

Capítulo

5

Caracterización electroquímica

5.1 INTRODUCCIÓN

5.1.1 Efecto de la electroquímica de los metales en los tejidos

El uso de materiales metálicos en medios acuosos, como es el cuerpo humano, da lugar a la aparición de fenómenos corrosivos en medio húmedo, llamados procesos electroquímicos [Kru79]. La liberación de productos de corrosión y de iones metálicos producida por la corrosión electroquímica, y en especial por la retirada mecánica de la capa de pasivación y la corrosión galvánica, son causa de preocupación en las aplicaciones de los metales como biomateriales debido a sus posibles efectos citotóxicos [Zit87, Bol93, Kov96]. Se pueden citar como ejemplos que involucran el titanio la formación de pilas galvánicas por contacto eléctrico de implantes dentales de titanio con superestructuras de otro material [Bum98, Cor99], o los efectos producidos por los micromovimientos en prótesis de cadera modulares de vástagos de Ti6Al4V con cabezas de CoCrMo [Bro95], que muestran evidencias de efectos citotóxicos por parte de algunos iones metálicos. El efecto de dichos iones metálicos en los tejidos biológicos se discute con más detalle en el apartado 6.1.1.

5.1.2 Comportamiento de las aleaciones de titanio a la corrosión electroquímica

La excelente resistencia práctica a la corrosión mostrada por el titanio y sus aleaciones es una de las principales razones de su uso como biomateriales [Sol79, Ima96]. A partir de los años sesenta, casi cualquier tipo de implante o prótesis hecha con acero inoxidable o aleaciones cromo-cobalto fue rediseñada con titanio o Ti6Al4V con gran éxito.

Gran parte de la excelencia del titanio como biomaterial se debe a la capa de pasivación que se for-

ma en su superficie, la cual lo protege del ataque electroquímico en el cuerpo humano. Dicha capa está compuesta por óxidos amorfos de titanio, desde Ti_2O hasta TiO_2 , con un espesor variable entre 0,5 y 10 nm según el tratamiento, el acabado superficial, el medio, etc. [Sol79, Fon95, Pan96]. La capa de pasivación se forma de forma natural tras pocos milisegundos de contacto del titanio con un medio con oxígeno presente, aunque también se puede producir y hacer más gruesa mediante tratamientos químicos y electroquímicos [Gil93].

La capa de pasivación del titanio proporciona una elevada estabilidad electroquímica, como muestra la comparación de sus curvas potencial-tiempo con las del acero inoxidable o las aleaciones base níquel (figura 5.1).

La estabilidad de la curva de potencial del titanio muestra la estabilidad electroquímica de la capa de pasivación, comparada a la inestabilidad que presentan otros materiales usados como biomateriales.

Lamentablemente, la capa natural de pasivación de óxido de titanio posee unas pobres propiedades mecánicas, que la hacen muy susceptible a la fractura por pequeñas abrasiones superficiales [Gil96]. Esto dificulta

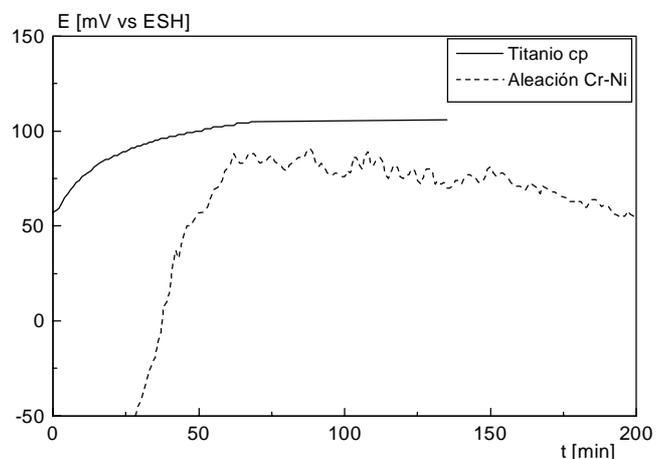


Figura 5.1 Curvas potencial-tiempo del titanio cp y de una aleación NiCr.

el uso del titanio y sus aleaciones en aplicaciones en presencia de fricción o micromovimientos.

Para solventar este problema, se han estudiado métodos de estabilizar mecánicamente la capa de óxido de titanio, generalmente mediante un crecimiento controlado de ésta por anodización [Gil93]. Otra posible solución sería la estudiada en esta Tesis Doctoral: generar una capa endurecida en la superficie del titanio, capaz de soportar las cargas mecánicas sin perder las excelentes propiedades electroquímicas del titanio.

5.1.3 Propiedades electroquímicas de los nitruros de titanio

Diversos estudios han mostrado que las capas de nitruros de titanio exhiben un buen comportamiento electroquímico, con un fuerte carácter pasivante [Par90, Gar98, Yil95, Yas93]. De hecho, el comportamiento respecto a la resistencia mecánica de la capa de pasivado de muestras de Ti6Al4V nitruradas mediante implantación iónica es mucho mejor que el de las muestras no implantadas, reduciendo de forma efectiva la velocidad de corrosión y la liberación de iones [Buc87].

Sin embargo, se ha demostrado que algún tipo de nitruración, como la PVD, produce capas de nitruros con defectos puntuales, los cuales exponen el sustrato al medio [Mil94, Yil95]. Siendo el TiN un medio conductor y más noble que el titanio o sus aleaciones, el sustrato podría sufrir una reacción anódica, produciéndose la oxidación del titanio [Par90, Gar98].

Dados los pocos datos existentes sobre el comportamiento de los nitruros obtenidos por procedimientos termoquímicos, se decidió estudiar las propiedades electroquímicas del titanio y del Ti6Al4V nitrurados mediante diversos estudios de electroquímica *in vitro*, descritos en el apartado 5.2.2.

5.2 MATERIALES Y MÉTODOS

5.2.1 Materiales

El material estudiado fue titanio cp y Ti6Al4V comercial. Se usó material proveniente del mismo lote para todos los ensayos.

El titanio usado fue titanio cp de grado 3, con la composición indicada en la tabla 2.1. El material se recibió en barra de 12,7 mm de diámetro. Las propiedades del material son las indicadas en el apartado 2.1.1.

La aleación Ti6Al4V se recibió también en barra de 12,7 mm de diámetro, con la composición indicada en la tabla 2.1. Las propiedades del material son las indicadas en el apartado 2.1.1.

Tanto en el caso del titanio como de la aleación Ti6Al4V, el procesado del material recibido para preparar las probetas usadas en los ensayos fue el mismo.

La barra de 12,7 mm se mecanizó hasta obtener un cilindro de 10 mm. de diámetro. A partir de dicho cilindro se cortaron muestras cilíndricas de 10 mm de diámetro y 1 mm de espesor con una cortadora de diamante Isomet.

Las probetas obtenidas fueron pulidas y limpiadas en ultrasonidos según el protocolo indicado en el apartado 2.1.1.

Las probetas así preparadas fueron nitruradas según el tratamiento termoquímico de nitruración indicado en el apartado 2.2.2.3. y estudiadas mediante diferentes técnicas descritas posteriormente.

5.2.1.1 Preparación de las muestras

La metodología de preparación de muestras fue común a todas las técnicas empleadas, dado que todos los experimentos se realizaron en condiciones similares. La preparación de las muestras consistía básicamente en preparar una unión eléctrica de la muestra con un hilo conductor, y sellar dicha conexión, para poder cerrar un circuito eléctrico con los aparatos de medida. Para ello se siguieron los pasos descritos a continuación:

1. Si la muestra a preparar es una muestra nitrurada, se pule una de las caras con papel de esmeril, para dejar al descubierto el metal no tratado. Tras pulir la cara, se limpia la muestra para eliminar las partículas de pulido.
2. Se toma un tubo de teflón con un diámetro interior de 1 mm, de una longitud de 10 cm, y se pasa por su interior un hilo de cobre, que sobresalga por los dos extremos del tubo de teflón. Acto seguido, se sellan los extremos con cola blanca.
3. Se encola el tubo de teflón y la punta del hilo de cobre a la cara pulida de la muestra mediante cianocrilato con la disposición mostrada en la figura 5.2.
4. Se deposita una gota de cola blanca en el punto de unión teflón-muestra, para fortalecerlo mecánicamente.
5. Se pinta la superficie en contacto con el hilo de cobre con plata coloidal, para garantizar un buen contacto eléctrico.
6. Una vez seca la tinta de plata, se protege con cinta de politetrafluoroetileno.

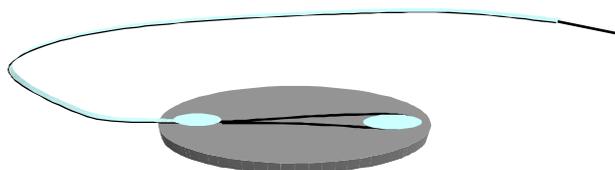


Figura 5.2 Representación esquemática de la conexión eléctrica de las muestras.

7. Se aplican dos capas de barniz Lacomit® sobre la unión eléctrica y toda la cara y bordes de la muestra, para aislarla eléctricamente (el barniz Lacomit® es aislante e inerte en ambiente de trabajo [Fon98]).
8. Se comprueba con un tester el aislamiento del contacto eléctrico.
9. Tras cumplimentar estos pasos, todas las muestras presentan un área de trabajo de 78,5 mm².

Tras verificarse la última comprobación, la muestra quedaba lista para los ensayos.

5.2.1.2 Medio y condiciones de ensayo

Todos los ensayos electroquímicos se realizaron con inmersión de las muestras en HBSS (*Hank's Balanced Salt Solution*) comercial, de la empresa Sigma®. El HBSS es un fluido salino, que simula la composición en iones del medio fisiológico humano. Su composición se muestra en la tabla 5.1.

La célula electroquímica se construyó con vidrio y polimetacrilato transparente, con una capacidad de 200 cm³, excepto en el caso de los ensayos de espectroscopia de impedancias, que se realizaron en viales de polipropileno de 15 cm³ de capacidad. En todos los casos, se selló la célula con Parafilm™ antes de los ensayos para evitar la evaporación del medio fisiológico.

El tipo de electrodo de referencia usado en todos los ensayos fue un electrodo de calomelanos, el cual tiene un potencial de +0,241 V respecto al electrodo de referencia de hidrógeno a 37° C (EHS) [Uhl53]. En esta Tesis Doctoral, todos los potenciales están referidos al potencial del electrodo de calomelanos.

En ensayos potencioestáticos y de espectroscopia de impedancias se usó un contraelectrodo de platino con un área de 800 mm².

La temperatura de trabajo de los ensayos fue de 37° C, controlados con una oscilación de ±0,1° C. Para evitar la contaminación del medio de trabajo, tanto las muestras como los electrodos empleados se limpiaban con agua bidestilada y se secaban al aire antes de sumergirlos en el fluido.

5.2.2 Diseño factorial de experimentos

El diseño factorial de experimentos fue casi idéntico al descrito en el apartado 3.2.2, con el único detalle de introducir una nueva variable. Las variables objeto de estudio fueron la temperatura y el tiempo de tratamiento (figura 5.3), así como el tiempo de inmersión en fluido fisiológico de las muestras estudiadas (0, 7 y 14 días) para los ensayos de espectroscopia de impedancias. Se realizaron experimentos con un diseño 3·2² (una variable a tres niveles y dos variables a dos niveles) y fueron comparados con el material no tratado. La codificación de las muestras es la misma que en los otros capítulos de esta Tesis Doctoral, con el añadido de un número final para codificar el tiempo de inmersión en HBSS; por ejemplo, Ti_NT_2 se refiere a una muestra de titanio no tratado sumergida 7 días en HBSS. Si hubiera estado sumergida 14 días, el número final sería un 3.

Mediante la aplicación de este diseño se estudiaron las propiedades electroquímicas del titanio y de la aleación Ti6Al4V mediante diferentes técnicas de caracterización electroquímica. En concreto, se estudiaron los potenciales en circuito abierto de las muestras estudiadas, así como sus curvas de polarización, sus potenciales y corrientes de corrosión tras estabilizarse el sistema electroquímico, y la impedancia de transferencia electrónica ejercida por las capas nitruradas a 0, 7 y 14 días de estar sumergida la muestra en medio fisiológico. Estos experimentos requerirían de cuatro muestras, pero cada punto del espacio de estudio se prepararon seis muestras, a fin de disponer de muestras de reserva.

5.2.3 Técnicas empleadas

El estudio de los diferentes aspectos citados en el capítulo anterior ha requerido el uso de varias técnicas electroquímicas, realizadas según los estándares ASTM G1 y G3 relativos a los ensayos de electroquímica.

Tabla 5.1 Composición del HBSS utilizado en los ensayos electroquímicos.

	concentración [mM]							pH
	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	HPO ₄ ²⁻	
HBSS ^a	141,7	5,8	0,9	1,3	147,7	4,2	0,78	7,2
Plasma Humano ^b	142,0	5,0	1,5	2,5	103,0	27,0	1,0	variable

^a[Fon98]

^b[Li94]

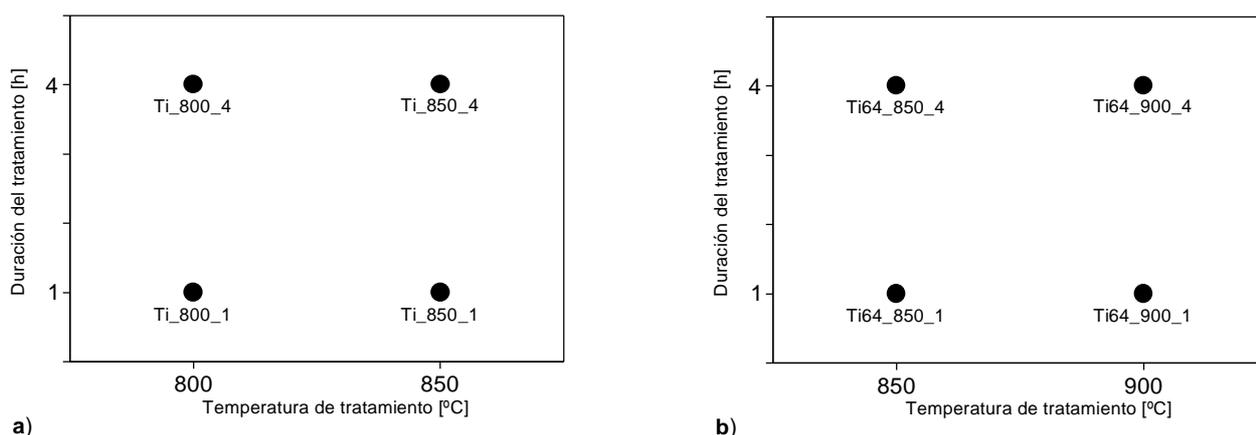


Figura 5.3 Diseño factorial de experimentos usado y codificación de las muestras.

5.2.3.1 Curvas E-t

Se realizaron medidas de la variación del potencial electroquímico de las muestras con el tiempo según el estándar ASTM G31. Los ensayos se realizaron en circuito abierto con toma de medidas hasta alcanzar la estabilidad, definida como una variación del potencial inferior a 2 mV en 30 minutos.

Las medidas de potencial se tomaron con un potenciostato EG&G 273 controlado por ordenador, en las condiciones y medio indicado en el apartado 5.2.1.2, obteniéndose curvas como las mostradas en la figura 5.9, las cuales permiten determinar el potencial en circuito abierto de las muestras estudiadas.

5.2.3.2 Curvas de polarización

Se obtuvieron curvas cíclicas de polarización potenciodinámicas de los materiales estudiados siguiendo el estándar ASTM G5, mediante el sistema de medida esquematizado en la figura 5.4. Este ensayo se realizó mediante la imposición de un potencial eléctrico dado variable entre la muestra estudiada y el electrodo de referencia, lo que genera el paso de una corriente entre la muestra y el contraelectrodo. La imposición del potencial eléctrico, así como la medida de la corriente circulante, se realizaron mediante un potenciostato EG&G 273 controlado por ordenador, en las condiciones y medio indicado en el apartado 5.2.1.2.

Antes de iniciar el ensayo, se dejaba estabilizar el sistema durante dos horas, tras las cuales se aplicaba un potencial de -1.000 mV a la muestra durante cinco minutos. Tras este paso, se realizaba un barrido cíclico en el rango -1.000~3.000 mV, con una rampa de potencial de 4 mV/min.

Estos ensayos permiten determinar el potencial y la intensidad de corrosión, mediante extrapolación de las pendientes Tafel a partir de las curvas obtenidas. También permiten determinar el potencial de picadura, si existe, y la estabilidad de la capa de pasivación, me-

dante el estudio de la histéresis de la curva cíclica obtenida. También se obtuvieron las curvas de polarización lineal, obtenido con los datos medidos alrededor del valor E ($I = 0$ A), a partir de los cuales se calcularon las resistencias de polarización (R_p).

5.2.3.3 Espectroscopia de impedancias

La espectroscopia de impedancias, también conocida como EIS (*Electrochemical Impedance Spectroscopy*) es una técnica relativamente moderna, ya que se comenzó a aplicar en los años setenta. Debe su existencia a la aparición de circuitos electrónicos suficientemente rápidos y sensibles para generar y analizar una señal de frecuencia y fase variable.

La espectroscopia de impedancias es una técnica electroquímica muy versátil, y que es muy adecuada para el estudio de los materiales de uso habitual como biomateriales, ya que permite el estudio tanto de la corriente como de la impedancia de transferencia del sistema estudiado.

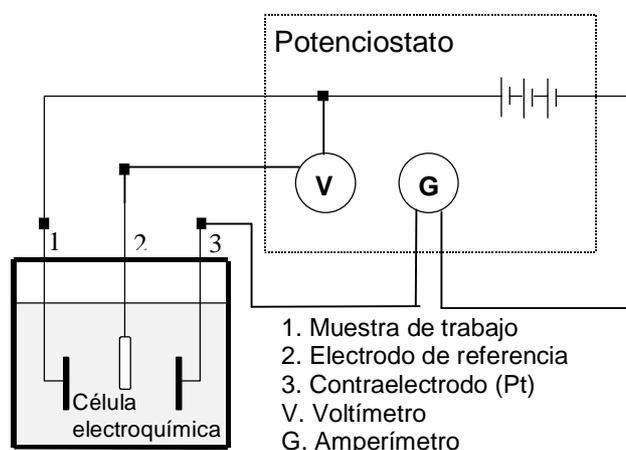


Figura 5.4 Esquema eléctrico de un ensayo de polarización.

La técnica consiste en la aplicación de un potencial eléctrico de frecuencia variable al material estudiado y en la medición en el campo complejo de la intensidad resultante. El montaje experimental es prácticamente idéntico al utilizado para la medición de las curvas de polarización, pero, a diferencia de éste, se mide el decaje de fase respecto a la frecuencia del potencial aplicado, lo que requiere el uso de un analizador de frecuencias.

A partir de las mediciones de decaje y de amplitud de la corriente resultante, es posible obtener la impedancia de transferencia electroquímica del material estudiado, en forma de número complejo, del cual pueden ser separadas las componentes real e imaginaria mediante un análisis matemático apropiado.

La interpretación de los resultados experimentales en términos de parámetros de corrosión requiere el uso de una analogía entre el sistema material-medio estudiado y un circuito eléctrico. Existe una amplia variedad de circuitos que modelan diferentes comportamientos electroquímicos, si bien en los materiales comúnmente usados como biomaterial el número de circuitos aplicables se reduce en gran medida.

A partir de un esquema eléctrico dado, es posible representar de diversas formas los parámetros obtenidos en los experimentos de espectroscopia de impedancias. Por ejemplo, en la Figura 5.5 se representa un sencillo circuito, utilizado para modelar una interfaz metal-solución conductora, del cual se han representado sus características eléctricas en un gráfico de Nyquist (Figura 5.6).

El gráfico de Nyquist permite identificar diferentes parámetros obtenidos en el ensayo de espectroscopia de impedancias; por ejemplo, se puede obtener R_p (la resistencia de transferencia de cargas del material es-

tudiado), C (capacidad de la interfaz estudiada) y R_Ω (resistencia eléctrica del medio de trabajo). A partir de dichos parámetros, se pueden realizar comparaciones y estimaciones del comportamiento frente a la corrosión del material estudiado.

Otra representación gráfica, el diagrama de Bode (figura 5.7), permite conocer la impedancia de transferencia tanto del material como del medio de trabajo. Ahora bien, para lograr unos buenos resultados es necesario trabajar con un rango de frecuencias muy dinámico, de un mínimo de 7 décadas, con un límite inferior sumamente bajo, de al menos 1 mHz (10^{-3} Hz). Esto obliga a ensayos de larga duración, incluso mediante manipulación matemática por transformadas rápidas de Fourier (FFT) de una superposición de frecuencias para reducir el tiempo de ensayo necesario.

Además de obtener los parámetros ya mencionados, la espectroscopia de impedancias permite obtener otros parámetros tras un proceso de calibración con patrones conocidos. Entre los parámetros que se pueden calcular destacan el área real de la probeta estudiada (esto es, la formación de picaduras u otros procesos de degradación del material), la existencia de capas en la superficie de la probeta, su espesor y características, la respuesta del material cuando se encuentra sometido a potenciales diferentes del natural, etc. Diversas aplicaciones industriales usan esta técnica para el control de calidad de metales recubiertos con capas de pintura o dieléctricos, y su comportamiento en medios corrosivos [Wal86, Man95].

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

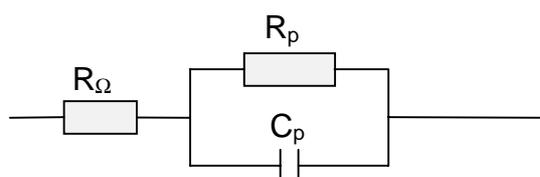


Figura 5.5 Esquema eléctrico análogo.

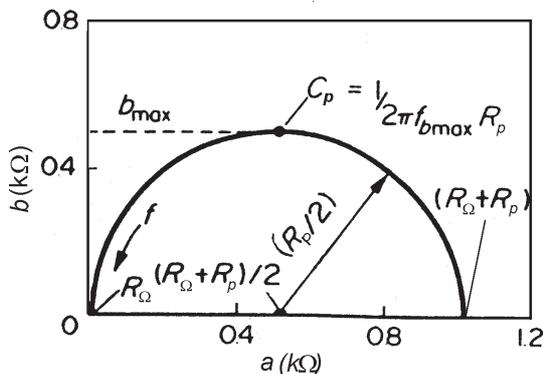


Figura 5.6 Gráfico de Nyquist del esquema anterior.

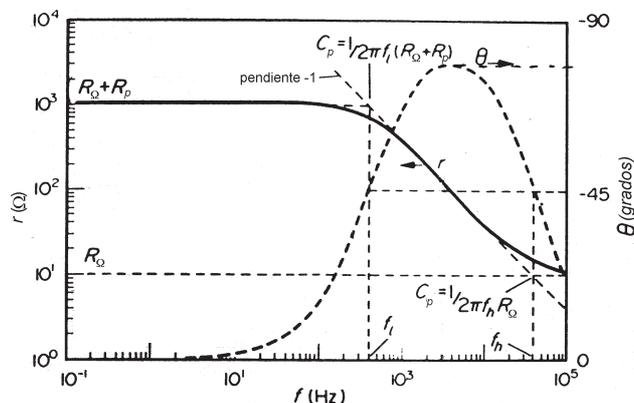


Figura 5.7 Gráfico de Bode del esquema eléctrico de la figura 5.5.

El ensayo de espectroscopia de impedancias se realizó mediante la imposición de un potencial eléctrico sinusoidal entre la muestra estudiada y el electrodo de referencia con una amplitud de 10 mV, y con un barrido de frecuencias desde 64 kHz hasta 2,5 mHz. Este potencial se generó y aplicó mediante un analizador de frecuencias Solartron 1250. La medición de la corriente generada entre la muestra estudiada y el contraelectrodo se realizó con un potencióstato EG&G 273 controlado por ordenador, mientras que el decalaje en la correlación de fase entre el potencial aplicado y la intensidad generada en el sistema se midió mediante el analizador Solartron 1250. Todos los ensayos se realizaron en las condiciones y medio indicado en el apartado 5.2.1.2. Para cada muestra, se realizaron tres medidas, tras 0, 7 y 14 días de estar inmersas en HBSS, tal y como se detalla en el apartado 5.2.2.

Dada la baja relación señal-ruido de las señales estudiadas en un ensayo de espectroscopia de impedancias, fue necesario tomar precauciones para apantallar el sistema estudiado evitar la aparición de ruido en las señales. Para ello, se aisló eléctricamente el sistema estudiado del exterior mediante una jaula de Faraday, tal y como se muestra en la figura 5.8.

Otro factor a tener en cuenta es el efecto de la imposición de un potencial oscilante en el electrodo de referencia. Se ha demostrado que, en sistemas con baja conductividad, el electrodo de referencia puede modificar el decalaje de fase a altas frecuencias [Man88]. Para evitarlo, se empleó un diseño eléctrico ideado por Fonseca [Fon98], consistente en la conexión en paralelo al electrodo de referencia de un condensador de 0,1 µF, el cual se puso en contacto con el fluido mediante un hilo de platino, a 3 mm de la ventana cerámica del electrodo de referencia. Esta modificación evitó la aparición del decalaje de fase parásito.

Con los datos obtenidos, se calculó el circuito eléctrico que modelara las curvas obtenidas mediante un software de ajuste no lineal creado por Boukamp [Bou89], específicamente diseñado para el estudio de datos obtenidos por espectroscopia de impedancias, así como la impedancia de transferencia de cargas de las muestras estudiadas, y su modificación con el tiempo de inmersión en HBSS.

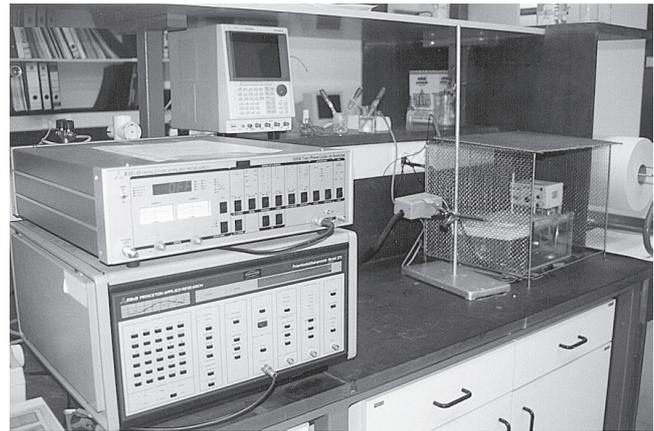


Figura 5.8 Montaje experimental de un ensayo de espectroscopia de impedancias.

5.3 RESULTADOS

5.3.1 Curvas E-t

Los resultados obtenidos de las curvas E-t se muestran en la figura 5.9. Se observa la clara diferencia que hay entre las muestras nitruradas, que tienden a valores de potencial de circuito abierto de -50 mV, y las muestras no tratadas, las cuales tienden a valores de -400 mV.

También se pudo observar que en todos los casos se presentó una tendencia de la medida hacia valores más positivos.

5.3.2 Curvas de polarización

Los datos de polarización cíclica se muestran en las figuras 5.10 para las muestras de titanio y 5.11 para las muestras de Ti6Al4V, respectivamente.

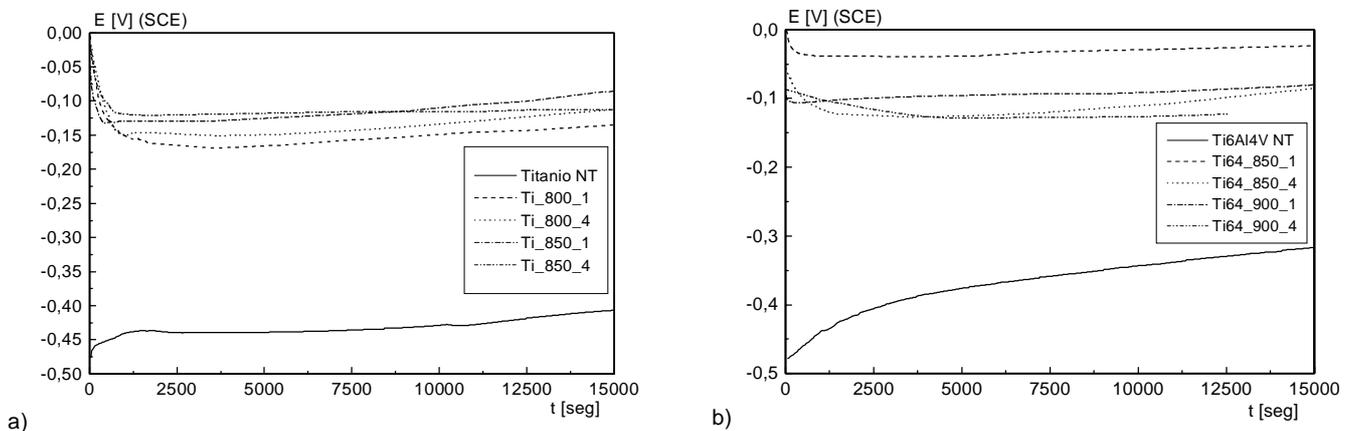


Figura 5.9 Curvas E-t de las muestras estudiadas. a) titanio; b) Ti6Al4V.

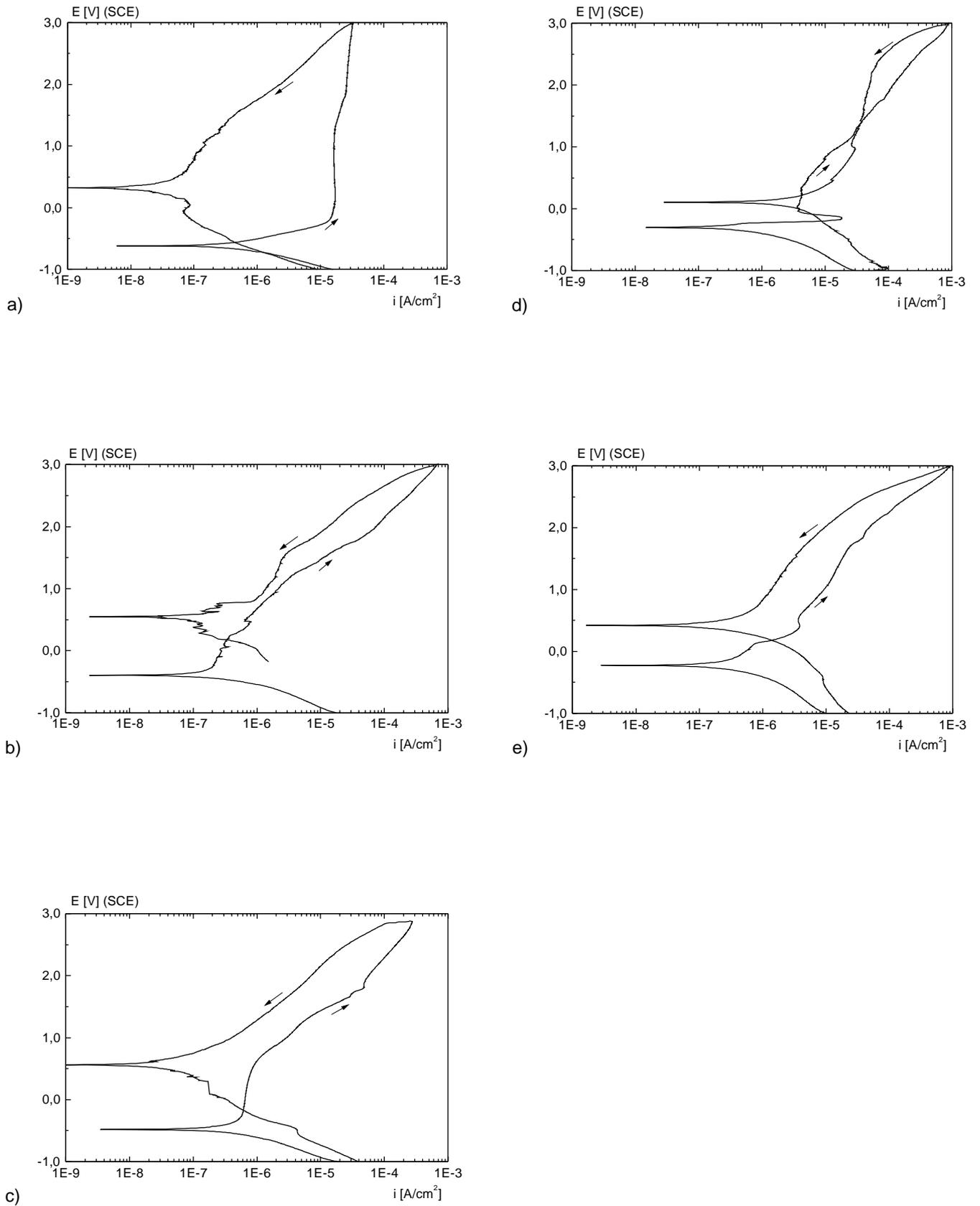


Figura 5.10 Curvas de polarización cíclica de las muestras de titanio: a) Ti_NT; b) Ti_800_1; c) Ti_800_4; d) Ti_850_1; e) Ti_850_4.

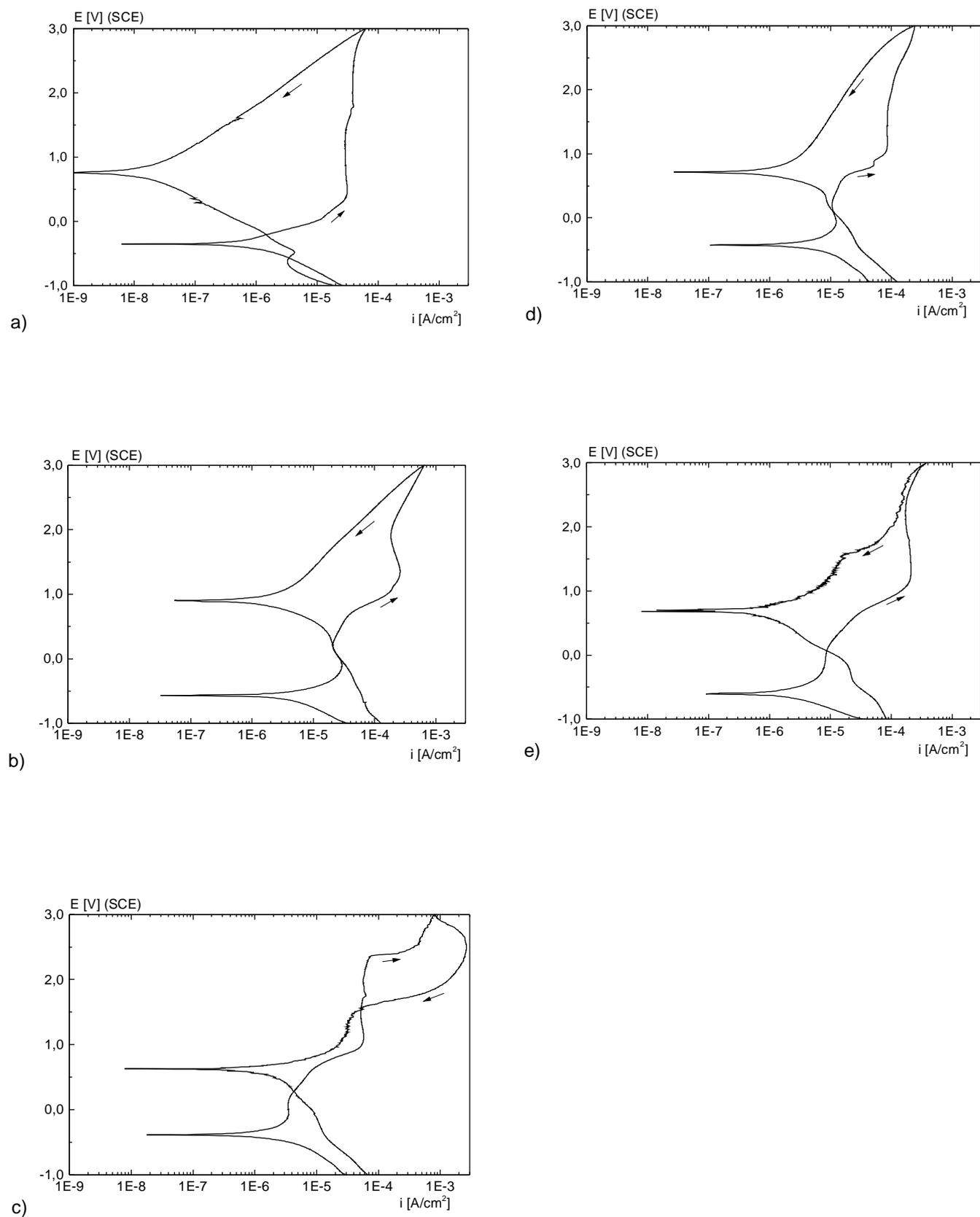


Figura 5.11 Curvas de polarización cíclica de las muestras de Ti6Al4V: a) Ti64_NT; b) Ti64_850_1; c) Ti64_850_4; d) Ti64_900_1; e) Ti64_900_4.

Tabla 5.2 Intensidad de corriente medida para diversos potenciales.

	Intensidad (A/cm ²)			
	0—500 mV	1000 mV	2000 mV	3000 mV
Ti_NT	1,65·10 ⁻⁵ –1,67·10 ⁻⁵	1,62·10 ⁻⁵	2,59·10 ⁻⁵	3,21·10 ⁻⁵
Ti_800_1	2,72·10 ⁻⁷ –6,65·10 ⁻⁷	2,15·10 ⁻⁶	7,49·10 ⁻⁵	7,11·10 ⁻⁴
Ti_800_4	6,46·10 ⁻⁷ –8,45·10 ⁻⁷	2,90·10 ⁻⁶	5,72·10 ⁻⁵	2,92·10 ⁻⁴
Ti_850_1	3,73·10 ⁻⁶ –5,33·10 ⁻⁶	1,67·10 ⁻⁵	1,18·10 ⁻⁴	8,79·10 ⁻⁴
Ti_850_4	5,45·10 ⁻⁷ –3,68·10 ⁻⁶	9,64·10 ⁻⁶	4,71·10 ⁻⁵	9,04·10 ⁻⁴
Ti64_NT	9,32·10 ⁻⁶ –3,11·10 ⁻⁵	2,88·10 ⁻⁵	3,80·10 ⁻⁵	6,29·10 ⁻⁵
Ti64_850_1	2,59·10 ⁻⁵ –2,88·10 ⁻⁵	1,59·10 ⁻⁴	1,85·10 ⁻⁴	6,49·10 ⁻⁴
Ti64_850_4	3,45·10 ⁻⁵ –6,65·10 ⁻⁵	5,47·10 ⁻⁵	5,82·10 ⁻⁵	7,94·10 ⁻⁴
Ti64_900_1	1,18·10 ⁻⁵ –1,41·10 ⁻⁵	7,90·10 ⁻⁵	1,02·10 ⁻⁴	2,45·10 ⁻⁴
Ti64_900_4	8,50·10 ⁻⁵ –2,00·10 ⁻⁵	1,43·10 ⁻⁴	1,75·10 ⁻⁴	3,80·10 ⁻⁴

Todas las muestras nitruradas exhiben un buen comportamiento electroquímico en la zona de trabajo de un implante (0—500 mV), como se muestra en la tabla 5.2. Para potenciales más elevados, siguen mostrando un buen comportamiento, si bien la corriente de polarización es más elevada, indicando una ligera disminución en la resistencia a la corrosión para estos potenciales. La única muestra que no presenta una repasivación rápida al estilo del titanio sin tratar es la muestra Ti64_850_4, posiblemente por un defecto de tratamiento.

El análisis de las pendientes de Tafel de las curvas obtenidas proporcionó los resultados mostrados en la tabla 5.3.

A partir de los datos obtenidos, se obtuvieron los resultados de polaridad lineal mostrados en las figuras 5.12 y 5.13 (página siguiente).

A partir de las curvas de polarización lineal, se calculó la regresión lineal de dichas curvas, y se obtuvo la resistencia de polarización (R_p). A partir de dicho valor, y mediante la expresión de Stern–Geary:

$$\left[\frac{d(\Delta E)}{di} \right]_{\Delta E=0} = R_p = \frac{b_a b_c}{2,303(b_a + b_c) i_{corr}} \quad [5.1]$$

se calculó la intensidad de corrosión (i_{corr}), indicada en la tabla 5.4.

Tabla 5.3 Resultados del análisis de las pendientes de Tafel.

	E (I = 0)	Pte. catódica de Tafel [mV]	Pte. anódica de Tafel [mV]	I _{corr} [A·cm ⁻²]
Ti_NT	-625	146	200	2,49·10 ⁻⁷
Ti_800_1	-383	158	343	9,99·10 ⁻⁸
Ti_800_4	-476	183	318	1,91·10 ⁻⁷
Ti_850_1	-273	218	149	2,92·10 ⁻⁷
Ti_850_4	-231	228	427	1,81·10 ⁻⁷
Ti64_NT	-321	299	263	5,24·10 ⁻⁷
Ti64_850_1	-553	459	261	3,64·10 ⁻⁶
Ti64_850_4	-362	210	215	7,95·10 ⁻⁷
Ti64_900_1	-425	105	125	1,23·10 ⁻⁶
Ti64_900_4	-596	159	167	8,16·10 ⁻⁷

Tabla 5.4 Resultados de los cálculos de polarización lineal.

	E [mV] (I = 0)	R _p [kΩ]	I _{corr} [A·cm ⁻²]
Ti_NT	-619	111,9	3,27·10 ⁻⁷
Ti_800_1	-395	317,9	1,48·10 ⁻⁷
Ti_800_4	-483	182,6	2,76·10 ⁻⁷
Ti_850_1	-302	118,5	3,24·10 ⁻⁷
Ti_850_4	-224	265,1	2,43·10 ⁻⁷
Ti64_NT	-352	84,1	7,22·10 ⁻⁷
Ti64_850_1	-567	15,8	4,57·10 ⁻⁶
Ti64_850_4	-387	48,3	9,55·10 ⁻⁷
Ti64_900_1	-425	13,9	1,78·10 ⁻⁶
Ti64_900_4	-605	33,1	1,07·10 ⁻⁶

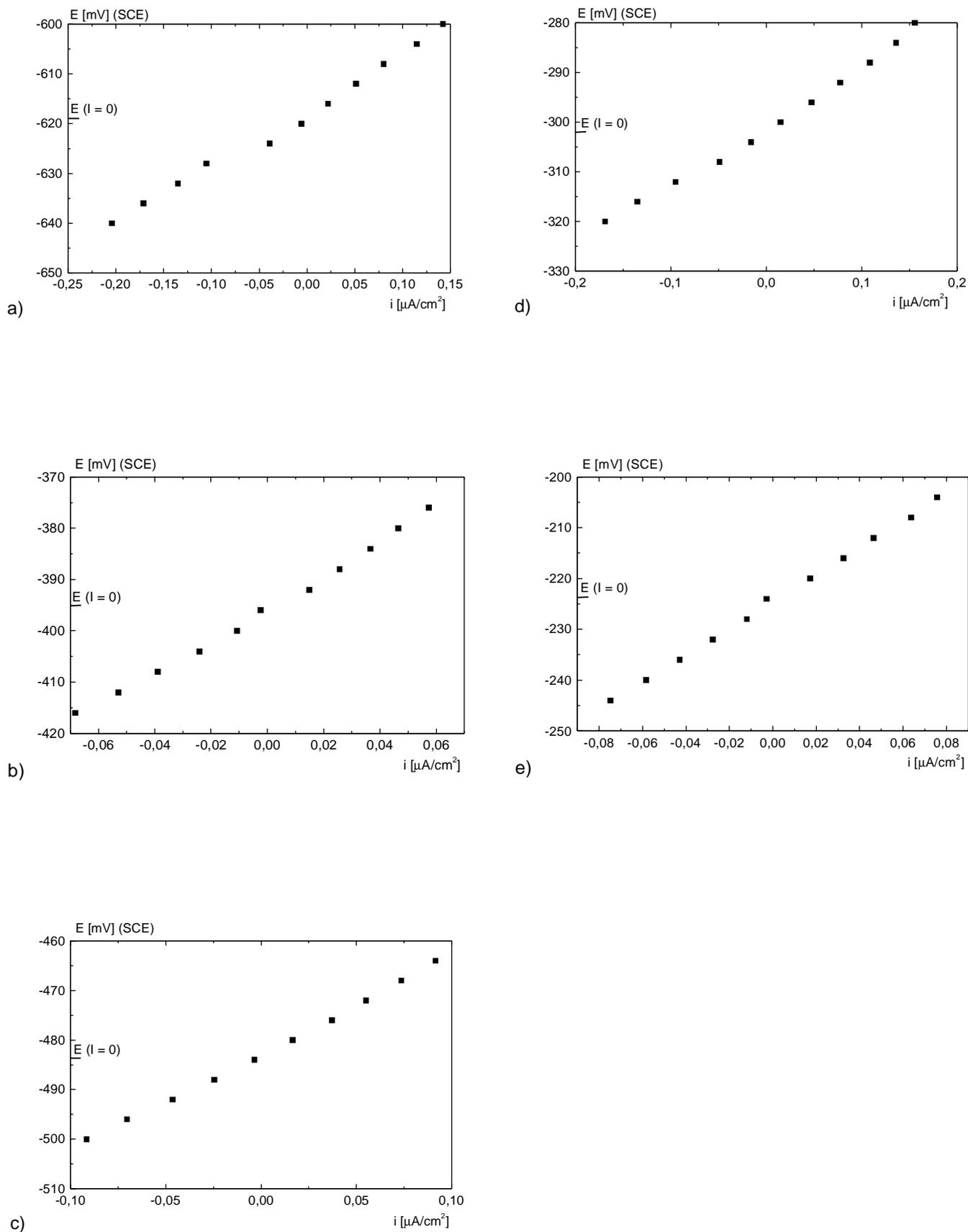


Figura 5.12 Curvas de polarización lineal de las muestras de titanio: a) Ti_NT; b) Ti_800_1; c) Ti_800_4; d) Ti_850_1; e) Ti_850_4.

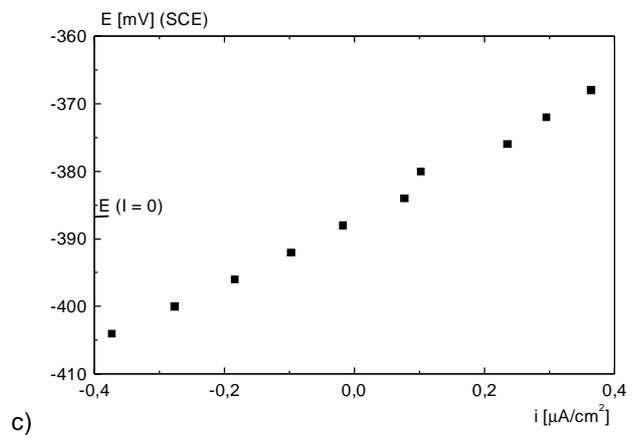
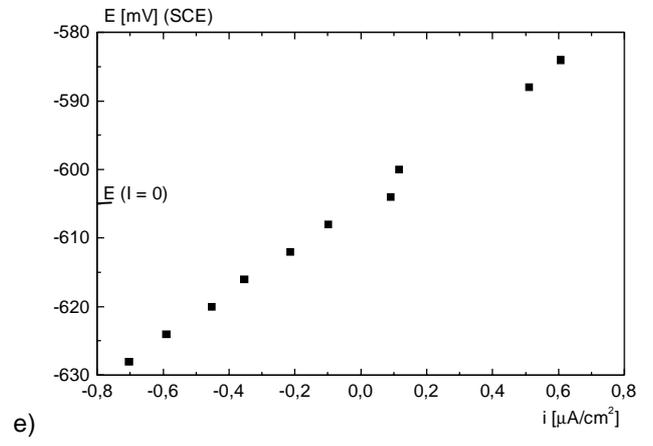
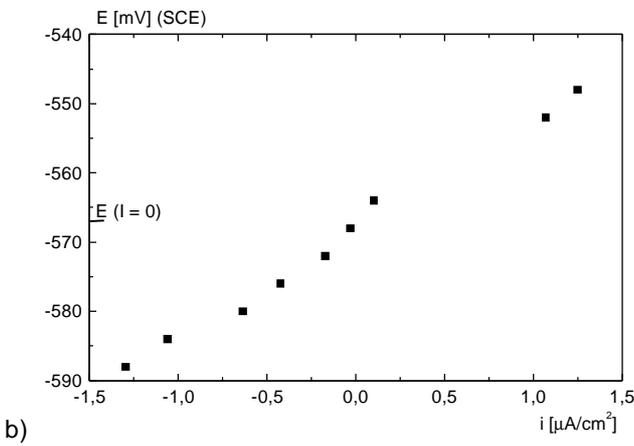
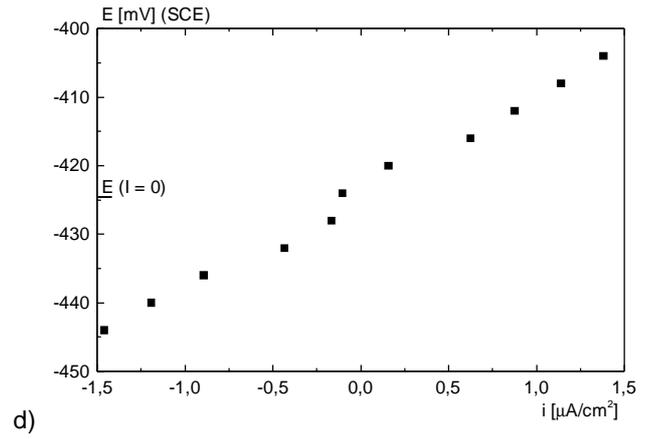
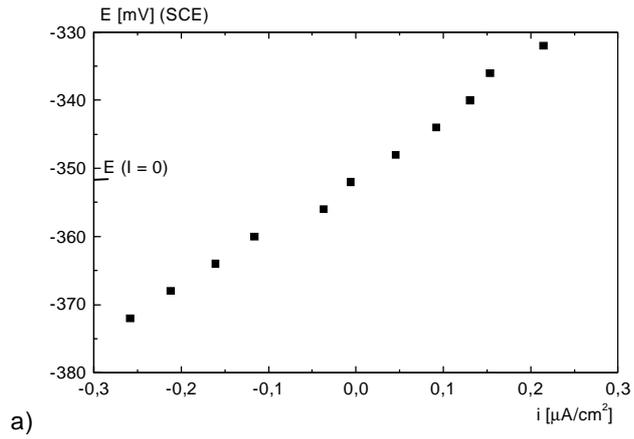


Figura 5.13 Curvas de polarización lineal de las muestras de Ti6Al4V: a) Ti64_NT; b) Ti64_850_1; c) Ti64_850_4; d) Ti64_900_1; e) Ti64_900_4.

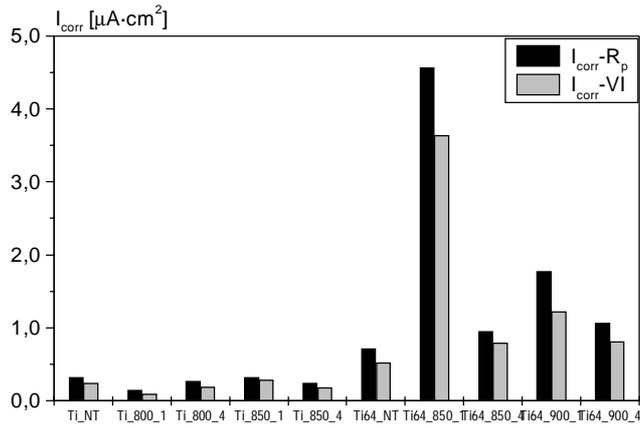


Figura 5.14 Valores obtenidos de la intensidad de corrosión (i_{corr}).

La comparación de los valores de intensidad de corrosión obtenidos por los dos métodos (cálculo mediante pendientes de Tafel $-VI$ y cálculo mediante resistencia de polarización $-R_p$) muestra una elevada correlación, tal y como se comprueba en la figura 5.14, con valores de intensidad de corrosión muy reducidos.

Cabe destacar la presencia de ruido de fondo en algunas medidas, proveniente de una fuente externa y que fue imposible eliminar.

5.3.3 Espectroscopia de impedancias

Los datos obtenidos de la espectroscopia de impedancias para los diferentes materiales y tiempos de ensayo se muestran en las figuras 5.15 para las muestras de titanio y 5.16 para las muestras de Ti6Al4V, respectivamente (página siguiente).

Tal y como se ha explicado en el apartado 5.2.3.3, la interpretación de los resultados obtenidos requiere la modelización de dichos datos mediante un circuito eléctrico análogo al sistema físico estudiado, también llamado circuito equivalente. En el presente caso, cabe distinguir dos sistemas, el encontrado en las muestras no tratadas, y el sistema físico de las muestras nitruradas.

En el caso de las muestras no tratadas, el circuito equivalente que proporcionó un mejor ajuste fue el mostrado en la figura 5.17. Dicho modelo, propuesto por diferentes autores [Man93, Pan96], es un circuito equivalente para un metal con formación de una capa de óxido superficial pasivante, y con una segunda capa porosa, como se muestra en la figura 5.17.

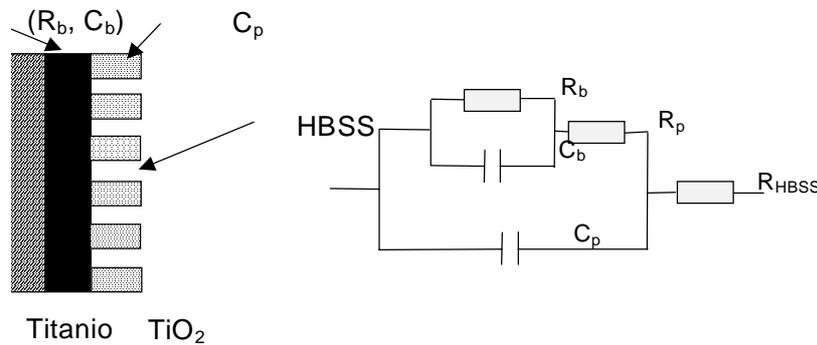


Figura 5.17 Circuito equivalente para una doble capa de óxido en titanio, con capa exterior porosa (C_p) y capa interior densa (R_b, C_b).

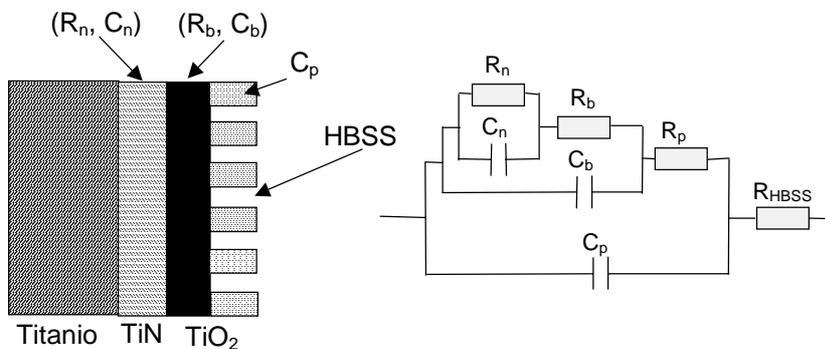


Figura 5.18 Circuito equivalente para titanio nitrurado, con dos capas de óxido [capa exterior porosa (C_p) y capa interior densa (R_b, C_b)] y una capa de nitruros (R_n, C_n).

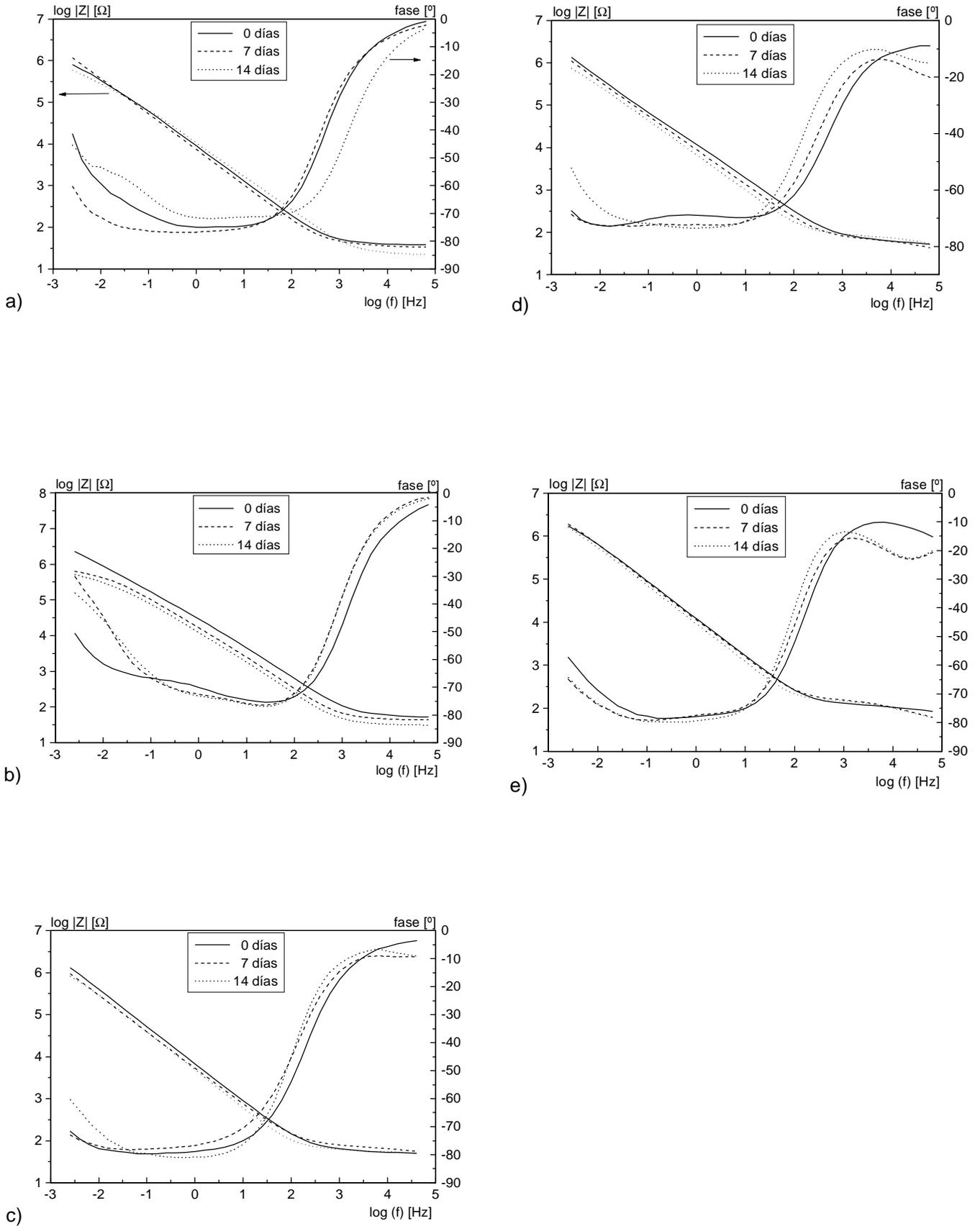


Figura 5.15 Espectro EIS de las muestras de titanio: a) Ti_NT; b) Ti_800_1; c) Ti_800_4; d) Ti_850_1; e) Ti_850_4.

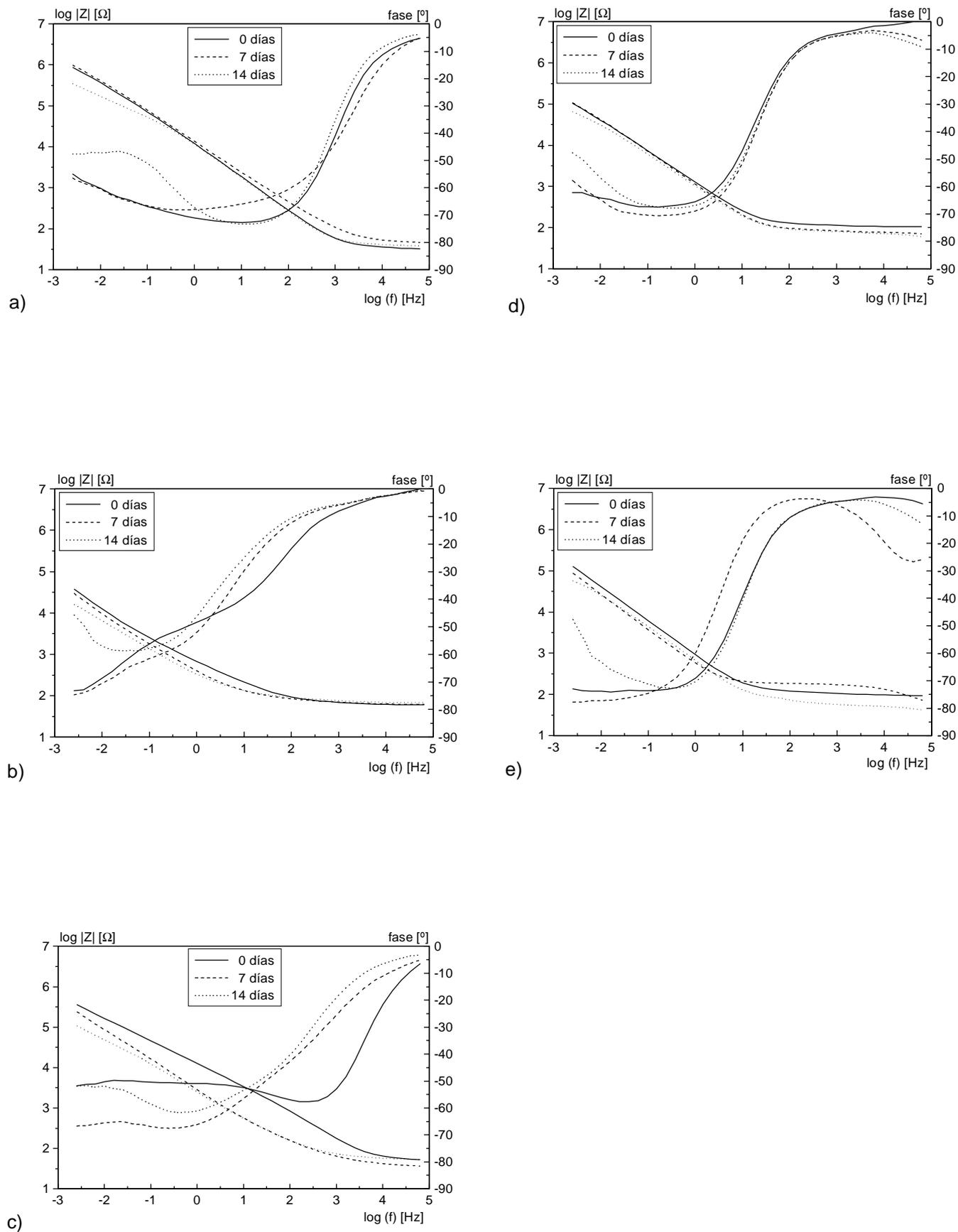


Figura 5.16 Espectro EIS de las muestras de Ti6Al4V: a) Ti64_NT; b) Ti64_850_1; c) Ti64_850_4; d) Ti64_900_1; e) Ti64_900_4.

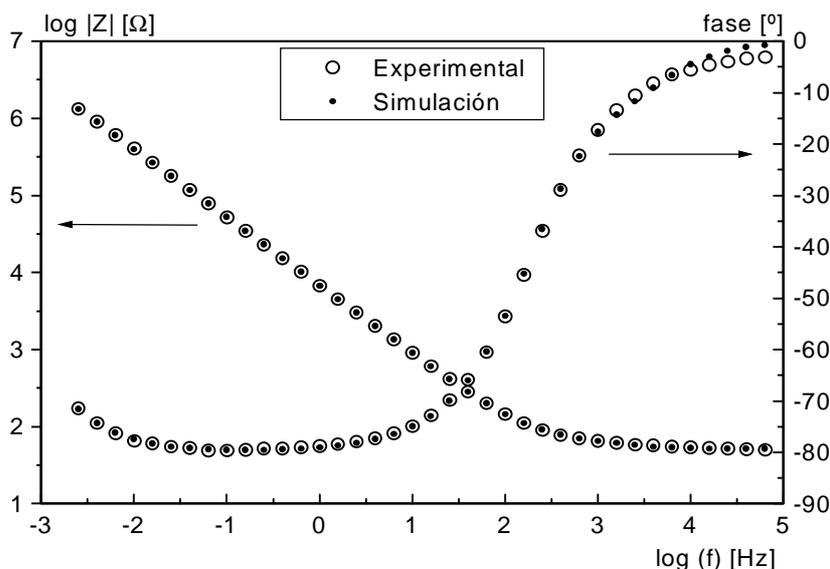


Figura 5.19 Ajuste mediante simulación del espectro experimental de la muestra Ti_800_4 a 0 días de inmersión en HBSS.

En el caso de las muestras nitruradas, fue necesario complicar el circuito equivalente, debido a la presencia de la capa de nitruros en las muestras. Tras diversas pruebas, se constató que, a nivel electroquímico, la capa nitrurada se comportaba como una unidad, por lo que se añadió un circuito RC paralelo, quedando el circuito como se muestra en la figura 5.18.

Las simulaciones realizadas con los dos circuitos equivalentes mostraron la necesidad de realizar un re-

finamiento añadido, consistente en la sustitución de los elementos capacitivos por elementos CPE (*Constant Phase Element*), cuya admitancia se define como:

$$Y(\omega) = Q \cdot (j\omega)^n \quad [5.2]$$

Si el exponente $n = 1$, el CPE se comporta como una capacitancia pura, y si $n = 0$, se comporta como una resistencia pura. Este elemento ha sido asociado por diversos autores con la geometría fractal de la superficie y la interfaz de las capas superficiales estudiadas

Tabla 5.5 Parámetros calculados para el circuito equivalente de las muestras de titanio.

	$R_{HBSS} [\Omega]$	$C_p [F]$	$R_p [\Omega]$	$R_b [\Omega]$	$Q_b [F]$	n_{Qb}	$R_n [\Omega]$	$Q_n [F]$	n_{Qn}	chi-2
Ti_NT_1	3,89E+01	4,08E-06	2,49E+01	1,50E+06	2,06E-05	7,82E-01	—	—	—	4,70E-04
Ti_NT_2	3,33E+01	2,35E-06	1,11E+01	4,23E+06	2,54E-05	8,42E-01	—	—	—	2,21E-04
Ti_NT_3	2,32E+01	3,09E-06	3,59E+01	1,26E+06	2,07E-05	7,15E-01	—	—	—	3,48E-03
Ti_800_1_1	5,35E+01	1,02E-06	3,02E+01	5,87E+06	8,54E-06	7,79E-01	2,43E+04	2,22E-05	8,26E-01	6,71E-04
Ti_800_1_2	4,50E+01	2,86E-06	3,62E+01	3,50E+06	3,50E-04	1,00E+00	6,99E+05	1,12E-05	7,45E-01	1,39E-03
Ti_800_1_3	3,22E+01	4,07E-06	2,80E+01	2,04E+06	7,61E-05	7,62E-01	3,47E+05	1,78E-05	7,49E-01	8,24E-04
Ti_800_4_1	5,10E+01	3,58E-06	2,30E+01	8,34E+06	2,89E-05	9,00E-01	1,10E+05	1,97E-04	7,01E-01	3,28E-04
Ti_800_4_2	5,25E+01	3,60E-07	2,22E+01	8,65E+06	2,87E-05	8,93E-01	1,10E+05	1,97E-04	7,01E-01	5,04E-04
Ti_800_4_3	5,30E+01	8,42E-06	2,12E+01	1,84E+06	3,73E-05	9,13E-01	1,10E+05	1,97E-04	7,01E-01	6,28E-03
Ti_850_1_1	4,94E+01	3,63E-07	1,94E+01	1,00E+07	2,31E-05	8,40E-01	8,20E+03	6,96E-05	7,37E-01	2,49E-04
Ti_850_1_2	3,37E+01	1,63E-07	3,31E+01	7,94E+06	2,96E-05	8,55E-01	1,51E+04	1,35E-04	7,15E-01	5,43E-04
Ti_850_1_3	4,83E+01	2,02E-07	3,39E+01	1,69E+06	3,95E-05	8,65E-01	1,66E+04	1,54E-04	7,59E-01	6,80E-04
Ti_850_4_1	5,80E+01	5,27E-08	4,24E+01	4,11E+06	1,65E-05	8,73E-01	2,26E+01	4,13E-06	8,75E-01	7,71E-04
Ti_850_4_2	4,67E+01	8,54E-08	4,81E+01	7,26E+06	1,73E-05	8,79E-01	5,96E+01	4,21E-06	7,82E-01	3,26E-04
Ti_850_4_3	4,39E+01	8,10E-08	4,39E+01	4,93E+06	2,11E-05	8,96E-01	5,96E+01	4,21E-06	7,82E-01	1,07E-03

Tabla 5.6 Parámetros calculados para el circuito equivalente de las muestras de Ti6Al4V.

	$R_{HBSS} [\Omega]$	$C_p [F]$	$R_p [\Omega]$	$R_b [\Omega]$	$Q_b [F]$	n_{Qb}	$R_n [\Omega]$	$Q_n [F]$	n_{Qn}	chi-2
Ti_NT_1	3,37E+01	2,63E-06	3,08E+01	3,01E+06	1,82E-05	7,36E-01	—	—	—	1,78E-03
Ti_NT_2	4,76E+01	1,14E-06	7,77E+01	5,11E+06	1,73E-05	7,25E-01	—	—	—	1,33E-03
Ti_NT_3	4,15E+01	5,15E-06	8,96E+01	1,40E+06	2,29E-05	5,62E-01	—	—	—	1,05E-02
Ti_800_1_1	6,05E+01	4,15E-06	3,75E+00	1,00E+08	8,75E-04	8,44E-01	2,03E+03	7,01E-04	5,46E-01	1,32E-04
Ti_800_1_2	6,27E+01	7,92E-06	1,21E+01	9,70E+05	1,47E-03	9,06E-01	3,68E+03	1,31E-03	5,85E-01	2,00E-04
Ti_800_1_3	6,88E+01	8,00E-06	1,21E+01	2,21E+04	2,76E-03	9,54E-01	3,68E+03	1,31E-03	5,85E-01	1,37E-03
Ti_800_4_1	5,39E+01	5,29E-07	1,65E+01	1,00E+08	2,80E-05	5,60E-01	2,39E+02	4,63E-05	8,86E-01	4,15E-04
Ti_800_4_2	3,73E+01	1,53E-06	2,49E+01	1,13E+07	8,76E-05	7,41E-01	5,72E+01	4,63E-05	8,86E-01	9,61E-04
Ti_800_4_3	5,33E+01	1,36E-06	8,46E+00	4,01E+05	1,16E-04	6,65E-01	1,23E+01	4,63E-05	8,86E-01	2,36E-03
Ti_850_1_1	1,08E+02	1,40E-05	6,88E+00	6,49E+05	1,83E-04	7,52E-01	7,02E+00	1,00E-09	1,00E+00	7,30E-04
Ti_850_1_2	6,82E+01	5,21E-07	6,77E+00	3,54E+05	2,05E-04	8,02E-01	7,02E+00	1,00E-09	1,00E+00	1,53E-03
Ti_850_1_3	5,72E+01	3,17E-07	9,84E+00	1,34E+05	2,43E-04	7,77E-01	9,86E+00	1,00E-09	1,00E+00	2,93E-03
Ti_850_4_1	9,54E+01	5,81E-06	7,45E+00	1,00E+08	2,37E-04	8,30E-01	1,36E+01	1,00E-09	1,00E+00	1,11E+02
Ti_850_4_2	6,25E+01	1,05E-07	9,93E+01	1,00E+08	4,01E-04	8,59E-01	1,36E+01	1,00E-09	1,00E+00	2,82E-03
Ti_850_4_3	4,17E+01	6,16E-07	4,89E+00	1,27E+05	3,47E-04	8,17E-01	1,36E+01	1,00E-09	1,00E+00	8,32E-03

[Bou89], por lo que, dada la rugosidad superficial observada en las muestras, y las irregularidades en las interfaces entre capas (apartado 3.3.1), la necesidad de su uso es evidente.

Con los circuitos equivalentes mostrados, se realizaron simulaciones con ajuste no-lineal mediante el software de Boukamp a fin de ajustar los datos obtenidos. Un ejemplo de dicho ajuste se muestra en la figura 5.19 (el resultado gráfico del resto de simulaciones se encuentra en el apéndice A, debido a su extensión).

Los valores obtenidos para los diferentes elementos del circuito equivalente se indican en las tablas 5.5 y 5.6. En general, se han obtenido ajustes muy buenos, con valores de χ^2 inferiores a $1 \cdot 10^{-3}$. En todos los casos, la resistencia debida al fluido es del orden de los 50 Ω , la cual es razonable para un fluido con iones conductores como el HBSS.

Los parámetros asociados con las capas superficiales de óxido de titanio mantienen una cierta estabilidad en todas las muestras, con valores de resistencia de transferencia de las muestras es del orden de los $10^6 \Omega$, si bien este valor decrece ligeramente con el tiempo de inmersión en las muestras nitruradas.

En las muestras nitruradas, la resistencia de transferencia de carga asociada con la capa nitrurada tiene un valor inferior y bastante estable, entre 10^1 y $10^4 \Omega$, como cabría esperar por la buena conductividad de los nitruros de titanio [Par90, Gar98].

5.4 DISCUSIÓN

En general, los resultados obtenidos han mostrado que los materiales nitrurados mantienen unas buenas propiedades electroquímicas. Tanto las medidas del potencial natural como las obtenidas de las curvas de polarización muestran que las propiedades del titanio y Ti6Al4V nitrurados son comparables a las de los materiales sin tratar. Los ensayos de espectroscopía de impedancias han mostrado una ligera reducción en la resistencia de transferencia de cargas de los materiales tratados respecto a los materiales sin tratar, pero aún así la resistencia frente a los procesos electroquímicos sigue siendo muy elevada.

5.4.1 Curvas E-t

La tendencia hacia valores electropositivos de las curvas obtenidas para todas las muestras estudiadas es comparable a estudios ya publicados [Yil95, War92]. Los datos obtenidos indican que estos materiales tienden a hacerse más anódicos o nobles cuanto mayor es el tiempo que están en un ambiente agresivo. No se aprecia que las muestras nitruradas presenten disminuciones en esta propiedad del titanio o Ti6Al4V, probablemente debido a la mayor nobleza electroquímica de los nitruros de titanio [Beh91].

5.4.2 Curvas de polarización

Los datos obtenidos confirman las hipótesis indicadas en la introducción relativas al buen comportamiento electroquímico de los nitruros de titanio. Las figuras 5.10 y 5.11 muestran que, en el rango electroquímico de trabajo de los implantes en el cuerpo humano mostrado en la figura 5.4 (0–500 mV), la intensidad de corrosión de las muestras tratadas de titanio es de $1 \cdot 10^{-7} \mu\text{A} \cdot \text{cm}^2$, inferior a la de las muestras no tratadas en hasta dos márgenes de magnitud, mientras que la corriente de corrosión de las muestras tratadas de Ti6Al4V es similar a la de las muestras del Ti6Al4V no tratado, similares a los obtenidos en estudios realizados en solución salina sobre muestras nitruradas por implantación iónica [Buc87, Cab97].

Los datos demuestran que, en el rango de trabajo de los implantes metálicos, el comportamiento del titanio y del Ti6Al4V nitrurado es incluso mejor que el de los materiales no tratados. Esto es probablemente debido a la mayor nobleza de los nitruros de titanio respecto al titanio, lo que redundaría en una menor corrosión. En ninguno de los casos se midió la aparición de picaduras a potenciales inferiores a 1.000 mV, comparable a los datos publicados sobre estudios electroquímicos sobre el titanio y el Ti6Al4V [Esc96, Lei97, She96, War92, Yas93].

Para potenciales más elevados, por encima de los 1.000 mV, el comportamiento de las muestras nitruradas empeora, alcanzándose intensidades de corrosión en las muestras nitruradas a potenciales de 3.000 mV de $1 \cdot 10^{-4} \mu\text{A} \cdot \text{cm}^2$, un orden de magnitud superiores a las de las muestras no tratadas, probablemente debido a que a partir de 1.000 mV se comienza a producir la disociación del agua, lo que distorsiona los resultados obtenidos a estos potenciales, aunque es necesario indicar que diversos estudios han sugerido la existencia de un proceso de formación de óxidos de titanio u oxinitruros en la capa nitrurada observada para estos potenciales [Gar98].

La única muestra en la que se observó algún signo de corrosión fue la muestra Ti64_850_4, que produjo una curva de polarización con una baja capacidad de repasivación, característica de la corrosión localizada [Mil94]. La observación mediante microscopía electrónica (figura 5.20) mostró la existencia de una raya de pulido, con una profundidad de 10–20 μm , a partir de la cual se inició la corrosión.

Este defecto pone en contacto la capa nitrurada con el material base no tratado, con lo que se forma una pila galvánica, con la elevada probabilidad de que aparezca corrosión localizada. A pesar de dicho defecto, la intensidad de corrosión medida es similar a la de las otras muestras, lo que indica un buen comportamiento a corrosión a pesar de la menor capacidad de repasivación.

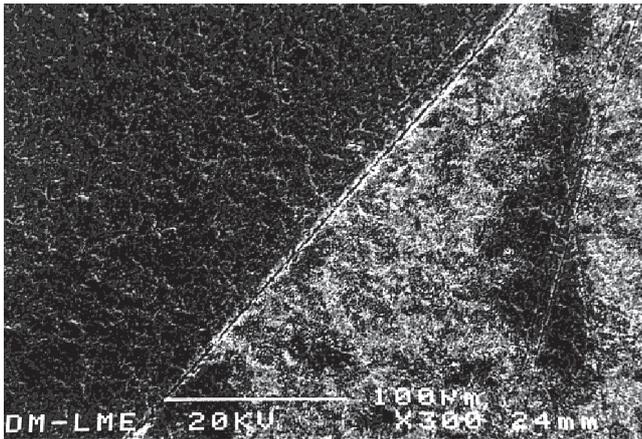


Figura 5.20 Corrosión iniciada en un defecto en la muestra Ti64_850_4.

Los valores obtenidos de resistencia de polarización mostraron diferencias de comportamiento entre las muestras de titanio y las de Ti6Al4V. Mientras que la resistencia de polarización de las muestras nitruradas de titanio presentaron un incremento de hasta el 300%, en el caso de las muestras de Ti6Al4V nitruradas la R_p disminuyeron más de un 50%, a pesar de los cual la intensidad de corrosión fue similar a la de la muestra no tratada. Estos valores son similares a los obtenidos en otros estudios de muestras de titanio y Ti6Al4V nitruradas mediante PVD y deposición por plasma en medios agresivos [Par90, Yil95], si bien en el caso se las muestras nitruradas por PVD la disminución de R_p se debió a la presencia de defectos en forma de picaduras creadas en el procesado del material [Mil94]. Dado la baja correlación entre las variaciones de la resistencia de polarización y la intensidad de corrosión observada a potenciales de 0–500 mV, es necesario tomar con precaución estos valores y compararlos con los obtenidos mediante espectroscopia de impedancias.

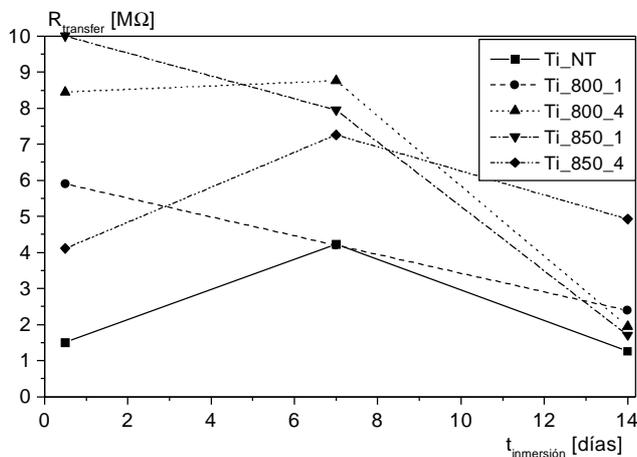


Figura 5.21 Resistencia de transferencia de las muestras de titanio.

Tabla 5.7 i_{corr} calculada a 14 días a partir de los espectros EIS para las muestras estudiadas.

	R_p [MΩ]	Pte. Catódica de Tafel [mV]	Pte. anódica de Tafel [mV]	I_{corr} [$A \cdot cm^{-2}$]
Ti_NT	1,26	146	200	$2,91 \cdot 10^{-8}$
Ti_800_1	2,39	158	343	$1,97 \cdot 10^{-8}$
Ti_800_4	1,95	183	318	$2,59 \cdot 10^{-8}$
Ti_850_1	1,71	218	149	$2,25 \cdot 10^{-8}$
Ti_850_4	4,93	228	427	$1,31 \cdot 10^{-8}$
Ti64_NT	1,40	299	263	$4,34 \cdot 10^{-8}$
Ti64_850_1	0,03	459	261	$2,41 \cdot 10^{-6}$
Ti64_850_4	0,40	210	215	$1,15 \cdot 10^{-7}$
Ti64_900_1	0,13	105	125	$1,91 \cdot 10^{-7}$
Ti64_900_4	0,13	159	167	$2,72 \cdot 10^{-7}$

5.4.3 Espectroscopia de impedancias

El principal parámetro obtenido mediante la espectroscopia de impedancias ha sido la resistencia de transferencia de cargas de las muestras estudiadas. A partir de los parámetros calculados por simulación, y asumiendo que dicha resistencia es el sumatorio de las resistencias R_b y R_p , se calcularon las resistencias de transferencia para todas las muestras, indicadas en las figuras 5.21 y 5.22 en función del tiempo de inmersión en HBSS. Todas las muestras presentan elevadas resistencias de transferencia, indicativas de una muy reducida intensidad de corrosión.

Se observa que la resistencia de transferencia de las muestras nitruradas, muy elevada en un primer momento con resistencias del orden de los 10–100 MΩ, disminuye con el tiempo de inmersión en HBSS, hasta a valores del orden del 1 MΩ para el titanio y 0,2–0,5 MΩ para las muestras de Ti6Al4V, que son precisamente

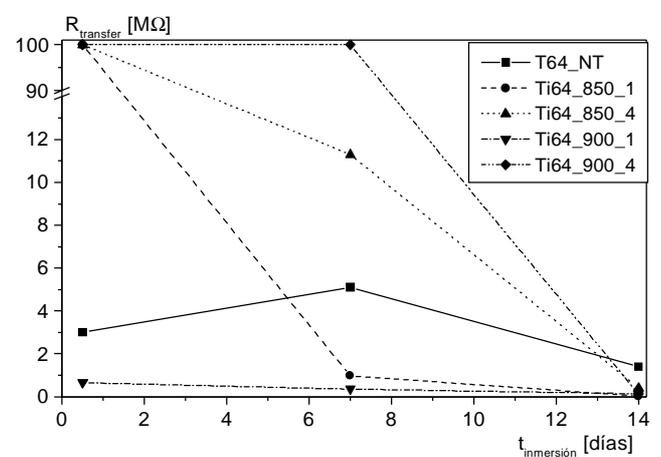


Figura 5.22 Resistencia de transferencia de las muestras de Ti6Al4V.

los valores obtenidos para las muestras no nitruradas. Estos valores son comparables con los reportados para muestras nitruradas mediante otros mecanismos [Gar98].

La disminución en la resistencia de transferencia de cargas es debida posiblemente a la modificación y crecimiento de una delgada capa de óxido de titanio que se forma en la superficie de las muestras durante el tratamiento de nitruración, como evidencia el análisis XPS presentado en la figura 3.32. Dicha capa de óxido, si bien presenta una elevada resistencia de transferencia de cargas, puede sufrir modificaciones durante la inmersión que producen la disminución de dicha resistencia, hasta alcanzar los valores habituales en el titanio y Ti6Al4V no tratado.

La intensidad de corrosión calculada a partir del valor de resistencia de transferencia a 14 días y las pendientes de Tafel calculadas en el apartado 5.3.2 y de la expresión [5.1] se indican en la tabla 5.7.

Se comprueba que, en casi todos los casos, la intensidad de corrosión es del orden de los nanoamperios, y un orden de magnitud inferior a la calculada mediante técnicas de polarización cíclica, lo que se debe a la mayor sensibilidad y precisión de la técnica EIS. Únicamente se registra un ligero incremento en el caso de las muestras nitruradas de Ti6Al4V, que aún así se sitúa en valores inferiores a los producidos por aleaciones CoNiCr o aceros inoxidable [Esc96].

Las ligeras variaciones calculadas en los parámetros de la capa de óxido de titanio R_{HBSS} , C_p y C_b se deben probablemente a variaciones en el espesor y el área de la capa más superficial porosa, así como a cambios en las relaciones geométricas entre capas de óxido, observadas también en otros estudios [Glu97, Pan96].

Otro parámetro que presentaba interés era la capacidad de la capa nitrurada (C_n). Dada la expresión que relaciona el espesor de un material dieléctrico con su capacidad de carga:

$$C = \varepsilon \frac{A}{d} \quad [5.3]$$

siendo C la capacidad del condensador, ε la permitividad del dieléctrico (constante dieléctrica), A el área y d el espesor, se esperaba encontrar algún tipo de relación que permitiera obtener el espesor de la capa de nitruros en una muestra a partir de un ensayo de espectroscopia de impedancias.

Los valores de capacitancia de la capa presentan una clara reducción con el incremento de la temperatura y tiempo de tratamiento. Sin embargo, como se ha visto en el apartado 3.3.1.2, el espesor de la capa nitrurada no está directamente ligado al incremento de la temperatura y tiempo de tratamiento, por lo que los valores obtenidos para el parámetro Q_n y los espesores medidos de las capas nitruradas no presentan ningún tipo de proporcionalidad, a pesar de la solidez de la hipótesis de partida. Esto puede ser debido al elevado núme-

ro de parámetros a ajustar, hecho que limita la exactitud que se puede obtener para un parámetro dado, lo que explicaría que el estudio de una relación cuantitativa entre el parámetro Q_n y los espesores medidos hayan sido infructuosos.

APÉNDICE A. RESULTADOS GRÁFICOS DE LAS SIMULACIONES DE LOS ESPECTROS EIS

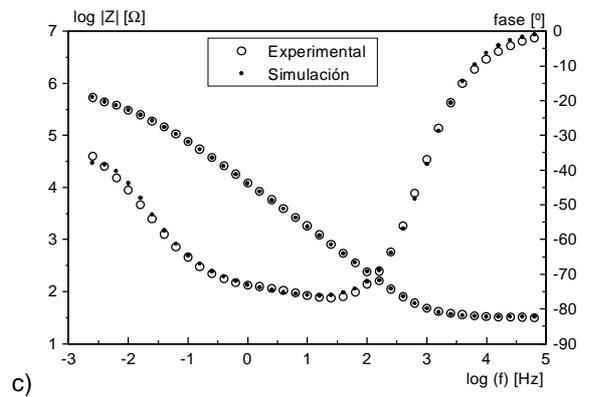
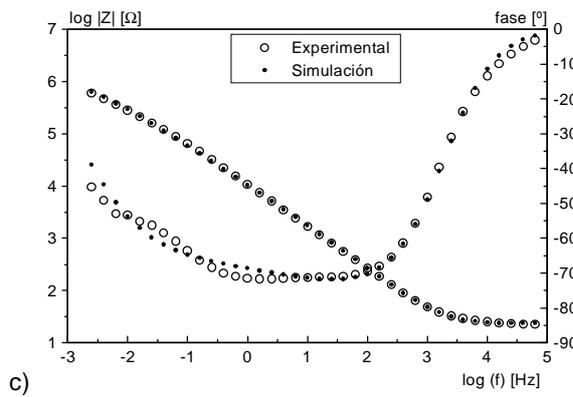
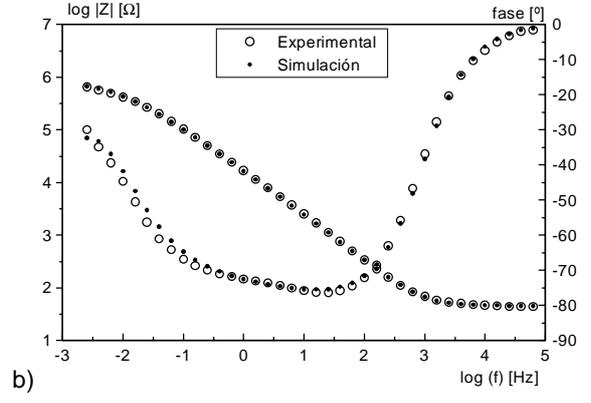
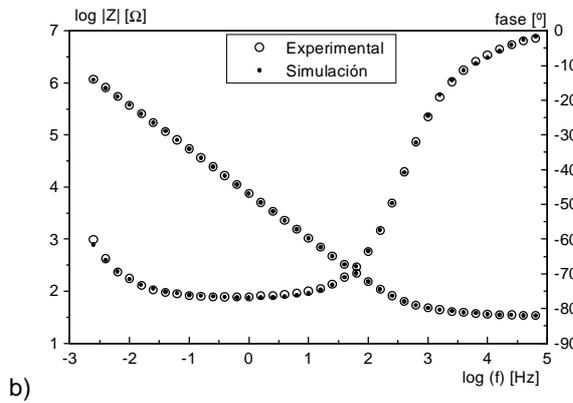
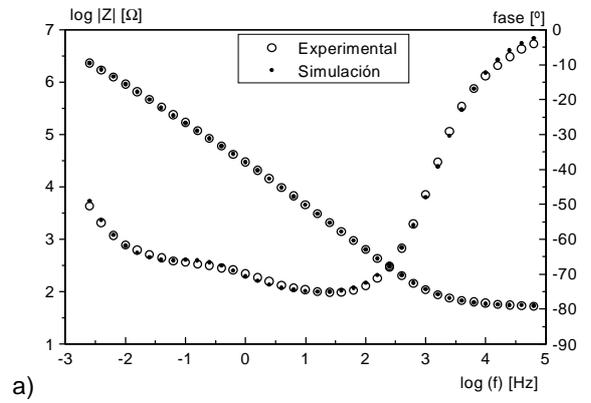
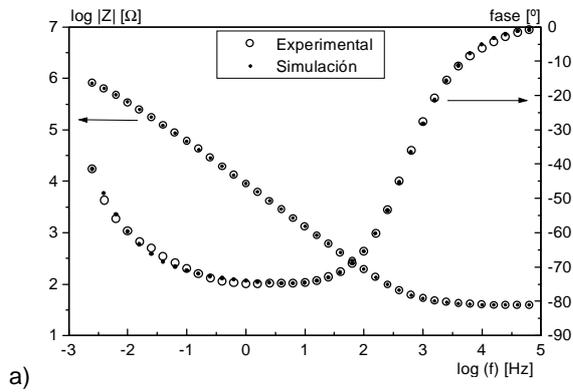


Figura 5.A1 Ajuste del espectro experimental de la muestra Ti_NT: a) 0 días; b) 7 días; c) 14 días.

Figura 5.A2 Ajuste del espectro experimental de la muestra Ti_800_1: a) 0 días; b) 7 días; c) 14 días.

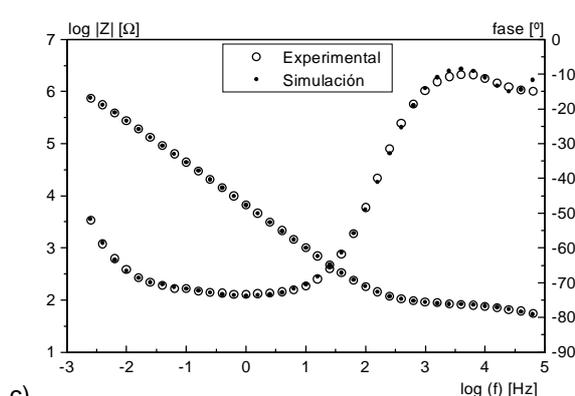
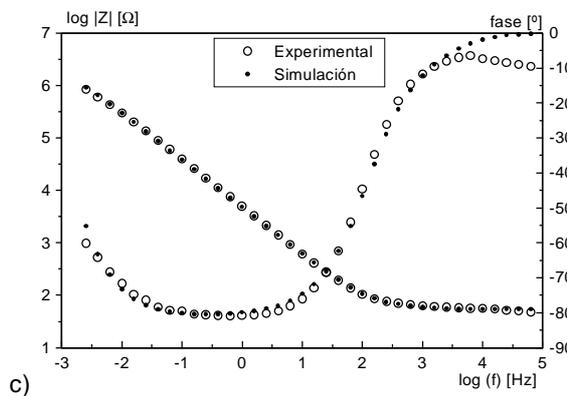
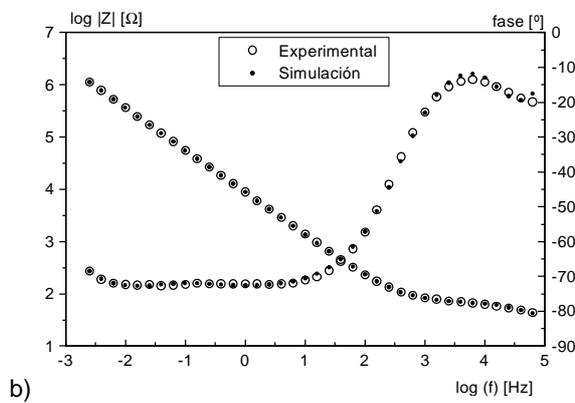
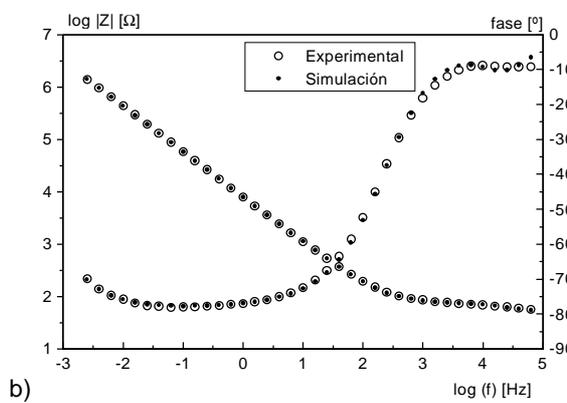
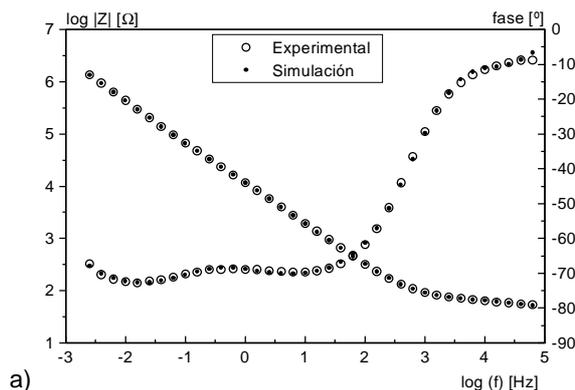
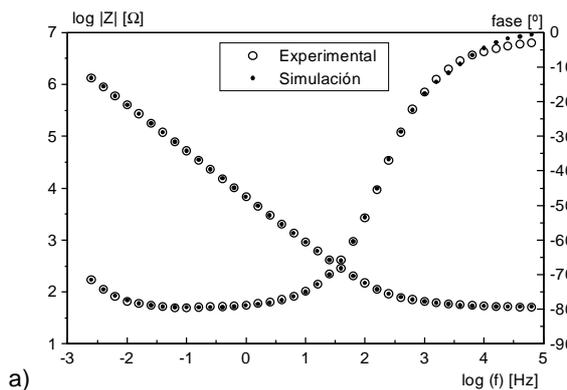
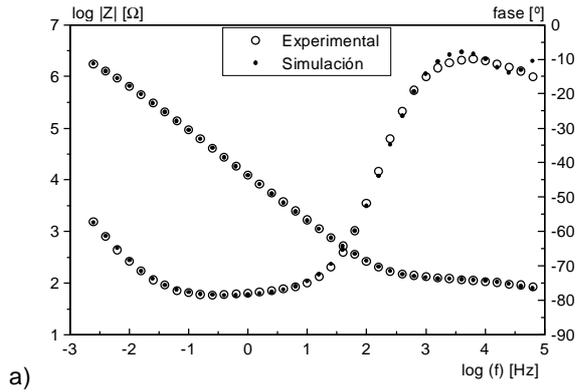
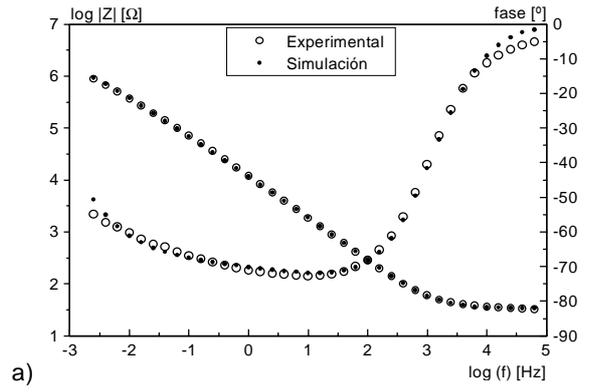


Figura 5.A3 Ajuste del espectro experimental de la muestra Ti_800_4: a) 0 días; b) 7 días; c) 14 días.

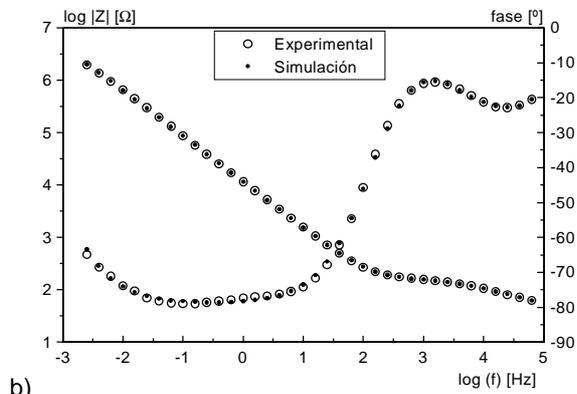
Figura 5.A4 Ajuste del espectro experimental de la muestra Ti_850_1: a) 0 días; b) 7 días; c) 14 días.



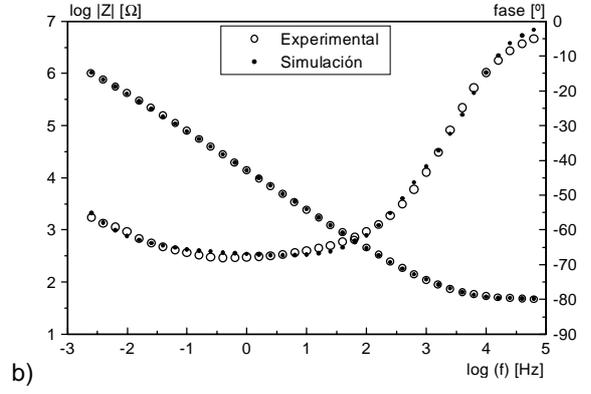
a)



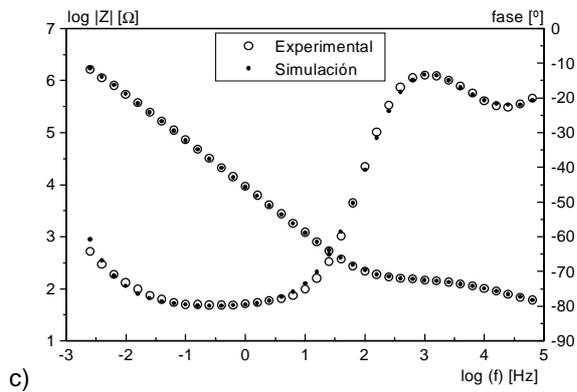
a)



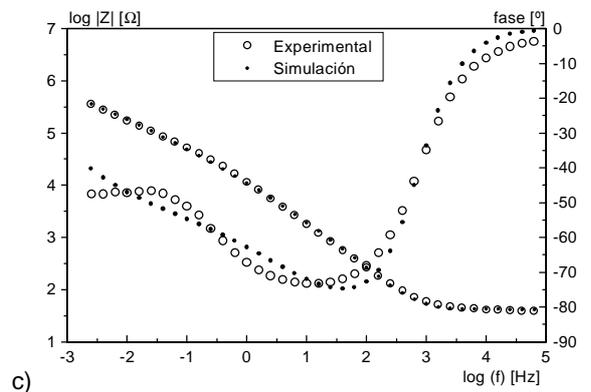
b)



b)



c)



c)

Figura 5.A5 Ajuste del espectro experimental de la muestra Ti_850_4: a) 0 días; b) 7 días; c) 14 días.

Figura 5.A6 Ajuste del espectro experimental de la muestra Ti64_NT: a) 0 días; b) 7 días; c) 14 días.

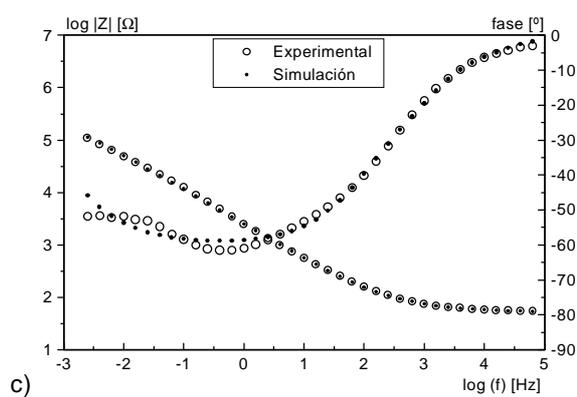
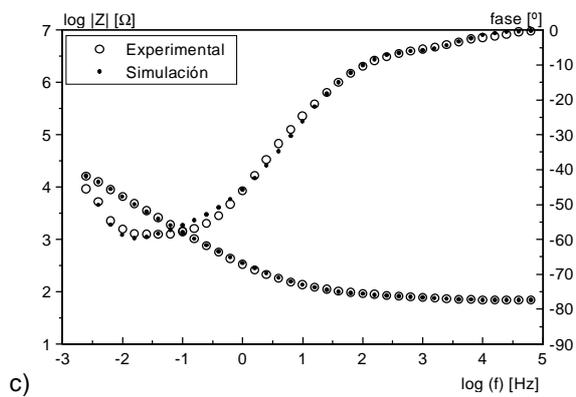
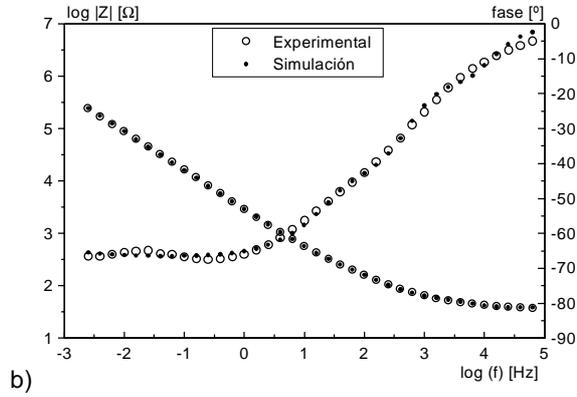
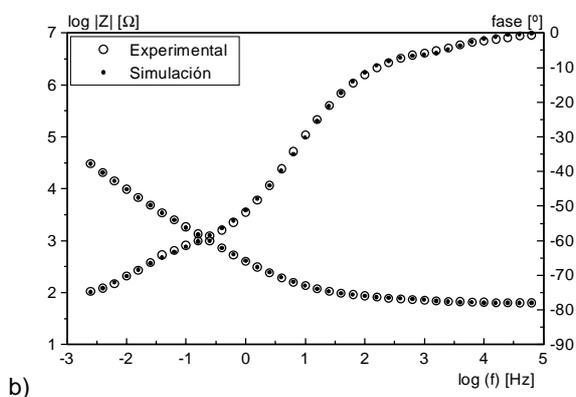
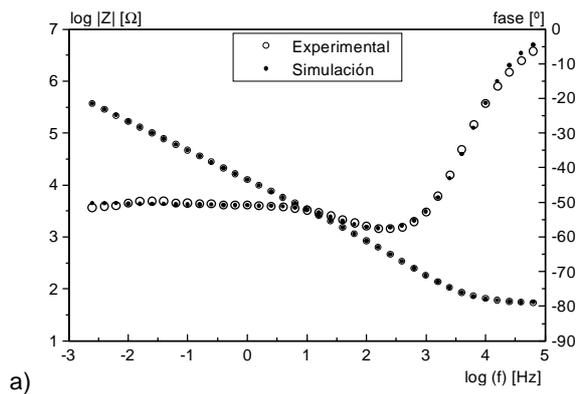
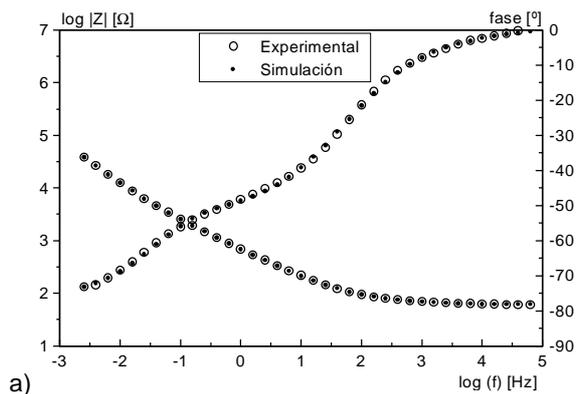


Figura 5.A7 Ajuste del espectro experimental de la muestra Ti64_850_1: a) 0 días; b) 7 días; c) 14 días.

Figura 5.A8 Ajuste del espectro experimental de la muestra Ti64_850_4: a) 0 días; b) 7 días; c) 14 días.

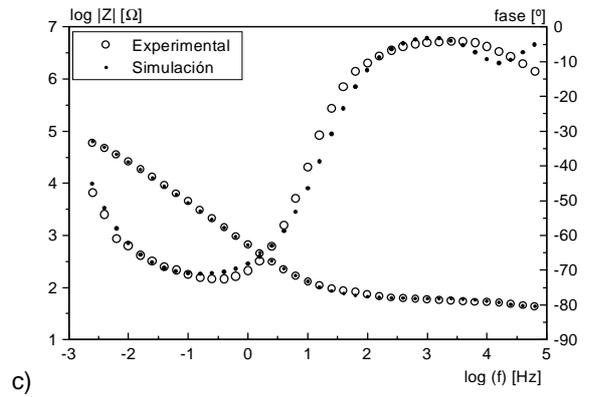
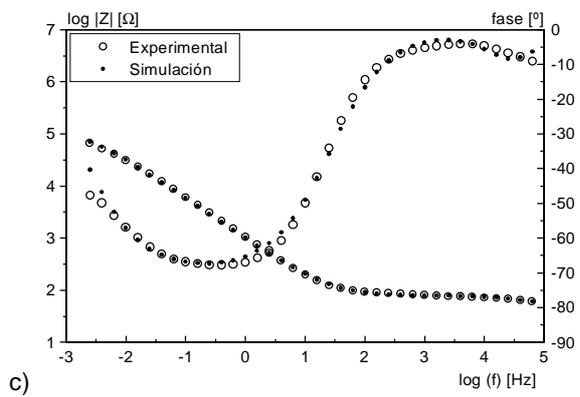
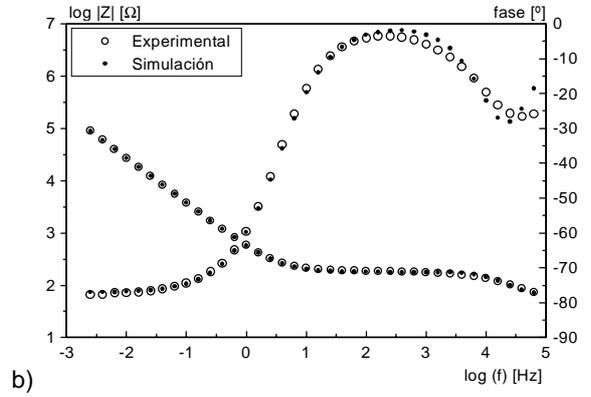
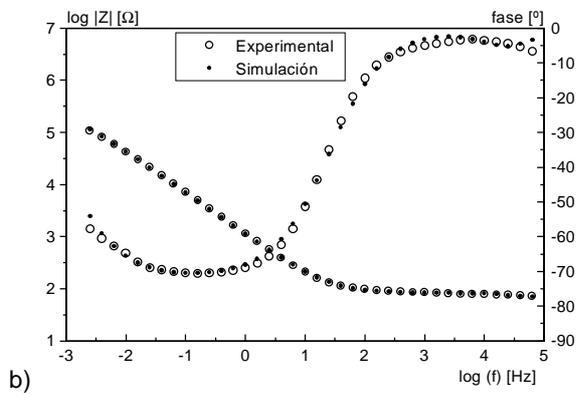
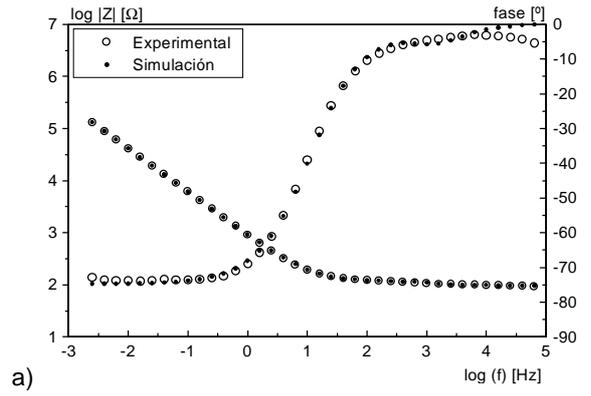
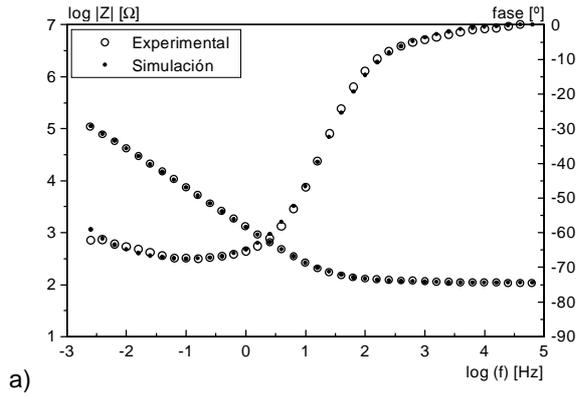


Figura 5.A9 Ajuste del espectro experimental de la muestra Ti64_900_1: a) 0 días; b) 7 días; c) 14 días.

Figura 5.A10 Ajuste del espectro experimental de la muestra Ti64_900_4: a) 0 días; b) 7 días; c) 14 días

REFERENCIAS

- [Beh91] Behrndt H., Lunk A., Biocompatibility of TiN. Preclinical and clinical investigations, *Materials Science and Engineering*, **A139**, pp. 58-60 (1991).
- [Bol93] Bolz A., Schaldach M., Haemocompatibility optimisation of implants by hybrid structuring, *Medical and Biological Engineering and Computation*, **31**, pp. s123-s130 (1993).
- [Bou89] Boukamp B.A., *Equivalent circuit users manual*, 2nd edition, University of Twente (1989).
- [Bro95] Bumgardner J.D., Johansson B.I., Effects of titanium-dental restorative alloy galvanic couples on cultured cells, *Journal of Biomedical Materials Research (Applied Biomaterials)*, **43** (2), pp. 184-191 (1998).
- [Buc87] Buchanan R.A., Rigney E.D., Williams J.M., Ion implantation of surgical Ti6Al4V for improved resistance to wear-accelerated corrosion, *Journal of Biomedical Materials Research*, **21**, pp. 355-366 (1987).
- [Bum98] Bumgardner J.D., Johansson B.I., Effects of titanium-dental restorative alloy galvanic couples on cultured cells, *Journal of Biomedical Materials Research (Applied Biomaterials)*, **43**, 2, pp. 184-191 (1998).
- [Cab97] Cabrini M., Cigada A., Rondelli G., Vicentini B., Effect of different surface finishing and of hydroxyapatite coatings on passive and corrosion current of Ti6Al4V alloy in simulated physiological solution, *Biomaterials*, **18**, pp. 783-787 (1997).
- [Cor99] Cortada M., Giner L., S.Costa S., Gil F.J., Rodríguez D., Planell J.A., Galvanic corrosion behaviour of titanium implants coupled to dental alloys, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, Aceptado para su publicación (1999).
- [Esc96] Escudero M.L., López M.F., Ruiz J., García-Alonso M.C., Canahua H., Comparative study of the corrosion behavior of MA-956 and conventional metallic biomaterials, *Journal of Biomedical Materials Research*, **31**, pp. 313-317 (1996).
- [Fon95] Fonseca C., Traverso A., Tadjeddine A., Cunha Belo M., A characterisation of titanium anodic oxides by X-ray absorption spectroscopy and grazing X-ray diffraction, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **388**, pp. 115-122 (1995).
- [Fon98] Fonseca C., Comunicación privada.
- [Gar98] García I., Damborenea J.J., Corrosion properties of TiN prepared by laser gas alloying of titanium and Ti6Al4V, *Corrosion Science*, **40** (8), pp. 1411-1419 (1998).
- [Gil96] Gilbert J.L., Buckley C.A., Lautenschlager E.P., Titanium oxide film fracture and repassivation: the effect of potential, pH and aeration, *Medical applications of titanium and its alloys: The material and biological issues*, ASTM STP 1272, Brown S.A. and Lemons J.E. Eds., ISBN 0-8031-2010-9, American Society for Testing and Materials, Ann Harbor, USA, pp. 199-215 (1996).
- [Gil93] Gil FJ, Ginebra MP, Padrós A, Planell JA, Obtención y caracterización de capas pasivadas en implantes dentales de titanio, *Revista Española Odontostomatológica de Implantes*, **2**, pp. 113-119 (1993).
- [Glu97] Gluszek J., Masalski J., Furman P., Nitsch K., Structural and electrochemical examinations of PACVD TiO₂ films in Ringer solution, *Biomaterials*, **18**, pp. 789-794 (1997).
- [Ima96] Imam M.A., Fraker A.C., Titanium alloys as implant materials, *Medical applications of titanium and its alloys: The material and biological issues*, ASTM STP 1272, Brown S.A. and Lemons J.E. Eds., ISBN 0-8031-2010-9, American Society for Testing and Materials, Ann Harbor, USA, pp. 3-16 (1996).
- [Kov96] Kovacs P., Davidson J.A., Chemical and electrochemical aspects of the biocompatibility of titanium and its alloys, *Medical applications of titanium and its alloys: The material and biological issues*, ASTM STP 1272, Brown S.A. and Lemons J.E. Eds., ISBN 0-8031-2010-9, American Society for Testing and Materials, Ann Harbor, USA, pp. 163-177 (1996).
- [Kru79] Kruger J., *Fundamental aspects of the corrosion of metallic implants, Corrosion and degradation of implant materials*, ASTM STP 684, Syrett BC, Acharya A, Eds., ISBN 04-684000-27, American Society for Testing and Materials, Baltimore, EEUU, pp. 107-127 (1979).
- [Lei97] Leitão E., Silva R.A., Barbosa M.A., Electrochemical and surface modifications on N⁺-ion-implanted 316L stainless steel, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, **8**, pp. 365-368 (1997).
- [Man88] Mansfeld F., Lin S., Chen C., Sih H., Minimization of high-frequency phase shifts in impedance measurements, *Journal of the Electrochemical Society: Electrochemical Science and Technology*, **135** (4), pp.906-907 (1988).
- [Man93] Mansfeld F., *Analysis and interpretation of EIS data for metals and alloys*, chapter 4, Technical report 26, Solartron-Schlumberger (1993).
- [Man95] Mansfeld F., Use of Electrochemical Impedance Spectroscopy for the Study of Corrosion Protection by Polymer Coatings, *Journal of Applied Electrochemistry*, **25**, pp. 187-202 (1995).
- [Mil94] Milošev I., Navinsek B., A corrosion study of TiN (physical vapour deposition) hard coatings deposited on various substrates, *Surface and Coatings Technology*, **63**, pp. 173-180 (1994).
- [Pan96] Pan J., Thierry D., Leygraf C., Electrochemical impedance spectroscopy study of the passive oxide film on titanium for implant application, *Electrochimica Acta*, **41**, pp. 1143-1153 (1996).
- [Par90] Park M.J., Leyland A., Matthews A., Corrosion performance of layered coatings produced by physical vapour deposition, *Surface and Coatings Technology*, **43/44**, pp. 481-482 (1990).
- [She96] Shetty R.H., Mechanical and corrosion properties of nitrogen diffusion hardened Ti6Al4V alloy, *Medical applications of titanium and its alloys*, ASTM STP 1272, Brown S.A. and Lemons J.E. Eds., ISBN 0-8031-2010-9, American Society for Testing and Materials, Ann Harbor, USA, pp. 240-251 (1996).
- [Sol79] Solar R.J., Corrosion resistance of titanium surgical implant alloys: a review, *Corrosion and degradation of implant materials*, ASTM STP 684, Syrett B.C., Acharya A., Eds., ISBN 04-684000-27, American Society for Testing and Materials, Baltimore, EEUU, pp. 259-273 (1979).
- [Uhl53] Uhlig H.H., *Corrosion handbook* (4th edition), Chapman & Hall eds., Londres (UK), pp. 1137 (1953).
- [Wal86] Walter G.W., A review of impedance plot methods used for corrosion performance analysis of painted metals, *Corrosion Science*, **26** (9), pp. 681-703 (1986).
- [War92] Warren L.D., Rai P., Comparison of the electrochemical properties of various orthopedic porous metals, *Bio-Medical Materials and Engineering*, **2**, pp. 107-113 (1992).
- [Yas93] Yashiki T., Sugizaki Y., Tomari H., Satoh H., Electrochemical behavior of TiN coated titanium in a hydrochloric acid solution, *Proceedings of the VIIth World Conference on Titanium*, Froes F.H., Caplan I., ed., The Minerals, Metals & Materials Society, ISBN 0-87339-222-1, pp. 2119-2115 (1993).
- [Yil95] Yilbas B.S., Sahin A.Z., Ahmad Z., Abdul Aleem B.J., A study of the corrosion properties of TiN coated and nitrided Ti6Al4V, *Corrosion Science*, **37**, pp. 1627-1636 (1995).
- [Zit87] Zitter H., Plenk Jr. H., The electrochemical behavior of metallic implant materials as an indicator of their biocompatibility, *Journal of Biomedical Materials Research*, **21**, pp. 881-896 (1987).