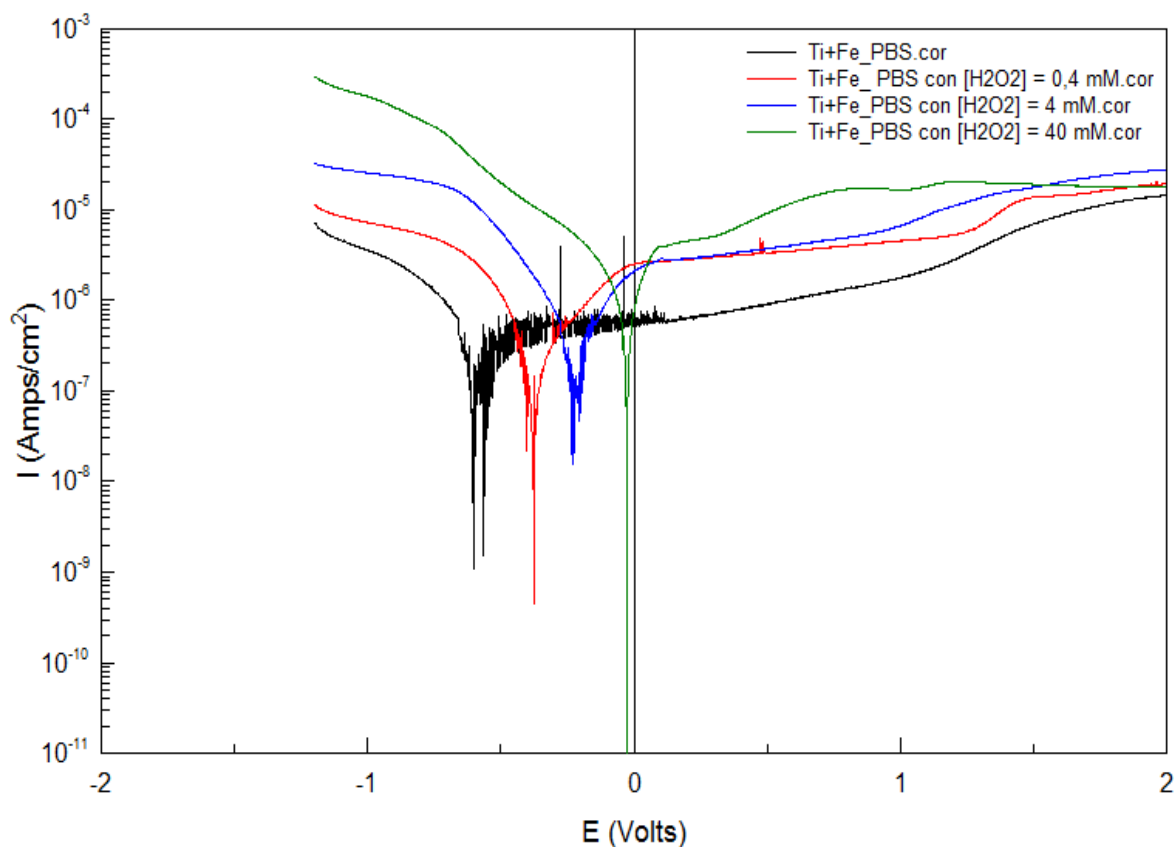
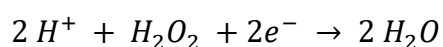


Figura 32: Curvas potenciodinámicas obtenidas para las probetas de TNTF en función de la $[H_2O_2]$ empleada en el ensayo.

Igual que para las probetas de TNT, en este caso también se han realizado dos repeticiones para demostrar la reproducibilidad de los ensayos. Se han conseguido resultados semejantes, sin embargo, al igual que en el apartado anterior existen pequeñas desviaciones en los parámetros electroquímicos estudiados (i_{corr} , E_{corr} , i_p). Las causas de estas desviaciones se atribuyen también a la reacción catódica que ocurre durante la primera de las repeticiones:



Por ello, se ha decidido prescindir de los parámetros electroquímicos resultantes del análisis de las curvas obtenidas en la segunda de las repeticiones.

Los parámetros electroquímicos se han determinado siguiendo el mismo procedimiento que en el apartado anterior:

Mediante el programa Cview se han determinado los valores exactos de los parámetros electroquímicos: E_{corr} , i_p .

En este caso también se supone que i_{corr} es igual a i_p , ya que, al estar las probetas pasivadas la rama anódica no presenta ningún tramo lineal y no se puede aplicar el método de las pendientes de Tafel.

De este modo, se ha construido la siguiente tabla:

Tabla 10: Parámetros obtenidos para cada concentración de H_2O_2 ensayada.

PROBETAS TNTF	PBS	PBS con [H_2O_2] = 0,4 mM	PBS con [H_2O_2] = 4 mM	PBS con [H_2O_2] = 40 mM
E_{corr} (mV)	-595,4	-372,3	-210,4	-26,0
$i_p(0,1 V)$ ($\mu A/cm^2$)	0,72	2,71	2,86	3,93
$i_p(0,5 V)$ ($\mu A/cm^2$)	0,89	3,32	3,70	9,1
$i_p(1 V)$ ($\mu A/cm^2$)	1,76	4,52	6,63	16,5

A partir de la Tabla anterior se puede observar como el potencial de corrosión tiende hacia valores más positivos a medida que aumenta la concentración de peróxido de hidrógeno. Este aumento se debe, a la mayor resistencia de la probeta frente a la corrosión como consecuencia de la formación de una capa pasiva protectora. Como ya se ha comentado, el carácter oxidante del peróxido de hidrógeno cataliza el crecimiento de ésta capa de óxidos, con lo que al tener un mayor espesor, la probeta queda más protegida a los fenómenos de corrosión.

Por otro lado, la intensidad de pasivación también aumenta a medida que la concentración de peróxido de hidrógeno en el medio de ensayo es mayor, con lo que se puede afirmar que cuanto mayor sea la cantidad de este compuesto en el medio antes se pasivará la probeta.

2.3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En este apartado, se muestran recopilados los resultados obtenidos a lo largo de este punto.

En primer lugar, se exponen los resultados obtenidos a partir del análisis de las curvas potenciodinámicas.

Tabla 11: Parámetros obtenidos para cada concentración de H_2O_2 ensayada.

		PBS	PBS con $[H_2O_2] = 0,4 \text{ mM}$	PBS con $[H_2O_2] = 4 \text{ mM}$	PBS con $[H_2O_2] = 40 \text{ mM}$
PROBETAS TNT	$E_{corr} \text{ (mV)}$	-470	-	-422,3	-109,1
	$i_p(0,1 \text{ V})$ $(\mu A/cm^2)$	0,39	-	0,61	4,17
	$i_p(0,5 \text{ V})$ $(\mu A/cm^2)$	0,53	-	0,63	8,19
	$i_p(1 \text{ V})$ $(\mu A/cm^2)$	0,76	-	1,80	22,0
PROBETAS TNTF	$E_{corr} \text{ (mV)}$	-595,4	-372,3	-210,4	-26,0
	$i_p(0,1 \text{ V})$ $(\mu A/cm^2)$	0,72	2,71	2,86	3,93
	$i_p(0,5 \text{ V})$ $(\mu A/cm^2)$	0,89	3,32	3,70	9,1
	$i_p(1 \text{ V})$ $(\mu A/cm^2)$	1,76	4,52	6,63	16,5

En la tabla anterior se observa un aumento del potencial de corrosión, para ambas clases de probetas, a medida que aumenta la concentración de peróxido de hidrógeno presente en el medio. Como ya se ha comentado anteriormente, este incremento se produce por un aumento del espesor de la capa pasiva que protege el material de la corrosión. Además, se puede afirmar a la vista de los resultados obtenidos, que las probetas de TNTF han experimentado un incremento del potencial de corrosión mucho más acusado en presencia de peróxido que las probetas de TNT.

Por otra parte, si se comparan las intensidades de pasivación se observa también un incremento en éstos valores a medida que aumenta la concentración de peróxido de hidrógeno, siendo estos valores mucho mayores en todos los ensayos para las probetas TNTF. Por lo que se puede afirmar que para esta clase de probeta, se formará siempre más rápidamente una capa que la proteja frente a la corrosión.

3. COMPORTAMIENTO FRENTE A TRIBOCORROSIÓN

En este apartado se muestran los resultados electroquímicos correspondientes a las medidas de OCP cuando se aplica una fuerza normal de 5N sobre las probetas. Se han realizado ensayos, para ambas clases de probeta, tanto en una disolución de PBS como en las disoluciones con diferente concentración de peróxido de hidrógeno.

Además, también se ha estudiado, en el caso de las probetas de TNT, cuál es la variación de peróxido de hidrógeno durante el ensayo. En concreto se ha determinado la concentración de peróxido de hidrógeno al inicio del ensayo, a los 30 minutos del comienzo y al final de éste. El procedimiento seguido para la preparación y valoración del peróxido de hidrógeno está ya descrito en el apartado dónde se explica el procedimiento experimental.

También se expondrán, en la misma tabla, los coeficientes de fricción registrados durante el ensayo. Los coeficientes de fricción que se presentan se han obtenido calculando la media de los valores registrados durante el período de desgaste.

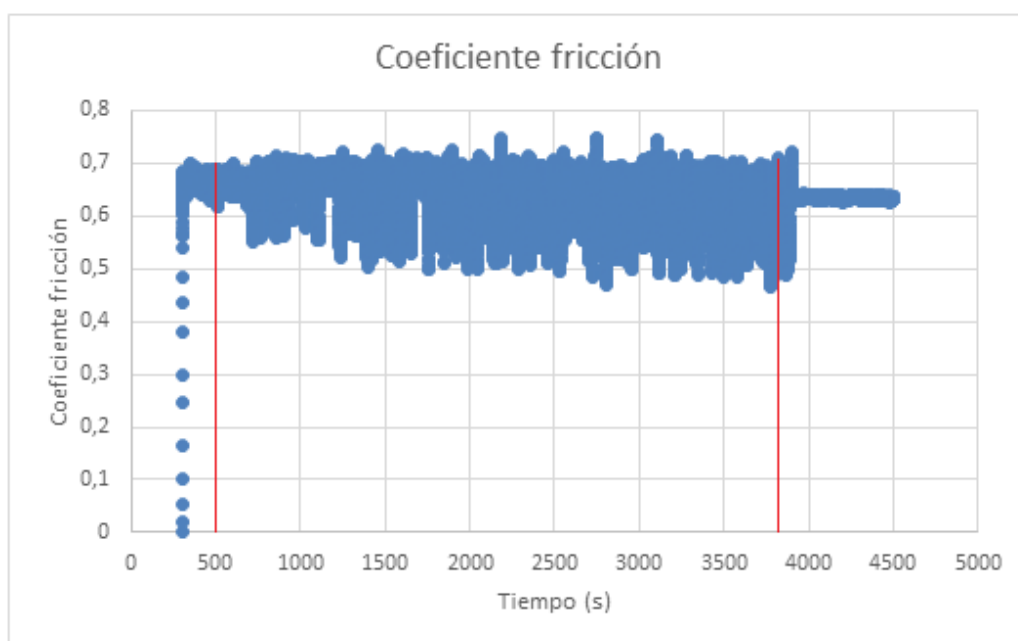


Figura 33: Rango de valores tomados para determinar el coeficiente de fricción medio.

3.1. PROBETAS DE TNT

A continuación, se muestra la evolución temporal del OCP, para las probetas de TNT, en función de la concentración de peróxido de hidrógeno empleada en el ensayo.

Para cada una de las concentraciones de peróxido de hidrógeno ensayadas se han realizado dos repeticiones para demostrar la reproducibilidad de los ensayos; se han obtenido resultados semejantes por lo que se acepta su reproducibilidad.

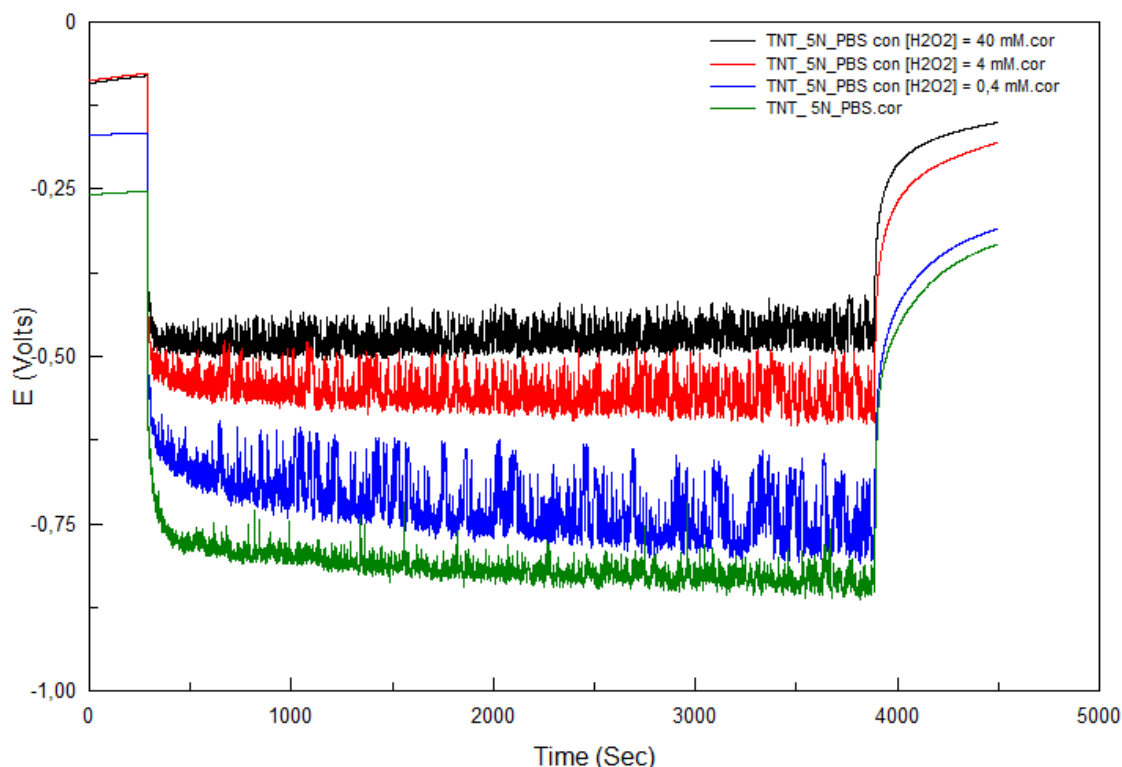


Figura 34: OCP registrados para cada una de las concentraciones de peróxido de hidrógeno ensayadas.

Como se puede observar en la **Figura 34**, en el momento en que se inicia la rotación de la celda juntamente con la aplicación de una fuerza de 5N, se produce un cambio brusco en la evolución temporal del OCP. El efecto que se observa es una caída del potencial y que rápidamente se alcanza un valor estacionario. Esta caída se debe al fenómeno de despasivación que se produce como consecuencia de la eliminación de la capa pasiva al aplicar una fuerza sobre la superficie del electrodo de trabajo.

Se observa también como a medida que aumenta la concentración de peróxido de hidrógeno, el OCP estacionario que se alcanza es mayor. Por lo tanto, se puede afirmar que el fenómeno de repasivación es más rápido en presencia de esta sustancia. Esto es debido a que el peróxido de hidrógeno, como ya se ha comentado anteriormente, favorece la oxidación del metal formándose esta capa pasiva protectora más rápidamente, lo que reduce la velocidad de corrosión de la probeta a la vez que aumenta los valores de OCP.

A continuación, se presenta una tabla que recoge todos los datos obtenidos. Como ya se ha comentado, se han realizado dos o más ensayos para demostrar la reproducibilidad de éstos. La tabla recoge los valores medios de los valores obtenidos, para cada concentración ensayada, así como, la desviación típica asociada calculada mediante la función DESVEST.M de Excel. Cabe mencionar que las valoraciones de peróxido sólo se han realizado una vez por lo que no se incluye el valor de la desviación típica.

Tabla 12: Resultados obtenidos para cada concentración de H_2O_2 ensayada.

PROBETAS TITANIO	PBS	PBS con $[H_2O_2] = 0,4 \text{ mM}$	PBS con $[H_2O_2] = 4 \text{ mM}$	PBS con $[H_2O_2] = 40 \text{ mM}$
$E_{slinding} \text{ (mV)}$	-807,4±11,7	-709,3±15,9	-622,5±100,3	-519,3±54,2
Coefficiente Fricción	0,879±0,2	0,900±0,1	0,787±0,1	0,509±0,1
$[H_2O_2]_{inicial} \text{ (mM)}$	-	0,49	5	36,7
$[H_2O_2]_{30 \text{ min}} \text{ (mM)}$	-	-	4,8	34,8
$[H_2O_2]_{final} \text{ (mM)}$	-	0,34	4	34,1
$\frac{[H_2O_2]_{inicial} - [H_2O_2]_{final}}{[H_2O_2]_{inicial}}$	-	30,612 %	20 %	7,084 %

A partir de los datos expuestos en la Tabla 12, puede observarse como hay una disminución en los valores medios de OCP alcanzados durante el desgaste, fenómeno que será discutido más adelante. También puede observarse como no existe ninguna correlación entre los coeficientes de fricción registrados durante los ensayos y las concentraciones de peróxido de hidrógeno utilizadas.

Por otra parte, se observa una disminución de la concentración de peróxido de hidrógeno a medida que transcurre el ensayo. Esta disminución es más significativa cuánto menor es la cantidad de peróxido de hidrógeno inicial en el medio de ensayo.

Esta disminución es consecuencia de la reacción catódica:

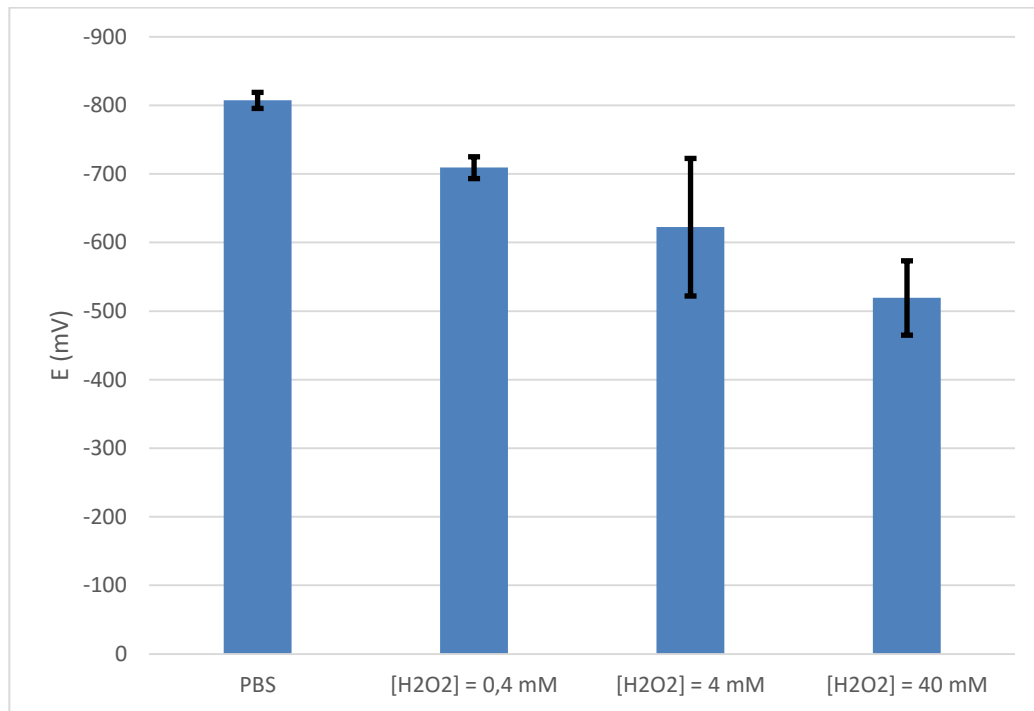
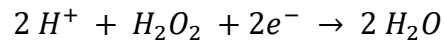


Figura 35: OCP estacionarios obtenidos durante el desgaste para cada una de las concentraciones de peróxido de hidrógeno ensayadas.

En la **Figura 35** se puede observar como el valor medio del OCP estacionario que se alcanza durante el proceso de desgaste tiende hacia valores más positivos a medida que aumenta la cantidad de peróxido de hidrógeno en el medio de ensayo. Esto se debe, principalmente, al carácter oxidante de esta sustancia que acelera la oxidación del metal generando una capa pasiva protectora más rápidamente que si no hubiera peróxido de hidrógeno en el medio. El carácter oxidante de la sustancia conlleva un aumento del potencial a circuito abierto, ya que, el mayor espesor de la capa de óxidos que se forma dota a la probeta de una mayor resistencia frente a la corrosión y por lo tanto, el OCP medido debe ser mayor.

3.2. PROBETAS DE TNTF

A continuación se muestra la evolución temporal del OCP, para las probetas de TNTF, en función de la concentración de peróxido de hidrógeno empleada en el ensayo.

Para cada una de las concentraciones de peróxido de hidrógeno ensayadas se han realizado dos repeticiones, con lo que se ha podido demostrar la reproducibilidad de los ensayos, excepto para el medio con una concentración de peróxido de hidrógeno de 40 mM, ya que, en este caso solo se ha hecho una repetición.

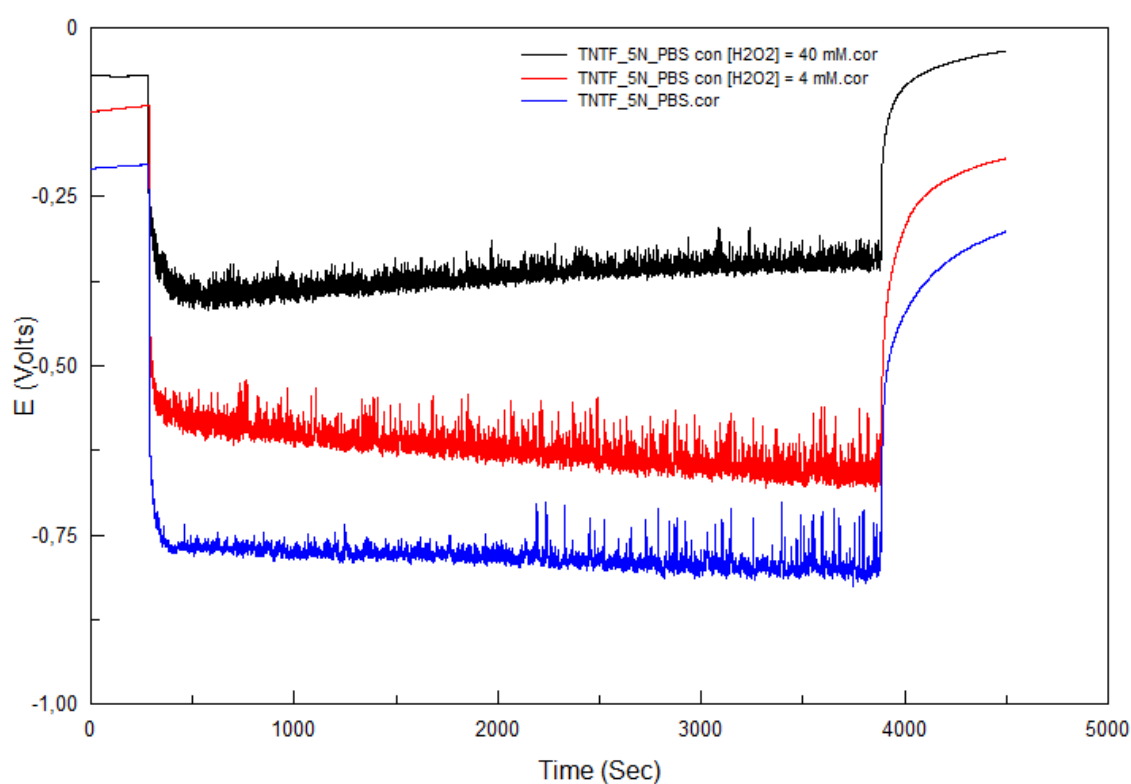


Figura 36: OCP obtenidos para cada una de las concentraciones de peróxido de hidrógeno ensayadas.

Tabla 13. Resultados obtenidos para cada concentración de H_2O_2 ensayada.

PROBETAS TITANIO ALEADO CON HIERRO	PBS	PBS con [H_2O_2] = 0,4 mM	PBS con [H_2O_2] = 4 mM	PBS con [H_2O_2] = 40 mM
$E_{slinding}$ (mV)	-805,2±32,5	-	-673,0±75,4	-369,3
Coefficiente Fricción	0,656±0,02	-	0,789±0,063	0,754

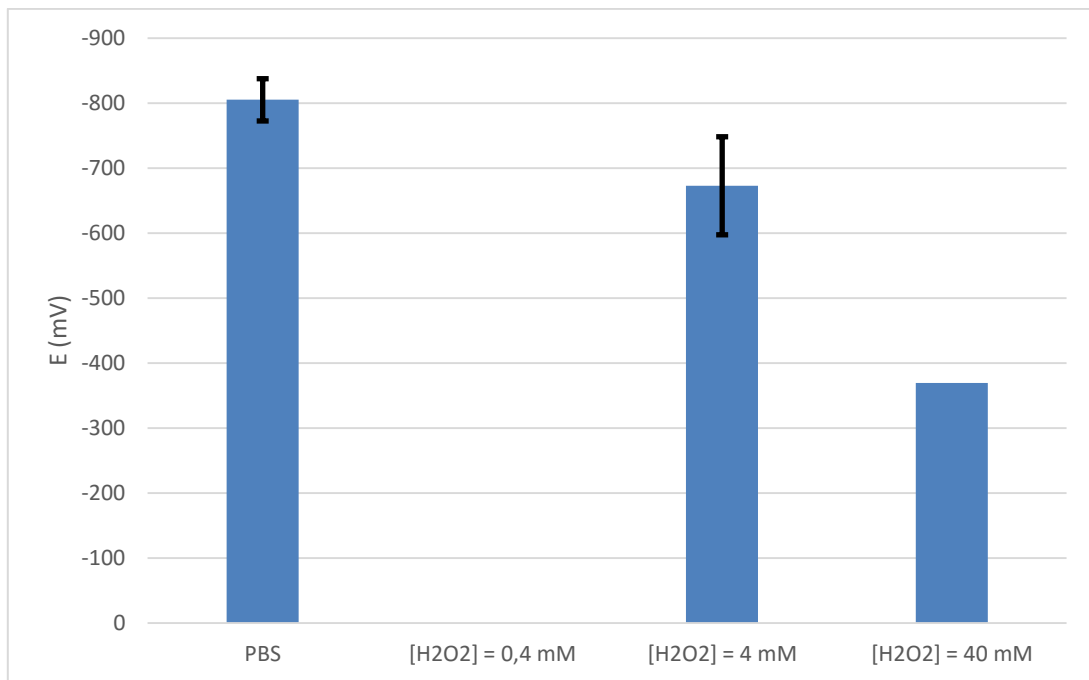


Figura 37: OCP estacionarios obtenidos durante el desgaste para cada una de las concentraciones de peróxido de hidrógeno ensayadas.

De la misma forma que ocurría para las probetas de TNT, en la **Figura 37** se puede observar una clara tendencia del OCP estacionario hacia valores más positivos a medida que aumenta la cantidad de peróxido de hidrógeno en el medio de ensayo. Este comportamiento refuerza la idea de que el carácter oxidante de esta sustancia conlleva un aumento del espesor de la capa protectora que se forma, por lo que la probeta adquiere mayor resistencia frente a la corrosión (es un material más noble), lo que justifica que el OCP medido sea mayor en presencia de esta sustancia.

3.3. DETERMINACIÓN DE LA VARIACIÓN DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO

Para determinar la variación de la concentración de peróxido de hidrógeno durante el ensayo se ha seguido el procedimiento descrito en el apartado de procedimiento experimental.

Se ha determinado la variación de peróxido de hidrógeno en ensayos en los que se producía desgaste y también en los que únicamente ha habido rotación de la celda.

3.3.1. Determinación de la variación de peróxido en presencia de desgaste.

Los resultados obtenidos después de las valoraciones son los siguientes:

- Concentración Teórica $[H_2O_2] = 40 \text{ mM}$

Inicial		30 min		Final	
$[H_2O_2]$ nominal (mM)	36,7	$[H_2O_2]$ nominal (mM)	34,8	$[H_2O_2]$ nominal (mM)	34,1

- Concentración Teórica $[H_2O_2] = 4 \text{ mM}$

Inicial		30 min		Final	
$[H_2O_2]$ nominal (M)	5,0	$[H_2O_2]$ nominal (M)	4,8	$[H_2O_2]$ nominal (M)	4,0

- Concentración Teórica $[H_2O_2] = 0,4 \text{ mM}$

Inicial		30 min		Final	
$[H_2O_2]$ nominal (M)	0,50	$[H_2O_2]$ nominal (M)	-	$[H_2O_2]$ nominal (M)	0,30

A continuación, se presentan de forma gráfica los resultados obtenidos:

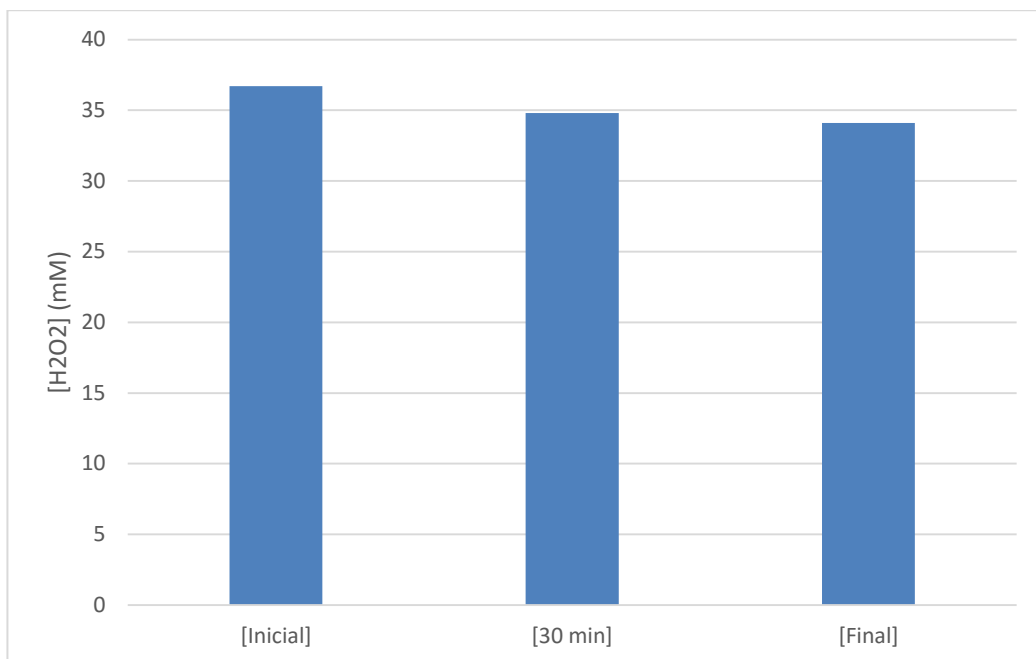


Figura 38: Variación de la concentración de peróxido de hidrógeno.

[H2O2] Teórica = 40 mM

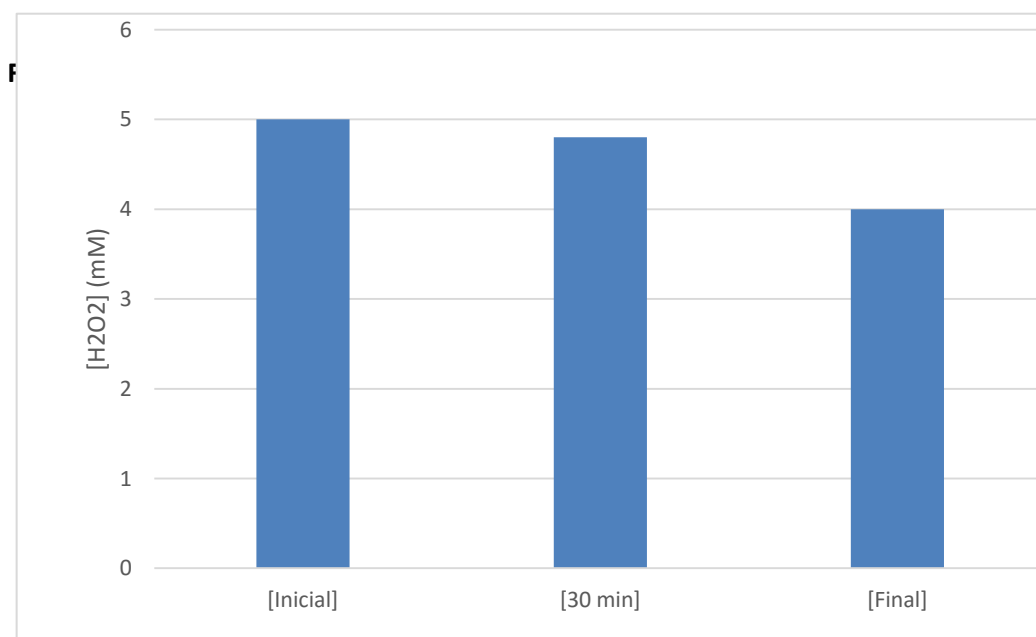


Figura 39: Variación de la concentración de peróxido de hidrógeno.

[H2O2] Teórica = 4 mM

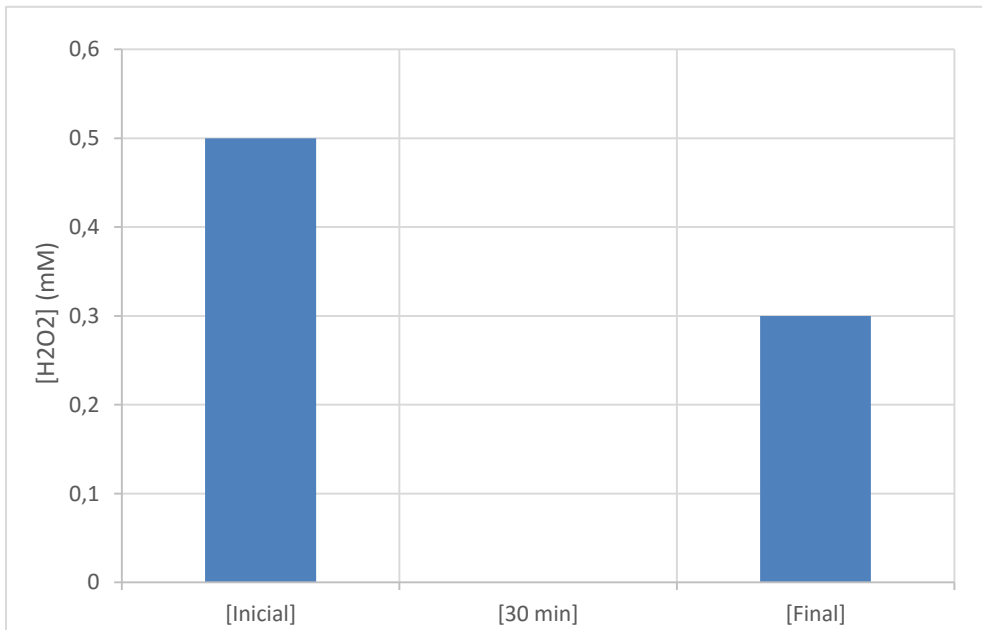


Figura 40: Variación de la concentración de peróxido de hidrógeno.

[H₂O₂] Teórica = 0,4 mM

A partir de las tres representaciones anteriores se puede afirmar que la cantidad de peróxido de hidrógeno presente en el medio de ensayo disminuye con el tiempo. Esta disminución se atribuye principalmente a la reacción catódica.

En la Tabla 12 ya se han comparado los resultados obtenidos.

3.3.2. Determinación de la variación de peróxido en ausencia de desgaste.

A continuación, se presentan las variaciones de peróxido de hidrógeno en ausencia de desgaste. Se han realizado ensayos para concentraciones de 4 y 40 mM.

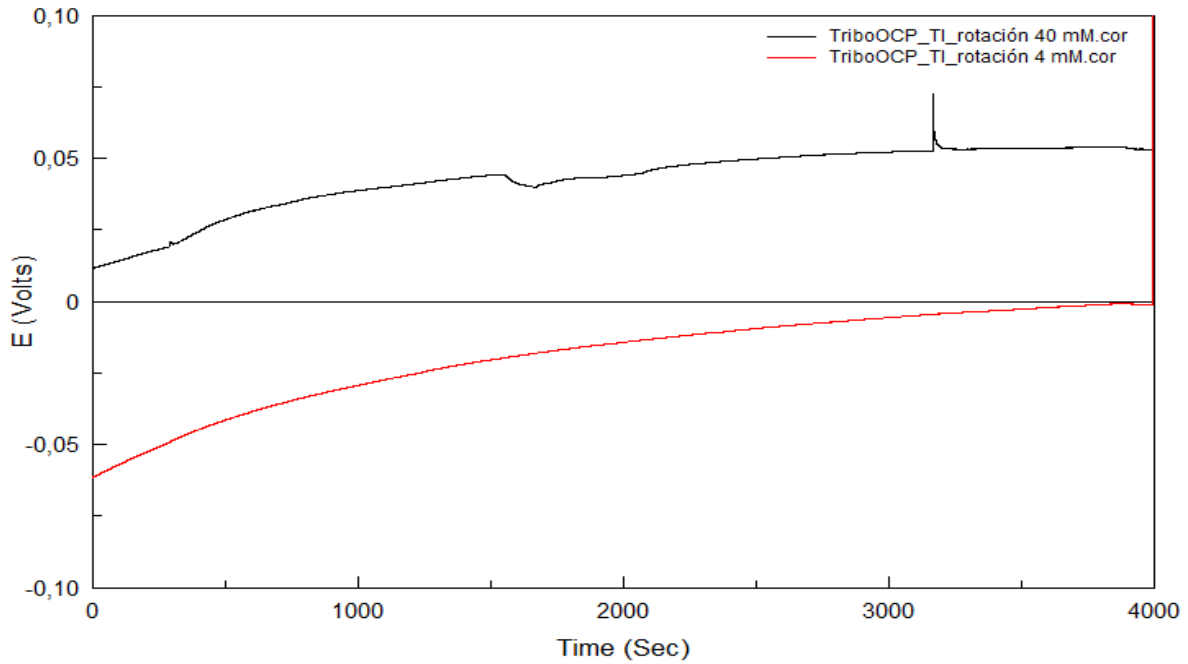


Figura 41. Registro de OCP durante los ensayos sin desgaste

- Concentración Teórica [H₂O₂] = 40 mM

Inicial		30 min		Final	
[H ₂ O ₂] nominal (mM)	36,1	[H ₂ O ₂] nominal (mM)	35,4	[H ₂ O ₂] nominal (mM)	34,3

- Concentración Teórica [H₂O₂] = 4 mM

Inicial		30 min		Final	
[H ₂ O ₂] nominal (M)	4,8	[H ₂ O ₂] nominal (M)	4,3	[H ₂ O ₂] nominal (M)	3,6

Finalmente, en las **Figuras 42 y 43** se representan de forma gráfica los resultados obtenidos.

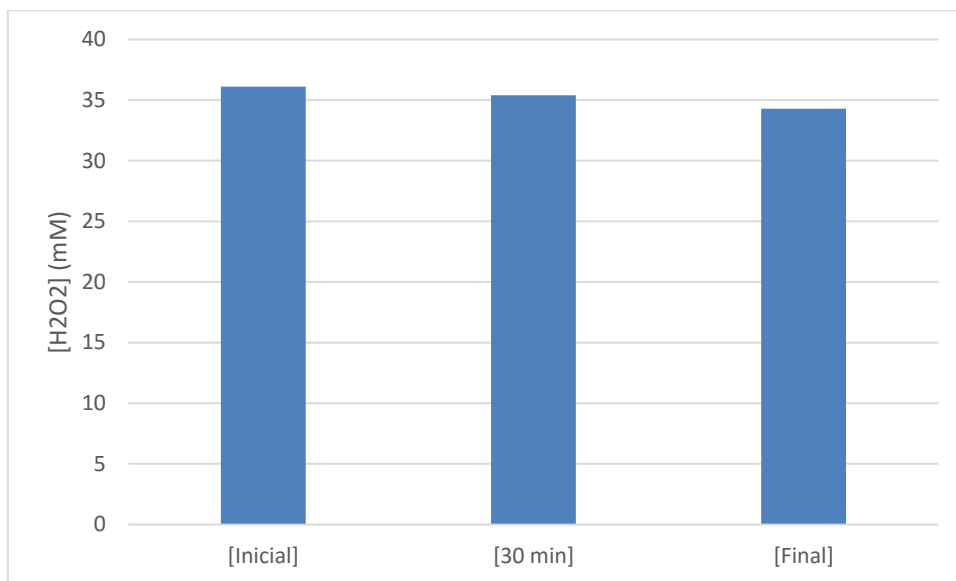


Figura 42. Variación de la concentración de peróxido de hidrógeno sin desgaste.

$[H_2O_2]$ Teórica = 40 mM

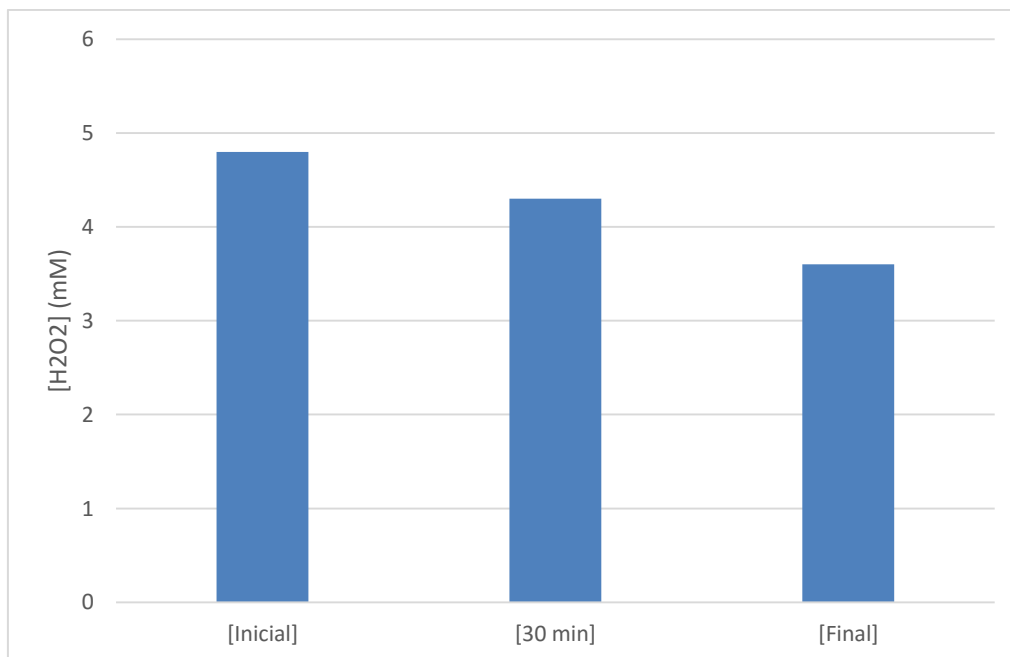


Figura 43. Variación de la concentración de peróxido de hidrógeno sin desgaste.

$[H_2O_2]$ Teórica = 4 mM

A partir de los resultados obtenidos se puede observar que existe una disminución de la concentración de peróxido de hidrógeno durante los ensayos realizados.

Además, se puede afirmar que no existe una diferencia significativa entre la variación de la concentración de peróxido de hidrógeno que se produce en presencia o en ausencia de desgaste. Este resultado reafirma la idea de que la variación de peróxido hidrógeno se debe en su mayor parte a la reacción catódica que se produce durante el ensayo.

3.4. COMPARACIÓN DE LAS DOS ALEACIONES ENSAYADAS

En este apartado se comparan los valores obtenidos, entre ambas clases de probetas, para cada medio de ensayo.

Tabla 14. Resultados obtenidos, para cada clase de probeta, en los diferentes medios de ensayo.

		PBS	PBS con [H ₂ O ₂] = 0,4 mM	PBS con [H ₂ O ₂] = 4 mM	PBS con [H ₂ O ₂] = 40 mM
PROBETAS TNT	$E_{sliding}$ (mV)	-807,4±11,7	-709,3±15,9	-622,5±100,3	-519,3±54,2
	Coefficiente Fricción	0,879±0,2	0,900±0,1	0,787±0,1	0,509±0,1
PROBETAS TNTF	$E_{sliding}$ (mV)	-805,2±32,5	-	-673,0±75,4	-369,3
	Coefficiente Fricción	0,656±0,02	-	0,789±0,063	0,754

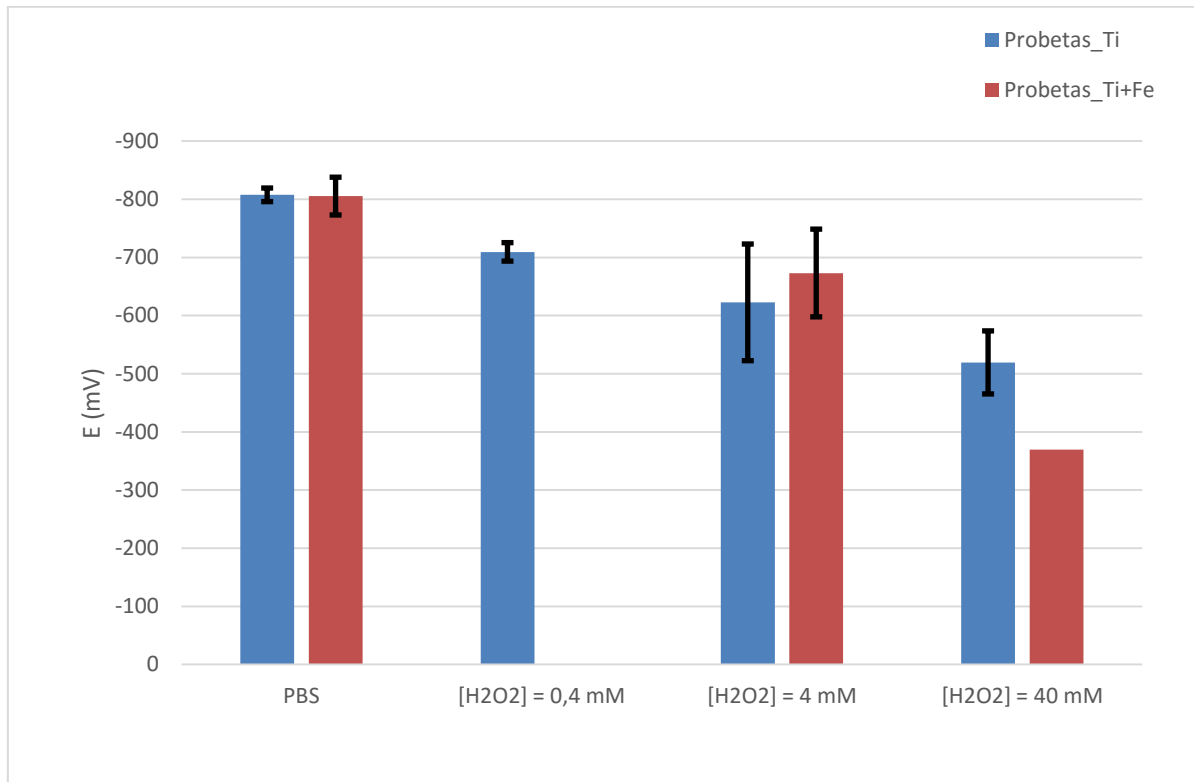


Figura 44: OCP estacionarios obtenidos durante el desgaste, para cada clase de probeta, en cada medio de ensayo.

3.5. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

En vista de los resultados obtenidos se puede afirmar que en todos los ensayos realizados se produce, al iniciarse el desgaste, una caída brusca de potencial y una rápida estabilización del valor de OCP, el cual se mantiene constante hasta el final del proceso de desgaste.

En segundo lugar, se puede observar a partir de la **Figura 44** que para ambas clases de probeta cuanto mayor es la concentración de peróxido de hidrógeno en el medio de ensayo, mayores son los valores medios de OCP obtenidos. Como ya se ha comentado anteriormente, este comportamiento se atribuye al carácter oxidante del peróxido de hidrógeno que acelera la oxidación del metal generando una capa pasiva protectora más rápidamente que si no hubiera peróxido de hidrógeno en el medio. Este fenómeno dota al material de una mayor resistencia frente a la corrosión, es decir, presenta un comportamiento más noble, lo que justifica mayores valores de OCP.

Comparando los valores medios de OCP, de ambas clases de material, para una misma concentración de peróxido de hidrógeno (**Figura 44**), no se puede observar un mayor efecto de la concentración de peróxido de hidrógeno en el valor medio del OCP estacionario registrado durante la etapa de desgaste, para ninguna clase de probeta.

Por lo que respecta a los coeficientes de fricción, se puede afirmar a partir de los datos mostrados en la Tabla 14, que no siguen ninguna correlación con la concentración de peróxido con la que se ha ensayado ni con el tipo de probeta utilizada.

Finalmente, comparando la variación de la concentración de peróxido de hidrógeno en el medio de ensayo a partir de los datos recogidos en la Tabla 12, se puede afirmar que cuanto mayor es la concentración inicial de esta sustancia en el medio de ensayo más disminuye su concentración desde un punto de vista porcentual. Por otra parte, hay que añadir que la presencia de desgaste no tiene efecto en la disminución de la concentración de peróxido de hidrógeno durante los ensayos.

4. VOLUMENES DE DESGASTE

Las aleaciones de titanio presentan, por lo general, un comportamiento frente a la corrosión caracterizado por una baja cinética de oxidación y una alta estabilidad química. Por otra parte, cuando estos materiales son sometidos al efecto del deslizamiento bajo carga mecánica puede ocurrir la eliminación o rotura parcial de la película pasiva formada en la superficie, acelerando el proceso de corrosión del metal.

En la mayoría de casos no es posible predecir el comportamiento frente a la tribocorrosión de un material a partir del conocimiento de sus propiedades mecánicas y de su comportamiento frente a la corrosión en condiciones estáticas. Por ello, es necesario el uso combinado de técnicas electroquímicas durante los ensayos de corrosión-desgaste para estudiar cómo afecta el desgaste a la respuesta electroquímica del sistema.

En este apartado se muestran los resultados de volumen desgastado, diferenciando volumen químico, mecánico y de corrosión acelerada obtenidos tras ensayar las diferentes probetas en las condiciones expuestas en el apartado anterior.

En primer lugar, se mostrará el volumen total desgastado en función de la concentración de peróxido existente en el medio de ensayo. Para ello se ha realizado un análisis superficial de cada una de las muestras mediante un microscopio confocal. Se tomaron muestras de la huella en dos puntos opuestos de la probeta. De este modo se obtuvo el perfil de la huella generada tras el ensayo triboelectroquímico en dos puntos diferentes.

A continuación se elaboró un código en Matlab que permite obtener el volumen total de material perdido durante el ensayo a partir del perfil obtenido en el confocal.

En segundo lugar, se determinará cuál es volumen desgastado por causas químicas. Para ello se utilizará la Ley de Faraday:

$$V_{quim} = \frac{Q \cdot M}{n \cdot F \cdot \rho} \quad (1)$$

Donde Q es la carga electroquímica, M el peso molecular de la aleación, n es el estado de oxidación, F es la constante de Faraday y ρ es la densidad del electrodo de trabajo.

Finalmente, una vez se tienen el volumen total, el químico y el de corrosión acelerada, por diferencia se obtiene el volumen mecánico perdido durante el ensayo.

$$V_{mec} = V_{tot} - V_{quim} - V_{ac} \quad (2)$$

4.1. PROBETAS TNT

4.1.1. Determinación del volumen total desgastado.

A continuación se presentan los resultados obtenidos, para las probetas de TNT, de los volúmenes totales desgastados en los ensayos de tribocorrosión.

Los valores que se presentan en la Tabla 15 se calcularon del siguiente modo:

En primer lugar, se tomaron dos perfiles en zonas diferentes de la huella para cada probeta. Una vez obtenido, mediante el código elaborado con Matlab, el volumen equivalente a cada uno de los dos perfiles, se calculó la media de ambos volúmenes para cada probeta. Finalmente se hizo la media del volumen de todas las probetas ensayadas para una misma concentración de peróxido de hidrógeno. Además, se calculó la desviación típica asociada a cada una de estas medias mediante la función DESVEST.M de Excel.

Tabla 15: Valores medios del volumen desgastado total en los diferentes medios de ensayo.

PROBETAS TNT	PBS	PBS con $[H_2O_2] = 0,4 \text{ mM}$	PBS con $[H_2O_2] = 4 \text{ mM}$	PBS con $[H_2O_2] = 40 \text{ mM}$
$V_T \text{ (mm}^3\text{)}$	$1,49 \pm 0,1$	$2,08 \pm 0,1$	$2,30 \pm 0,3$	$2,43 \pm 0,08$

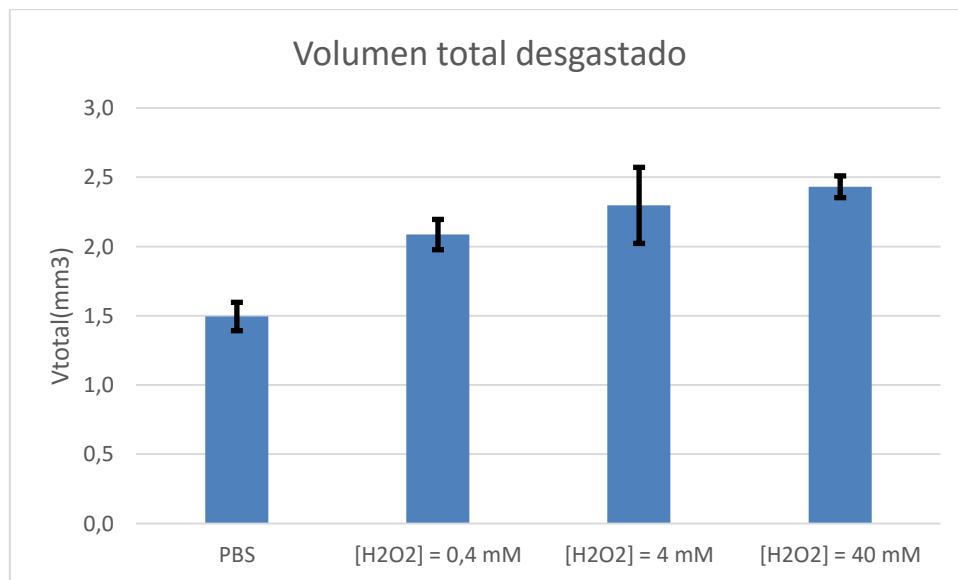


Figura 45: Valores medios del volumen desgastado total en los diferentes medios de ensayo.

4.1.2. Cálculo del volumen desgastado químicamente.

Para el cálculo de volumen desgastado químicamente se usará, como ya se ha comentado, la ecuación **(1)**.

$$V_{quim} = \frac{Q \cdot M}{n \cdot F \cdot \rho}$$

Dónde:

$$Q = I_a \cdot t$$

$$M = \text{Peso Molecular} = 181,14 \frac{g}{Mol}$$

$$F = \text{Constante de Faraday} = 96500 \text{ C/Mol}$$

$$\rho = \text{Densidad del electrodo de trabajo} = 4,76 \text{ g/cm}^3$$

$$n = \text{Estado de oxidación} = 4$$

Para el cálculo de Q se necesita la intensidad de corriente anódica, para obtenerla se utiliza el modelo de Vieira.

El modelo de Vieira viene dado por la siguiente ecuación:

$$E_c = E_{corr} + a_c - b_c \cdot \log ia - b_c \cdot \log \left[\frac{A_a}{A_{owt}} \right] \quad (3)$$

Dónde:

a_c, b_c : Coeficientes de Tafel

E_c : OCP registrado durante el desgaste

E_{corr} : Potencial de corrosión

A_{owt} : Área catódica

A partir de la cuál puede obtenerse la intensidad de corriente anódica:

$$E_c = E_{corr} + a_c - b_c \cdot \log \left(ia \cdot \frac{A_a}{A_{owt}} \right) = E_{corr} + a_c - b_c \cdot \log \left(\frac{I_a}{A_{owt}} \right) \quad (4)$$

Despejando:

$$I_a = A_{owt} \cdot 10^{-\left(\frac{E_c - E_{corr} - a_c}{b_c}\right)} \quad (5)$$

El peso molecular, la densidad y el estado de oxidación empleados en la ecuación (1) se han obtenido mediante una media ponderada en función de la composición de los principales óxidos presentes:

$$PM = \sum x_i \cdot PM_i \quad (6)$$

$$\rho = \sum x_i \cdot \rho_i \quad (7)$$

A continuación, se muestran los volúmenes químicos calculados:

Tabla 16. Volúmenes químicos.

	PBS	PBS con [H ₂ O ₂] = 4 mM
<i>V_{quim}</i> (mm ³)	1,03 · 10 ⁻⁷	2,23 · 10 ⁻⁷

4.1.3. Cálculo del volumen desgastado por corrosión acelerada

El volumen desgastado por corrosión acelerada se calculará empleando la ecuación (1). La única diferencia es que, en este caso:

$$Q = i_p(1V) \cdot A_{owt} \cdot t \quad (8)$$

Para las probetas de titanio se han obtenido los siguientes resultados:

Tabla 17. Volúmenes desgastados por corrosión acelerada obtenidos.

	PBS	PBS con [H ₂ O ₂] = 4 mM
<i>V_{ac}</i> (mm ³)	7,84 · 10 ⁻⁴	1,86 · 10 ⁻³

4.1.4. Cálculo del volumen desgastado mecánicamente.

Finalmente, el volumen desgastado por efectos mecánicos se calcula como la diferencia expresada por la ecuación (2):

$$V_{mec} = V_{tot} - V_{quim} - V_{ac}$$

De este modo se han obtenido los siguientes resultados:

Tabla 18. Volúmenes mecánicos obtenidos.

	PBS	PBS con [H₂O₂] = 4 mM
V_{mec} (mm³)	1,489	2,299

4.1.5. Volúmenes calculados.

En este apartado se presenta una recopilación de los volúmenes obtenidos en los tres apartados anteriores:

Tabla 19. Volúmenes calculados.

	PBS	PBS con [H ₂ O ₂] = 4 mM
V_T (mm ³)	1,49	2,3
V_{quim} (mm ³)	$1,03 \cdot 10^{-7}$	$2,23 \cdot 10^{-7}$
V_{mec} (mm ³)	1,48	2,29
V_{ac} (mm ³)	$7,84 \cdot 10^{-4}$	$1,86 \cdot 10^{-3}$

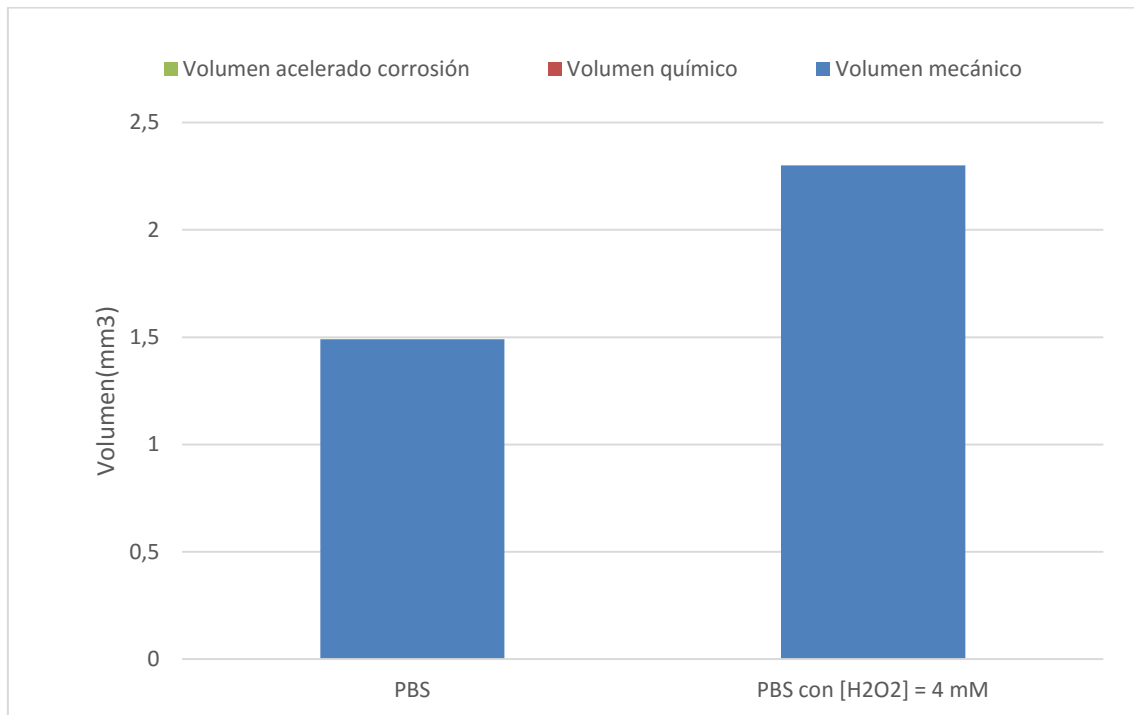


Figura 46: Valores de los volúmenes calculados.

Se puede observar en la **Figura 46** la influencia, prácticamente nula, del peróxido de hidrógeno en el desgaste químico o por corrosión acelerada. No obstante, sí que hay un incremento en el volumen desgastado por causas mecánicas.

4.2. PROBETAS TNTF

4.2.1. Determinación del volumen total desgastado.

A continuación se presentan los resultados obtenidos, para las probetas de TNTF, de los volúmenes totales desgastados en los ensayos de tribocorrosión.

No se realizaron ensayos de tribocorrosión para estas probetas con una concentración de 0,4 mM de peróxido de hidrógeno en el medio de ensayo. Para una concentración de 40 mM solo se realizó un ensayo.

Los valores del volumen total desgastado que se presentan en la Tabla 20 se calcularon del mismo modo que en el apartado anterior.

Tabla 20: Valores medios del volumen desgastado total en los diferentes medios de ensayo.

PROBETAS TNTF	PBS	PBS con $[H_2O_2] = 0,4 \text{ mM}$	PBS con $[H_2O_2] = 4 \text{ mM}$	PBS con $[H_2O_2] = 40 \text{ mM}$
$V_T \text{ (mm}^3\text{)}$	$1,35 \pm 0,001$	-	$1,86 \pm 0,3$	1,54

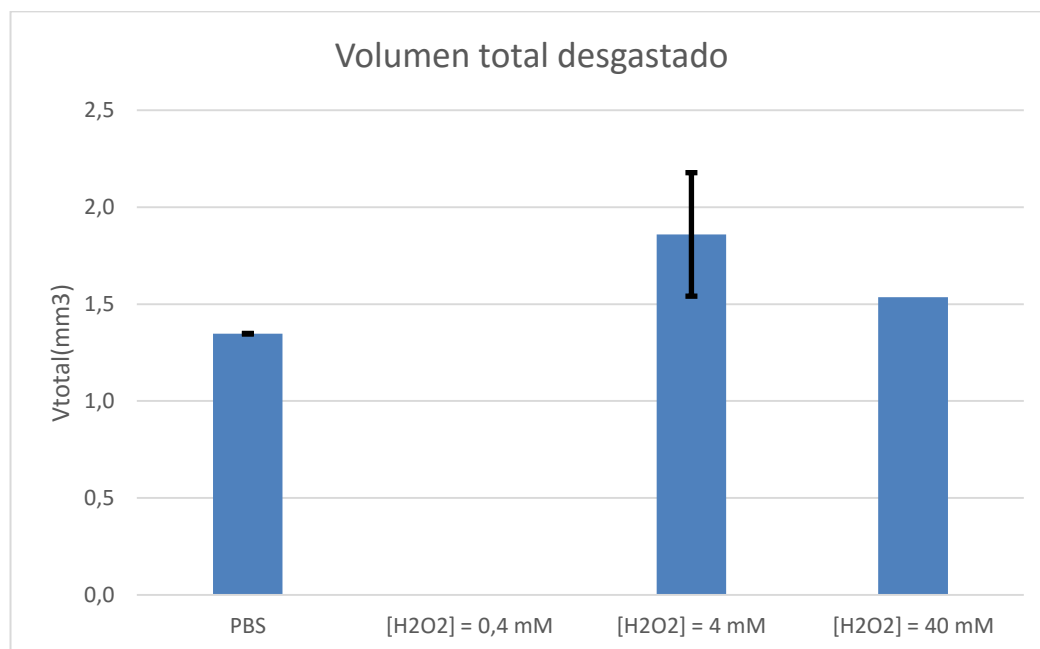


Figura 47: Valores medios del volumen desgastado total en los diferentes medios de ensayo.

4.2.2. Cálculo del volumen desgastado químicamente.

Para el cálculo del volumen químico se ha seguido el mismo procedimiento que en el apartado anterior.

A continuación, se muestran los volúmenes químicos calculados:

Tabla 21. Volúmenes químicos.

	PBS	PBS con [H ₂ O ₂] = 4 mM	PBS con [H ₂ O ₂] = 40 mM
$V_{quim} (mm^3)$	$4,40 \cdot 10^{-5}$	$8,24 \cdot 10^{-3}$	0,006

4.2.3. Cálculo del volumen desgastado por corrosión acelerada

El volumen desgastado por corrosión acelerada se calculará empleando la ecuación (1). La única diferencia es que, en este caso:

$$Q = i_p(1V) \cdot A_{owt} \cdot t \quad (8)$$

Para las probetas de titanio aleado con hierro se han obtenido los siguientes resultados:

Tabla 22. Volúmenes por corrosión acelerada.

	PBS	PBS con [H ₂ O ₂] = 4 mM	PBS con [H ₂ O ₂] = 40 mM
$V_{ac} (mm^3)$	$1,82 \cdot 10^{-3}$	$6,85 \cdot 10^{-3}$	$1,70 \cdot 10^{-2}$

4.2.4. Cálculo del volumen desgastado mecánicamente.

Finalmente, el volumen desgastado por efectos mecánicos se calcula como la diferencia expresada por la ecuación (2):

$$V_{mec} = V_{tot} - V_{quim} - V_{ac} \quad (2)$$

De este modo se han obtenido los siguientes resultados:

Tabla 23. Volúmenes mecánicos obtenidos.

	PBS	PBS con [H₂O₂] = 4 mM	PBS con [H₂O₂] = 40 mM
V_{mec} (mm³)	1,348	1,845	1,517

4.2.5. Volúmenes calculados.

En este apartado se presenta una recopilación de los volúmenes obtenidos en los tres apartados anteriores:

Tabla 24. Volúmenes mecánicos obtenidos

	PBS	PBS con [H ₂ O ₂] = 4 mM	PBS con [H ₂ O ₂] = 40 mM
V_T (mm ³)	1,35	1,86	1,54
V_{quim} (mm ³)	$4,40 \cdot 10^{-5}$	$8,24 \cdot 10^{-3}$	0,006
V_{mec} (mm ³)	1,348	1,845	1,517
V_{ac} (mm ³)	$1,82 \cdot 10^{-3}$	$6,85 \cdot 10^{-3}$	$1,70 \cdot 10^{-2}$

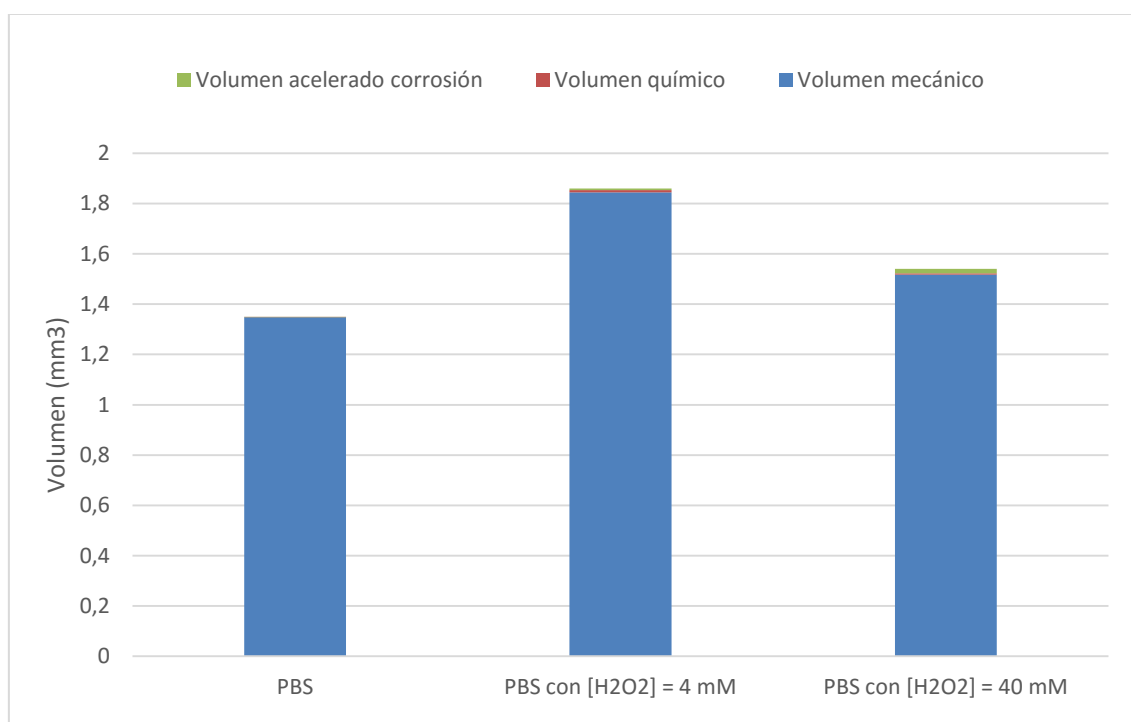


Figura 48: Valores de los volúmenes calculados.

En la **Figura 48** se puede observar que, tal y como ocurría para las probetas de TNT, la mayor concentración de peróxido de hidrógeno en el medio no influye prácticamente en el volumen desgastado químicamente ni por corrosión acelerada. No obstante, sí que se observa un mayor desgaste por causas mecánicas cuando existe peróxido de hidrógeno en el medio de ensayo.

4.3. COMPARACIÓN DE LAS DOS ALEACIONES ENSAYADAS.

En este apartado se comparan los valores obtenidos, entre ambas clases de material, para cada medio de ensayo.

Tabla 25: Valores medios del volumen desgastado total en los diferentes medios de ensayo para cada clase de probeta.

		PBS	PBS con [H ₂ O ₂] = 0,4 mM	PBS con [H ₂ O ₂] = 4 mM	PBS con [H ₂ O ₂] = 40 mM
PROBETAS TNT	V_T (mm³)	1,49±0,1	2,08±0,1	2,30±0,3	2,43±0,08
PROBETAS TNTF	V_T (mm³)	1,35±0,001	-	1,86±0,3	1,54

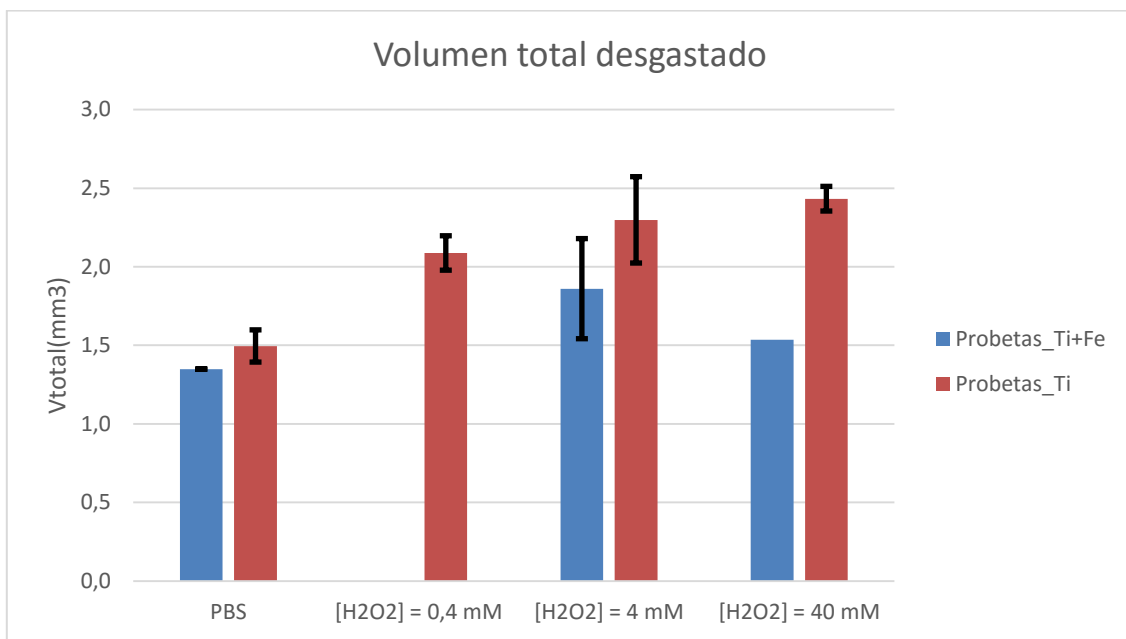


Figura 49: Valores medios del volumen desgastado total, para cada clase de probeta, en los diferentes medios de ensayo.

4.4. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

En vista de los resultados obtenidos se puede afirmar que como consecuencia de los ensayos de desgaste realizados, se produce una pérdida de material. En **la Figura 49**, se puede observar como el volumen total de material delaminado aumenta, por lo general para ambas clases de probeta, a medida que la presencia de peróxido de hidrógeno en el medio de ensayo es mayor.

Este comportamiento se atribuye a la mayor velocidad de repasivación que experimentan los materiales estudiados en presencia de peróxido de hidrógeno, ya que, a mayores velocidades de repasivación la cantidad de material que se deposita sobre la superficie de la probeta para protegerla es mayor en un mismo intervalo de tiempo. Por lo que, en presencia de peróxido, y para un mismo tiempo de desgaste el volumen desgastado debe ser necesariamente mayor.

Además, también se observa en la **Figura 49** un mayor volumen de desgaste para las probetas de titanio que para las probetas de TNTF, en cualquier medio de ensayo. Sin embargo, no se ha podido esclarecer la causa que explicaría este comportamiento.

Por otra parte, a partir de los resultados mostrados en las Tablas 19 y 24, se puede concluir que el desgaste se debe, para ambas clases de probetas, al desgaste producido por causas mecánicas.

5. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

En este apartado se muestran las imágenes tomadas a las probetas, después de los ensayos de desgaste, mediante microscopia electrónica de barrido.

5.1. PROBETAS DE TNT

A continuación, se muestran las imágenes tomadas para las probetas de TNT.

5.1.1. Imágenes del exterior de la huella (x2500 aumentos).

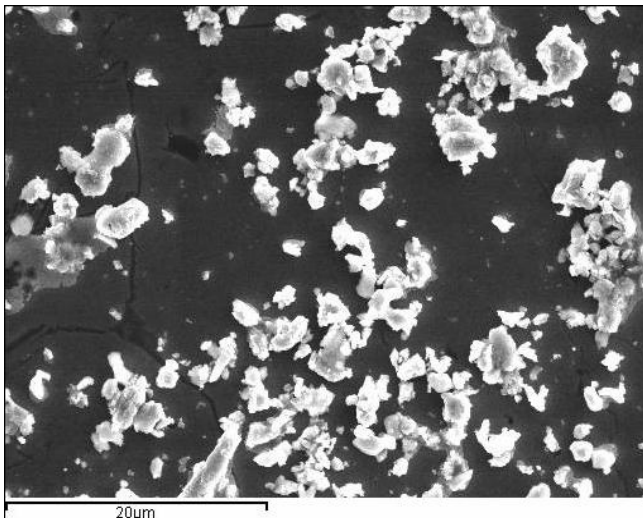


Figura 50. Exterior Huella. Medio PBS

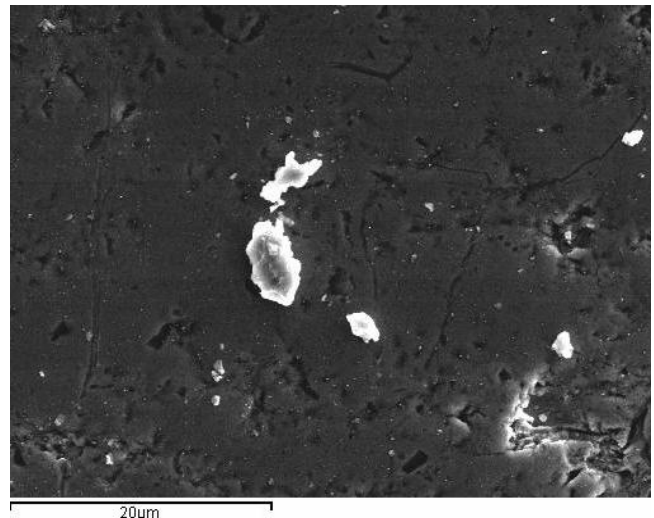


Figura 51. Exterior Huella. Medio 0,4 mM

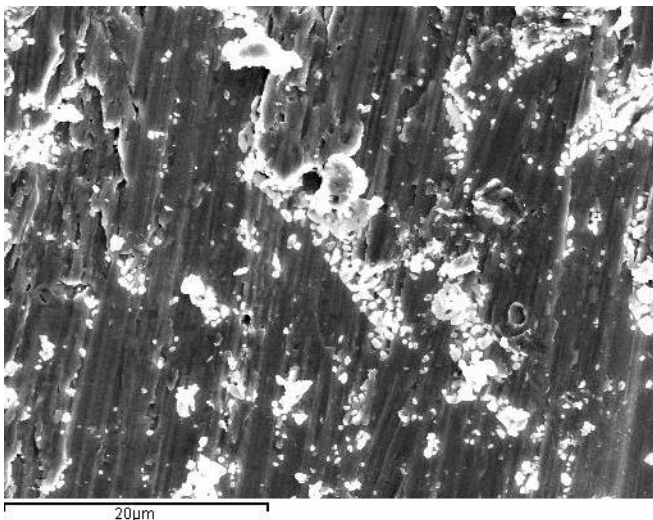


Figura 52. Exterior Huella. Medio 4 mM

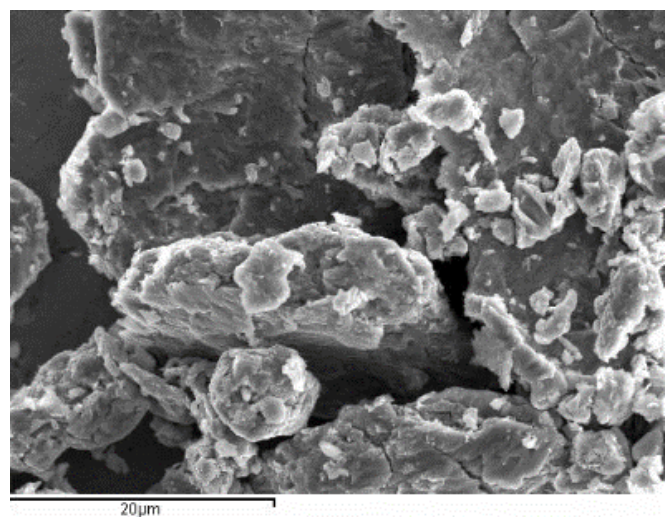


Figura 53. Exterior Huella. Medio 40

5.1.2. Imágenes del centro de la probeta (x1000 aumentos).

Las partículas de debris, tal y como se aprecia comparando las imágenes de las zonas del centro y exterior de la probeta, son expulsadas de la superficie de desgaste hacia el exterior de la probeta. Este comportamiento se atribuye, principalmente, a la rotación de la celda.

También se aprecia una disminución de la cantidad de debris en presencia de peróxido de hidrógeno.

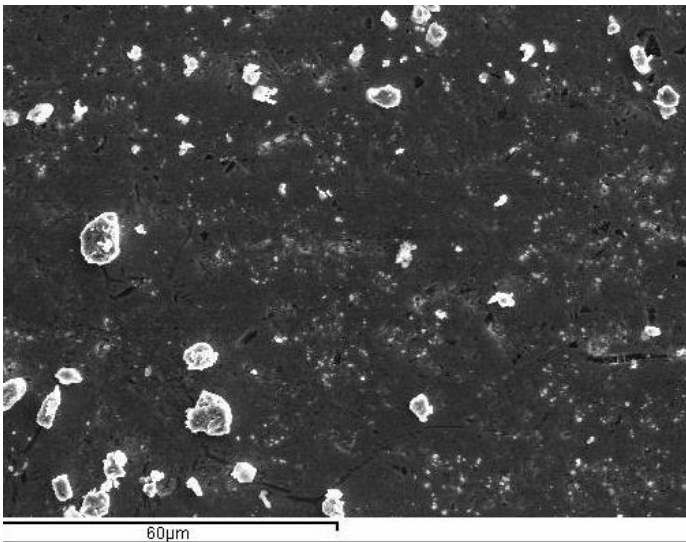


Figura 54. Interior Huella. Medio 0,4 mM

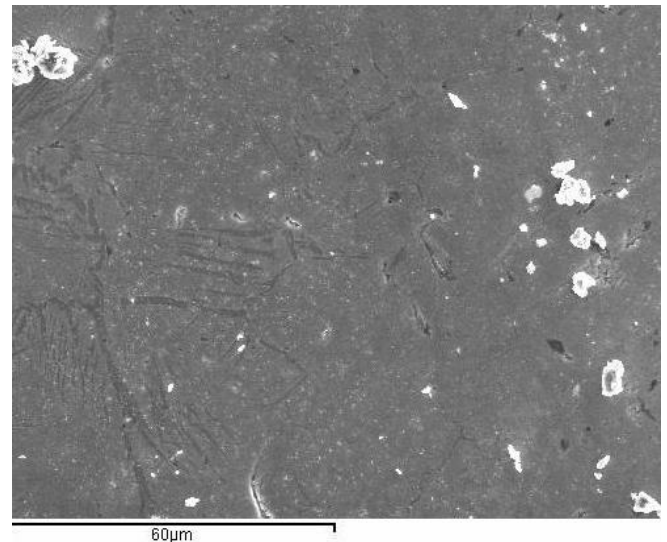


Figura 55. Interior Huella. Medio 4 mM

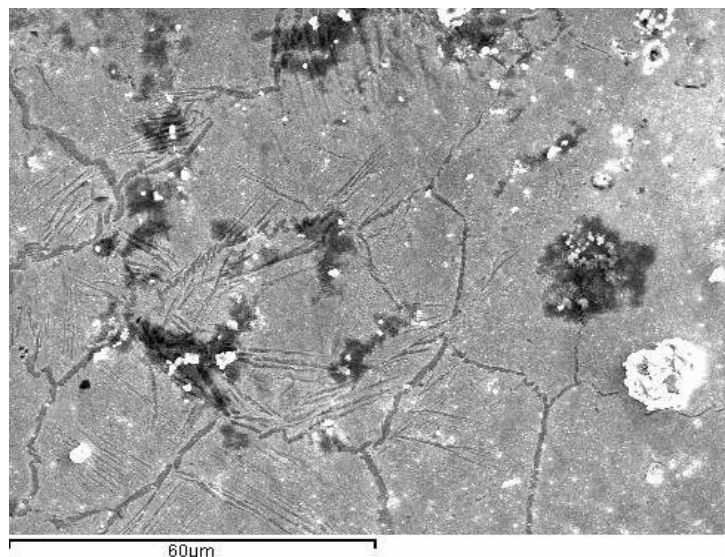


Figura 56. Interior Huella. Medio 40 mM

5.1.3. Imágenes de la huella (x1000 aumentos).

En los tres apartados siguientes pueden apreciarse los efectos de la deformación plástica, a diferentes aumentos, que ha sufrido la probeta por el desgaste.

En las diferentes imágenes puede observarse las partículas producidas durante el desgaste, la dirección del deslizamiento de la bola de alúmina, así como fenómenos de abrasión.

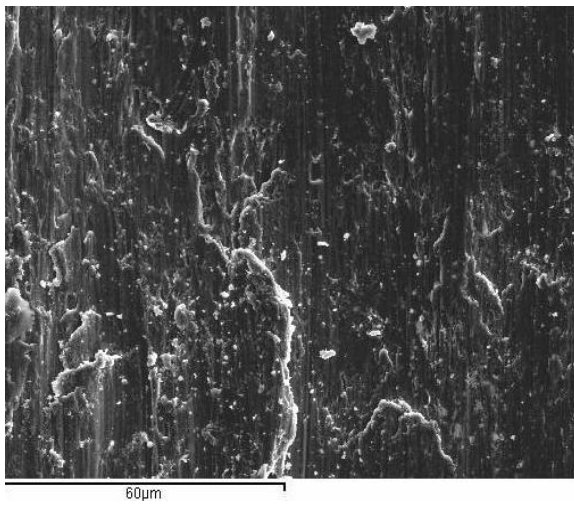


Figura 57. Huella. Medio PBS

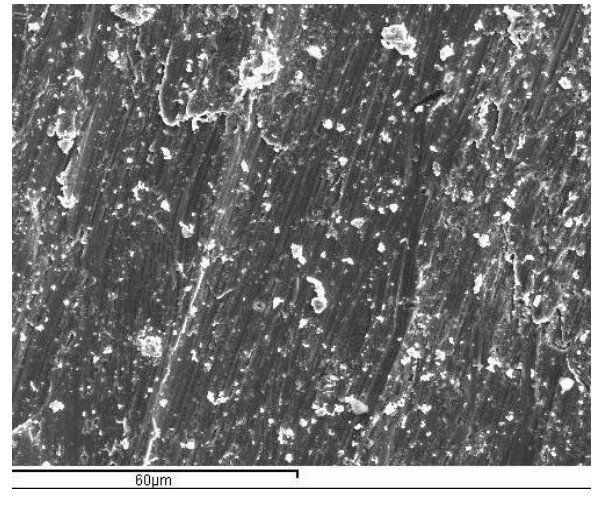


Figura 58. Huella. Medio 0,4 mM

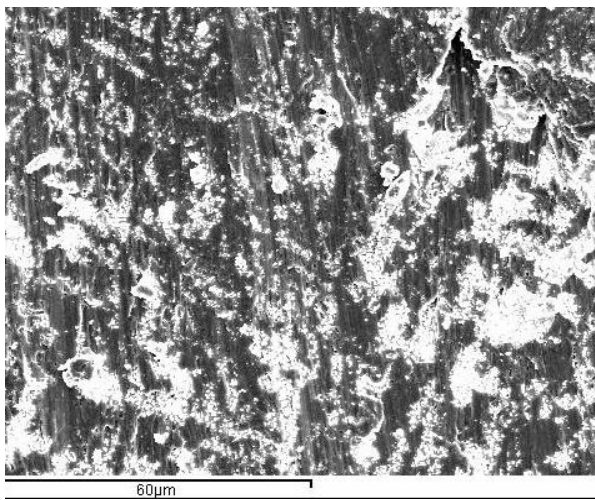


Figura 59. Huella. Medio 4 mM

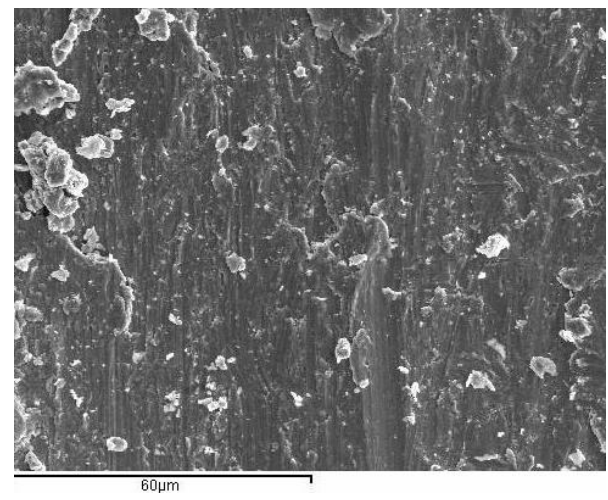


Figura 60. Huella. Medio 40 mM

5.1.4. Imágenes de la huella (x2500 aumentos).

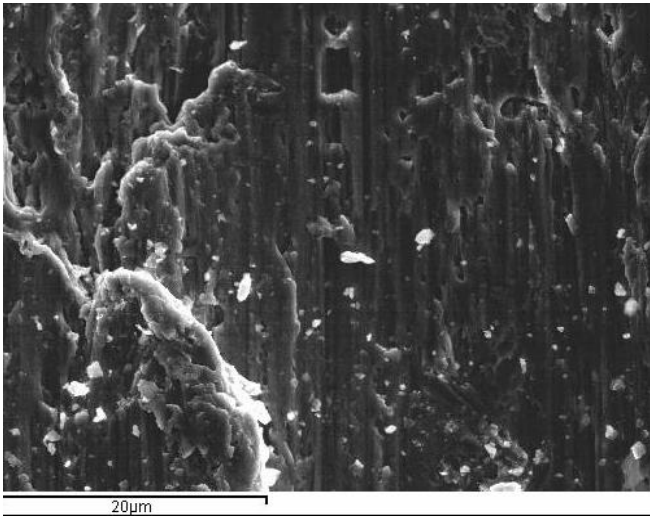


Figura 61. Huella. Medio PBS

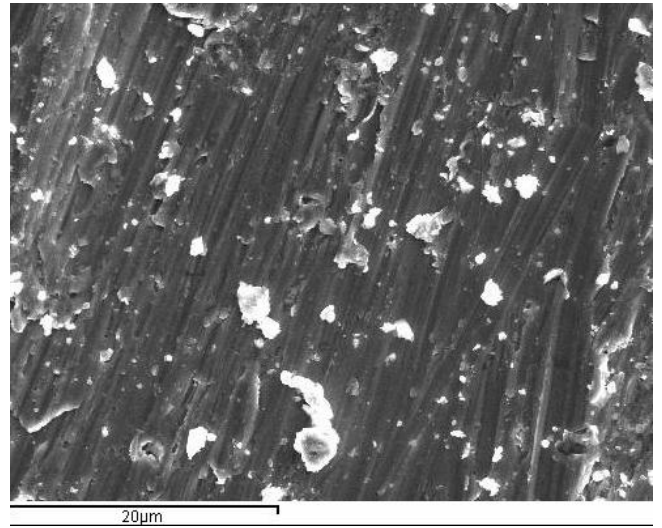


Figura 62. Huella. Medio 0,4 mM

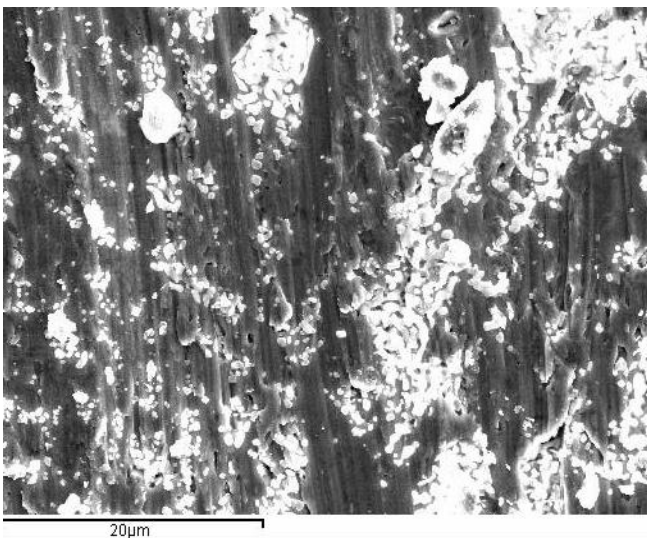


Figura 63. Huella. Medio 4 mM

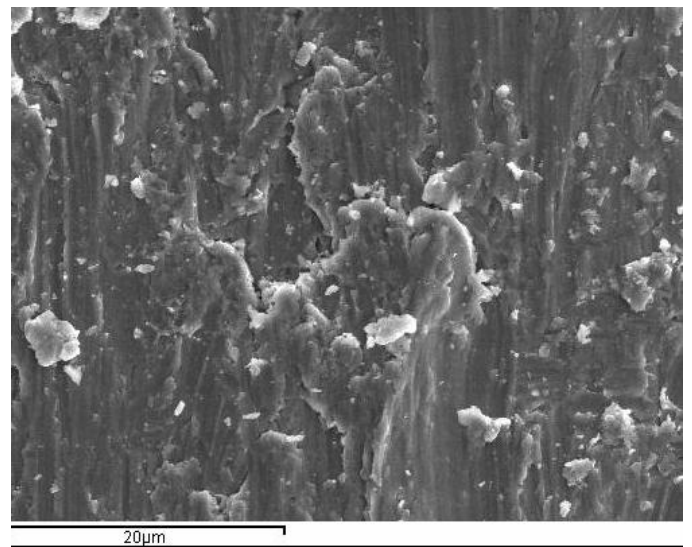


Figura 64. Huella. Medio 40 mM

5.1.5. Imágenes de la huella (x5000 aumentos).

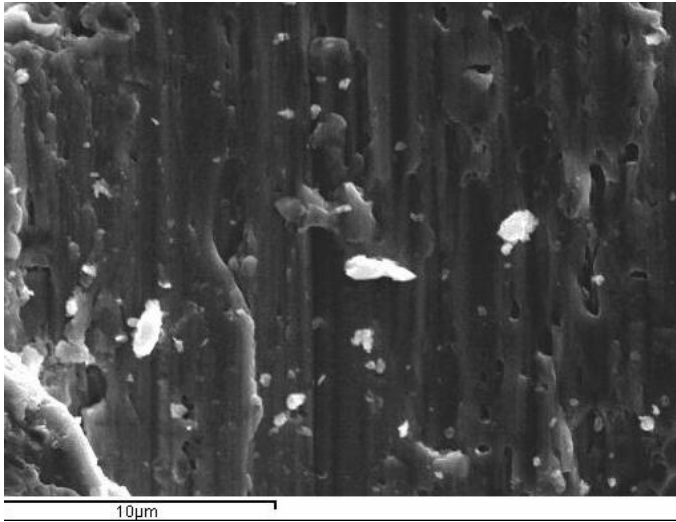


Figura 65. Huella. Medio PBS

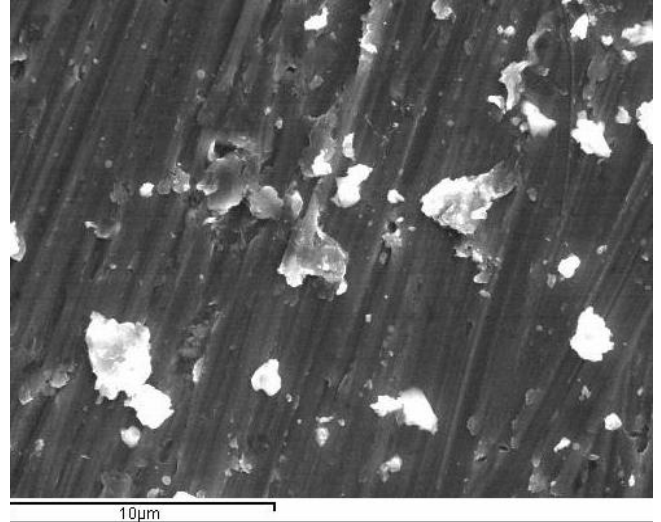


Figura 66. Huella. Medio 0,4 mM

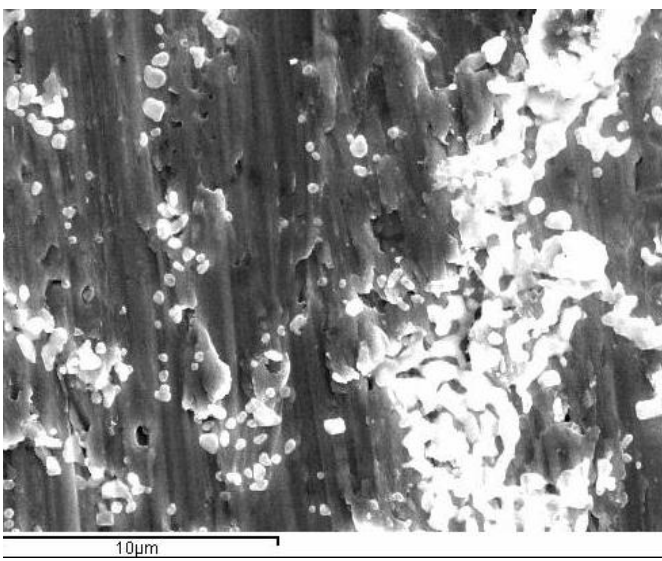


Figura 67. Huella. Medio 4 mM

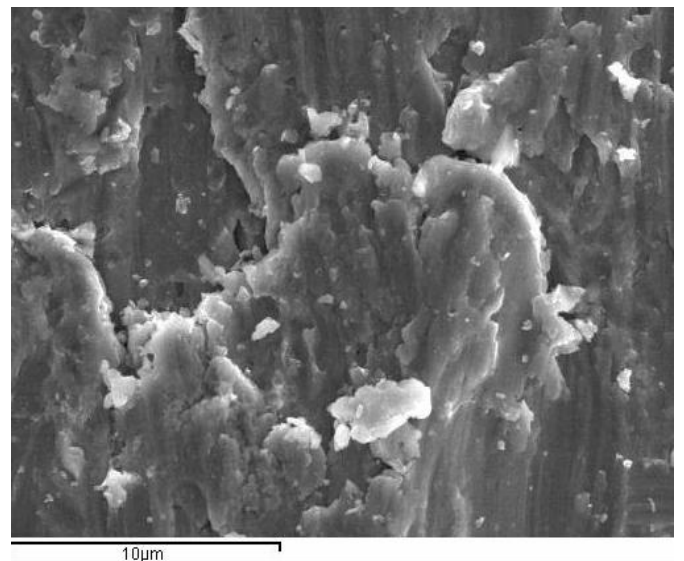


Figura 68. Huella. Medio 40 mM

5.2. PROBETAS DE TNTF

A continuación, se muestran las imágenes tomadas de las probetas de TNTF, después de los ensayos de desgaste, mediante microscopia electrónica de barrido.

5.2.1. Imágenes del centro de la probeta (x1000 aumentos).

A la vista de las imágenes mostradas, se aprecia una cantidad muy pequeña de partículas de desgaste en la zona central de la probeta. Además, se aprecia como en presencia de peróxido de hidrógeno prácticamente no hay debris.

Estos resultados reafirman que la rotación de la celda desplaza las partículas de desgaste hacia el exterior de la probeta.

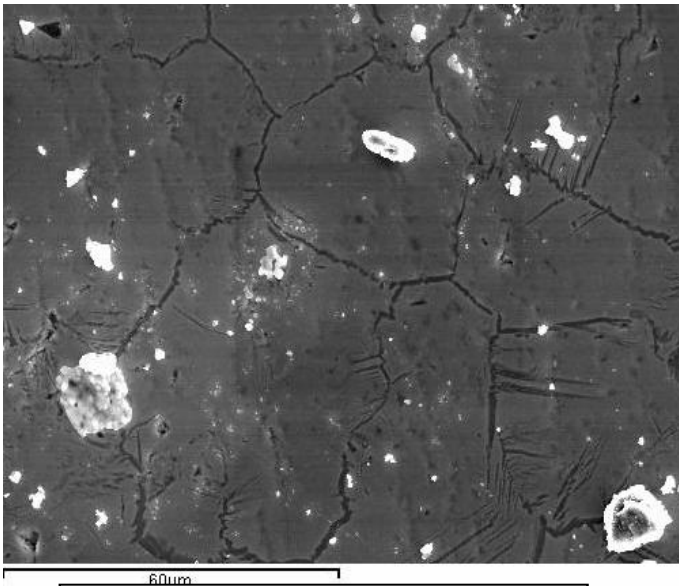


Figura 69. Interior Huella. Medio 4 mM

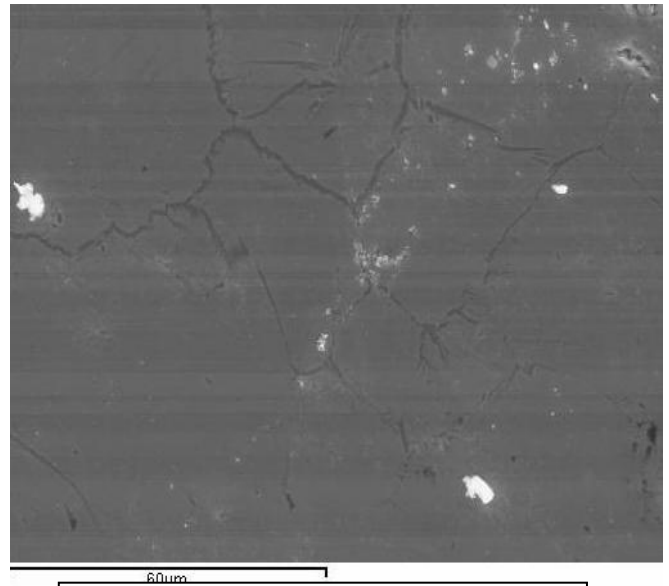


Figura 70. Interior Huella. Medio 40

5.2.2. Imágenes del exterior de la huella (x2500 aumentos).

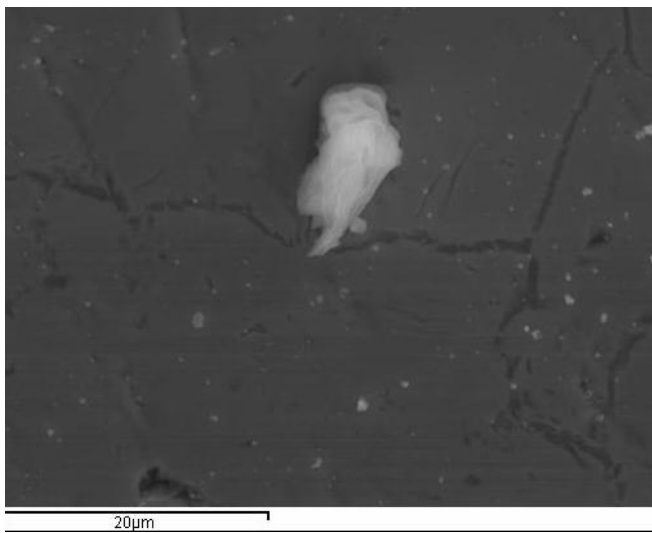


Figura 71. Exterior Huella. Medio PBS

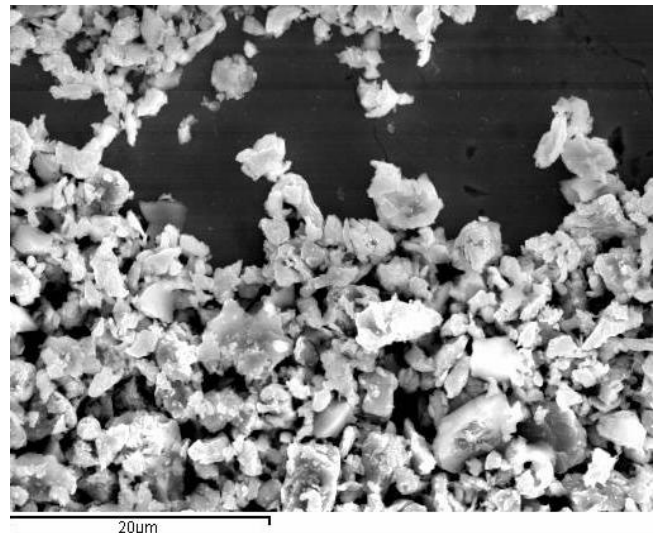


Figura 72. Exterior Huella. Medio 4 mM

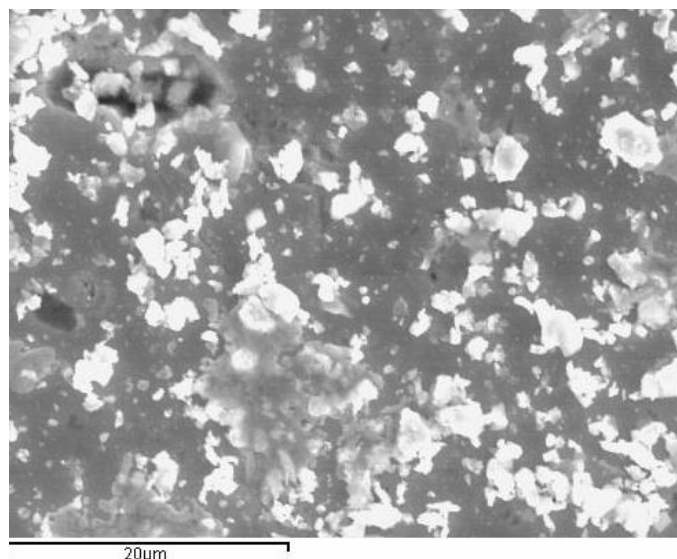


Figura 73. Exterior Huella. Medio 40

5.2.3. Imágenes de la huella (x1000 aumentos).

A continuación se presentan las imágenes tomadas en el interior de la huella, para las probetas de TNTF, a diferentes aumentos.

En las diferentes imágenes puede observarse las partículas producidas durante el desgaste aunque en menor cantidad que para las probetas de TNT, así como la dirección del deslizamiento de la bola de alúmina durante el desgaste, así como fenómenos de abrasión y de deslaminación.

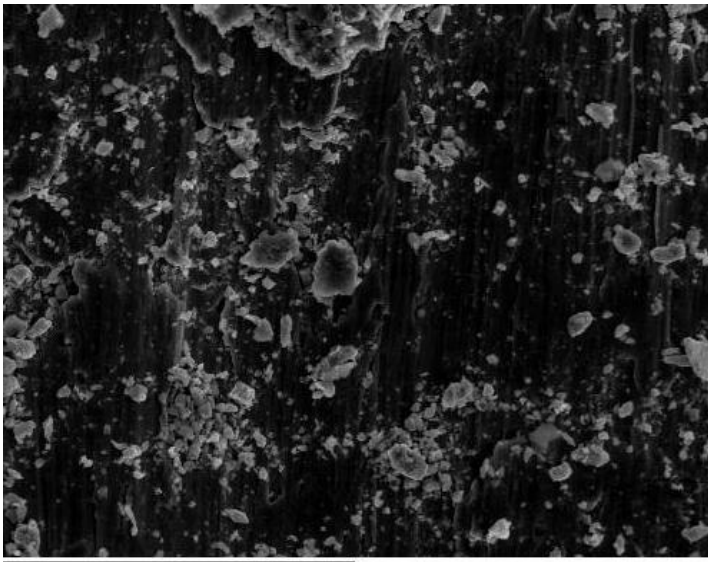


Figura 74. Huella. Medio PBS

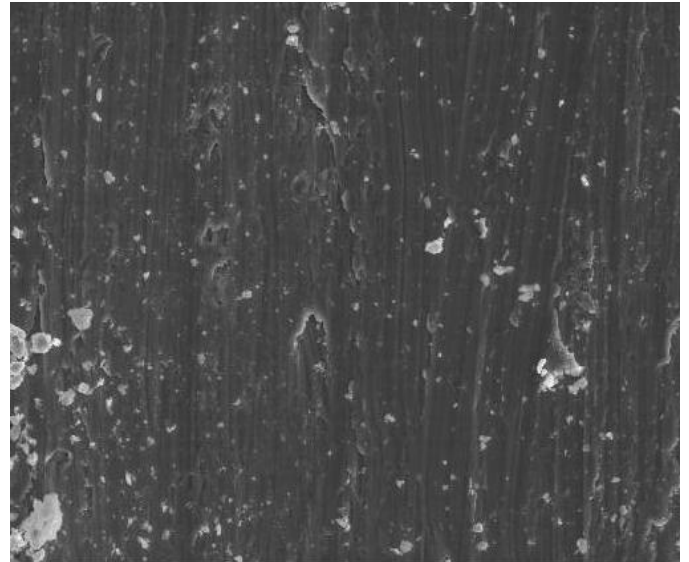


Figura 75. Huella. Medio 4 mM

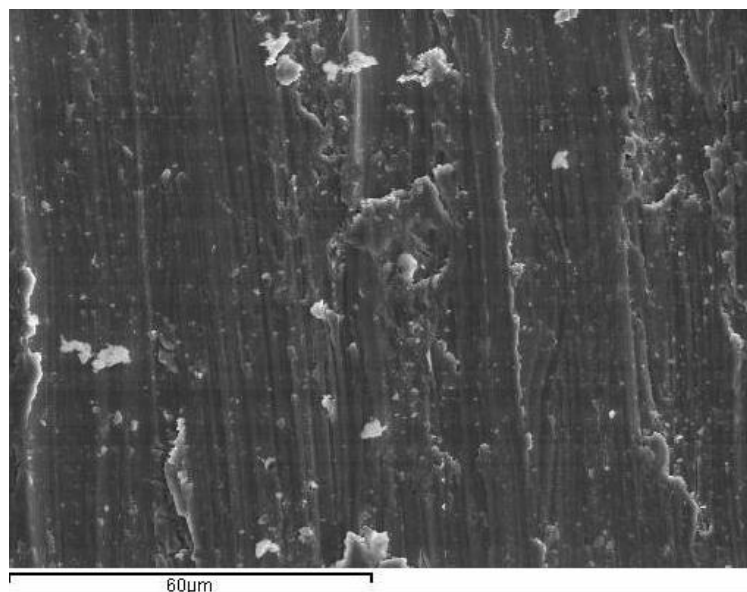


Figura 76. Huella. Medio 40 mM

5.2.4. Imágenes de la huella (x5000 aumentos).

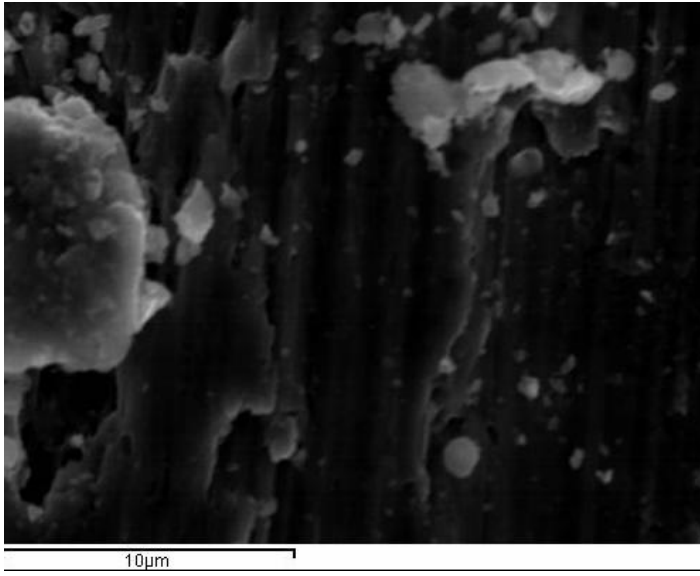


Figura 77. Huella. Medio PBS

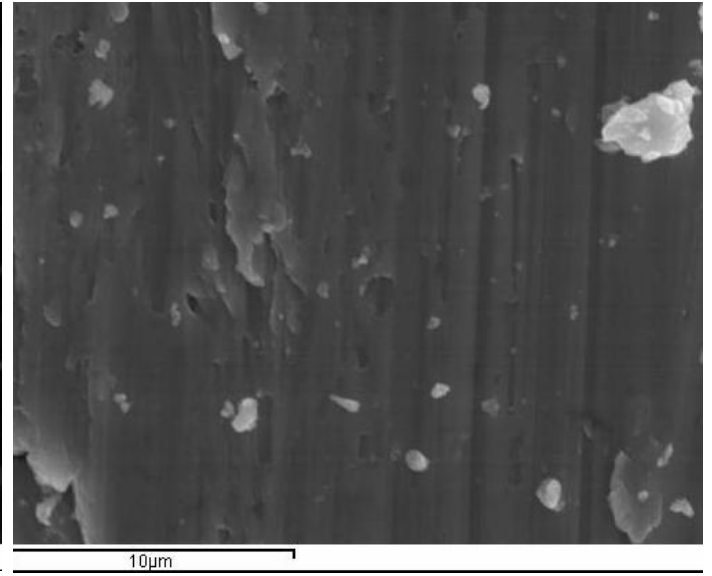


Figura 78. Huella. Medio 4 mM

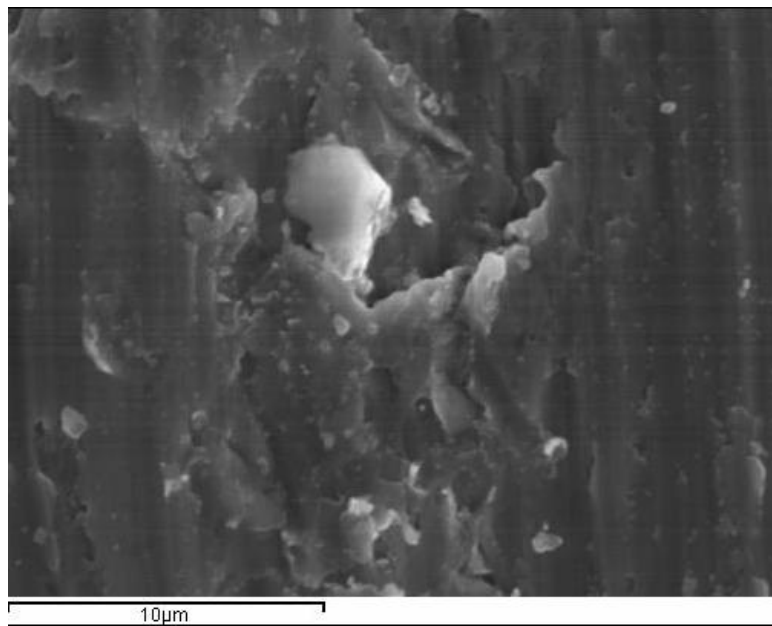


Figura 79. Huella. Medio 40 mM

5.3. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

A partir de todas las imágenes expuestas en los apartados anteriores, obtenidas mediante microscopia electrónica de barrido (SEM), se aprecia una clara tendencia de las partículas producidas durante el período de desgaste (como consecuencia de la rotura de la capa pasiva), en ambas clases de probeta, a acumularse en la zona exterior de la probeta. Este comportamiento se atribuye, como ya se ha comentado anteriormente, a la rotación de la celda (1 Hz) durante el período de desgaste.

En segundo lugar, se aprecia en la zona más externa de la probeta una disminución de la cantidad de debris presentes, en presencia de peróxido de hidrógeno. No se ha podido determinar la causa de este fenómeno.

Por último, hay que mencionar que para ambas clases de material, en la zona de desgaste pueden apreciarse los efectos de la deformación plástica. En esta zona se aprecia la dirección del deslizamiento de la bola de alúmina, así como abrasión y delaminación. También existen partículas de desgaste, aunque no en mucha cantidad.

6. MICRODUREZA

Para una correcta medida del valor de la microdureza se efectuaron seis medidas sobre la superficie de cada una de las probetas tratadas. Se tomaron tres medidas de la microdureza en el exterior de la huella y tres medidas en el interior. A continuación, con esos valores se ha obtenido la media de la microdureza, dentro y fuera de la huella, para cada una de las probetas. Finalmente se ha calculado la media de las microdurezas de las probetas ensayadas en un mismo medio, así como la desviación típica, para cada una de las zonas.

6.1. PROBETAS DE TNT

A continuación se muestran los diferentes valores medios de microdureza obtenidos, dentro y fuera de la huella, para cada una de las disoluciones ensayadas.

Tabla 26: Comparación de la microdureza en las probetas de TNT para cada concentración ensayada.

DISOLUCIÓN EMPLEADA	PBS	PBS con $[H_2O_2] = 0,4 \text{ mM}$	PBS con $[H_2O_2] = 4 \text{ mM}$	PBS con $[H_2O_2] = 40 \text{ mM}$
MICRODUREZA (Vickers) PROBETAS TNT DENTRO DE LA HUELLA	347,1±29,8	383,3±84,9	360,9±59,7	340,6±75,0
MICRODUREZA (Vickers) PROBETAS TNT FUERA DE LA HUELLA	290,3 ±22,9	272,8±13,0	277,1±36,5	279,0±44,1

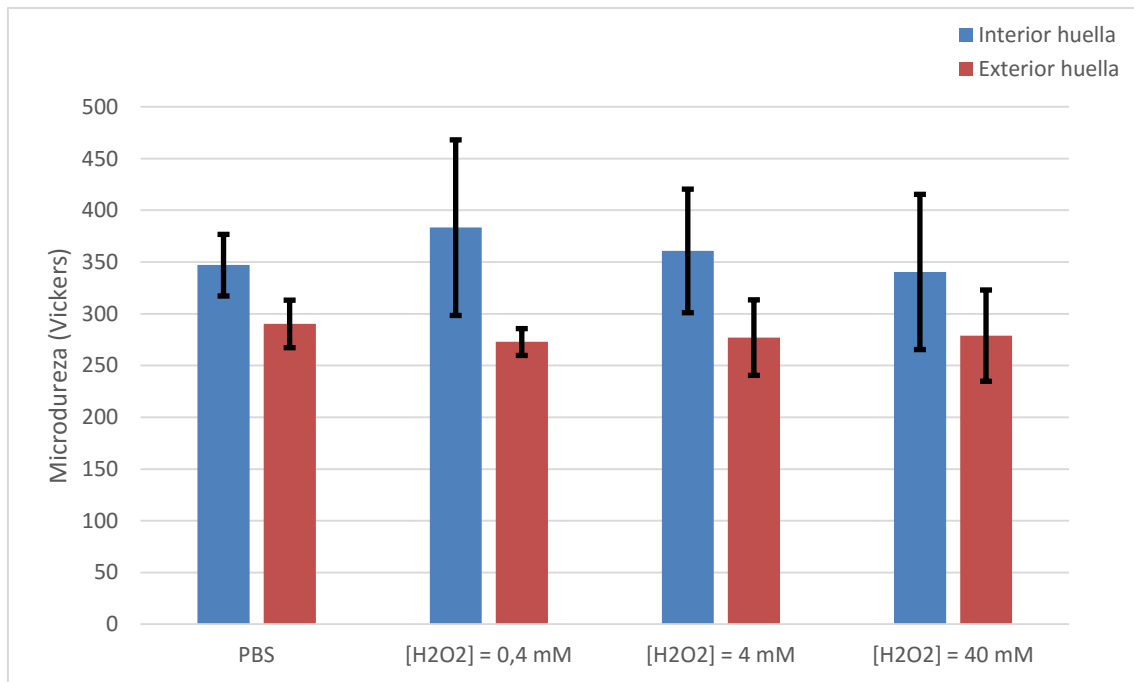


Figura 80: Valores medios de la microdureza, con desviación típica, para las probetas de TNT en función de la disolución empleada en el ensayo.

Puede observarse a partir de la **Figura 80**, que para cualquiera de las disoluciones empleadas en los ensayos los valores medios de las microdurezas en el interior de la huella son mayores que los valores medios en el exterior. Esto se debe, principalmente, al endurecimiento que ha experimentado la probeta en esta zona debido al frotamiento durante el desgaste.

No obstante, no puede observarse ninguna relación entre la concentración de peróxido de hidrógeno en el medio y los valores medios de microdureza obtenidos.

6.2. PROBETAS DE TNTF

A continuación se muestran en la Tabla 27 los diferentes valores de microdureza obtenidos, dentro y fuera de la huella, para cada una de las disoluciones ensayadas con las probetas de TNTF.

Para esta clase de aleación solo se llevó a cabo un ensayo con concentración de peróxido 40 mM, por ello el valor en la tabla no tiene desviación típica.

Tabla 27: Comparación de la microdureza en las probetas de titanio aleado en cada medio de ensayo.

DISOLUCIÓN EMPLEADA	PBS	PBS con [H ₂ O ₂] = 0,4 mM	PBS con [H ₂ O ₂] = 4 mM	PBS con [H ₂ O ₂] = 40 mM
MICRODUREZA (Vickers) PROBETAS TNTF DE LA HUELLA	373,3±24,0		380,3±8,0	316,67
MICRODUREZA (Vickers) PROBETAS TNTF FUERA DE LA HUELLA	298,2±15,3		310,7±8,0	309

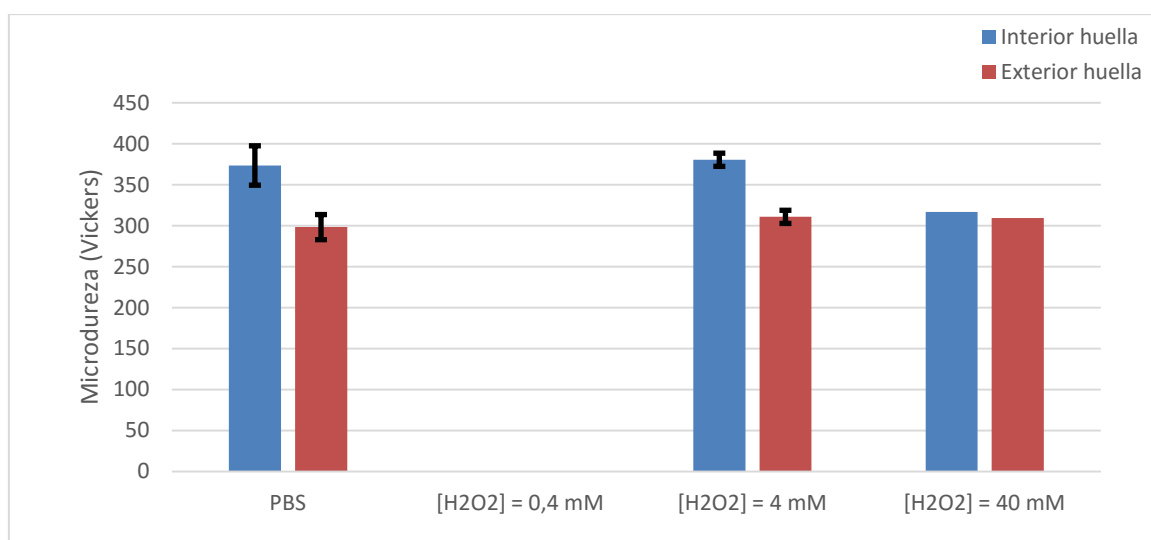


Figura 81: Valores medios de la microdureza, con desviación típica, para las probetas de TNTF en función de la disolución empleada en el ensayo.

De la misma manera que para las probetas de TNT, si se observa la **Figura 81**, se puede afirmar que tras el desgaste la zona que ha experimentado frotamiento ha resultado endurecida. No obstante, tampoco puede observarse ninguna relación entre la concentración de peróxido de hidrógeno empleada en la disolución de ensayo y el valor de microdureza obtenido.

6.3. COMPARACIÓN DE LAS DOS ALEACIONES ENSAYADAS

En este apartado se comparan los valores de microdureza obtenidos, en el interior y en el exterior de la huella, entre las dos clases de aleación empleadas en los ensayos.

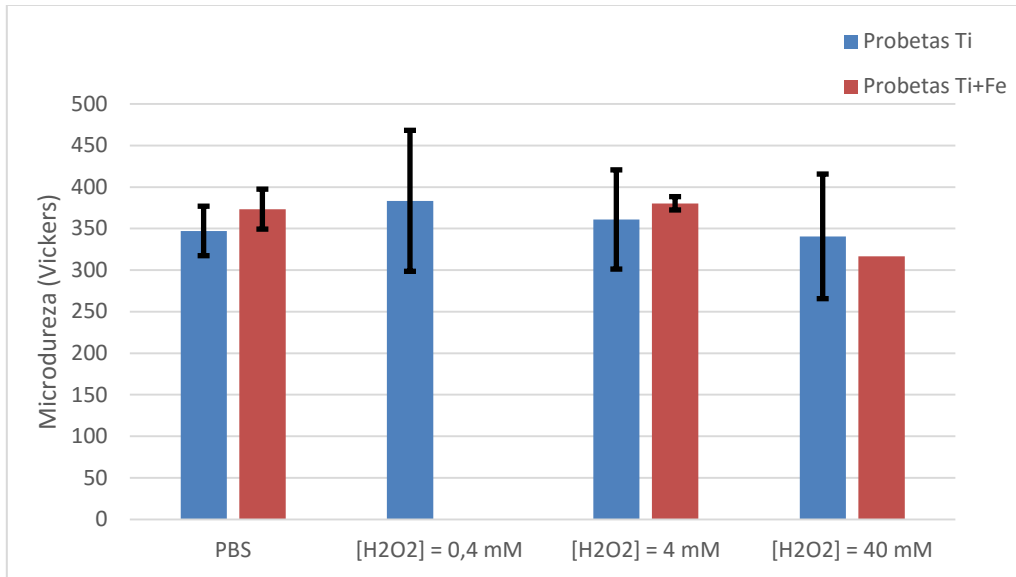


Figura 82: Comparación de los valores medios de la microdureza con desviación típica para las dos clases de material en el interior de la huella.

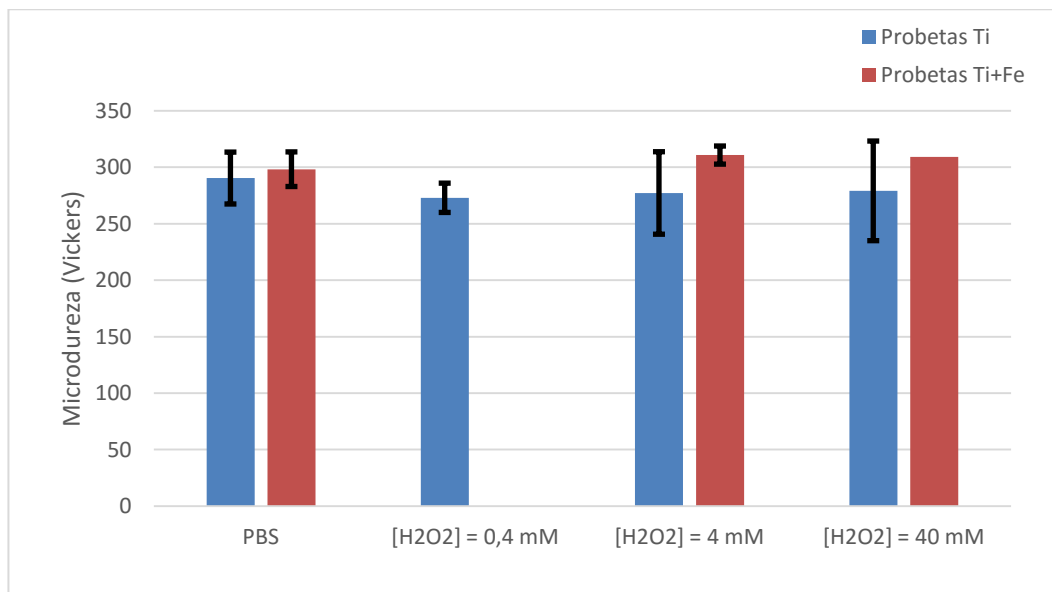


Figura 83: Comparación de los valores medios de la microdureza con desviación típica para las dos clases de probetas en el exterior de la huella.

6.4. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS DE MICRODUREZA OBTENIDOS

A partir de la información contenida en las **Figuras 80 y 81** no puede establecerse ninguna relación entre la concentración de peróxido de hidrógeno de la disolución con la que se ha realizado el ensayo y el valor de microdureza obtenido, en ninguna clase de material, ni dentro ni fuera de la huella.

Por otra parte, como ya se ha comentado, puede observarse en las **Figuras 80 y 81** un aumento de la microdureza, en todos los ensayos realizados, en la zona dónde se ha producido el desgaste. Este aumento de la microdureza se atribuye, principalmente, al frotamiento que se produce en dicha zona durante el tiempo de desgaste. Sin embargo, tampoco se han encontrado evidencias que nos permitan relacionar el incremento de la microdureza, entre las dos zonas, en función de la cantidad de peróxido de hidrógeno presente en el medio de ensayo.

Por último, en las **Figuras 82 y 83** se han comparado los valores de microdureza, en el interior y el exterior de la huella, entre las dos aleaciones utilizadas en un mismo medio de ensayo. Tal y como puede observarse, por lo general, las aleaciones de TNTF presentan valores de microdureza superiores, tanto en el interior como en el exterior de la huella, en todos los medios de ensayo.

En base a los resultados obtenidos en este apartado puede afirmarse que la cantidad de peróxido de hidrógeno presente en el medio de ensayo no tiene ningún efecto en los valores de microdureza obtenidos. Por otra parte, sí que puede afirmarse que las aleaciones de TNTF presentan, por lo general, valores de microdureza mayores que las aleaciones de TNT, tanto en el interior como en el exterior de la huella.

7. MODELO DE VIEIRA

En este apartado se va a modelizar la caída de potencial durante los ensayos de desgaste utilizando el modelo de Vieira

$$E_c = E_{corr} + a_c - b_c \cdot \log ia - b_c \cdot \log \left[\frac{A_a}{A_{owt}} \right] \quad (9)$$

En el modelo se asume que el área de la huella A_{wt} corresponde con el área anódica A_a mientras que el resto de la superficie del electrodo de desgaste se toma como área catódica A_{owt} .

Como consecuencia de esta adopción, el área anódica va aumentando con el tiempo, ya que, el área de la huella aumenta a medida que aumenta el tiempo de desgaste al que esta sometido la probeta.

El área de la huella se puede calcular entonces como el producto de su longitud por la longitud de la cuerda del segmento circular:

$$A_{wt} = L \cdot R \cdot \theta \quad (10)$$

Dónde:

$$L = \text{Longitud de la huella} \quad R = \text{Longitud arco huella} \quad \theta = \text{Ángulo central}$$

Además, de acuerdo con lo expuesto por A.C Vieira et al. en "Mechanical and electrochemical deterioration mechanisms in the tribocorrosion of Al alloys in NaCl", en el caso estudiado el volumen de desgaste se puede calcular como:

$$V = 0,003 \cdot \theta^3 \quad (11)$$

Y de acuerdo con la ley de desgaste de Archard:

$$V(t) = C_w \cdot t \quad (12)$$

Dónde C_w es una constante.

Con todo ello, se puede reescribir (10) despejando θ de (11) y considerando la ecuación (12) para definir el volumen desgastado (V).

De este modo el modelo de Vieira queda:

$$E_c = E_{corr} + a_c - b_c \cdot \log ia - b_c \cdot \log \left[\left(\frac{L \cdot R}{A_{owt}} \right) \left(\frac{C_w \cdot t}{0,003} \right)^{0,333} \right] \quad (13)$$

7.1. PROBETAS DE TNT

En este apartado se mostrará el resultado de la aplicación del modelo de Vieira para las probetas de TNT ensayadas en un medio con una disolución de PBS y en un medio con una disolución de PBS con una concentración de peróxido de hidrógeno de 4 mM. Para las otras dos concentraciones ensayadas (0,4 y 40 mM) no se ha podido llevar a cabo el ajuste por problemas a la hora de determinar algunos de los parámetros necesarios para aplicar el modelo.

Como ya se ha comentado, para realizar el ajuste de Vieira, ha sido necesario utilizar algunos de los parámetros obtenidos en los apartados anteriores.

Los parámetros con los que se ha realizado el ajuste, tomados de las tablas 7 y 12, han sido los siguientes:

Tabla 28. Parámetros utilizados en el modelo de Vieira.

	a_c	b_c	E_{corr} (mV)	V_{total} (mm ³)
PBS	-0,31	-2,49	-470	1,49
PBS con [H₂O₂] = 0,4 mM	-0,28	-2,05	-350,3	2,30

Además, ha sido necesario calcular la constante C_w . El cálculo se ha llevado a cabo utilizando la ecuación (12) anteriormente expuesta. Se ha tomado el volumen total desgastado, el tiempo total de desgaste y se ha despejado la constante.

De este modo se han obtenido los siguientes valores:

Tabla 29. Constantes de desgaste (C_w) calculadas.

	C_w (cm ³ /s)
PBS	$4,14 \cdot 10^{-7}$
PBS con [H₂O₂] = 0,4 mM	$6,39 \cdot 10^{-7}$

Finalmente, utilizando una plantilla en Excel con los diferentes parámetros del modelo de Vieira, expuestos en la ecuación (13), se ha realizado el ajuste tomando el parámetro de densidad de corriente anódica (i_a) como parámetro de ajuste.

7.1.1. Probeta TNT en medio PBS

Se ha tomado para el ajuste $i_a = 3,4 \frac{\mu A}{cm^2}$

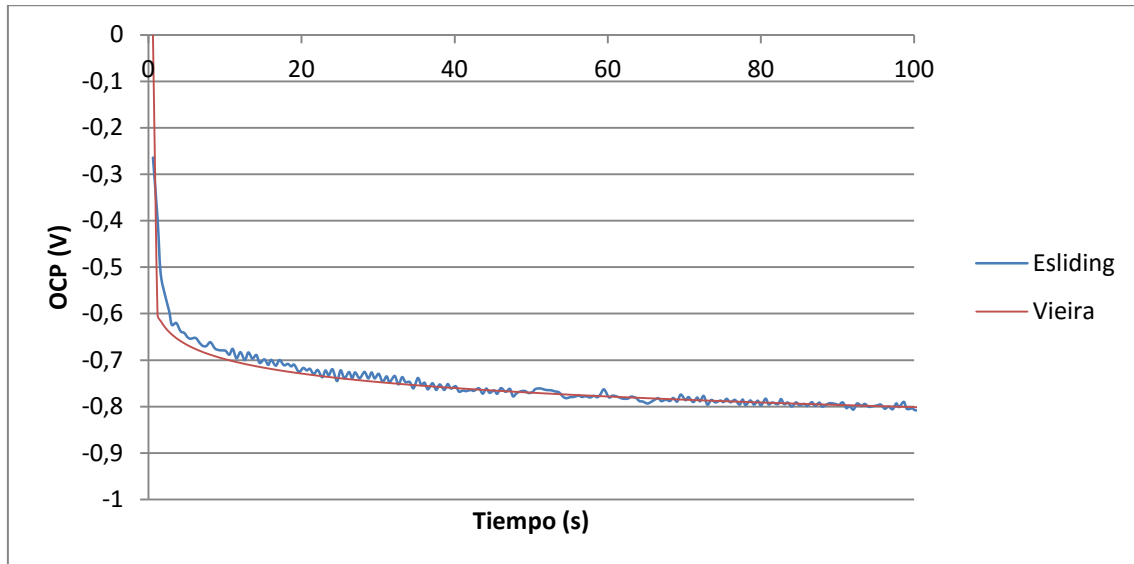


Figura 84: Ajuste caída de potencial durante el desgaste mediante modelo Vieira. Probeta TNT. Medio PBS.

7.1.2. Probeta TNT en medio PBS con [H2O2] = 4 mM

Se ha tomado para el ajuste $i_a = 7,5 \frac{\mu A}{cm^2}$

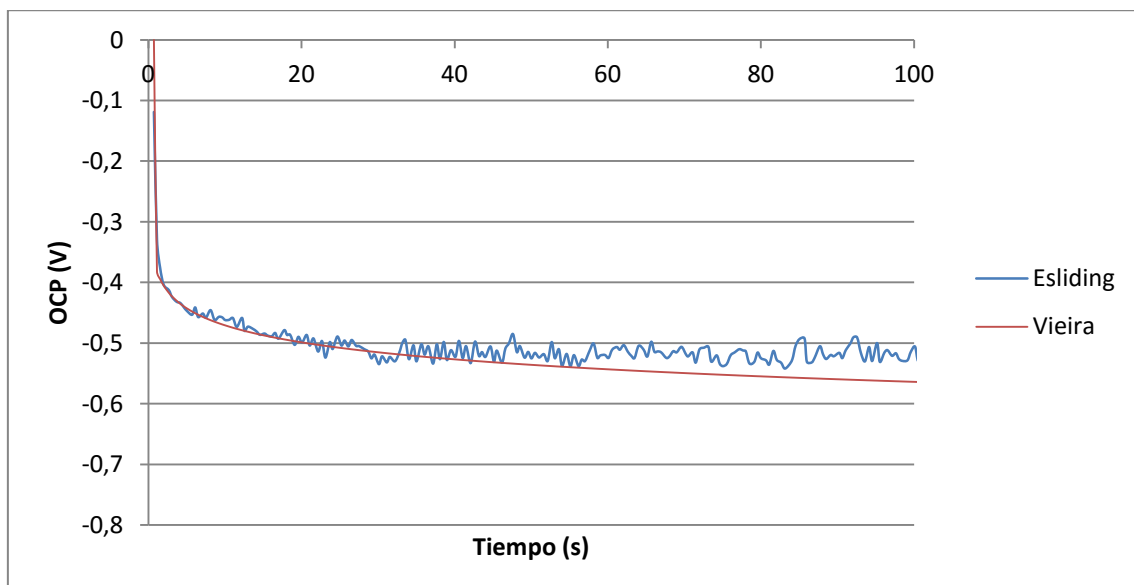


Figura 85: Ajuste caída de potencial durante el desgaste mediante modelo Vieira. Probeta TNT. Medio PBS con [H2O2] = 4 mM

7.2. PROBETAS DE TNTF

A continuación, se presentan los ajustes realizados mediante el modelo de Vieira para las probetas de titanio aleado con hierro en los diferentes medios de ensayo.

Igual que en el apartado anterior, ha sido necesario utilizar algunos de los parámetros obtenidos en los apartados anteriores.

Los parámetros con los que se ha realizado el ajuste, tomados de las tablas 9 y 13, han sido los siguientes:

Tabla 30. Parámetros utilizados en el modelo de Vieira.

	a_c	b_c	E_{corr} (mV)	V_{total} (mm ³)
PBS	-0,29	-2,33	-595,4	1,35
PBS con [H₂O₂] = 4 Mm	-0,19	-1,42	-210,4	1,86
PBS con [H₂O₂] = 40 mM	-0,21	-1,43	-26,0	1,54

De igual modo que en el apartado anterior, a partir de la ecuación (12), se han calculado las diferentes constantes de desgaste para cada uno de los medios ensayados.

Estos son los valores obtenidos para las probetas de TNTF:

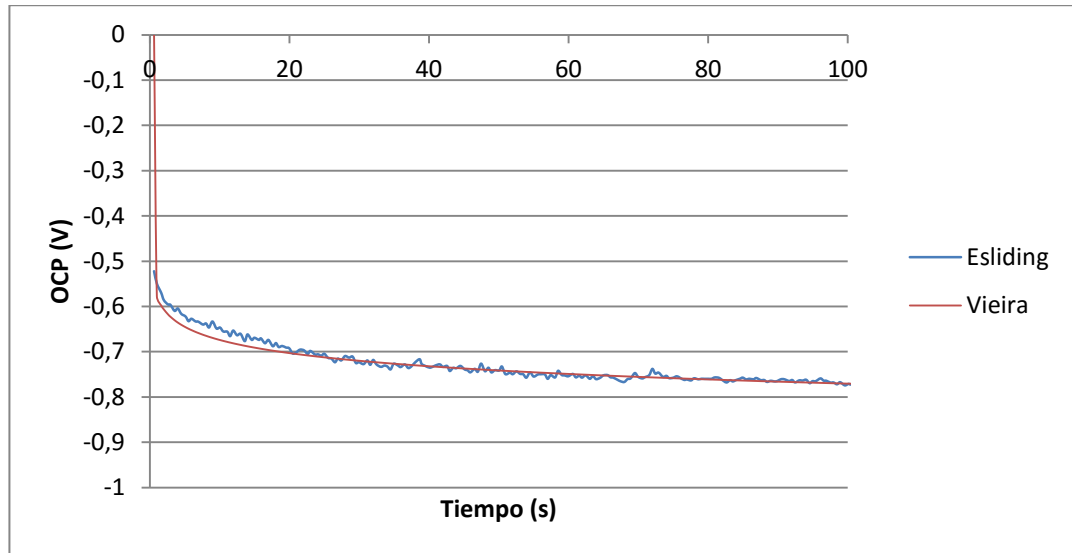
Tabla 31. Constantes de desgaste (C_w) calculadas.

	C_w (cm ³ /s)
PBS	$3,75 \cdot 10^{-7}$
PBS con [H₂O₂] = 4 mM	$5,17 \cdot 10^{-7}$
PBS con [H₂O₂] = 40 mM	$4,28 \cdot 10^{-7}$

Finalmente, cabe mencionar que para aplicar el modelo para esta clase de aleaciones también se ha tomado el parámetro de densidad de corriente anódica (i_a) como parámetro de ajuste.

7.2.1. Probeta TNTF en medio PBS

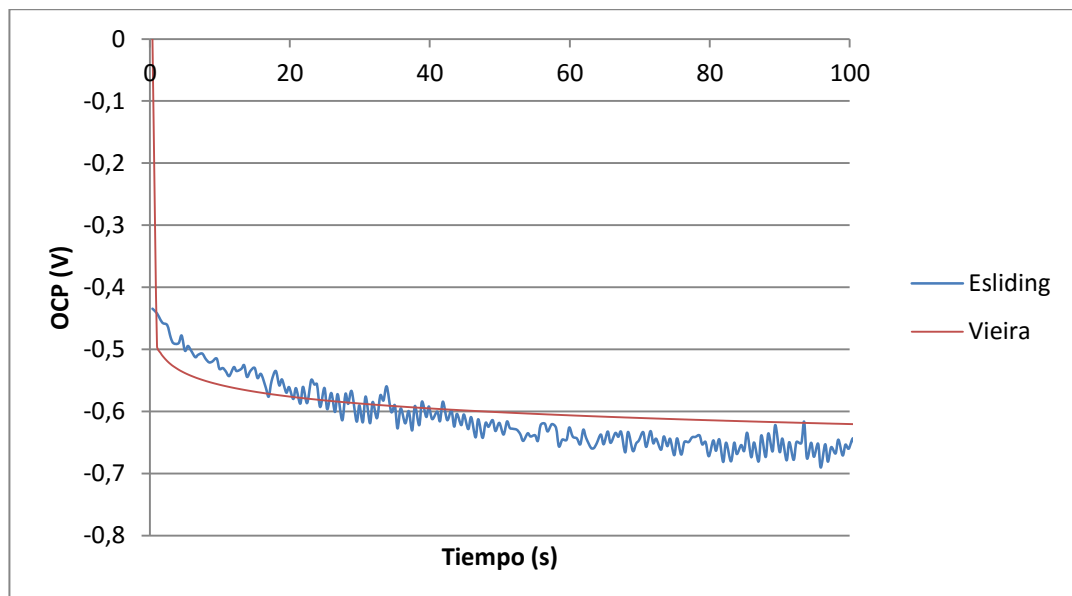
Se ha tomado para el ajuste $i_a = 1,2 \frac{\mu A}{cm^2}$



**Figura 86: Ajuste caída de potencial durante el desgaste mediante modelo Vieira.
Probeta TNTF. Medio PBS**

7.2.2. Probeta TNTF en medio PBS con [H2O2] = 4 mM

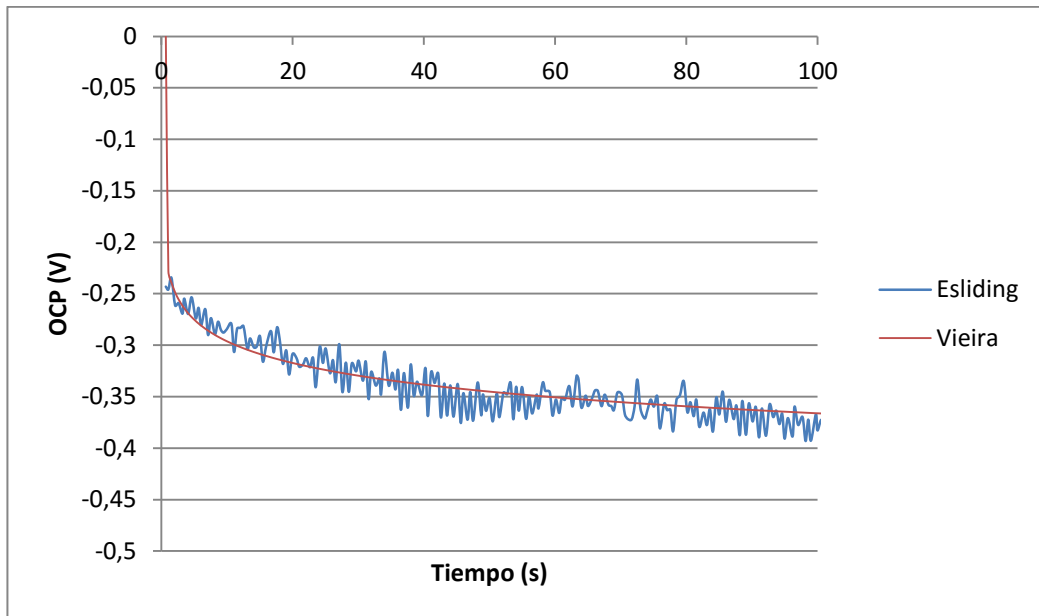
Se ha tomado para el ajuste $i_a = 140 \frac{\mu A}{cm^2}$



**Figura 87: Ajuste caída de potencial durante el desgaste mediante modelo Vieira.
Probeta TNTF. Medio PBS con [H2O2] = 4 mM**

7.2.3. Probeta TNTF en medio PBS con $[H_2O_2] = 40 \text{ mM}$

Se ha tomado para el ajuste $i_a = 200 \frac{\mu A}{cm^2}$



**Figura 88: Ajuste caída de potencial durante el desgaste mediante modelo Vieira.
Probeta TNTF. Medio PBS con $[H_2O_2] = 40 \text{ mM}$**

7.3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Por lo que respecta al modelo de Vieira se puede afirmar que sirve para aproximar de forma teórica la caída de potencial que experimentarían las dos clases de material ensayados, en diferentes medios de ensayo, durante los ensayos de desgaste que se puedan llevar a cabo.

Además, a partir de los resultados mostrados se observa como la densidad de corriente anódica, que en este modelo es un parámetro de ajuste, aumenta a medida que la concentración de peróxido de hidrógeno en el medio es mayor.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES

ÍNDICE

1. CONCLUSIONES

1. CONCLUSIONES

El comportamiento triboelectroquímico de las dos clases de aleación biomédica ha sido investigado por una serie de técnicas electroquímicas en las diferentes disoluciones modelo (en ausencia y presencia de peróxido de hidrógeno) que simulan el suero humano.

A partir de los resultados obtenidos se puede afirmar que:

- La presencia de peróxido de hidrógeno acelera el proceso de oxidación, este comportamiento se atribuye al carácter oxidante de esta sustancia que aumenta la velocidad a la que se oxida la superficie del material.
- El volumen desgastado aumenta a medida que la cantidad de peróxido de hidrógeno en el medio es mayor. Esto se debe a que la mayor velocidad de oxidación se traduce en una mayor cantidad de material delaminada en un mismo intervalo de tiempo.
- El modelo de Vieira sirve para hacer una buena predicción de la caída del potencial durante el desgaste, para las diferentes aleaciones de titanio ensayadas, en diferentes medios corrosivos.

El presente trabajo es un estudio preliminar sobre el comportamiento frente a la corrosión y a la tribocorrosión de las aleaciones de titanio. Sería interesante realizar estudios de:

- El comportamiento electroquímico del titanio y sus aleaciones después de largos períodos de inmersión en un medio fisiológico, para simular en lo posible la situación de trabajo real de una prótesis o implante.
- El desgaste en períodos intermitentes y en varios sentidos de deslizamiento para simular como se produce el fenómeno de desgaste en la realidad.