

4

Comportamiento electroquímico y determinación de las tensiones residuales del Ti c.p. granallado

4.1. Introducción

4.1.1. Ámbito

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]. El conocimiento de estos procesos es esencial para la comprensión de la estabilidad de los implantes metálicos en el cuerpo humano [BLA88]. De hecho, si se produce la degradación del material sintético debido a estas interacciones, las posibles consecuencias son la liberación de productos de corrosión y de iones metálicos, los cuales pueden tener claros efectos citotóxicos [ZIP87]; [BOS93]; [KOD96]. Tal y como se ha detallado en los Apartados 1.4 y 3.1, la magnífica osteointegración que presenta el Ti c.p. y sus aleaciones se debe, en gran medida, a las adecuadas reacciones electroquímicas que se producen cuando éste se implanta en el huésped [SOL79]; [IMF96]; [STE98]; [SCH01].

4.1.2. El titanio y la corrosión en aplicaciones biomédicas

Las aleaciones de titanio forman espontáneamente una capa pasiva de óxido de titanio que es la responsable de su magnífica resistencia a la corrosión. Dicha capa está compuesta por óxidos amorfos de titanio, desde Ti_2O hasta TiO_2 [TEL92], con un espesor variable entre 0,5 y 10 nm según el tratamiento, el acabado superficial, el medio, etc. [SOL79]; [FTT95]; [PTL96]. La capa de pasivación se forma de manera natural tras pocos milisegundos de contacto del titanio con un medio conteniendo oxígeno [BAR90], aunque también se puede producir y hacer más espesa mediante tratamientos químicos y electroquímicos [TEL92]; [GGP93]; [LAU01]. Los diagramas de Pourbaix [POU84], basados en datos termodinámicos, así como los ensayos potenciodinámicos [SCH01], es decir, la termodinámica y la cinética, demuestran que la capa protectora del Ti c.p., principalmente formada por TiO_2 , es resistente químicamente en el medio fisiológico [KAL86]; [STE94] y se reemplaza espontáneamente si se desprende como consecuencia de la acción mecánica [BWC94]. De hecho, el rango de pasividad electroquímica es mucho más amplio que la región de potenciales a la cual se puede ver sometido en el medio fisiológico [EWG85]; [STE94]. También cubre un rango de estabilidad amplio a diferentes pH's, excepto en casos especiales donde se producen condiciones reductoras severas por la acción de un medio altamente acidificado [SIM86], o fuertemente carente de oxígeno [SCH01].

A pesar de las magníficas propiedades electroquímicas y resistencia a la corrosión del titanio para su uso como sustituto de tejidos duros, se han reportado problemas de carácter electroquímico asociados con procesos degradativos de este metal. Entre ellos encontramos la formación de pilas galvánicas por contacto eléctrico de implantes dentales de titanio con superestructuras de otro material [BUJ98]; [CGC00], el aflojamiento de prótesis articulares cementadas debido a corrosión por aireación diferencial asistida por desgaste y *fretting* [WBB96]; [HCS99], citotoxicidad causada por la cesión de iones desde el implante al tejido circundante [BFI95]; [BDC96]; [BRG00]; [MKS00], la interferencia en los procesos regenerativos causada por la presencia de partículas del metal y/o del óxido en el huésped [HCZ99]; [MKT02]; [WNT02], y corrosión localizada bajo condiciones bioquímicas específicas causadas por compuestos oxigenados que generan los macrófagos [EGS88]; [MKS00].

Las principales características que pueden comprometer la resistencia a la corrosión de los implantes dentales de Ti c.p. están relacionadas con cambios y heterogeneidades fisicoquímicas y topográficas en su superficie. Por esto, la aplicación del granallado sobre la superficie del Ti c.p. puede afectar significativamente al comportamiento a largo plazo de los implantes dentales a través del deterioro de sus propiedades electroquímicas. La

rugosidad, la presencia de las partículas y la capa de tensiones residuales de compresión que inducen son los factores más importantes a tener en cuenta.

Se ha determinado que la rugosidad superficial afecta a distintas características electroquímicas de los metales en aplicaciones biomédicas, haciendo que sean más susceptibles a la cesión de iones [BRG00], así como al ataque por diferentes procesos de aireación diferencial [GEG00]; y disminuyendo su resistencia de polarización [CNW99]; [CSW03].

En caso de cesión de las partículas adheridas procedentes del granallado, éstas pueden interferir con la adecuada mineralización del hueso [GRS85]; [GNH94] o estimular la adhesión y la diferenciación celular [NAH91]. A este respecto, el simple hecho de que las partículas provoquen heterogeneidad química en la superficie del implante puede afectar a la corrosión del Ti c.p. [FOG78], principalmente generando procesos de corrosión localizada, como la aireación diferencial.

Por último, las tensiones residuales de compresión que induce el granallado en la superficie del Ti c.p. puede variar propiedades fisicoquímicas tan importantes como la tensión superficial y, en consecuencia, la reactividad de la superficie y/o la conductividad del material. Este factor no ha sido estudiado hasta la fecha, puesto que es un factor exclusivo del empleo del granallado, pero que puede tener una influencia significativa en las propiedades electroquímicas del metal.

4.1.3. Tensiones residuales de compresión y fatiga mecánica

Las únicas complicaciones y fallos de implantes que se pueden atribuir al empleo del titanio tienen su origen en aspectos biomecánicos. El titanio tiene propiedades mecánicas bajas [STE98], lo cual lleva a roturas del implante al cabo de varios años de funcionamiento como resultado de la fatiga mecánica del material [MJP93]. Sin embargo, el fracaso del implante por rotura es un acontecimiento extraño, lo cual se pone de manifiesto en que, como resultado de un largo número de estudios de investigación clínica con seguimientos de 5 años o más de implantación, sólo 8 implantes se rompieron (lo cual representó un 0,17 % del total), la mayoría de ellos en pacientes parcialmente edéntulos, [JEL93]; [JEM9]; [LVH94]; [HBW95]; [JEL95]; [HLJ96]; [JCH96]; [LCJ96]; [ZAS96]; [ERN97]; [FNO97]; [AOL98a]; [AOL98b]; [NGV9]; [GAL99]; [OLJ99]; [WEJ99]. De hecho, la mayoría de los fallos por rotura del implante están asociados a pacientes con problemas específicos de carácter biomecánico como son el bruxismo (movimiento parafuncional de los dientes en el que se hacen friccionar unos con otros lateralmente) y/o fuerzas oclusivas y voladizas muy grandes (lo cual puede provocar un exceso de carga en uno de los extremos de la dentadura) [MJP93]; [RKL95]; [BAL96].

Por esto, aunque las roturas por fatiga no son el principal factor de fracaso de los implantes dentales, sí que suponen problemas dramáticos en la clínica de los implantes dentales. Las tensiones residuales de compresión que induce el tratamiento de granallado no sólo pueden influir en las propiedades electroquímicas, sino que además se pueden aprovechar para mejorar la resistencia a la fatiga del implante. Cuanto mayor sea el valor de las tensiones residuales de compresión inducidas en el metal, tanto mayor será la resistencia de ésta a nuclear y propagar grietas por fatiga en su superficie. Las partículas empleadas en el granallado, tamaño y naturaleza, son una de las principales variables que influye en el valor final de las tensiones residuales inducidas, siempre que la presión y el tiempo de proyección se mantengan constantes [MKW95]. El ángulo de incidencia del haz de partículas, así como la distancia entre la boquilla y la superficie son otras variables de significación en el resultado final.

4.2. Objetivos

En los Capítulos previos de esta Tesis Doctoral se ha determinado la influencia que la rugosidad del Ti c.p. y la naturaleza de las partículas de proyección tienen en el comportamiento *in vitro* de los osteoblastos humanos. De los resultados obtenidos se ha podido determinar que el granallado con partículas de SiC o de Al₂O₃ genera superficies rugosas con la mejor respuesta celular. Por ello, en adelante se estudiarán sólo los tratamientos con estos tipos de partículas.

Los objetivos de este Capítulo son:

- 1.- Evaluar la influencia que la rugosidad tiene sobre el comportamiento electroquímico y resistencia a la corrosión del Ti c.p. granallado para su aplicación como implante dental.
- 2.- Evaluar la influencia que la naturaleza de las partículas de proyección tiene sobre el comportamiento electroquímico y la resistencia a la corrosión del Ti c.p. granallado para su aplicación como implante dental.
- 3.- Evaluar la influencia que las tensiones residuales de compresión, que induce el tratamiento de granallado en la superficie del Ti c.p., tiene sobre su comportamiento electroquímico y su resistencia a la corrosión.
- 4.- Evaluar la influencia que el tamaño y la naturaleza de las partículas de proyección tienen sobre las tensiones residuales de compresión inducidas en la superficie del Ti c.p. granallado.

4.3. Materiales y Métodos

4.3.1. Materiales

4.3.1.1. Material base y partículas de proyección del granallado

Los estudios electroquímicos y de determinación de las tensiones residuales de compresión se han llevado a cabo sobre discos de 6 mm de diámetro de Ti c.p. Grado III granallados con las mismas partículas descritas en los Apartados 2.3.1.1. y 2.3.1.2 y que, tras el estudio *in vitro* con osteoblastos expuesto en el Capítulo 3, se han considerado óptimas para ser utilizadas en el granallado del material base estudiado (Apartados 3.5 y 3.6), es decir, Al_2O_3 y SiC.

4.3.2. Métodos

4.3.2.1. Obtención de los discos: granallado, pasivado y limpieza

Los discos se obtuvieron granallando la superficie de los mismos con las mismas condiciones descritas en el Apartado 2.3.2.1, obteniéndose las mismas características topográficas (Figuras 2.10, 2.13 a 2.17 y 2.19).

Por lo tanto, los grupos estudiados han sido:

Ti:	titanio mecanizado sin granallar.
AL2:	granallado con partículas de óxido de aluminio de tamaños 212-300 μm .
AL6:	granallado con partículas de óxido de aluminio de tamaños 425-600 μm .
AL9:	granallado con partículas de óxido de aluminio de tamaños 1000-1400 μm .
SI2:	granallado con partículas de carburo de silicio de tamaños 212-300 μm .
SI6:	granallado con partículas de carburo de silicio de tamaños 425-600 μm .
SI9:	granallado con partículas de carburo de silicio de tamaños 1000-1400 μm .

Tras el tratamiento por pasivado de los discos (Apartado 2.3.2.2) los discos se lavaron en ultrasonidos durante 15 minutos en acetona y 15 minutos en agua destilada, secándose finalmente al aire.

4.3.2.2. Rugosidad

Debido a que parte de este estudio se desarrolló en el Instituto Nacional de Engenharia Biomedica (I.N.E.B.) de Oporto, en Portugal, la técnica para la caracterización de la rugosidad se tuvo que cambiar con respecto a la empleada en los Capítulos 2 y 3.

Las medidas de rugosidad superficial se llevaron a cabo con un perfilómetro láser (Perthometer S4P[®], Mahr Perten, Germany); y los perfiles y parámetros de rugosidad se obtuvieron y calcularon con una estación de medición apropiada (Perthometer S4P[®], Mahr Perten, Germany). Sólo se determinaron los parámetros R_a y P_c , de acuerdo a las conclusiones del Capítulo 2 y definidos en el Apartado 2.3.2.3.2.

Las principales condiciones de ensayo fueron:

- Longitud de muestra: 0,800 mm
- N° de longitudes de muestra: 3
- Longitud total de ensayo: 2,400 mm (0,800 x 3)
- *Pre-travel*: 0,800 mm
- Tipo de filtro : Gaussiano
- Longitud de *cut-off* (λ_c): 0,800 mm
- Número de medidas por serie de muestras: 9 (3 medidas x 3 muestras)

El *pre-travel* es superior al recomendado en la norma [ISO 4288:1996] debido a las dificultades de estabilización en la lectura del perfil que se producían al inicio de cada ensayo, y que introducían artefactos en la lectura de los mismos. Aumentar el valor del *pre-travel* permitió corregir esta inconveniencia.

4.3.2.3. Porcentaje de la superficie cubierta de partículas

Después de los tratamientos de granallado, pasivación y limpieza, se determinó el porcentaje de superficie cubierta por las partículas de proyección que quedaron adheridas sobre el Ti c.p. (%SC).

La determinación del %SC se llevó a cabo con un método en dos etapas. En primer lugar, se obtuvieron imágenes por microscopía electrónica de barrido con electrones retrodispersados (MEB-RD) (JSM-3601F, JEOL, Japón) de las superficies granalladas, con un potencial de aceleración de 8 keV. A continuación, las imágenes del MEB-RD se trataron con un analizador de imágenes (Paci[®], CEMUP, Portugal) con el objetivo de diferenciar, y marcar en rojo, las áreas oscuras de las imágenes obtenidas, las cuales correspondían a las zonas en las que quedaron restos de partículas de proyección, de las áreas claras, correspondientes a las zonas de las superficies de Ti c.p. no cubiertas por partículas (Figura 4.1). Finalmente, con ayuda del analizador de imágenes se calculaba el porcentaje de área roja para cada imagen estudiada.

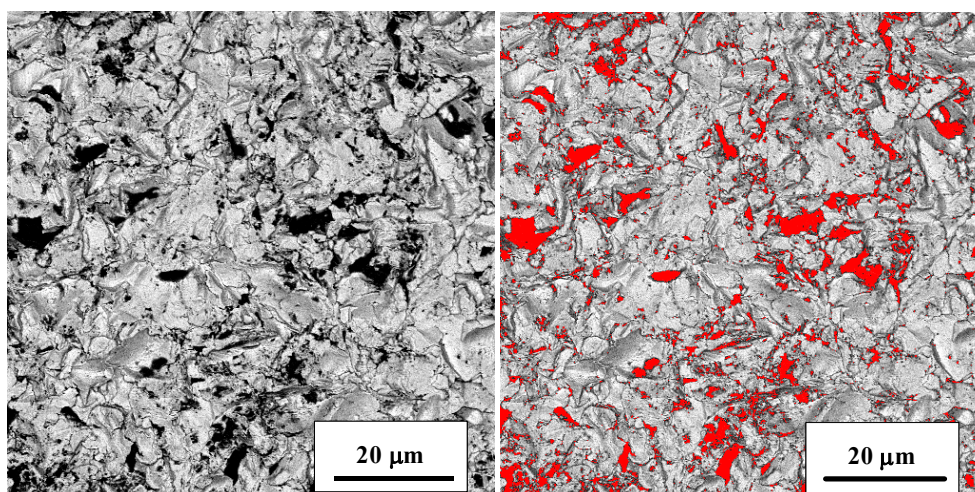


Figura 4.1 Muestra del tipo de análisis llevado a cabo para la determinación del %SC. En primer lugar se obtiene una imagen $\times 200$ SEM-RD de un campo de estudio (izquierda). A continuación, con un analizador de imágenes, se identifican las zonas oscuras de la imagen SEM-RD, correspondientes a partículas adheridas, se marcan en rojo (derecha), y finalmente se cuantifica del total de área observada, qué porcentaje corresponde a las partículas adheridas (color rojo). En este ejemplo el valor es de %SC = 13,21%.

Se analizaron 18 campos (imágenes) en cada grupo de muestras. Para seleccionar los campos, primero se inscribe un cuadrado de $3 \times 3 \text{ mm}^2$ en la muestra a estudiar. A continuación se divide en 36 porciones cuadradas iguales de $0,5 \times 0,5 \text{ mm}^2$. Finalmente, se seleccionaban porciones alternas, cada una de las cuales correspondía a una de las imágenes (campos) MEB-RD de magnificación $\times 200$ que se analizaban (Figura 4.2). El área total de análisis, por lo tanto, ha sido de $4,5 \text{ mm}^2$.

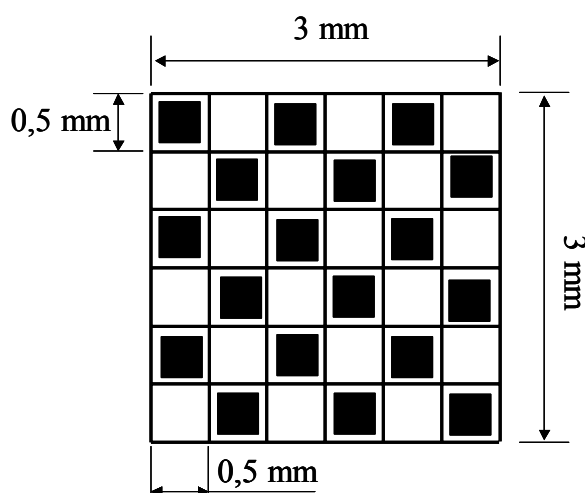


Figura 4.2 Representación esquemática del modo de selección de los campos analizados para la determinación de %SC, para cada una de las muestras. Los campos marcados con un cuadrado negro son los campos analizados, mientras que los cuadros blancos corresponden a los campos no analizados.

4.3.2.4. Área real

Las áreas reales (AR) se han calculado a partir de la obtención de la relación entre el área real y el área geométrica o aparente (AR/A). Las relaciones AR/A se han calculado a partir de la obtención de imágenes tridimensionales de las superficies por medio de la microscopía confocal láser (MCL).

El área geométrica de todas las muestras es la correspondiente a un círculo de 6 mm de diámetro, es decir, $A = 28,3 \text{ mm}^2$.

La MCL se realizó con un microscopio YCS 4D[®] (Leica Laser Technik, Alemania), adaptado a un microscopio óptico invertido (DMRIB[®], Leitz, Alemania). Las imágenes de MCL se capturaron en el modo de reflexión usando como fuente de iluminación la línea 488 nm de un láser criptón-argón.

Las imágenes se tomaron utilizando un objetivo x10. El tamaño de las mismas fue de 512x512 *pixels*. A través del ajuste del tamaño del orificio detector (*detector-pinhole*) se consiguió la máxima resolución lateral (660 nm) con el mínimo ruido posible. Cada una de las líneas de la imagen se determinó como el promedio de 4 líneas de barrido, a la velocidad de barrido estándar, lo cual reduce el ruido y mejora la calidad de la imagen. Ajustando la alternancia de la salida del láser a 10 mW se homogeneizó la iluminación de la muestra. El área geométrica de la imagen analizada fue de 1000 x 1000 μm^2 . La grabación y procesamiento de las imágenes tridimensionales, así como el cálculo de las relaciones AR/A se realizaron con un software estándar de Leica. Se analizaron un total de 6 discos por serie.

Una muestra del tipo de imágenes obtenidas se puede observar en la Figura 4.3.

Asimismo, se ha calculado un valor aproximado del total del área de Ti c.p. expuesta al medio como el valor AR corregido (ARC). La corrección consiste en tomar el valor AR y restarle el área proyectada que cubren las partículas que permanecen adheridas sobre su superficie. Como consecuencia, el cálculo de ARC se efectúa aplicando la ecuación:

$$ARC = AR - \left(AR * \left(\frac{\%SC}{100} \right) \right)$$

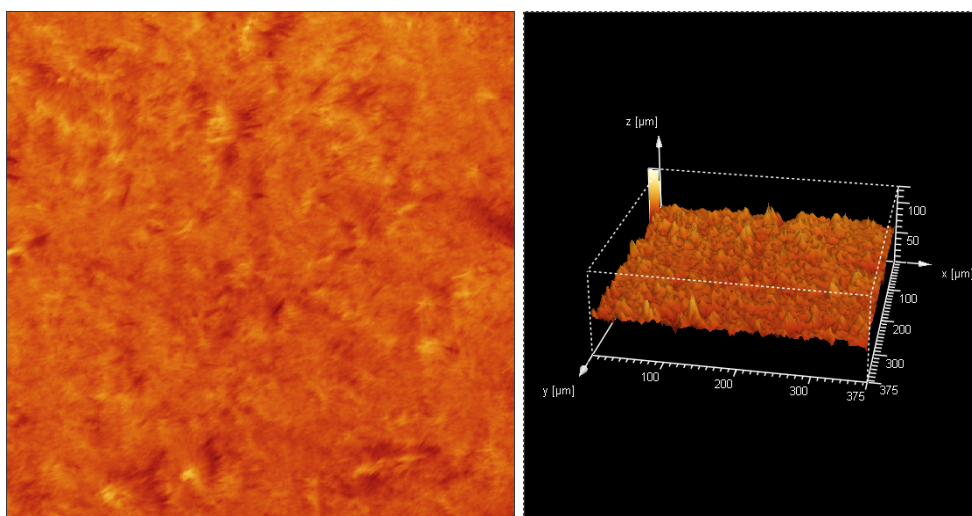


Figura 4.3 Ejemplo, de una muestra AL6, del tipo de imágenes obtenidas por MCL. Vista cenital (izquierda) y reconstrucción tridimensional (derecha) de la superficie.

4.3.2.5. Técnicas electroquímicas

4.3.2.5.1. Condiciones generales de ensayo

El electrolito empleado para llevar a cabo los estudios electroquímicos ha sido Hank's Balance Salt Solution (HBSS) (Sigma, Reino Unido). Este electrolito se ha seleccionado por ser una solución comercial con contenidos iónicos similares a los del plasma humano Tabla 4.I. La composición química exacta se detalla en la Tabla 4.II.

Tabla 4.I Composición iónica del HBSS empleado en los estudios electroquímicos y del plasma humano.

Ión	Concentración en HBSS [mM] ¹	Concentración en plasma [mM] ²
Na ⁺	141,7	142,0
K ⁺	5,8	5,0
Mg ²⁺	0,9	1,5
Ca ²⁺	1,3	2,5
Cl ⁻	147,7	103,0
HCO ₃ ⁻	4,2	27,0
HPO ₄ ²⁻	0,78	1,0
pH	7,2	variable

¹ [FON98] ² [LIK94]

La celda electroquímica se construyó con vidrio y polimetacrilato transparente, con una capacidad de 200 cm³. En todos los casos, antes de los ensayos, se selló la celda con Parafilm™ para evitar la evaporación del medio fisiológico.

El tipo de electrodo de referencia usado en todos los ensayos fue un electrodo de calomelanos (ESC), el cual tiene un potencial de +0,2415 V respecto al electrodo de

referencia de hidrógeno a 37° C [UHL53]. En esta Tesis Doctoral todos los potenciales están referidos al potencial del electrodo de calomelanos. Se usó un contraelectrodo de platino con un área de 800 mm².

Tabla 4.II *Composición química del HBSS empleado como electrolito en los estudios electroquímicos.*

Sales Inorgánicas	Concentración [g/l]
CaCl ₂ anhidro	0,14
KCl	0,40
KH ₂ PO ₄	0,06
MgCl ₂ ·6H ₂ O	0,10
MgSO ₄ ·7H ₂ O	0,10
NaCl	8,00
NaHCO ₃	0,35
Na ₂ HPO ₄ ·7H ₂ O	0,09
Otros componentes	
p-Glucosa	1,00
Rojo de fenol	0,01

La temperatura de trabajo de los ensayos fue de 37° C, controlados con una oscilación de ±0,1° C por medio de un baño termostático. 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.

Se ensayaron, como mínimo, dos discos de cada serie, excepto para la serie AL2, en la que sólo se pudo ensayar un disco.

4.3.2.5.2. 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 realizar 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) La cara del disco que se emplea para realizar la conexión eléctrica se pule con papel de esmeril de SiC del número 600.
- (2) Se lava el disco en ultrasonidos con acetona durante 15 min y con agua destilada durante otros 15 min. Se seca el disco al aire.
- (3) Para asegurar el contacto mecánico entre el cable y el disco, se pegan con una gota de Loctite[®] (Figura 4.4).

(4) Se pinta la superficie en contacto con el hilo de cobre con plata coloidal, para garantizar un buen contacto eléctrico (Figura 4.4).

(5) Se aísla el contacto eléctrico, así como las caras del disco que no se desean ensayar, con un recubrimiento de cera que consiste en una mezcla en fase líquida de Colophony (Fluka, Alemania) y Beeswax (Fluka, Alemania) en una proporción 1:3 p/p (Figura 4.4). Esta cera es aislante e inerte en el ambiente de trabajo [FON98].

(6) Se comprueba con un *tester* el aislamiento del contacto eléctrico.

Tras cumplimentar estos pasos, todas las muestras presentan un área de trabajo de $28,3 \text{ mm}^2$.

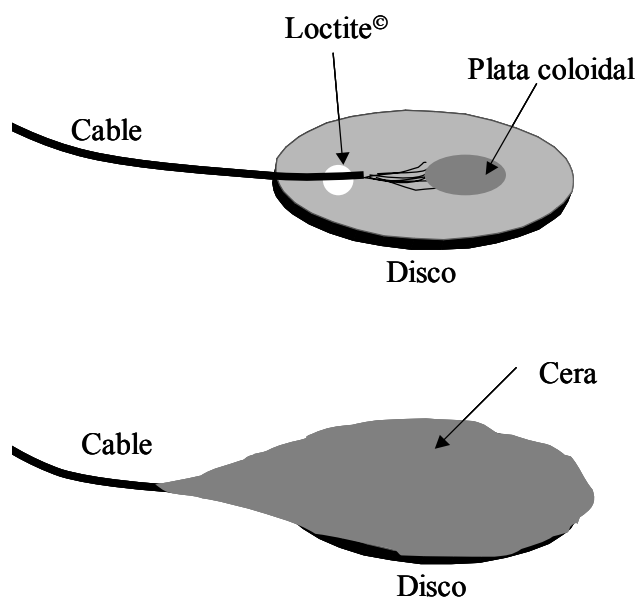


Figura 4.4 Representación esquemática de la conexión eléctrica y mecánicas de las muestras, así como del recubrimiento aplicado como aislante de la conexión.

4.3.2.5.3. Circuito abierto (E vs t)

Los ensayos de circuito abierto (E vs t) se llevaron a cabo de acuerdo a la norma ASTM G31-90. El potencial electroquímico o natural de corrosión (E_{com}) se midió durante el ensayo cuando se comprobó que la variación de potencial máxima en media hora no era superior a $\pm 3 \text{ mV}$. Los datos se registraban a intervalos de 4 s.

El registro de potencial eléctrico, y la adquisición de datos se realizó por medio de un potenciostato (273, EG&G PAR, EE.UU.) y un ordenador con software apropiado (352/252 v2.01, EG&G PAR, EE.UU.).

También se analizó una muestra de un disco sin tratamiento de granallado y sin tratamiento de pasivado (NoPas) con el objetivo de estudiar la influencia que la pasivación tiene sobre el E_{corr} .

4.3.2.5.4. Espectroscopía de impedancias (EIS)

4.3.2.5.4.1. Fundamentos

La espectroscopía de impedancias, también conocida como EIS (*Electrochemical Impedance Spectroscopy*) [GAB84]; [WAL86]; [GAB90]; [MAN93] es una técnica relativamente moderna, ya que se comenzó a aplicar en los años 70. 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 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. Se emplea principalmente en investigación, pero también se ha introducido en algunos procesos industriales.

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 decalaje 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 decalaje 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. Desde un punto de vista teórico, la impedancia o, genéricamente, la función de transferencia constituye el parámetro más completo que se puede medir en un sistema electroquímico ya que, si se midiese a lo largo de una gama infinita de frecuencias, contiene toda la información que se puede obtener de un sistema a través de medios puramente eléctricos.

Su carácter estacionario permite que cada medida sea el resultado de una media de valores, obteniéndose así una gran precisión; tanto en cuanto la elevada banda de frecuencias que

los aparatos actuales permiten evaluar hace posible el estudio de una amplia gama de procesos interfaciales. De esta manera, es especialmente adecuada para analizar sistemas cuyo comportamiento depende de varios procesos ocurriendo a diferentes velocidades, como es el caso de los del dominio de la corrosión.

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 biomateriales el número de circuitos aplicables se reduce en gran medida. Esto es así debido a que los metales empleados en medicina deben ser altamente resistentes a la corrosión y, por lo tanto, limitan el número de procesos que pueden ocurrir en la interfaz material-medio.

A partir de un esquema eléctrico dado, es posible representar de diversas formas los parámetros obtenidos en los experimentos de EIS. Una opción es la representación por medio de un diagrama de Nyquist. El gráfico de Nyquist permite identificar diferentes parámetros obtenidos en el ensayo de EIS; por ejemplo, se puede obtener R_f (la resistencia de transferencia de cargas del material estudiado), C (capacidad de la interfaz estudiada) y R_s (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.

Una segunda representación gráfica, la empleada en este trabajo, es el diagrama de Bode (Figura 4.5), que permite conocer la impedancia de transferencia tanto del material como del medio de trabajo por medio de una representación en coordenadas polares del módulo y el ángulo de fase de la impedancia total del sistema como función de la frecuencia. De esta manera, permite calcular los mismos parámetros que con el diagrama de Nyquist, pero de maneja más eficaz para sistemas complejos que requieren del estudio en un campo frecuencial de varios órdenes de magnitud.

Para lograr unos buenos resultados es necesario trabajar con un rango de frecuencias muy dinámico, de un mínimo de 6-7 décadas, con un límite inferior sumamente bajo, de entre 1-5 mHz. 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 EIS permite obtener otros parámetros, tras un proceso de calibración con patrones conocidos. Entre los parámetros que se pueden calcular destacan 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].

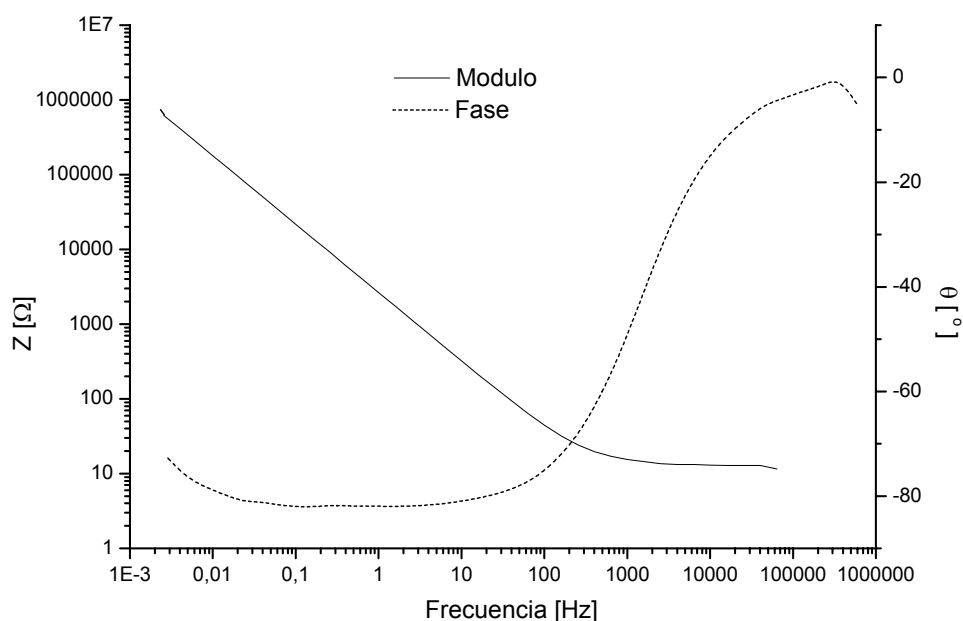


Figura 4.5 Ejemplo gráfico de la representación de un diagrama de Bode para uno de los resultados obtenidos en este Capítulo (muestra SI6). A partir del análisis de la gráfica se pueden calcular los parámetros electroquímicos y obtener un circuito equivalente, cuya función de transferencia, ajuste lo mejor posible la curva experimental obtenida.

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.

4.3.2.5.4.2. Condiciones de ensayo

El ensayo de EIS se realizó mediante la imposición de un potencial eléctrico sinusoidal entre la muestra estudiada y el electrodo de referencia con una amplitud de 5 mV, y con un barrido de frecuencias desde 60kHz hasta 2 mHz. El potencial medio aplicado fue el E_{corr} obtenido de los ensayos E vs t. Este potencial se generó y aplicó mediante un analizador de frecuencias Solartron 1250[®] (Tucker Technologies, EE.UU.). La medición de la corriente generada entre la muestra estudiada y el contraelectrodo se realizó con un potenciostato (273, EG&G PAR, EE.UU.) 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[®] (Tucker Technologies, EE.UU.). Los datos se registraron a 5 frecuencias por cada década.

Dada la baja relación señal–ruido de las señales estudiadas en un ensayo EIS, fue necesario tomar precauciones para apantallar el sistema estudiado y así 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 4.6.

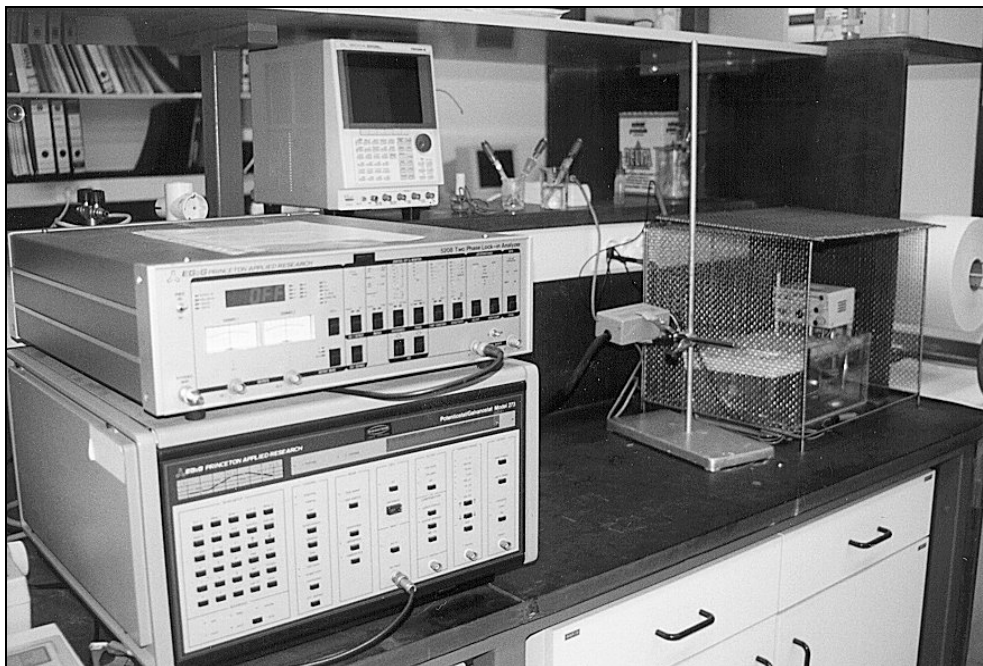


Figura 4.6 *Aparatos y montaje experimental empleado para llevar a cabo los ensayos de EIS. Foto obtenida de [ROD00].*

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 $0,1 \mu\text{F}$, 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.

Para obtener los circuitos equivalentes y el valor de los parámetros que modelan el comportamiento electroquímico de las distintas muestras, todos los datos se analizaron y se ajustaron con la ayuda del *software* especializado Equivalent Circuit[®], desarrollado por Boukamp [BOU89].

4.3.2.5.5. Voltametría cíclica (VC)

Se obtuvieron curvas de voltametría cíclica (VC) de los materiales estudiados de acuerdo con el método descrito en la norma ASTM G61-86, mediante el sistema de medida esquematizado en la Figura 4.7. Consiste en la imposición de un potencial eléctrico dado, que varía regularmente, entre la muestra estudiada y el electrodo de referencia, lo que genera el paso de una corriente entre la muestra y el contraelectrodo. El potenciostato generador de la rampa de potenciales y el software empleados son los mismos del Apartado 4.3.2.5.3.

Antes de iniciar el ensayo, se dejaba la muestra durante 15 minutos al potencial de inicio del barrido de potenciales, es decir, -400 mV. Tras este paso, se realizaba un barrido en la dirección más noble en el rango $-400\sim 3000$ mV, con una rampa de potencial de 1 mV/s. Una vez alcanzados los 3000 mV, el barrido se cambiaba de dirección hasta cerrar el ciclo de potencial y acabar el ensayo de nuevo a -400 mV. Los datos se registraron a intervalos de 3 s.

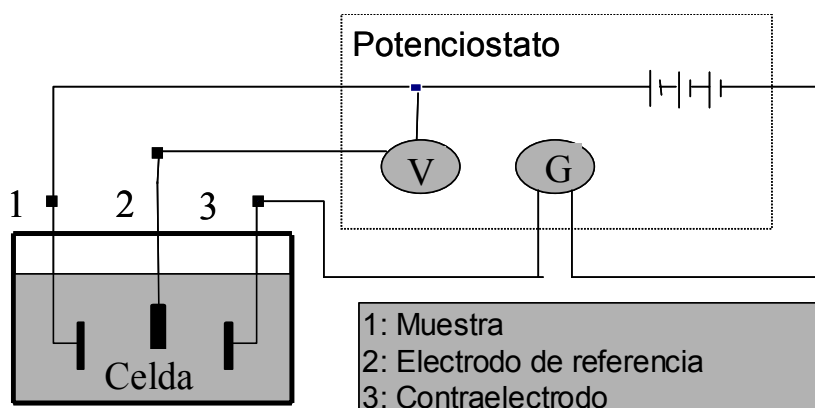


Figura 4.7 Esquema eléctrico de un ensayo de voltametría cíclica. Figura obtenida de [ROD00].

4.3.2.6. Tensiones residuales

4.3.2.6.1. Introducción

Las tensiones residuales en este trabajo se han determinado por medio de la difracción de rayos X (DRX) [SPC91]; [KKS93]. Existen otras técnicas de medición de las tensiones residuales como son los métodos mecánicos: taladrado y sección; y los métodos no lineales: ultrasonidos y corrientes magnéticas [NOK87a]; [SSC95]; [WAL01].

En la medición de las tensiones residuales por medio de DRX, se determina la deformación de la red cristalina del material, y se calculan las tensiones que han producido

las correspondientes deformaciones asumiendo una distorsión elásticolineal de la red cristalina. Aunque el término tensiones residuales es ampliamente empleado, las tensiones es una propiedad extrínseca que no se mide directamente. De hecho, todos los métodos de medición de las tensiones residuales requieren la medición de alguna propiedad intrínseca, como la deformación o la fuerza o el área, para después calcular las tensiones asociadas.

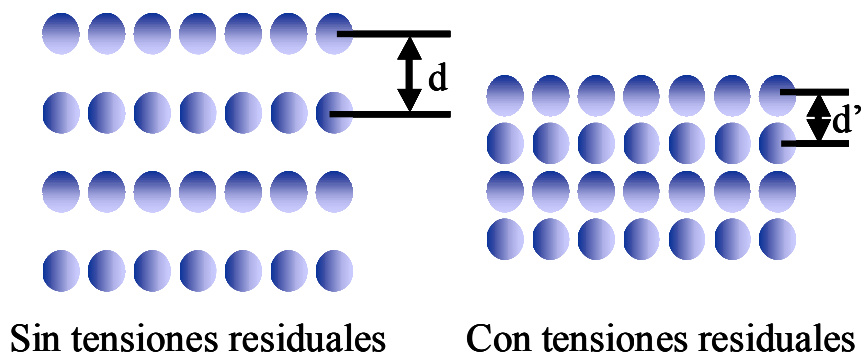
Los métodos mecánicos y no lineales tienen limitaciones significativas como la geometría de la pieza, en el primer caso; el gran error inducido en función de los parámetros metalúrgicos del material o la necesidad de patrones libres de tensiones, en el segundo caso; y la baja resolución lateral y en profundidad comparada con el método por DRX, en ambos casos.

Para determinar las tensiones por medio de la DRX, se han de determinar las deformaciones de la red cristalina en, al menos, dos orientaciones perfectamente conocidas referidas a la superficie de la muestra analizada. Por lo tanto, es aplicable a materiales cristalinos, con grano relativamente pequeño, y que produzcan difracción para cualquier orientación de la superficie ensayada. Las muestras deben ser metálicas o cerámicas, y deben generar un pico de difracción con alta intensidad y que no interfiera con picos vecinos. Esta técnica es única en el sentido de que se pueden determinar parámetros asociados a las tensiones residuales del material, tanto macroscópicas como microscópicas.

Las tensiones macroscópicas o macrotensiones, que son las que se han determinado en este trabajo, se extienden sobre distancias que son relativas al tamaño de grano del material. Son las tensiones de interés general en el análisis y el diseño de piezas con compromiso mecánico. Son una magnitud tensorial, es decir, su valor varía en función de la dirección en que se mida en un punto cualquiera del material. Las tensiones macroscópicas deforman uniformemente muchos cristales de la superficie. Esta distorsión uniforme de la red cristalina desplaza la posición angular del pico de difracción seleccionado para la medición de las tensiones residuales (Figura 4.8).

La difracción ocurre a un ángulo 2θ , definido por la ley de Bragg: $n\lambda = 2d \cdot \sin \theta$; donde n es el orden de difracción, λ es la longitud de onda de los rayos X, y d es la distancia interplanar de la familia de planos que difractan. Cualquier variación de la distancia interplanar d , se traduce en un desplazamiento en el ángulo de difracción 2θ (Figura 4.8).

Las tensiones microscópicas o microtensiones residuales, son una propiedad escalar que resulta de las imperfecciones que presenta la red cristalina (dislocaciones, maclas, etc.). Están asociadas a deformaciones de alcance inferior al tamaño de grano del material. Varían de punto a punto del material, alterando el espaciado de la red cristalina y provocando el ensanchamiento del pico de difracción de estudio.



Ley de Bragg: $n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \text{sen } \theta = \text{Cte} \Rightarrow \text{Si } d \text{ varía, } \theta \text{ varía}$

Figura 4.8 Esquema que representa el fundamento de la utilización de la DRX para la medición de las tensiones residuales superficiales macroscópicas a través del cálculo de la deformación que provocan en la red cristalina del material.

Así pues, las tensiones residuales macroscópicas se pueden determinar analizando el desplazamiento del pico del material y las microscópicas analizando el ensanchamiento del mismo pico.

4.3.2.6.2. Fundamentos

La Figura 4.9 muestra la difracción de un haz monocromático de rayos X a un ángulo de difracción 2θ elevado para dos orientaciones diferentes de la superficie respecto al haz de rayos X incidente. El ángulo ψ define la orientación como el ángulo entre la normal a la superficie y la bisectriz de los ángulos de incidencia y difracción, o lo que es lo mismo, el ángulo entre la superficie y la normal a los planos cristalinos que difractan. En (a) el ángulo $\psi = 0$ y la presencia de las tensiones residuales en la muestra provoca una contracción de acuerdo al módulo de Poisson, reduciendo el espaciado interplanar y, como consecuencia, se produce un ligero aumento del valor del ángulo de difracción 2θ . En (b) la muestra se ha rotado un ángulo ψ y las tensiones residuales presentes en la superficie de la muestra hacen aumentar el espaciado interplanar de los planos que difractan más allá del estado libre de tensiones, y el ángulo de difracción disminuye. La medida del cambio en la posición angular del pico de difracción para al menos dos orientaciones definidas de la muestra permite el cálculo de las tensiones presentes en el plano de difracción, el que contiene los haces de Rayos X de incidencia y difracción.

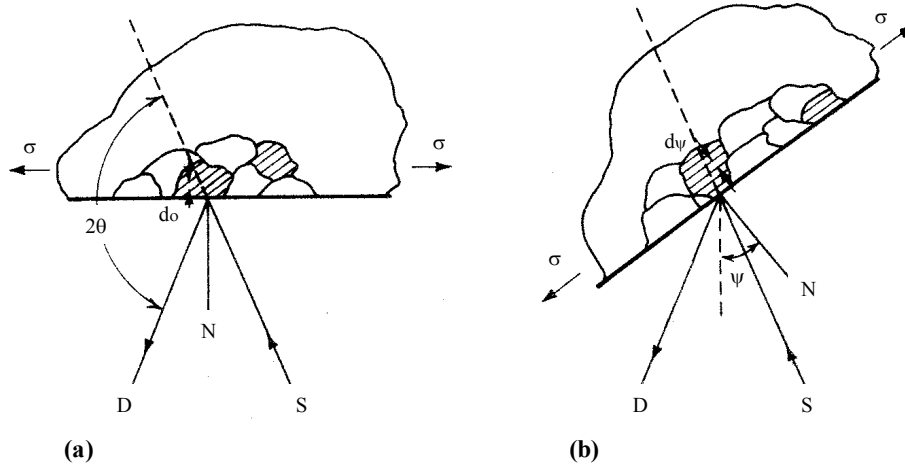


Figura 4.9 Representación esquemática del principio teórico-práctico de la medición de las tensiones residuales por DRX (Ver texto). (a) $\psi = 0$. (b) $\psi = \psi$ (la muestra se rota un ángulo ψ conocido). D, detector de rayos X; S, fuente de rayos X; N, normal a la superficie. Figura adaptada de [PRE81a].

El cálculo de las tensiones está basado en que, asumiendo tensiones planas en la superficie tensionada, y de acuerdo a la teoría elástico-lineal se establece que:

$$\varepsilon_\psi = \left[\frac{1+\nu}{E} \cdot \sigma \cdot \text{sen}^2 \psi \right] - \left[\left(\frac{\nu}{E} \right) \cdot (\sigma_1 + \sigma_2) \right]$$

donde ε_ψ es la deformación en la dirección ψ ; ν y E los módulos de Poisson y Young del material, respectivamente; σ_1 y σ_2 las tensiones principales en el plano de la superficie y σ la tensión residual en el punto de ensayo de la superficie.

Si d_ψ es la distancia interplanar en la dirección ψ (Figura 4.9) y d_{ws} la distancia interplanar libre de tensiones residuales, se obtiene:

$$\varepsilon_\psi = \left[\left(\frac{1+\nu}{E} \right)_{(hkl)} \cdot \sigma \cdot \text{sen}^2 \psi \right] - \left[\left(\frac{\nu}{E} \right)_{(hkl)} \cdot (\sigma_1 + \sigma_2) \right] = \frac{d_\psi - d_{ws}}{d_{ws}}$$

donde los subíndices (hkl) en los operandos donde intervienen las constantes elásticas indican que éstas no son las generales del material policristalino, sino las de la dirección cristalográfica perpendicular a los planos que difractan, expresados por sus índices de Miller (hkl). Debido a la anisotropía elástica, las constantes elásticas en la dirección [hkl] varían significativamente de los valores del material policristalino, que son una media de todas las posibles direcciones de la red cristalográfica.

Consecuentemente, el espaciado interplanar para cualquier dirección ψ es:

$$d_{\psi} = \left[\left(\frac{1+\nu}{E} \right)_{(hkl)} \cdot \sigma \cdot d_{ws} \cdot \text{sen}^2 \psi \right] - \left[\left(\frac{\nu}{E} \right)_{(hkl)} \cdot d_{ws} \cdot (\sigma_1 + \sigma_2) + d_{ws} \right]$$

Es decir, d_{ψ} es función lineal del $\text{sen}^2 \psi$. Así, el método empleado, llamado método del $\text{sen}^2 \psi$ [HILL71], persigue obtener las gráficas de esta relación lineal para los materiales ensayados (Figura 4.10) al obtener el valor de distancia interplanar para múltiples orientaciones ψ de la muestra, de manera que, no sólo se puede determinar la pendiente de la curva, sino también asegurar la linealidad de la misma.

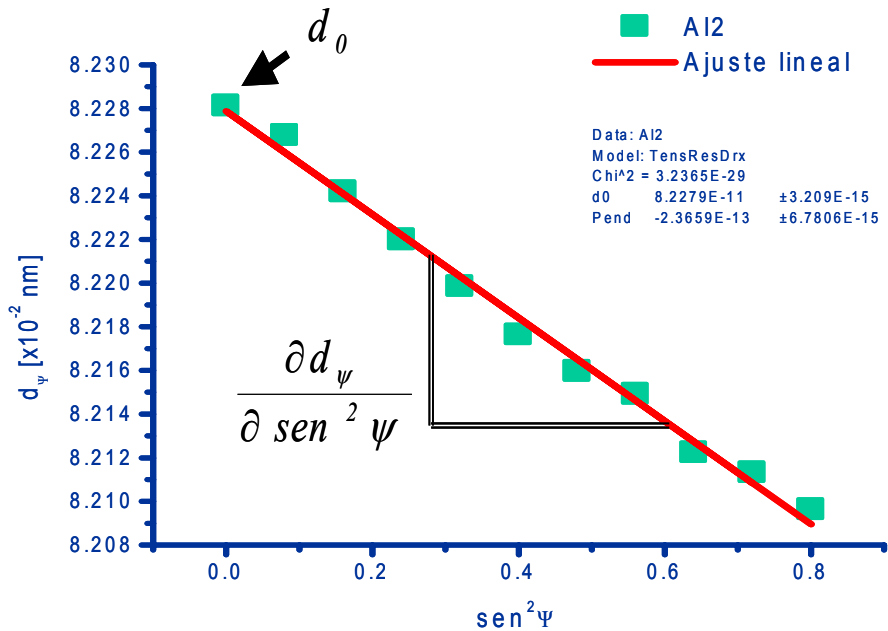


Figura 4.10 Representación gráfica de la distancia interplanar en función del $\text{sen}^2 \psi$ de un ensayo llevado a cabo en esta Tesis Doctoral, en el que se ejemplifica la metodología utilizada para la determinación de las tensiones residuales por el método del $\text{sen}^2 \psi$. La pendiente de la curva ajustada y la ordenada en el origen son los parámetros que se extraen de esta representación para el posterior cálculo de la tensión residual.

De la ecuación anterior se puede obtener que:

$$\sigma = \left(\frac{E}{1+\nu} \right)_{(hkl)} \cdot \frac{1}{d_{ws}} \cdot \frac{\partial d_{\psi}}{\partial \text{sen}^2 \psi}$$

Esta es la ecuación en la que se basa el método referido. El primer multiplicando, las relaciones elásticas en la dirección cristalográfica de estudio, se pueden obtener empíricamente y, en muchos casos, están tabuladas. El segundo multiplicando, el inverso

de la distancia interplanar cuando no hay tensiones residuales, asumiendo que $E \gg \nu$, se puede substituir por d_0 , es decir, la distancia interplanar para $\psi = 0$ (Figura 4.9), ya que:

$$d_0 = d_{ws} \cdot \left[1 - \left(\frac{\nu}{E} \right)_{(hkl)} \cdot (\sigma_1 + \sigma_2) \right]$$

Por último, el tercer multiplicando es la pendiente de la curva, ajustada por mínimos cuadrados, que relaciona las distancias interplanares con el $\sin^2 \psi$ (Figura 4.10).

El método mejora en precisión [PRE81a]; [NOK87b]; [CUL78]:

1.- Cuanto mayor es el ángulo de difracción 2θ seleccionado, puesto que minimiza el error en la medida de la distancia interplanar calculada (Figura 4.11).

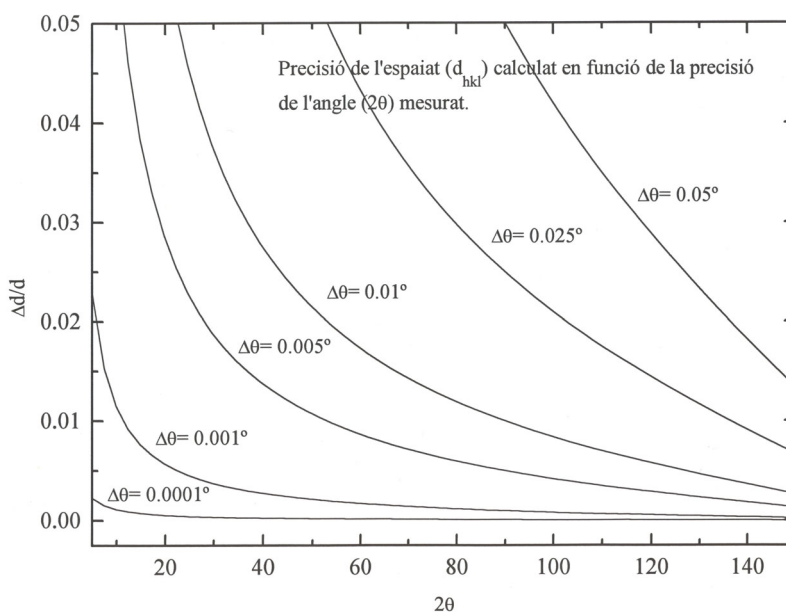


Figura 4.11 Representación gráfica del error inducido en la determinación de la distancia interplanar en función del valor del ángulo de difracción estudiado. Figura cortesía del Dr. F. Guirado.

2.- Cuanto mayor sea el número de orientaciones ψ analizadas, puesto que mejora el ajuste de la curva obtenida y, por lo tanto, el valor de la pendiente. Sin embargo, el número de orientaciones medidas para una misma muestra es un compromiso entre la precisión y el tiempo de medida, puesto que la obtención del pico de difracción para una orientación consume tiempos superiores a una hora de DRX.

3.- Cuanto mejor sea el método matemático para determinar la posición del pico de difracción obtenido, puesto que las variaciones de ángulo que se producen son muy pequeñas. Se han desarrollado distintos métodos más o menos sofisticados [GUC80]; [NOK87b], pero ninguno es óptimo para todas las situaciones.

4.- Cuanta mayor certeza se tenga en el valor de las constantes elásticas. Tal y como se ha comentado previamente, existen tablas con los valores de estas constantes, determinadas empíricamente, para diferentes direcciones cristalográficas. Siempre que sea posible, se debe trabajar con planos de difracción de cuyas direcciones perpendiculares conozcamos las constantes elásticas.

Por último, cabe destacar que, en algunas ocasiones, se pueden producir desviaciones en el normal comportamiento lineal de las curvas d_ψ vs $\text{sen}^2 \psi$, tal y como se muestra en la Figura 4.12 [NOK87c]; [HOU93]. La curva quebrada correspondería a un material con un elevado gradiente de tensiones desde la superficie hacia el interior del material. La curva sinusoidal correspondería a un material texturado. La curva dividida en dos ramas (para los ángulos ψ positivos y negativos) corresponde a un material en estado triaxial de tensiones o con una fuerte deformación de cizalladura en la superficie.

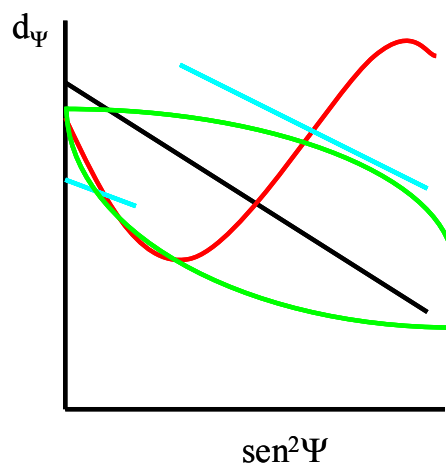


Figura 4.12 Representación gráfica de las posibles anomalías en el comportamiento lineal de las curvas d_ψ vs $\text{sen}^2 \psi$ para la medición de tensiones residuales por DRX. Curva azul: material con fuerte gradiente de tensiones. Curva roja: material texturado. Curva verde: material en estado triaxial de tensiones o con una tensión de cizalladura elevada. Curva negra: material con un comportamiento normal.

4.3.2.6.3. Condiciones de ensayo

La obtención de los difractogramas se llevó a cabo con un difractómetro (D500, Siemens, Alemania) (Figura 4.13) dotado de la configuración Bragg-Brentano, con una fuente de

emisión de Cu-K α con un filtro de níquel, y condiciones de emisión a 40 kV y 50 mA. La ventana empleada permitía irradiar la práctica totalidad de la superficie ensayada.



Figura 4.13 *Difractómetro empleado para la determinación de las tensiones residuales.*

Se estudió la posición del pico correspondiente al plano (21.3) de la red hexagonal del Ti c.p., ubicado en la posición $2\theta_{(21.3)} = 139,5^\circ$. Para ello se inició el barrido de ángulos a 135° y se paró a 143° , con un paso de $0,05^\circ$ y un tiempo de recuento por paso de 20 s. Las constantes elásticas para esta dirección cristalográfica, de acuerdo con [PRE81a], son:

$$\left(\frac{E}{1 + \nu} \right)_{(21.3)} = 90,3 \pm 1,4 \text{ GPa}$$

Se estudió la posición de $2\theta_{(21.3)}$ para cada muestra en un conjunto de 11 orientaciones diferentes; para $\psi = -58,05^\circ; -48,45^\circ; -39,23^\circ; -29,33^\circ; -16,43^\circ; 0^\circ; 23,58^\circ; 34,45^\circ; 43,85^\circ; 53,13^\circ; \text{ y } 63,43^\circ$.

Para el ajuste de los picos, por medio de una función pseudo-Voigt, y la determinación de la posición de los mismos, por el método de FWHM (*Full-width at a half maximum*), se empleó el programa WinPlotR[®] [PW-WIN]. Con él también se han aplicado, sobre los datos experimentales, y antes del ajuste, una corrección de ruido, así como una corrección de Lorentz para separar el pico $K\alpha_2$, para acabar con un filtro de suavizamiento. Un ejemplo del tipo de corrección, ajuste y posicionamiento del pico se detalla en la Figura 4.14.

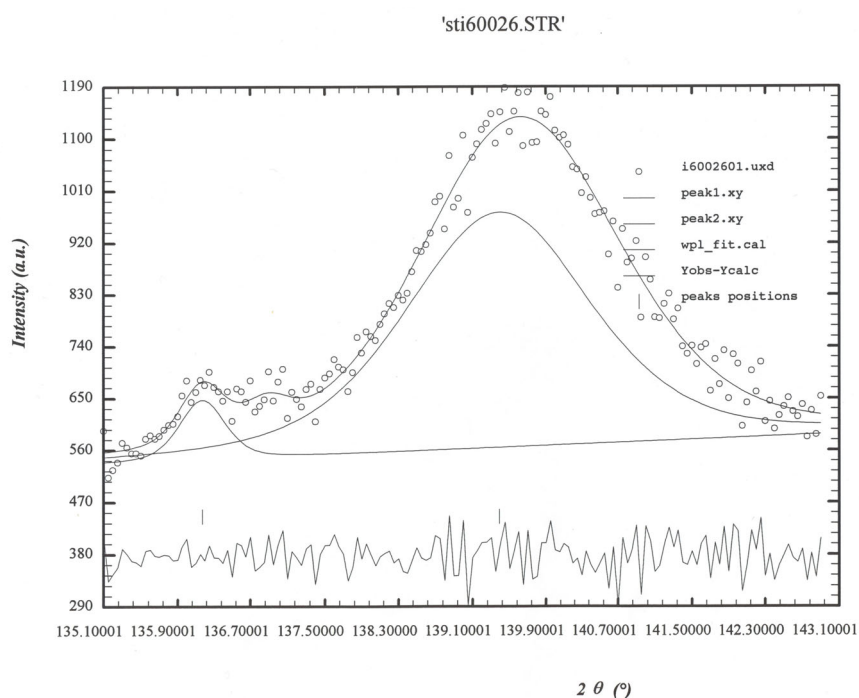


Figura 4.14 Ejemplo de tratamiento matemático (muestra SI2) llevado a cabo para obtener la posición del pico de difracción minimizando el error.

Los datos experimentales de posición de los ángulos se convirtieron, aplicando la ecuación de Bragg, en los valores de distancia interplanar d_{ψ} . El graficado de d_{ψ} vs $\sin^2 \psi$, y el ajuste por mínimos cuadrados para obtener la pendiente de las rectas se efectuó con software apropiado (Origin[®] v6.1, Microcal, EE.UU.) (Figura 4.10).

Se analizó una muestra de cada una de las superficie estudiadas.

4.3.2.7. Estadística

Para determinar la significación estadística de las diferencias de las medias en los diferentes parámetros estudiados se han calculado tablas ANOVA con test de comparación múltiple de Fisher, cuando la comparación se ha estudiado entre más de dos series de materiales, y se han llevado a cabo tests de la t-Student cuando la comparación se ha realizado entre dos series de materiales. En todos los casos, la significación de las diferencias se ha establecido para $p < 0,05$.

Las regresiones lineales para determinar qué parámetros son significativos para explicar la respuesta de la corriente que pasa por las muestras, durante el ensayo de voltametría cíclica, se han realizado con la metodología de regresión paso a paso hacia atrás (*stepwise backward*). Esta metodología se basa en la eliminación de los términos no significativos, empezando

por el de menor significación, hasta que todos los términos que resten en el modelo sean significativos. Los tests de la t de Student para evaluar la significación de los términos se han realizado también con significación para $p < 0,05$. El término independiente se ha mantenido siempre en la expresión de la regresión lineal, cualquiera que fuese su nivel de significación, puesto que no se quiso imponer que la regresión pasase por el origen de coordenadas, al no tener significado físico.

Todos estos tests se han llevado a cabo con la ayuda de un software apropiado (MINITAB™ Release 13.1, Minitab Inc., EE.UU.).

4.4. Resultados

4.4.1. Rugosidad

En la Tabla 4.III se detallan los resultados de rugosidad para las distintas superficies de Ti c.p. estudiadas.

Tabla 4.III Valores medios \pm desviación estándar de rugosidad obtenidos para las distintas superficies de Ti c.p. estudiadas.

Tratamiento	R_a [μm]	P_c [$/\text{cm}$]
Ti	$1,25 \pm 0,2$	$127,3 \pm 35,1$
SI2	$3,67 \pm 0,1$	$90,7 \pm 11,3$
AL2	$4,12 \pm 0,1$	$82,4 \pm 7,4$
SI6	$5,62 \pm 1,8$	$64,3 \pm 21,1$
AL6	$5,98 \pm 0,8$	$67,2 \pm 12,2$
SI9	$7,45 \pm 0,7$	$52,2 \pm 7,4$
AL9	$8,28 \pm 2,0$	$41,0 \pm 6,4$

Como era de esperar, cuanto mayor es el tamaño de la partícula, tanto mayor es el valor de R_a y más pequeño el de P_c , con diferencias estadísticamente significativas. De la misma manera, se han determinado diferencias estadísticamente significativas en los valores de R_a para las muestras granalladas con el mismo tamaño de partícula, pero diferente naturaleza de partícula. Los discos tratados con partículas de SiC tienen valores de R_a ligeramente inferiores a los tratados con partículas de Al_2O_3 . Cabe destacar que los valores de R_a y P_c obtenidos con esta técnica, la perfilometría láser, son superiores e inferiores, respectivamente, a los obtenidos con la técnica empleada en el resto de la Tesis Doctoral, la perfilometría de contacto.

4.4.2. Porcentaje de la superficie cubierta por las partículas

Los resultados de %SC se muestran en la Tabla Tabla 4.IV.

Tabla 4.IV Valores de %SC, AR/A , AR y ARC para todos los tipos de superficies de Ti c.p. estudiadas.

Tratamiento	%SC [%] \pm DE	$AR/A \pm$ DE	AR [mm^2] \pm DE	ARC [mm^2] \pm DE
Ti	0	$1,83 \pm 0,3$	$51,8 \pm 8$	$51,8 \pm 8$
SI2	$8,2 \pm 1$	$3,56 \pm 0,3$	$100,6 \pm 9$	$92,5 \pm 9$
AL2	$16,1 \pm 2$	$3,36 \pm 0,3$	$95,0 \pm 9$	$79,7 \pm 9$
SI6	$10,8 \pm 2$	$4,28 \pm 0,4$	$121,0 \pm 11$	$107,9 \pm 11$
Al6	$15,9 \pm 4$	$4,28 \pm 0,4$	$121,0 \pm 10$	$101,8 \pm 11$
SI9	$8,3 \pm 2$	$4,51 \pm 0,6$	$127,6 \pm 17$	$117,0 \pm 17$
AL9	$14,4 \pm 4$	$4,47 \pm 0,5$	$126,4 \pm 13$	$108,2 \pm 14$

DE: Desviación estándar. $A = 28,3 \text{ mm}^2$

No hay diferencias estadísticamente significativas entre el Ti c.p. granallado con partículas del mismo material, pero con diferente tamaño de partícula. Sin embargo, los discos granallados con partículas de Al_2O_3 tienen un valor de %SC superior a los granallados con SiC, cualquiera que sea el tamaño de partícula empleado, con diferencias estadísticamente significativas. Las imágenes de MEB-RD muestran cualitativamente este resultado (Figura 4.15).

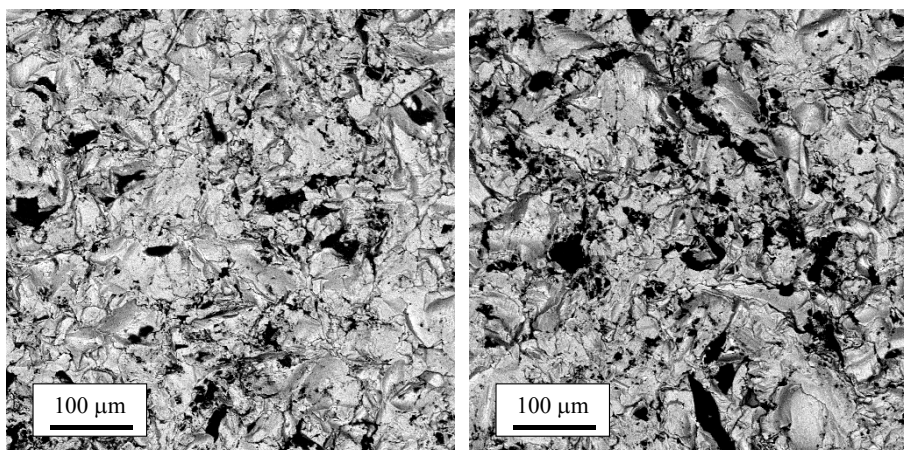


Figura 4.15 Ejemplo comparativo de dos imágenes MEB-RD para SI6 (izquierda) y AL6 (derecha), donde las áreas oscuras corresponden a las partículas adheridas.

4.4.3. Área real

Las AR y ARC calculadas se muestran en la Tabla 4.IV. Los valores de ARC se incrementan claramente al granallar el Ti c.p. y, además, cuanto mayor es el tamaño de las partículas empleadas, mayor es el valor de ARC, cualquiera que sea el material de las mismas. Sin embargo, las diferencias observadas en los valores de ARC sólo son estadísticamente significativas entre el Ti c.p. granallado con partículas pequeñas (series AL2 y SI2) comparados con todo el resto de tratamientos de granallado. Tampoco se han obtenido diferencias estadísticamente significativas entre series granalladas con el mismo tamaño de partícula y diferente naturaleza. Las muestras de la serie Ti, la no granallada, tienen los valores de ARC más pequeños con diferencias estadísticamente significativas con todo el resto de superficies analizadas.

4.4.4. Comportamiento electroquímico

4.4.4.1. Circuito abierto

La Figura 4.16 muestra un ejemplo representativo de las curvas E vs t para cada uno de los tipos de superficies de Ti c.p. ensayados. El E_{corr} está, aproximadamente, entre -275 y -150

mV para todas las series estudiadas, excepto para los discos NoPas, cuyo E_{corr} se determina en valores menos nobles. No se aprecian tendencias significativas en el comportamiento a circuito abierto, así como en los valores de E_{corr} , debidas al tamaño o la naturaleza de las partículas de proyección empleadas en el granallado.

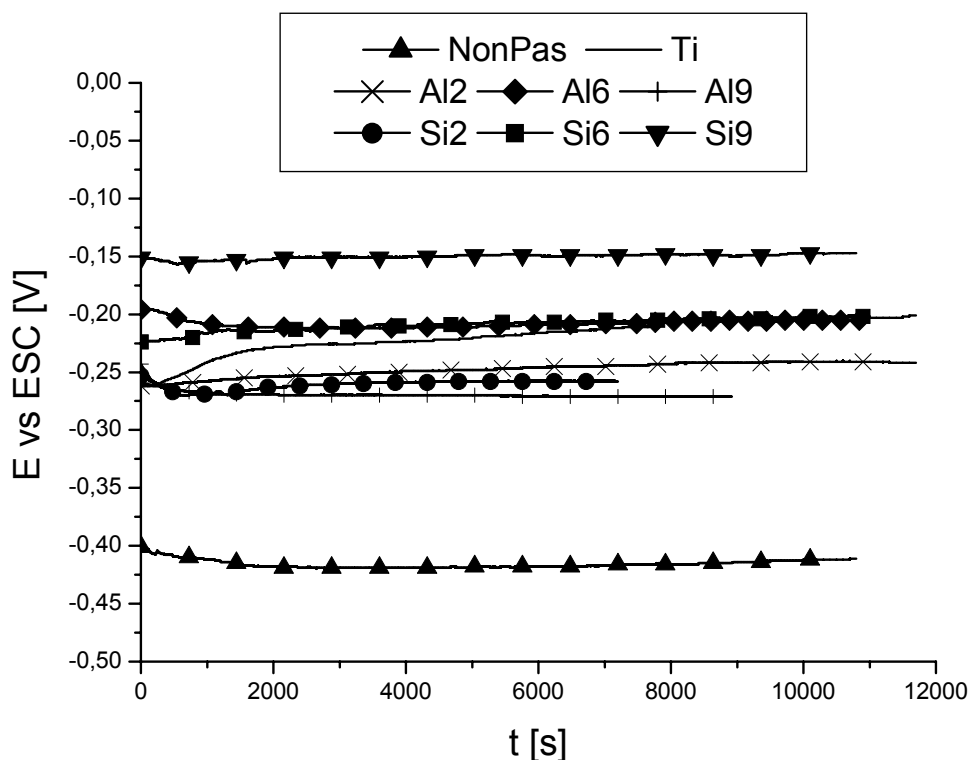
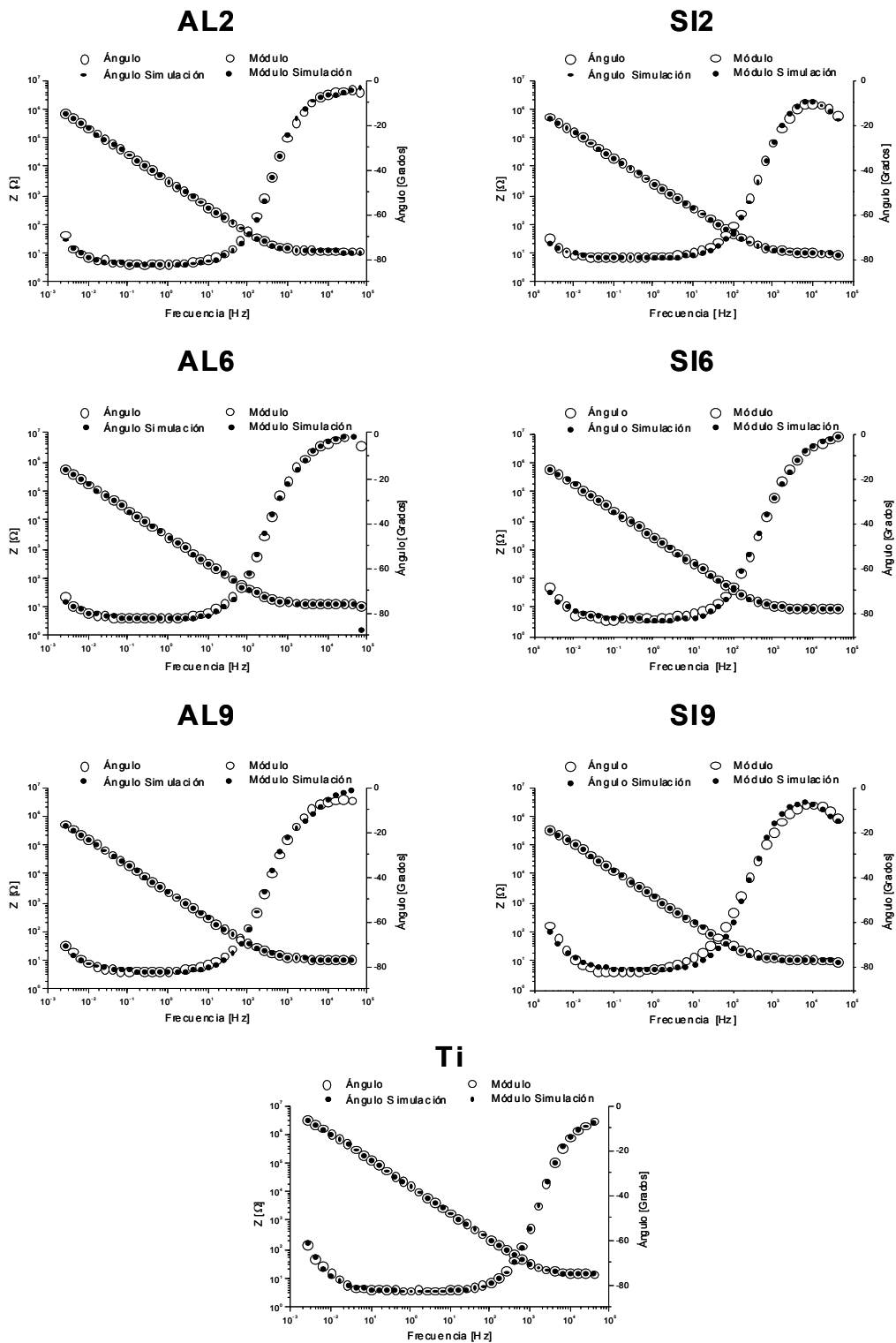


Figura 4.16 Ejemplo de curvas en circuito abierto (E vs t) para cada una de las superficies de Ti c.p.

4.4.4.2. EIS

Los datos obtenidos de la espectroscopia de impedancias para los diferentes materiales y tiempos de ensayo se muestran en la Figura 4.17.

Tal y como se ha explicado en el Apartado 4.3.2.5.4, 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. Para todas las superficies, cualquiera que fuese el tratamiento de granallado llevado a cabo, incluso para el Ti c.p. sin granallar, se ha propuesto el ajuste de un mismo y simple circuito equivalente (Figura 4.18). Este circuito consiste en la resistencia del electrolito (R_e) en serie con una asociación en paralelo de la resistencia de transferencia (R_p), de la densa capa de óxido de titanio que protege al Ti c.p., y un elemento de fase constante (Y_0 -CPE), el cual describe el comportamiento capacitivo de esa misma capa protectora de óxido de titanio.



4.17 Representación del diagrama de Bode de los resultados obtenidos con EIS para cada una de las superficies de Ti c.p. estudiadas. En el diagrama se representa el módulo y la fase para la admitancia del sistema, así como los puntos de ajuste obtenidos con la simulación del circuito de la Figura 4.18.

El Y_0 -CPE se utiliza para modelar un ligero desvío del comportamiento capacitivo ideal. De acuerdo con la notación de Boukamp [BOU89], la impedancia de un CPE se define como:

$$Z_{CPE} = 1 / (Y_0(j\omega)^n)$$

Siendo Y_0 (admitancia) y n (exponente) los parámetros del CPE. Si el exponente $n = 1$, el Y_0 -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 [BOU89], por lo que, en este caso, se hace necesaria su utilización con el fin de tener en cuenta las evidentes heterogeneidades topográficas y químicas de las superficies granalladas.

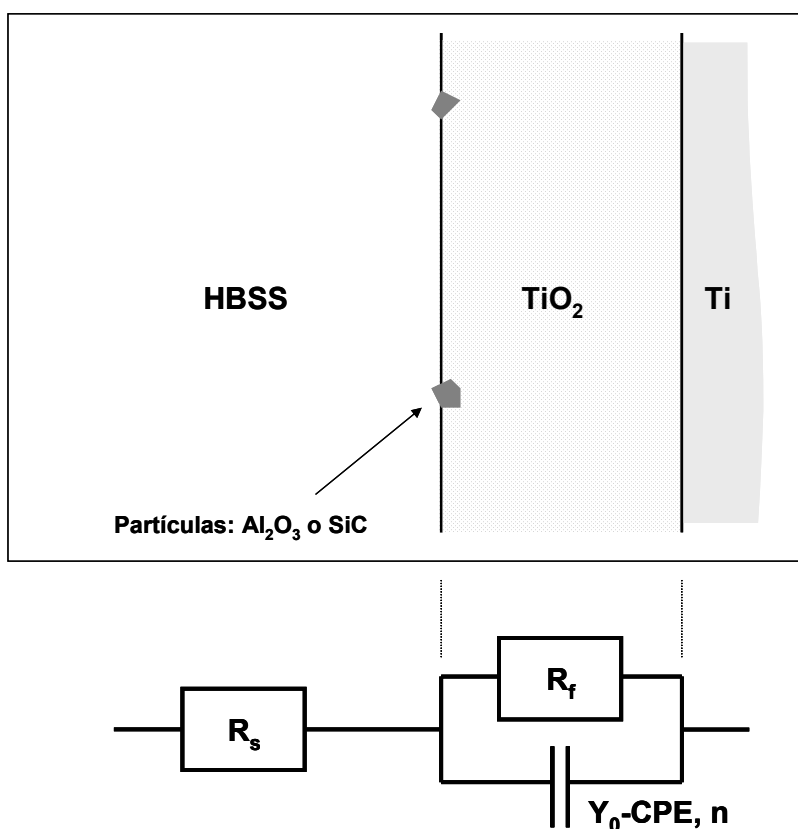


Figura 4.18 Modelo del circuito equivalente obtenido mediante EIS para todas las superficies de Ti c.p. estudiadas. R_s : Resistencia del fluido; R_f : resistencia del óxido protector; Y_0 -CPE: elemento de fase constante del óxido protector, n : exponente del elemento de fase constante, HBSS: Hank's Balance Salt Solution.

Los valores de los parámetros del circuito equivalente producto del ajuste no lineal de los resultados obtenidos (Figura 4.17), así como los de medición de la calidad del ajuste χ^2 , se detallan en la Tabla 4.V.

Tabla 4.V Valores de los elementos del circuito equivalente (R_s , R_f , Y_0 -CPE, n) de la Figura 4.17 y de χ^2 , para todas las superficies de Ti c.p. estudiadas. ε : error estimado en el ajuste.

	R_s+R_f		Y_0 -CPE	$n \pm \varepsilon$	χ^2
	R_s [Ωcm^2] $\pm \varepsilon$	[$M\Omega\text{cm}^2$] $\pm \varepsilon$	[$\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}\text{s}^n \times 10^{-5}$] $\pm \varepsilon$		
Ti	15,0 \pm 0,2	2,47 \pm 0,1	4,3 \pm 0,1	0,92 \pm 0,001	3,29 $\cdot 10^{-4}$
SI2	10,9 \pm 0,2	1,26 \pm 0,1	20,0 \pm 0,1	0,88 \pm 0,003	1,05 $\cdot 10^{-3}$
AL2	12,4 \pm 0,2	1,06 \pm 0,4	25,7 \pm 0,3	0,91 \pm 0,002	2,34 $\cdot 10^{-3}$
SI6	9,5 \pm 0,1	0,83 \pm 0,1	23,9 \pm 0,2	0,91 \pm 0,002	1,56 $\cdot 10^{-3}$
AL6	13,4 \pm 0,2	1,17 \pm 0,2	25,0 \pm 0,2	0,91 \pm 0,002	1,08 $\cdot 10^{-3}$
SI9	11,6 \pm 0,3	0,33 \pm 0,1	39,3 \pm 0,1	0,90 \pm 0,005	6,38 $\cdot 10^{-3}$
AL9	11,2 \pm 0,2	0,77 \pm 0,2	28,2 \pm 0,3	0,91 \pm 0,003	2,56 $\cdot 10^{-3}$

Los valores de resistencia de transferencia de la capa protectora de TiO_2 (R_f) son, en todos los casos, superiores a $0,3 M\Omega\text{cm}^2$ y los del elemento de fase constante mayores de $4,3 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1}\text{cm}^{-2}\text{s}^n$. Se aprecia una tendencia, sólo alterada por los resultados para AL2, a disminuir el valor de R_f al aumentar la rugosidad del Ti c.p., siendo más significativa en los materiales granallados con SiC que en los granallados con Al_2O_3 . Para los valores de Y_0 -CPE, la tendencia es inversa a la obtenida con R_f . Los valores de n , demuestran que el comportamiento se desvía poco del de una capacidad pura, ya que el valor, en todos los casos, es próximo a 0,9, es decir, cercano a la unidad.

En general, se han obtenido ajustes muy buenos, con valores de χ^2 del orden de 10^{-3} , visualizados en la Figura 4.17.

En todos los casos, R_s es del orden de los 10-15 Ωcm^2 , lo cual es razonable para un fluido con iones conductores como el HBSS.

4.4.4.3. Voltametría cíclica

En las Figuras 4.19 y 4.20 se muestran de manera comparativa los resultados obtenidos para los ensayos de VC, en un disco de cada una de las superficies de Ti c.p. estudiadas.

El principal resultado es que cuanto mayor es el tamaño de las partículas de proyección y, por lo tanto, la rugosidad, para una misma naturaleza de partículas de proyección, mayor es la corriente que pasa por la muestra en todo el rango de potenciales de estudio.

El Ti c.p. granallado con partículas de Al_2O_3 no muestra diferencias remarcables con respecto al comportamiento potenciodinámico del metal sin granallar Figura 4.19. Sin embargo, los materiales granallados con partículas de SiC, cuando alcanzan valores de potencial de polarización más allá de los 1000 mV, muestran incrementos en la corriente de

más de un orden de magnitud comparados con el Ti c.p. granallado con partículas de Al_2O_3 , incluso de mayor tamaño (Figura 4.20).

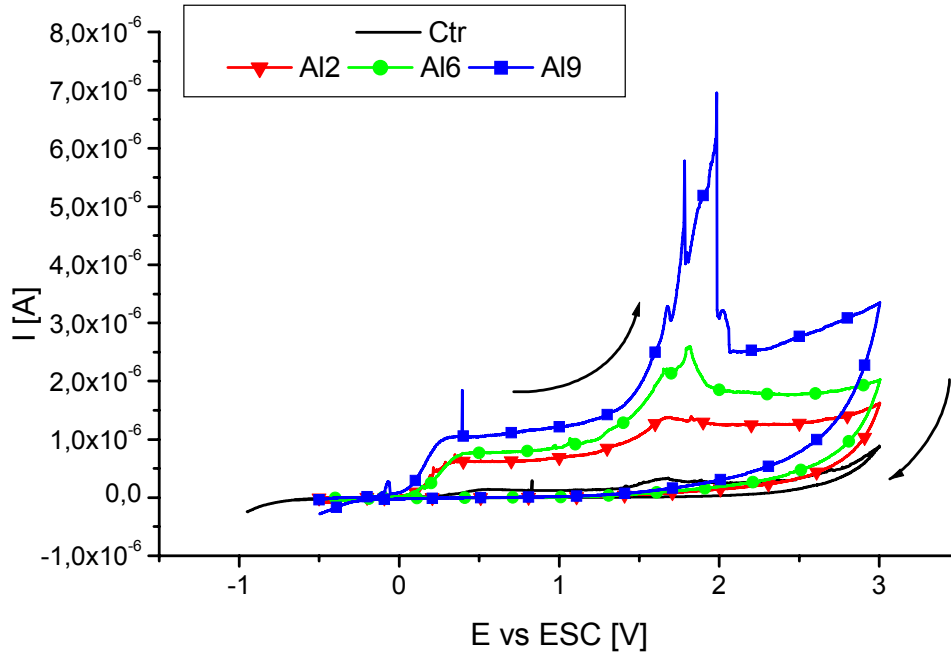


Figura 4.19 Curvas de VC representativas del comportamiento del material sin granallar (Ti) y del Ti c.p. granallado con los distintos tamaños de partículas de Al_2O_3 .

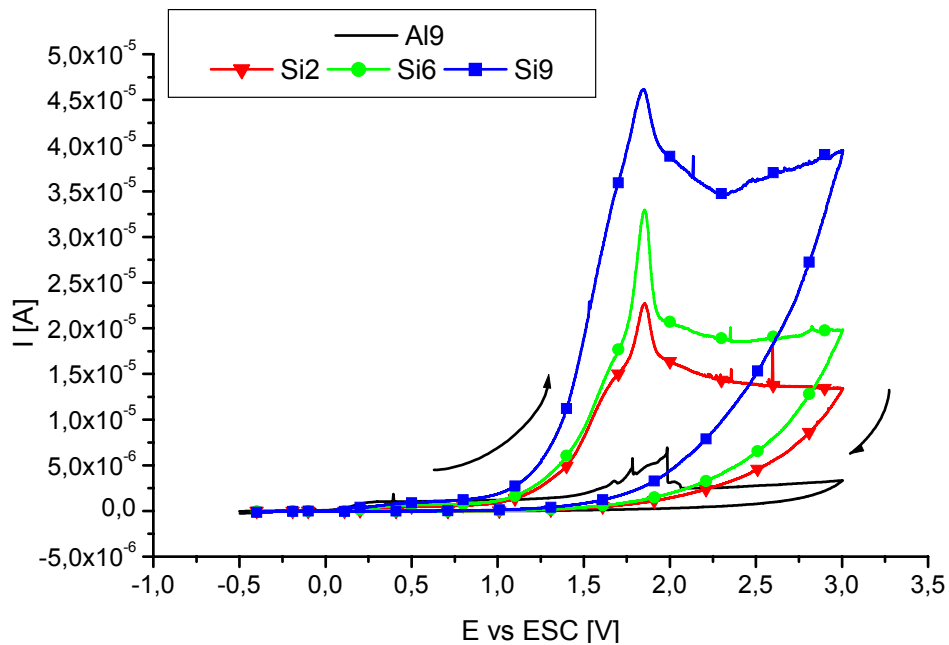


Figura 4.20 Curvas de VC representativas del comportamiento del Ti c.p. granallado con las partículas de Al_2O_3 de tamaño grande (AL9) y del Ti c.p. granallado con los distintos tamaños de partículas de SiC.

Todos los materiales estudiados, cualquiera que fuese el tratamiento de granallado, mostraron una gran capacidad de repasivación, como demuestra la rápida caída en la corriente, hasta alcanzar valores nulos, al revertir el ciclo de polarización, es decir, en la rama de avance hacia potenciales menos nobles.

4.4.5. Tensiones residuales

La Figura 4.21 muestra las gráficas d_{ψ} vs $\text{sen}^2\psi$, obtenidas a partir de los resultados de DRX, para todas las superficies de Ti c.p. estudiadas.

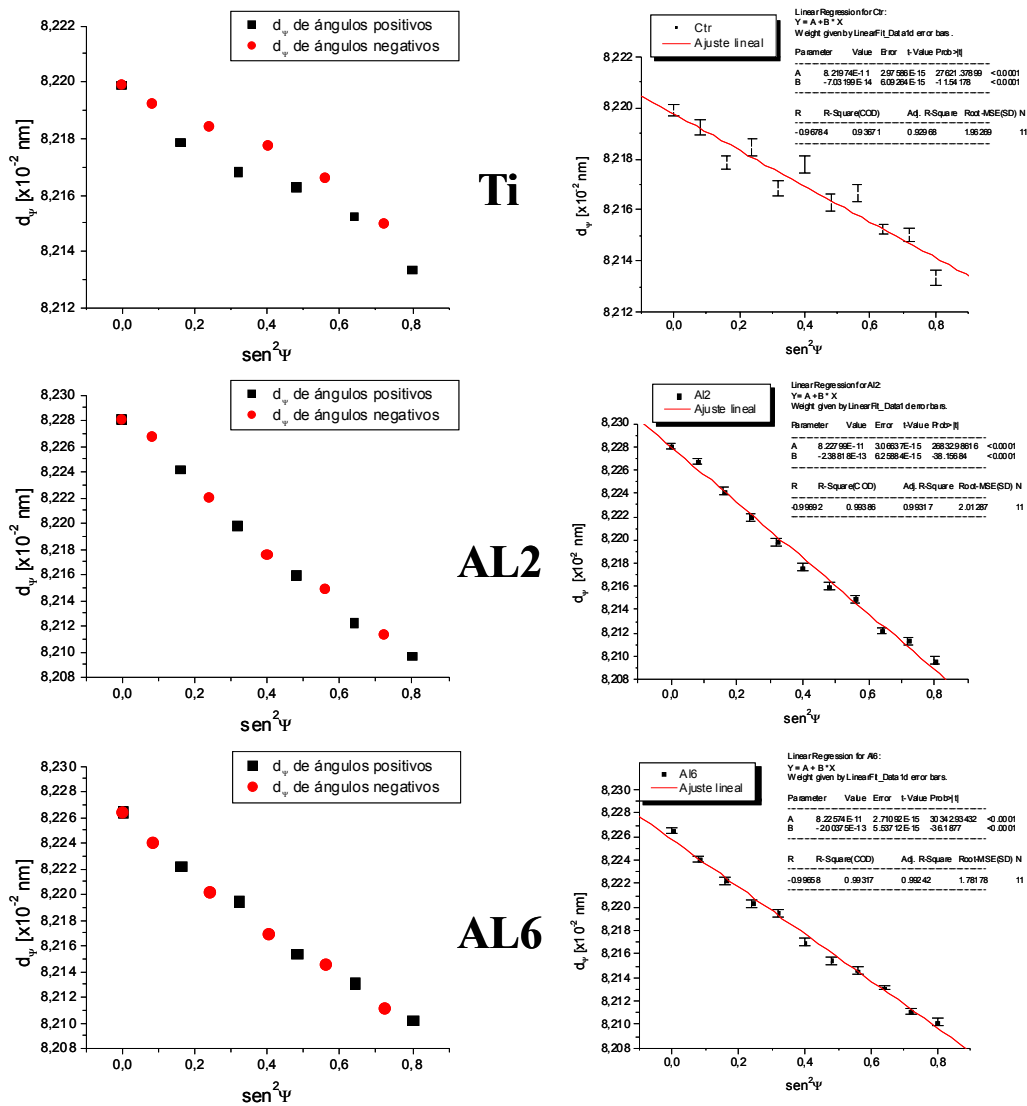


Figura 4.21 Continúa en la página siguiente

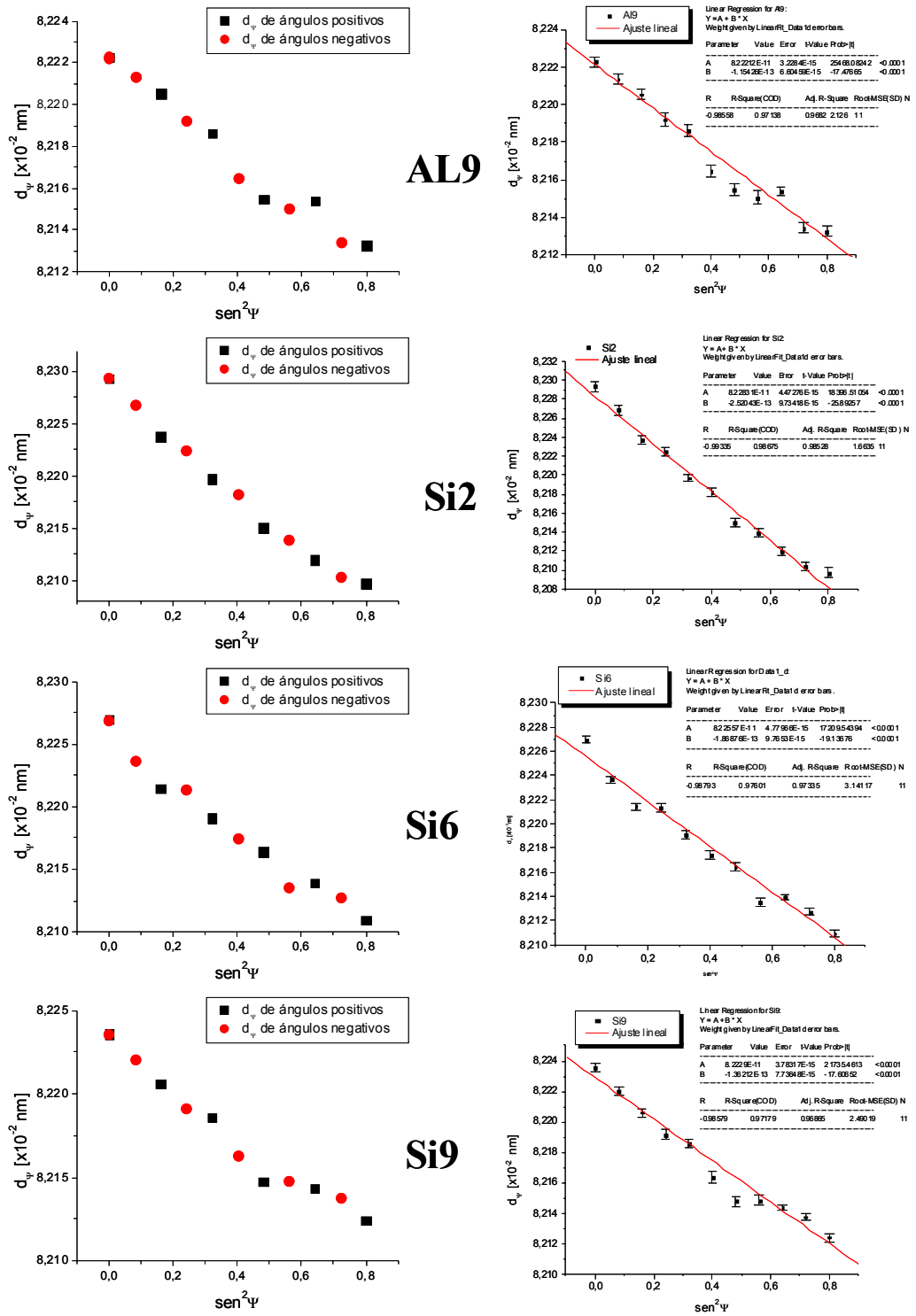


Figura 4.21 Representación gráfica (d_p vs $\text{sen}^2 \psi$) –izquierda-, para todos los tipos de superficies de Ti c.p. estudiadas; y regresiones –derecha- de los puntos experimentales para la determinación de d_0 y $(\delta d_p / \delta \text{sen}^2 \psi)$. La Figura se completa en la página anterior.

Se puede observar la linealidad de los resultados obtenidos, excepto para las muestras de Ti c.p. sin granallar, donde se produce una doble rama de resultados, una para los valores de ψ positivos y otra para los valores de ángulo negativo. No obstante, los coeficientes de regresión son, en todos los casos, cercanos a la unidad.

Asimismo, en la Figura 4.21, se representan los ajustes por regresión lineal de los valores experimentales ($d_{\psi, \text{sen}^2\psi}$), con el objetivo de obtener los valores de d_0 y la pendiente de la recta, $\delta d_{\psi} / \delta \text{sen}^2\psi$, necesarios para el posterior cálculo de las tensiones residuales superficiales. Todos estos valores se resumen en la Tabla 4.VI.

Tabla 4.VI Valores de tensiones residuales (σ_r), así como de los distintos parámetros determinados para llevar a cabo su cálculo de acuerdo con la metodología del $\text{sen}^2\psi$. ϵ : error estimado en la medida.

	$(E/(1+\nu))_{(21,3)} \pm \epsilon$ [Pa]	$d_0 \pm \epsilon$ [m]	$(\delta d_{\psi} / \delta \text{sen}^2\psi) \pm \epsilon$ [m]	$\sigma_r \pm \epsilon$ [MPa]
Ti	$9,03 \cdot 10^{10} \pm 0,14 \cdot 10^{10}$	$8,220 \cdot 10^{-11} \pm 3 \cdot 10^{-15}$	$-7,03 \cdot 10^{-14} \pm 6,1 \cdot 10^{-15}$	-77,2 ± 5
AL2	$9,03 \cdot 10^{10} \pm 0,14 \cdot 10^{10}$	$8,228 \cdot 10^{-11} \pm 3 \cdot 10^{-15}$	$-2,39 \cdot 10^{-13} \pm 6,3 \cdot 10^{-15}$	-262,1 ± 3
AL6	$9,03 \cdot 10^{10} \pm 0,14 \cdot 10^{10}$	$8,226 \cdot 10^{-11} \pm 3 \cdot 10^{-15}$	$-2,00 \cdot 10^{-13} \pm 5,5 \cdot 10^{-15}$	-220,0 ± 3
AL9	$9,03 \cdot 10^{10} \pm 0,14 \cdot 10^{10}$	$8,222 \cdot 10^{-11} \pm 3 \cdot 10^{-15}$	$-1,15 \cdot 10^{-13} \pm 6,6 \cdot 10^{-15}$	-126,7 ± 5
SI2	$9,03 \cdot 10^{10} \pm 0,14 \cdot 10^{10}$	$8,228 \cdot 10^{-11} \pm 5 \cdot 10^{-15}$	$-2,52 \cdot 10^{-13} \pm 9,7 \cdot 10^{-15}$	-276,6 ± 6
SI6	$9,03 \cdot 10^{10} \pm 0,14 \cdot 10^{10}$	$8,226 \cdot 10^{-11} \pm 5 \cdot 10^{-15}$	$-1,87 \cdot 10^{-13} \pm 9,8 \cdot 10^{-15}$	-205,1 ± 8
SI9	$9,03 \cdot 10^{10} \pm 0,14 \cdot 10^{10}$	$8,223 \cdot 10^{-11} \pm 4 \cdot 10^{-15}$	$-1,36 \cdot 10^{-13} \pm 7,7 \cdot 10^{-15}$	-149,6 ± 6

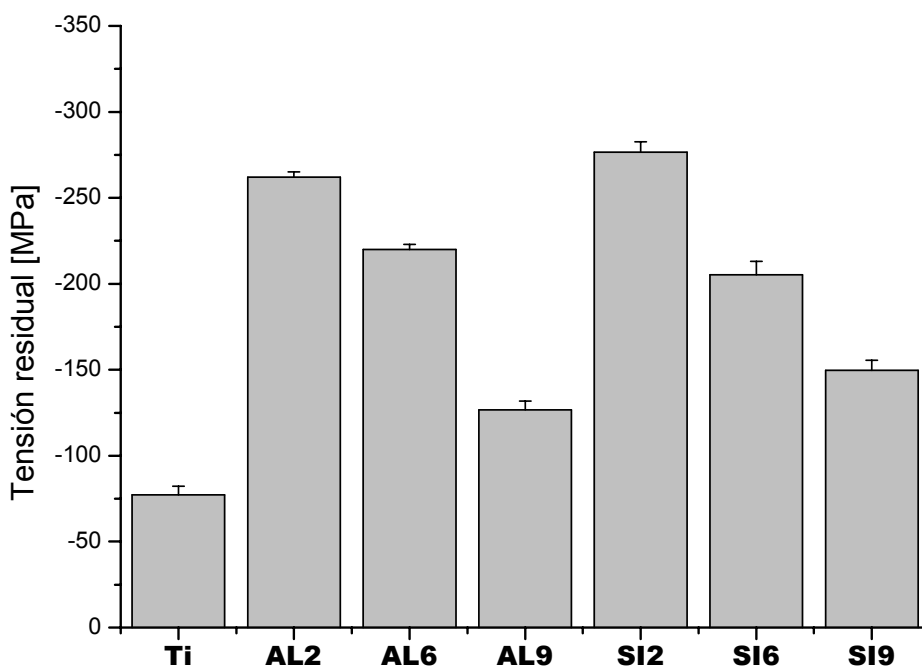


Figura 4.22 Representación gráfica comparativa de los resultados de tensiones residuales de compresión en todo las superficies estudiadas.

En todas las superficies, incluidas las del Ti c.p. mecanizado, las tensiones residuales obtenidas son de compresión (signo negativo), y alcanzan valores de hasta -276,6 MPa, para las muestras SI2.

Se aprecia una clara tendencia a aumentar el valor del módulo de la tensión residual de compresión al disminuir la rugosidad, o lo que es lo mismo, al disminuir el tamaño de las partículas de proyección empleadas (Figura 4.22).

Por otra parte, no se pueden determinar tendencias claras respecto a la influencia de la naturaleza de las partículas de proyección sobre las tensiones residuales inducidas; aunque parece que el granallado con partículas de SiC tiende a inducir tensiones de compresión superiores que si el granallado se realiza con partículas de Al_2O_3 .

4.5. Discusión

4.5.1. Caracterización de la superficie

Los valores de rugosidad obtenidos (Tabla 4.III) confirman los resultados y conclusiones obtenidos en el Capítulo 2, es decir:

- 1.- las diferencias obtenidas en la rugosidad superficial (R_a y P_c), debidas a las diferencias en los tamaños de las partículas de proyección, son estadísticamente significativas.
- 2.- existen diferencias en los valores de rugosidad superficial en función de la naturaleza de las partículas de proyección empleadas.
- 3.- los valores medios de R_a y P_c , obtenidos al emplear la técnica de perfilometría láser, difieren de los valores obtenidos en el Capítulo 2 por perfilometría de contacto, de manera que, con la técnica empleada en este Capítulo, R_a aumenta y P_c disminuye.

La justificación a los puntos 1.- y 2.- se detalla en el Apartado 2.5.1.

El punto 3.- se justifica teniendo en cuenta los comentarios del Apartado 2.1.2.1 referentes a la importancia que el principio físico en que se basa cada método tiene sobre el valor final cuantificado [STO94]; [WHI94]; [VWR01]. En este caso, el empleo de un método óptico reduce el tamaño de la punta sensora con respecto al método de contacto, por lo que la hace más sensible a cualquier detalle de orden dimensional inferior al tamaño de la punta de diamante empleada en el Capítulo 2 (Figura 2.36). Así se justifica el aumento en el valor de R_a , así como la disminución en P_c , o lo que es lo mismo, la disminución en el número de picos-valle cuantificados por unidad de longitud de perfil de rugosidad ensayado. En consecuencia, este resultado no sólo no es sorprendente, sino que confirma la necesidad de referenciar siempre el método empleado para la cuantificación de la rugosidad en combinación con los parámetros más importantes de la técnica empleada.

Por otra parte, no se han encontrado diferencias estadísticamente significativas en los valores de AR (Tabla 4.IV) entre el Ti c.p. granallado con partículas de tamaños medios y grandes (AL6; SI6 vs AL9; SI9), a pesar de que los valores para AL9 y SI9 son superiores a los obtenidos para AL6 y SI6. Sin embargo, las diferencias entre los valores de AR obtenidos para las superficies granalladas con partículas pequeñas, respecto a las de tamaño medio y grande, sí que son significativas. Este resultado, en su conjunto, es sorprendente y, por lo tanto, de difícil explicación. Cabe la posibilidad que, al aumentar el tamaño de las partículas, los detalles de rugosidad de alcance inferior al del tamaño medio de la partícula se vayan reduciendo en número, lo cual generaría menor diferencia entre los valores de AR

al aumentar el tamaño de las partículas de proyección, mientras que los valores de R_a y P_c tomarían valores de acuerdo con la lógica de resultados comentada en los párrafos anteriores y en el Capítulo 2. Otros autores han encontrado resultados similares, aunque con otras técnicas de caracterización [KLN03].

Un resultado de especial relevancia es que las diferencias en %SC (Tabla 4.IV) entre las superficies granalladas con Al_2O_3 y con SiC, para un mismo tamaño de partícula, son estadísticamente significativas, lo cual confirma, por medio de la técnica MEB-RD más análisis de imagen, los resultados semicuantitativos de energía de dispersión de Rayos X obtenidos en el Capítulo 2 (Tabla 2.VIII): el granallado con SiC deja menos residuos de partículas sobre la superficie del Ti c.p. que el granallado con Al_2O_3 . Asimismo, el tamaño de partícula no influye sobre la cantidad de restos de partículas de proyección.

4.5.2. Comportamiento electroquímico y tensiones residuales

4.5.2.1. Circuito abierto

Los resultados de potencial libre revelan que los potenciales de corrosión no dependen ni del material ni del tamaño de las partículas de proyección, es decir, la rugosidad y la contaminación superficial no influyen E_{corr} (Figura 4.16).

Los valores de E_{corr} para las series pasivadas, todos situados aproximadamente entre -275 mV y -150 mV, y para la serie no pasivada (NoPas), inferior a -400 mV, están de acuerdo con los valores previamente publicados por otros autores trabajando con electrolitos similares [HOM66]; [SPK79]; [GUR02]; [SGL02]; [CSW03]. Además, estos valores demuestran que el pasivado con la solución de HCl, llevado a cabo en este trabajo, incrementa el potencial de corrosión del Ti c.p. a valores significativamente más nobles debidos a los cambios que se producen en el grosor y la estructura cristalina del TiO_2 que recubre y protege electroquímicamente al metal [SPK79].

Después de un tiempo inicial de cierta inestabilidad, todas las superficies tienen un comportamiento similar con tendencia a aumentar los valores de potencial hacia valores más electropositivos, es decir, más anódicos, más nobles; lo cual también es comparable a otros estudios ya publicados [WAR92]; [YSA95] y demuestra la resistencia del material, incluso después del granallado, a los ambientes electroquímicamente agresivos.

Se observaron pequeñas variaciones, de hasta 75 mV, en el valor de E_{corr} para muestras de la misma serie, en todas los tipos de superficies estudiadas. Esta dispersión en los valores puede ser causada por: (i) la inestabilidad química del HBSS, que no es una solución tamponada; (ii) las diferencias en el estado superficial en términos del grado de defectos

internos causados por el granallado; y (iii) el grosor final de la capa de óxido pasivante [SPK79]; [PTL96]; [GMF97].

4.5.2.2. EIS

El circuito equivalente que describe la interfaz Ti c.p.-HBSS se ha escogido teniendo en cuenta su simplicidad, significado físico y excelente ajuste (Figura 4.18; Tabla 4.V).

Para simular el comportamiento de la capa de óxido de titanio se ha elegido una capa de un sólido denso aislante [GOM99]; [KBK02]. Este modelo, que consiste en una circuito con una resistencia de transferencia de carga (R_t) en paralelo con un CPE, que simula el comportamiento capacitivo de la capa, se ajusta excelentemente, con bajos valores de χ^2 (Tabla 4.V).

Se ha seleccionado un CPE en lugar de una capacidad pura teniendo en cuenta la mejora significativa que se produjo en el ajuste de los resultados. De hecho, tal y como ya se ha comentado, es un elemento útil para describir con precisión las desviaciones que se producen en la respuesta de un par R-C. Estas desviaciones son provocadas por todos los cambios físicos, químicos y topográficos asociados a los distintos tratamientos realizados sobre la superficie del metal [MDO87]. Es relevante que el valor de n (Tabla 4.V) para las muestras Ti (0,92) es sólo ligeramente superior al que se obtiene para las superficies granalladas (0,88 – 0,91). Este resultado indica que las superficies granalladas tienen un comportamiento tan cercano a una capacidad pura como las no granalladas. Como consecuencia, la principal causa del desvío respecto al comportamiento capacitivo del material no se debe asociar al tratamiento de granallado sino que es más probable que se deba a la características físicoquímicas del óxido de recubrimiento, así como a las tensiones residuales superficiales, puesto que el titanio sin granallar, tal y como muestran los resultados obtenidos en este Capítulo (Tabla 4.VI), también acumula tensiones residuales de compresión, probablemente procedentes del mecanizado.

Otros autores han elegido un modelo diferente para modelizar el comportamiento electroquímico del titanio comercialmente puro [MAN93]; [PTL96]; [ROD00]. Este modelo alternativo consiste en simular sobre una primera capa interna densa, como la modelizada en este trabajo, una segunda capa porosa del mismo material. A pesar de que los valores de ajuste mejoran al introducir esta segunda capa, las diferencias en el ajuste son tan pequeñas que se ha considerado inadecuado complicar la descripción del modelo. En este sentido, es interesante destacar que, en los trabajos de los otros autores, el Ti c.p. no estaba pasivado, lo cual puede justificar la diferente elección del modelo final.

Se han determinado valores muy elevados para la resistencia de transferencia de carga de la capa protectora (Tabla 4.V), siendo R_f mayor de $0,3 \text{ M}\Omega\text{cm}^2$. Esto denota que ni el aumento de rugosidad ni las partículas adheridas sobre el Ti c.p. evitan que la capa de TiO_2 proteja con efectividad al metal del agresivo entorno electroquímico. Los valores de R_f son superiores a los publicados en otros trabajos [GOM99]; [ACF01]; [HUA02], probablemente debido al pasivado ácido con HCl que densifica y hace crecer la capa de óxido.

Se ha determinado también una relación entre la rugosidad superficial, es decir, el área real de las superficies, y los valores de R_p . Cuanto mayor es el área real, menor es R_p . Este hecho es consecuencia principalmente de que R_f se define como la resistencia total del material por el área geométrica de la superficie del mismo y, tal y como proponen Solar y col. [SPK79], si se incrementa la superficie real, las áreas anódicas activas en la superficie también incrementan y, como consecuencia, la resistencia total del óxido protector disminuye.

Los resultados de las superficies AL2 no siguen la tendencia general del resto de superficies, no sólo con respecto a los resultados de EIS (Tabla 4.V), sino tampoco con respecto a los resultados de VC (Figuras 4.23 y 4.24), los cuales se discutirán en el siguiente Apartado. Sin embargo, como que de este tipo de superficies sólo se pudo ensayar una única muestra es difícil extraer conclusiones de este resultado particular.

La rugosidad superficial del Ti c.p. o la composición del material de las partículas de proyección no alteran cualitativamente la respuesta electroquímica del metal (Figura 4.18). Esto es así porque las partículas cerámicas incrustadas actúan sólo como zonas aislantes en la superficie del titanio y no toman parte directa en los procesos electroquímicos interfaciales. No obstante, sí que se observa que, por ejemplo, las superficies granalladas con SiC presentan menores valores de R_f que si las superficies son granalladas con partículas del mismo tamaño pero con Al_2O_3 . Este hecho puede estar relacionado con la presencia de las partículas en la superficie o con otros factores, como las tensiones residuales que se acumulan en la superficie del metal y que también pueden depender del material empleado para granallar. Un análisis más profundo de estas diferencias se lleva a cabo en el siguiente Apartado.

4.5.2.3. Voltametría cíclica y tensiones residuales

Las curvas de voltametría cíclica revelan que cuanto mayor es el tamaño de las partículas de proyección mayor es la corriente total que pasa por el material para un potencial dado, tanto al emplear óxido de aluminio (Figura 4.19) como carburo de silicio (Figura 4.20). De nuevo, el motivo de este comportamiento se puede atribuir al incremento de la rugosidad

superficial al aumentar el tamaño de las partículas. Como se ha comentado previamente, un incremento en la rugosidad superficial del electrodo implica un incremento en su área real, lo cual implica un aumento en la corriente que pasa a través de las muestras.

En la Figura 4.23 se representa la corriente total que pasa por las muestras cuando se alcanzan, en la dirección de barrido anódico, los 500 mV ($I_{E \text{ vs } ESC=500\text{mV}}$) en función de la rugosidad de las superficies estudiadas. Se seleccionó el valor de 500 mV porque a este potencial todas las superficies se encuentran en un estado estable de pasivación y, además, es el valor máximo al que se puede ver sometido el material en el cuerpo humano [ROD00]. La relación existente entre la rugosidad superficial y la corriente es claramente y sorprendentemente lineal. Sorprendente puesto que, debido a la definición matemática de R_a , no existe relación física entre ella y la corriente eléctrica que pueda pasar por la muestra. No obstante, hay otros autores que han obtenido esta misma correlación tanto para el Ti c.p. como para otros materiales [FON00]; [KLN03]. Si se considerase válida esta relación lineal, la densidad de corriente (i) esperada para una superficie idealmente plana, es decir, la mejor de las situaciones desde el punto de vista de resistencia eléctrica, sería $i_{E \text{ vs } ESC=500\text{mV}} = 0,15 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, lo cual es un valor muy bajo. No obstante, serán necesarios más estudios para determinar las causas y significado de esta relación.

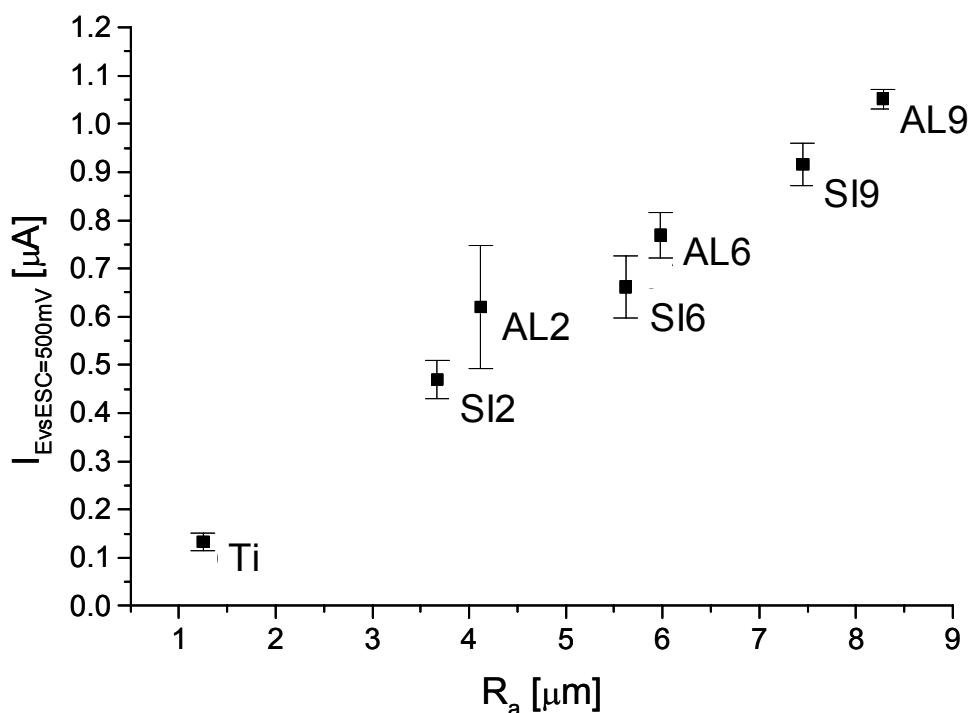


Figura 4.23 Representación gráfica de los valores $I_{E \text{ vs } ESC=500\text{mV}}$ vs R_a para todas las superficies estudiadas. $I_{E \text{ vs } ESC=500\text{mV}}$ es la corriente total que pasa a través del electrodo cuando $E \text{ vs } ESC$ alcanza los 500mV, en la dirección de barrido anódico, durante el ensayo VC.

Si el incremento en el área superficial fuese la única causa del incremento de paso de corriente en las superficies granalladas, tal y como sostienen otros autores [DYK92]; [GEI94]; [MIM96]; [CNW99]; [CSW03], entonces la densidad de corriente real ($i_{E_{vs}ESC=500mV} = I_{E_{vs}ESC=500mV} / ARC$) sería constante. Sin embargo, esto no es así, como se demuestra en la Figura 4.24. De nuevo, al aumentar el ARC aumenta la corriente por unidad de superficie que pasa por la muestra, cuando se comparan los resultados para superficies granalladas con la misma naturaleza de partículas de proyección.

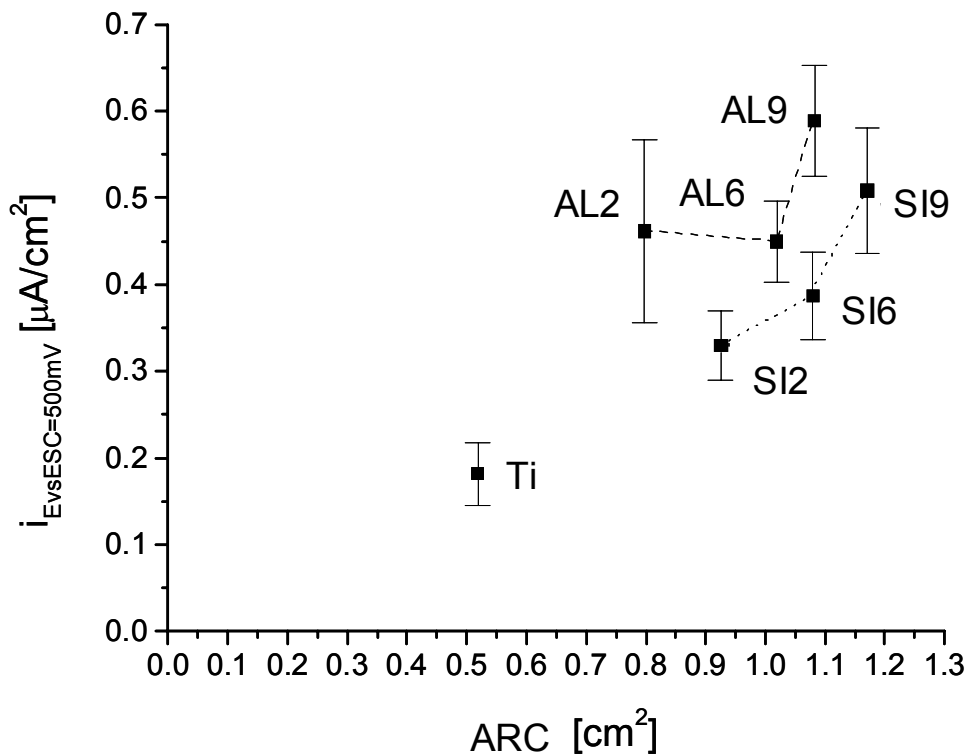


Figura 4.24 Representación gráfica de los resultados de densidades de corriente real ($i_{E_{vs}ESC=500mV} = I_{E_{vs}ESC=500mV} / ARC$) vs ARC para todas las superficies estudiadas. $I_{E_{vs}ESC=500mV}$ es el mismo valor representado en la Figura 4.23. Las líneas discontinuas unen superficies de Ti c.p. granallados con la misma naturaleza de partículas de proyección, pero diferentes tamaños.

Los valores de $i_{E_{vs}ESC=500mV}$ se han calculado dividiendo $I_{E_{vs}ESC=500mV}$ por ARC, en lugar de por AR, porque las partículas de proyección que quedan adheridas son materiales no conductores, y por lo tanto, las áreas donde están incrustadas no son caminos hábiles para el tránsito de electrones.

La razón por la que se justifica el incremento de la densidad de corriente al incrementar la rugosidad de las superficies de Ti c.p. granalladas se puede encontrar en el hecho de que el granallado induce tensiones residuales de compresión en la superficie del metal. Esto se produce debido a que el impacto de las partículas deforma la superficie, incrementando la

rugosidad y la cantidad de trabajo en frío que acumula el material en su superficie [ADH91]; [KMM98]. La superficie comprimida presenta una reactividad diferente a la superficie sin tensiones residuales debido a los cambios que se producen en los parámetros cristalográficos de la red del Ti c.p. Además, es sabido de antemano que el tamaño de las partículas y otras variables del tratamiento de granallado influyen de forma significativa sobre la magnitud de las tensiones residuales inducidas [AD91]; [PRE01]. Por lo tanto, el comportamiento electroquímico del titanio puede verse alterado por todo ello.

Por otra parte, se puede comprobar (comparar líneas discontinuas en Figura 4.24) que los valores medios de $i_{EvsESV=500mV}$ para las superficies granalladas con partículas de Al_2O_3 son superiores a los obtenidos para las superficies granalladas con SiC. De nuevo, la hipótesis de partida para justificar este comportamiento puede ser la existencia de las tensiones residuales de compresión, puesto que no sólo dependen del tamaño medio y distribución de tamaños de las partículas, sino también de sus propiedades mecánicas (dureza y tenacidad a la fractura -friabilidad-) [HDI91].

Con el objetivo principal de verificar esta hipótesis, se llevaron a cabo las determinaciones de las tensiones residuales para cada una de las superficies estudiadas. Para verificar la significación de las tensiones calculadas en los valores electroquímicos obtenidos y, por lo tanto, en el comportamiento del metal en la zona de trabajo habitual en las aplicaciones dentales, se ha realizado una regresión múltiple en la que para ajustar $I_{EvsESC=500mV}$ [μA], se ha partido de las variables ARC [cm^2], naturaleza de las partículas de proyección (Nat; codificada $Al_2O_3 = 0,2$ y SiC $=-0,2$); y tensiones residuales obtenidas por DRX (Tens; [GPa]) ; así como los términos de interacción (ARC*Nat [cm^2]; ARC*Tens [$cm^2 * GPa$]; Nat*Tens [GPa]) y término independiente [μA].

El resultado de la regresión múltiple se detalla a continuación:

$$I_{EvsESC=500mV} = 0,470 + 0,841*ARC + 0,328*Nat + 2,81*(ARC*Tens)$$

con un coeficiente de determinación $r^2 = 0,994$ y significación para las distintas variables que componen el modelo: p-valor_{ARC}=0,024; p-valor_{Nat}=0,0489; p-valor_{ARC*Tens}=0,021.

Independientemente del valor de los coeficientes obtenidos, los cuales no nos interesan tanto como las variables que entran en el modelo y el signo de los coeficientes que las acompañan, se concluye que:

1.- como indican los signos positivos de los coeficientes correspondientes, al aumentar el área de las muestras y/o al emplear naturalezas de partículas de proyección de Al_2O_3 ,

aumenta el valor de la corriente que pasa por las muestras, lo cual confirma la significación que en los resultados tienen estas dos variables, tal y como ya habíamos comentado.

2.- teniendo en cuenta que los valores de $ARC \cdot Tens$ son todos negativos, ya que las tensiones residuales son de compresión, el signo positivo del coeficiente de esta variable indica que cuanto mayor sea el módulo de $ARC \cdot Tens$, menor será la corriente que pasa por la muestra. Este resultado confirma la hipótesis de que las tensiones residuales influyen sobre la respuesta electroquímica del Ti c.p. granallado. El hecho de que no entren en el modelo como término principal indica que, respecto a $I_{EvsESC=500mV}$, es más significativo el efecto del aumento de rugosidad o la naturaleza de las partículas de proyección que el del incremento de las tensiones residuales. Las mayores tensiones residuales se obtienen para las superficies granalladas con menor ARC (AL2 y SI2) (Figura 4.22), por lo que no se puede concluir si las tensiones residuales provocan un aumento o un descenso en el paso de corriente por la muestra, sobre todo teniendo en cuenta los valores relativos entre las tensiones residuales y ARC, así como el valor del coeficiente del modelo de regresión. Además, es difícil analizar independientemente esta interacción porque, de hecho, las variables del modelo dependen en mayor o menor medida unas de otras. Puede ser cierta la hipótesis, tal y como se ha comentado anteriormente, que por la mayor reactividad de las superficies con mayores tensiones residuales, éstas tendrán menor estabilidad eléctrica y, por lo tanto, un mayor paso de corriente. Sin embargo, también se puede argumentar que los materiales más comprimidos acumulan un mayor número de defectos en la red cristalina, lo que en materiales conductores disminuye su conductividad eléctrica. Esto implicaría que el Ti c.p. granallado aumentaría la resistencia eléctrica en esta zona de trabajo por efecto de las tensiones residuales. Es destacable que los defectos no se pueden relacionar directamente con los valores de tensión residual calculados, puesto que el cálculo es de tensiones macroscópicas, mientras que los defectos en la red cristalina están asociados a las microscópicas. No obstante, el aumento de las tensiones macroscópicas se relaciona con un aumento en las microscópicas [PRE81a]. En cualquier caso, la interacción pone de manifiesto que las tensiones residuales también tienen influencia, incluso estadísticamente, sobre los parámetros electroquímicos.

Se ha de señalar que en el análisis por regresión múltiple no se han empleado los resultados para las superficies Ti. La naturaleza de las tensiones residuales para estas superficies es diferente que para las granalladas, tal y como indica el desdoblamiento de la curva d vs $\sin^2\psi$ para los valores de ψ positivos y negativos (Figura 4.21). Este hecho hace que no se tenga la misma confianza en el valor de tensión residual calculado para las muestras Ti y, por lo tanto, se ha preferido no introducirlo en la regresión.

El análisis de las tensiones residuales de compresión de forma independiente de los resultados electroquímicos, también muestra aspectos relevantes.

El resultado más significativo es la relación entre el tamaño de las partículas y las tensiones residuales de compresión obtenidas, de manera que al disminuir el tamaño de las partículas aumentan, en módulo, el valor de las tensiones residuales (Tabla 4.VI; Figura 4.22). Todos los granallados, cualquiera que fuese la partícula empleada, se realizaron a una presión de proyección de 0,25 MPa. Ésta es la presión de succión del aire comprimido, el cual se ha de mezclar con las partículas en la boquilla, e impulsar a éstas hasta la superficie. Este hecho implica que la energía de la que disponen las partículas en el momento de la mezcla con el fluido es igual para todos los tipos, cualquiera que sea su dimensión. A partir de aquí, en el viaje que realizan hasta la superficie, las pérdidas energéticas son tanto mayores cuanto mayor es el tamaño de la partícula, principalmente debido a dos causas: (i) el número de impactos entre ellas es mayor cuanto mayor es el tamaño [GAR00]; y (ii) el mayor peso de las partículas más grandes provoca una mayor deceleración de las mismas por el efecto de la acción de la gravedad que se contraponen al avance de las mismas [MKW95]. Además, se sabe que cuanto menor es el tamaño de partícula, tanto menor es la rotura de partícula (la tenacidad a la fractura es la misma para cualquier tamaño, pero no así la friabilidad) [MAD99] y, por lo tanto, se producen menos pérdidas energéticas en el impacto. Todo ello justificaría la relación obtenida entre el tamaño de partícula y las tensiones residuales. No obstante, otros autores [JHL02] han determinado relaciones inversas, aunque para sustratos cerámicos y con partículas en rangos de tamaños inferiores a los estudiados en este trabajo, lo cual, sin duda, puede justificar el diferente comportamiento.

Estos resultados indican que, si se quieren optimizar las propiedades mecánicas del implante dental, cuanto menor sea el tamaño de las partículas de proyección tanto mayor será la probabilidad de aumentar la resistencia a fatiga y corrosión-fatiga de los mismos, ya que mayor tensión residual de compresión implica mayor dificultad en la generación y propagación de las grietas. Sin embargo, y a pesar de que hay estudios que han demostrado que los implantes granallados con partículas de Al_2O_3 aumentaron su límite a fatiga [MAR96], se ha de prevenir sobre los beneficios que, sobre las propiedades mecánicas, puede tener el tratamiento. El granallado en los implantes dentales se realiza con partículas con formas irregulares y sin un control estricto de todas las variables del proceso (presión, distancia boquilla-superficie, ángulo de impacto, etc...), por lo que la fiabilidad en la completa homogeneidad de las tensiones residuales inducidas no es grande. Dicho de otro modo, no se realiza un granallado de pre-tensión o *shot peening*, el cual sí que, a través del control de la intensidad de proyección (medida de acuerdo a las normativas específicas al respecto [SAE J443-83]; [SAE J442-79]; [ASTM B851-94]), de la tasa de recubrimiento y del empleo de partículas esféricas, garantizan la mejora en la propiedad mecánica [PRE81b]; [MIC94]; [MKW95]. Con los tratamientos convencionales de granallado sobre implantes dentales, como el que se ha realizado en esta Tesis Doctoral, puede ser que la superficie esté comprimida en su conjunto, tal y como demuestran los resultados de Rayos

X, pero que deje algún punto en superficie con tensiones de tracción. Si esto es así, ese punto puede comprometer significativamente las propiedades mecánicas de la pieza. No obstante, si el tratamiento se satura, es decir, si nos aseguramos de que toda la superficie queda impactada, la confianza en la bonanza del tratamiento aumenta significativamente, tal y como queda demostrado en el trabajo referido anteriormente [MAR96]. Esta seguridad en la saturación del tratamiento ha de provenir de un mayor tiempo de granallado en todos los puntos de la superficie.

Por otra parte, no se han obtenido diferencias ni tendencias significativas en la tensiones residuales en función de la naturaleza de las partículas de proyección (Figura 4.22). Este es un resultado sorprendente, puesto que se sabe que las propiedades mecánicas de las partículas empleadas (dureza, tenacidad, friabilidad) influyen sobre las tensiones residuales inducidas [MKW95]. Además, otros autores han publicado resultados concluyentes en los que se demuestra que el granallado con partículas de SiC induce mayores tensiones residuales de compresión que si el granallado se realiza con Al_2O_3 [EVA79]; [RUW79]; [JHL02]. Sin embargo, de los resultados obtenidos se deduce que, (i) en el caso del Al_2O_3 y el SiC, las diferencias en las propiedades mecánicas no son suficientemente significativas como para verse reflejadas en los valores de tensión obtenidos; y (ii) no hay una tendencia general a que, aunque leves, sean mayores las tensiones en el Ti c.p. granallado con SiC que en el granallado con Al_2O_3 . El hecho de que el Ti c.p. sea un material muy blando puede provocar esta falta de significación en los resultados obtenidos ya que la diferencia relativa entre las durezas del sustrato y las distintas partículas de proyección se hace también menos significativa. Todo ello indica que el Ti c.p. granallado no ve afectado ni su comportamiento electroquímico ni su comportamiento mecánico por las diferentes propiedades mecánicas de las partículas de SiC o de Al_2O_3 .

Se ha de destacar la alta linealidad de las gráficas d vs $\sin^2\psi$ para todas las superficies granalladas (Figura 4.21), lo cual indica la idoneidad del método empleado para el cálculo de las tensiones residuales en estos materiales. Los resultados son así de válidos, principalmente, por la alta isotropía en la deformación superficial que provoca el tratamiento de granallado. Este hecho, unido al de disponer de los valores de módulos elásticos en la dirección del plano de análisis, implica que los valores obtenidos no sólo dan confianza para comparar las distintas superficies entre sí, sino también en el valor absoluto de la tensión medida.

En cambio, las superficies sólo mecanizadas, tal y como se ha comentado anteriormente, desdoblán la curva d vs $\sin^2\psi$ en función de si el ángulo de orientación ψ es positivo o negativo (Figura 4.21). Este desdoblamiento se relaciona con superficies con tensiones triaxiales o con superficies con una alta deformación por cizalladura. Esta última es la causa más probable de los resultados obtenidos para la muestra Ti, puesto que el corte y arranque

de material, por medio de la estación de mecanizado, se realiza con una herramienta cuya dirección de avance es paralela a la superficie del disco obtenido, deformando la superficie a través de surcos en espiral hacia el centro de la muestra (Figura 2.10). Todo ello hace que el valor de la tensión residual calculada, a diferencia de las superficies granalladas, no sea de tanta confianza ni en su valor absoluto ni en su posibilidad de comparación con el resto de superficies estudiadas en esta Tesis Doctoral. Se debería emplear un método alternativo de cálculo [NOK87c]; [FEL94], de mayor complejidad, que no se ha considerado oportuno realizar en este trabajo. En cualquier caso, la superficie mecanizada también acumula tensiones residuales de compresión, aunque de menor magnitud que las granalladas.

Retornando al análisis de los resultados de VC, no se han encontrado diferencias cualitativas en el comportamiento potenciodinámico entre las muestras sin granallar (Ti) y las granalladas con partículas de óxido de aluminio (AL2, AL6, AL9) (Figura 4.19). Tal y como se ha publicado con anterioridad [HOM66]; [MUG70]; [SPK79]; [SPF80]; [SOB93]; [KWW96]; [CNW99]; [ROD00]; [ACF01], el material alcanza una región de pasivación que se extiende desde los 300 hasta los 1500 mV, caracterizada por una bajas densidades de corriente de pasivación (Figura 4.24). A continuación, se produce un incremento moderado de la corriente al alcanzar, aproximadamente, los 1700 mV. Éste no puede considerarse el potencial de rotura de capa puesto que, finalmente, se consigue una nueva región de pasivación con bajas densidades de corriente hasta más allá de los 2500 mV, momento en el que la corriente, de nuevo aumenta debido a la disociación del agua. Todos estos resultados demuestran que las partículas de Al_2O_3 se comportan como aislantes eléctricos para todo el rango de potenciales aplicado y, como consecuencia, no comprometen la resistencia a la corrosión del Ti c.p. granallado.

Las superficies granalladas con SiC (SI2, SI6, SI9) se comportan de manera similar a las mecanizadas y a las granalladas con Al_2O_3 hasta alcanzar los 1000 mV (Figura 4.20). Sin embargo, la corriente que atraviesa la muestra se incrementa de forma significativa por encima de este potencial, alcanzando un pico de corriente a 1800 mV. Las corrientes que se alcanzan en el pico son más de un orden de magnitud superiores a las que se registran para las superficies Ti y AL. Finalmente, también muestran una caída de corriente hacia una nueva región de pasivación. Este importante incremento en la corriente no se puede adscribir únicamente a los efectos geométricos relacionados con el incremento del área real de las superficies expuestas al electrolito por causa del granallado. Teniendo en consideración que las principales diferencias entre las series granalladas con Al_2O_3 o con SiC es la presencia de los restos de partículas procedentes del tratamiento superficial, las causas de tan significativo aumento de corriente se pueden encontrar en la oxidación de las partículas de SiC.

En la Figura 4.25 se muestra una imagen MEB de una superficie SI6 antes de realizarle el estudio de VC, así como el espectro EDS del análisis puntual sobre un resto de partícula adherida sobre la superficie del Ti c.p. En la Figura 4.26 también se muestra un imagen MEB de una superficie SI6, pero en este caso después de completar la VC. La micrografía se acompaña también con el espectro EDS del análisis puntual sobre un resto de partícula adherida sobre la superficie del Ti c.p. De la observación comparativa de las imágenes MEB se desprende que el material ha sufrido una degradación, principalmente localizada alrededor de los restos de partículas de proyección. Ésta es probable que se haya producido de acuerdo a un proceso de aireación diferencial en el momento de iniciarse la supuesta oxidación de las partículas de SiC. No obstante, toda la degradación observada no tiene que ser debida al momento en que la corriente aumenta significativamente en la muestra granallada con SiC, puesto que también ha sufrido el proceso de repasivación que tiene lugar posteriormente, al revertir el ciclo potenciodinámico. En cualquier caso, al comparar los espectros EDS se aprecia como las partículas, tras haber sufrido el ensayo de VC, muestran un pico de oxígeno que previamente no mostraban. Este hecho puede confirmar la hipótesis de la oxidación de las partículas. También se aprecia un pico asociado al Cloro, por lo que es de suponer que este elemento también interviene en el proceso de ataque de las partículas de SiC. Cabe señalar que el punto elegido para hacer el análisis en la Figura 4.26 es de la periferia de la partícula, puesto que si se hacía en el centro de las mismas, el espectro EDS obtenido se asemejaba mucho al de la Figura 4.25, confirmando la localización de la oxidación de las partículas en la periferia de las mismas.

En contra de esta hipótesis se puede aducir que la cantidad de partículas que hay en la superficie es pequeña y que, además, no hay diferencias al cambiar el tamaño de partícula, tal y como ha quedado demostrado con los resultados de %SC, por lo que es difícil justificar las diferencias tan grandes en la corriente que hay si comparamos el resultado para las superficies SI9 (partículas de tamaño grande) y SI2 (partículas de tamaño pequeño). Ello incluiría las diferencias que se pueden producir por la diferente rugosidad, que no deberían ser significativamente mayores que las que se producen entre AL9 y AL2. Sin embargo, los valores de %SC sólo toman en consideración el área de proyección de las partículas adheridas sobre el plano de la superficie de estudio, sin dar ninguna información sobre la dimensión de las partículas en el eje perpendicular al plano de la superficie del metal. Por lo tanto, %SC no se pudo correlacionar directamente con la masa de las partículas de SiC que han quedado adheridas. Como el tamaño de las partículas SI9 es unas 4,5 veces mayor que las partículas SI2, es posible que el tamaño medio de las partículas que quedan adheridas sobre las superficies granalladas con SI9 sea también más grande, a pesar de obtenerse valores de %SC similares. Esto explicaría las más altas corrientes que se han observado en las muestras SI9, aunque los porcentajes de recubrimiento sean similares.

Extendiendo este análisis, se pudo obtener un valor aproximado del paso de carga involucrado en la VC de la Figura 4.20 para las superficies SI9 por medio de la integración de la curva, después de convertir el eje de abscisas en un eje temporal, tomando en cuenta la velocidad de barrido de potenciales aplicada (1 mV/s), y tomando los valores de corriente total que pasa por la muestra. El valor obtenido es de aproximadamente 0,09 C.

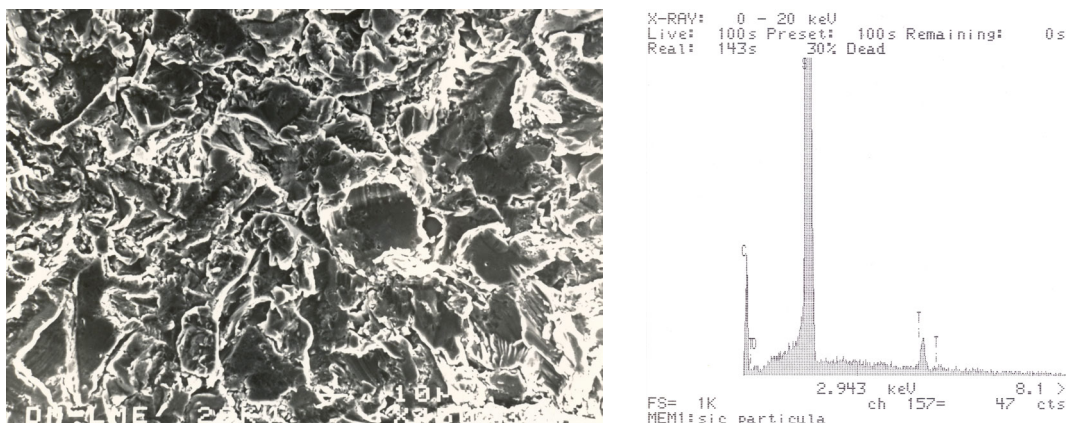


Figura 4.25 Izquierda: Micrografía MEB de una superficie SI6 ($\times 450$) antes de realizar el ensayo de VC. Derecha: Espectro EDS de una de los restos de partículas adheridos en la superficie de la micrografía de la izquierda.

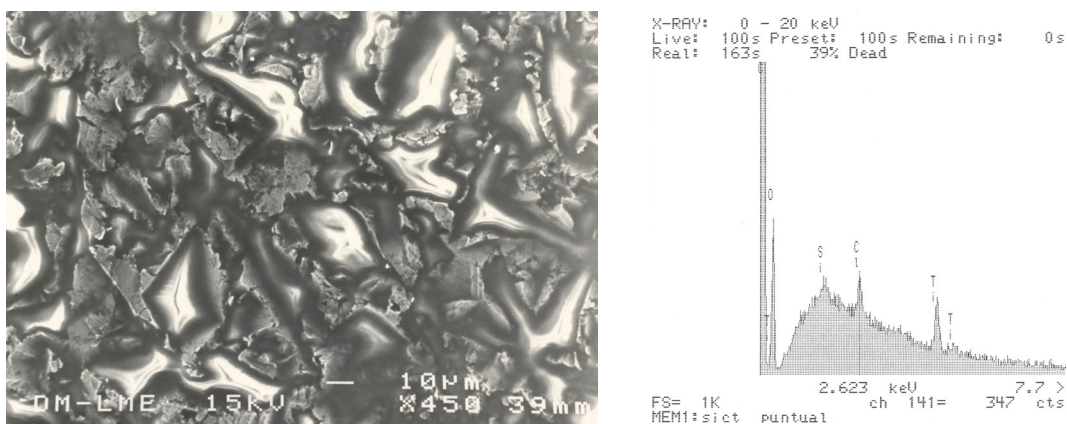
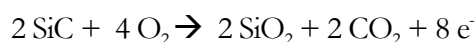


Figura 4.26 Izquierda: Micrografía MEB de una superficie SI6 ($\times 450$) después de completar el ciclo potenciodinámico en el ensayo de VC. Derecha: Espectro EDS de una de los restos de partículas adheridos en la superficie de la micrografía de la izquierda.

Si la reacción de oxidación de las partículas que se produce fuese:



correspondería a la oxidación de 4,7 μg de SiC. Admitiendo que el tamaño medio de las partículas de SI9 es 900 μm , correspondería a una masa de 1,2 mg por partícula de SiC

(densidad=3,22 g/cm³). Por lo tanto, toda la corriente involucrada en la VC obtenida y que corresponde a la masa de las partículas adheridas de SiC corresponde a la oxidación de únicamente el 0,4 % de la masa de una partícula, lo cual es un valor razonable que implicaría que no se apreciase dicha oxidación al observar por MEB las partículas después del ensayo de voltametría, al localizarse únicamente en su periferia y, lo que es más importante, que tampoco se produjesen efectos de inestabilidad electroquímica que conllevaran una corrosión generalizada en la zona en donde se ubican las partículas de SiC.

Aunque esta hipótesis no ha sido confirmada, esto no debe ser un problema crucial para el buen funcionamiento de los implantes dentales granallados, tanto con SiC como con Al₂O₃, puesto que los potenciales mayores a los que se puede ver sometido en la cavidad bucal se ha calculado que no superan los 200 mV vs ESC [EWG85].

Además, el potencial de equilibrio para la reacción de reducción de oxígeno a pH biológico es 575 mV vs ESC. En consecuencia, el Ti c.p. granallado con Al₂O₃ o con SiC puede estar indefinidamente pasivo en condiciones de no polarización en contacto con electrolitos similares a los biológicos.

Los valores de densidad de corriente en la primera zona de pasivación (Figuras 4.19, 4.20 y 4.23) no son superiores, en ningún caso, a 4 μA/cm². Estos valores son similares a los reportados por otros autores sobre Ti c.p. pulido [HOM66]; [SPK79]; [SWS92]; [SOB93]; [CNW99]; [ACF01]; [GUR02]; [CSW03]. Esto demuestra la excelente resistencia a la corrosión que tienen todas las superficies estudiadas, especialmente porque, como ya se ha comentado, la región de pasivación de todas ellas se extiende hasta polarizaciones de hasta los 1000 mV, muy por encima de los potenciales máximos alcanzados en la boca.

Por último, es importante destacar que todas las superficies también tienen una rápida cinética de repasivación, como se demuestra por las continuas y elevadas pendientes de las curvas justo después de que el barrido de potenciales se revierte hacia la dirección catódica (Figuras 4.19 y 4.20).

4.6. Conclusiones

Del análisis de los resultados obtenidos en este Capítulo se puede concluir que:

- (1) El aumento en el área de las superficies de Ti c.p. granalladas con SiC o con Al₂O₃, debido al incremento de rugosidad de las mismas, es la principal causa de las diferencias que las distintas superficies presentan en su comportamiento electroquímico. No obstante, no es la única causa.
- (2) La naturaleza de las partículas de proyección y, especialmente, las tensiones residuales de compresión que induce el granallado, también influyen significativamente en el comportamiento electroquímico del Ti c.p. granallado.
- (3) Los restos de partículas, en el comportamiento general de los materiales granallados, se comportan como zonas aislantes al paso de la corriente eléctrica.
- (4) El óxido de titanio protector que recubre al Ti c.p. se comporta como un sólido denso estable, cualquiera que sea el tratamiento de granallado.
- (5) Aunque al aumentar la rugosidad del Ti c.p. se reduce la resistencia de transferencia de carga y se aumenta el flujo eléctrico, todos los materiales ensayados, cualquiera que sea el tratamiento de granallado, tienen un comportamiento adecuado con respecto a su resistencia a la corrosión y sus propiedades electroquímicas, de acuerdo a su posible utilización como material para la fabricación de implantes dentales.
- (6) La conclusión (5) se obtiene a pesar de las corrientes significativamente mayores que pasan por la muestra a potenciales superiores a 1000mV vs ESC en el Ti c.p. granallado con SiC, comparado con el granallado con Al₂O₃. Estas corrientes son probablemente producidas por la oxidación parcial de los restos de partículas de SiC que quedan adheridos sobre la superficie del metal después del granallado.
- (7) Cuanto menor es el tamaño de las partículas de proyección en el granallado tanto mayor es la tensión residual de compresión inducida en la superficie del Ti c.p. y, debido a ello, se puede esperar del material mayor resistencia a la fatiga mecánica y a la corrosión-fatiga.
- (8) El Ti c.p. mecanizado también acumula tensiones residuales de compresión, aunque de magnitud inferior que el metal granallado, las cuales son principalmente debidas al esfuerzo de cizalladura que se produce en su superficie durante la mecanización.

4.7. Referencias

- [ACF01] Aziz-Kerzo M, Conroy KG, Fenelson AM, Farrell ST, Breslin CB. Electrochemical studies on the stability and corrosion resistance of titanium-based implant materials. *Biomaterials* 22 (2001) 1531-1539.
- [ADH91] Arnell RD, Davie PB, Halling J, Whomes MP. "Tribology: principles and design applications". McMillan, London (1991).
- [AOL98a] Andersson B, Ödman P, Lindvall AM, Brånemark PI. Cemented single crowns on osseointegrated implants after 5 years: results from a prospective study on CeraOne. *Int J Prosthodont* 11 (1998) 212-218.
- [AOL98b] Andersson B, Ödman P, Lindvall AM, Brånemark PI. Five-year prospective study of prosthodontic and surgical single-tooth implant treatment in general practices and at a specialist clinic. *Int J Prosthodont* 11 (1998) 351-355.
- [ASTM B851-94] Estándar Specification for Automated Controlled Shot Peening of Metallic Articles Prior to Nickel, Autocatalytic Nickel, or Chromium Plating, or as Final Finish (1994).
- [ASTM G31-90] Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing Metals (1990).
- [ASTM G61-86] Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron-Nickel or Cobalt-based Alloys (1986).
- [BAL93] Balshi TJ. An analysis and management of fractured implants: A clinical report. *Int J Oral Maxillofac Implants* 8 (1993) 409-414.
- [BAR90] Bardos DI. Titanium and titanium alloys. En "Encyclopedia of medical and dental materials"; ed. Williams D. Pergamon Press, Oxford (1990) pp. 360-365.
- [BDC96] Bianco PD, Duchayne P, Cuckler JM. Local accumulation of titanium released from a titanium implant in the absence of wear, *J Biomed Mater Res* 31 (1996) 227-234.
- [BF195] Bessho K, Fujimura K, Iizuka T. Experimental long-term study of titanium ions eluted from pure titanium miniplates. *J Biomed Mater Res* 29 (1995) 901-904.
- [BLA88] Black J. Does Corrosion Matter? *J Bone Joint Surg* 70-B (1988) 517-520.
- [BOS93] Bolz A, Schaldach M. Haemocompatibility optimisation of implants by hybrid structuring. *Med Biological Eng Comp* 31 (1993) s123-s130.
- [BOU89] Boukamp BA. "Equivalent circuit (EQUIVCRTPAS). User's manual". University of Twente, Enschede (1989).
- [BRG00] Browne M, Gregson PJ. Effect of mechanical surface pretreatment on metal ion release. *Biomaterials* 21 (2000) 385-392.
- [BUJ98] Bumgardner JD, Johansson BI. Effects of titanium dental restorative alloy galvanic couples on cultures cells. *J Biomed Mater Res* 43 (1998) 184-191.
- [BWC94] Boyer R, Welsch G, Colling EW, eds. "Materials Properties Handbook: Titanium Alloys". ASM International, Ohio (1994) pp.181-219.
- [CGC00] Cortada M, Giner L, Costa S, Gil FJ, Rodríguez D, Planell JA. Galvanic corrosion behaviour of titanium implants coupled to dental alloys. *J Mater Sci: Mater Med* 11 (2000) 287-293.

- [CNW99] Cai Z, Nakajima H, Woldu M, Berglund A, Baergman M, Okabe T. *In vitro* corrosion resistance of titanium made using different fabrication methods. *Biomaterials* 20 (1999) 183-190.
- [CSW03] Cai Z, Shafer T, Watanabe I, Nunn ME, Okabe T. Electrochemical characterization of cast titanium alloys. *Biomaterials* 24 (2003) 213-218.
- [CUL78] Cullity BD. “Elements of X-Ray Diffraction, 2nd Edition”. Addison-Wesley Publishing Company, Inc., Reading-Menlo Park-London-Amsterdam-Don Mills, Sydney (1978) 447-479.
- [DYK92] Doi H, Yoneeyama T, Kokabe M, Hamanaka H. Corrosion resistance on the reacted surface of titanium castings with a phosphate bonded silica investment. *Jpn J Deent Mater* 11 (1992) 672-678.
- [EGS88] Edwards CK, Ghiasuddin SM, Schepper JM, Yunger LM, Kelley KW. A newly defined property of somatotropin-priming of macrophages for production of superoxide anion. *Science* 239 (1988) 769-771.
- [ERN97] Ericsson I, Randow K, Nilner K, Petersson A. Some clinical and radiographical features of submerged and non-submerged titanium implants. A 5-year follow-up study. *Clin Oral Implants Res* 8 (1997) 422-426.
- [EVA79] Evans AG. “Treatise on Materials Science and Technology, vol. 16” Academic Press, Amsterdam (1979) pp. 1-67.
- [EWG85] Ewers GJ, Greener EH. The electrochemical activity of the oral cavity-a new approach. *J Oral Rehab* 12 (1985) 469-476.
- [FEL94] Ferrari M, Lutterotti L. Method for the simultaneous determination of anisotropic residual stresses and texture by x-ray diffraction. *J Appl Phys* 76 (1994) 7246-7255.
- [FNO97] Friberg B, Nilson H, Olsson M, Palmquist C. Mk II: the self tapping Brånemark implant: 5-year results of a prospective 3-center study. *Clin Oral Implants Res* 8 (1997) 279-285.
- [FON98] Fonseca C. Comunicación privada.
- [FON00] Fonseca C. Comunicación privada por correo electrónico.
- [FTT95] Fonseca C, Traverse A, Tadjeddine A, Cunha Belo M. A characterisation of titanium anodic oxides by X-ray absorption spectroscopy and grazing X-ray diffraction. *J Electroanal Chem* 388 (1995) 115-122.
- [GAB84] Gabrielli C. Identification of Electrochemical processes by frequency response analysis. Tech Report 004/83, Schlumberger Technologies, Instruments Division (1984).
- [GAB90] Gabrielli C. Use and applications of electrochemical impedance techniques. Tech Report A-March, Schlumberger Technologies, Instruments Division (1990).
- [GAL99] Gunne J, Åstrand P, Lindth T, Borg K, Olsson M. Tooth-implant and implant supported fixed partial dentures: a 10-year report. *Int J Prosthodont* 12 (1999) 216-221.
- [GAR00] García A. Comunicación privada (2000).
- [GEI94] Geis-Gerstorfer J. Corrosion behavior of titanium. En “Proceedings of the First International Meeting on Titanium in Dentistry”, Ginebra (1994).
- [GGP93] 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 (1993) 113-119.

- [GMF97] Gluszek J, Masalski J, Furman P, Nitsch K. Structural and electrochemical examinations of PACVD TiO₂ films in Ringer solution. *Biomaterials* 18 (1997) 789-794.
- [GNH94] Gotfredsen K, Nimb L, Hjørtting-Hansen E, Jensen JS, Holmén A. Hystomorphometric and removal torque analysis for TiO₂-blasted titanium implants. *Clin Oral Implants Res* 5 (1994) 202-206.
- [GOM99] Gonzalez JEG, Mirza-Rosca JC. Study of the corrosion behaviour of titanium and some of its alloys for biomedical and dental applications. *J Electroanal Chem* 471 (1999) 109-115.
- [GRS85] Gross U, Strunz V. The interface of various glasses and glass ceramics with a bony implantation bed. *J Biomed Mater Res* 19 (1985) 251-271.
- [GUC80] Gupta SK, Cullity BD. "Advances in X-Ray Analysis. Vol. 29" (1980) 333.
- [GUR02] Gurappa I. Characterization of different materials for corrosion resistance under simulated body fluid conditions. *Mat Charac* 49 (2002) 73-79.
- [HBW95] Henry PJ, Bower RC, Wall CD. Rehabilitation of the edentulous mandible with osseointegrated dental implants: 10-year follow-up. *Aust Dent J* 40 (1995) 1-9.
- [HCS99] Hallam PJB, Compson J, Shagahldi BF, Heatly FW, Cobb JP. Corrosion of titanium hip implants.1. Predictable patterns in aseptic loosening. *J Bone Joint Surg [BR]*, 81-B:SUPPIII (1999) 319.
- [HCZ99] Howllett CR, Chen N, Zhang X, Akin FA, Haynes D, Hanley L, Revell P, Evans P, Zhou H, Zreiqat H. Effects of Biomaterial Chemistries on the Osteoblastic Molecular Phenotype and Osteogenesis: *In vitro* and *In vivo* Studies. En "Bone Engineering"; ed. Davies JE. em squared Inc., Toronto (1999) p. 240-255.
- [HIL71] Hillel ME. SAE J784a. En "Residual stress measurement by X-ray diffraction."; ed. Hillel ME. Society of Automotive Engineers, Warrendale (1971) pp. 61.
- [HLJ96] Henry PJ, Laney WR, Jemt T, Harris D, Krogh PHJ, Polizzi G, Zarb GA, Herrmann I. Osseointegrated implants for single-tooth replacement: A prospective 5-year multicenter study. *Int Oral Maxillofac Implants* 11 (1996) 450-455.
- [HOM66] Hoar TP, Mears DC. Corrosion resistant alloys in chloride solutions, materials for surgical implants. *Proc Royal Soc London Ser A* 294 (1966) 486-510.
- [HOU93] van Houtte P. Stress measurements in textured materials. *Mat Sci Forum* 133136 (1993) 97-100.
- [HUA02] Huang HH. Effects of fluoride concentration and elastic tensile strain on the corrosion resistance of commercially pure titanium. *Biomaterials* 23 (2002) 59-63.
- [IMF96] Imam MA, Fraker AC. Titanium alloys as implant materials. En "Medical applications of titanium and its alloys: The material and biological issues, ASTM STP 1272"; eds. Brown SA, Lemons JE. American Society for Testing and Materials, Ann Harbor (1996) pp. 3-16.
- [ISO4288:1996] Geometrical Product Specifications (GPS). Surface texture: Profile method. Rules and procedures for the assessment of surface texture (1996).
- [JCH96] Jamt T, Chai J, Heath MR, Hutton JE, Johns RB, McKenna S, Mc Namara DC, van Steenberghe D, Taylor R, Watson RM, Herrmann I. A 5-year prospective multicenter follow-up

- report on overdentures supported by osseointegrated implants. *Int J Oral Maxillofac Implants* 11 (1996) 291-298.
- [JEL93] Jemt T, Lekholm U. Oral implant treatment in posterior partially edentulous jaws: A 5-year follow-up report. *Int J Oral Maxillofac Implants* 8 (1993) 635-640.
- [JEL95] Jemt T, Lekholm U. Implants treatment in edentulous maxillae: A 5-year follow-up report on patients with different degrees of jaw resorption. *Int J Oral Maxillofac Implants* 10 (1995) 303-311.
- [JEM94] Jemt T. Fixed implant-supported prostheses in the edentulous maxilla. A five-year follow-up report. *Clin Oral Implants Res* 5 (1994) 142-147.
- [JHL02] Jeng CA, Huang JL, Lee SY, Hwang BH. Erosion damage and surface residual stress of $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ composite. *Mat Chem Physics* 78 (2002) 278-287.
- [KAL86] Kasemo B, Lausmaa J. Surface science aspects on inorganic biomaterials. *CRC Crit Rev Biocompatibility* 4 (1986) 335-380.
- [KBK02] Krupa D, Baszkiewicz J, Kozubowski JA, Barcz A, Sobczak JW, Bilinski A, Lewandowska-Szumiel M, Rajchel B. Effect of phosphorus-ion implantation on the corrosion resistance and biocompatibility of titanium. *Biomaterials* 23 (2002) 3329-3340.
- [KKS93] Kämpfe B, Krause F, Skurt L. Interpretation of X-Ray Stress Measurements. *Mat Sci Forum* 133-136 (1993) 111-116.
- [KLN03] Kirbs A, Lange R, Nebe B, Rychly R, Baumann A, Neumann HG, Beck U. Methods for the physical and chemical characterisation of surfaces of titanium implants. *Mat Sci Eng C* 1062 (2003) 1-5.
- [KMM98] Kobayashi M, Matsui T, Murakami Y. Mechanism of creation of compressive residual stresses by shot peening. *Int J Fatigue* 20 (1998) 351-357.
- [KOD96] Kovacs P, Davidson JA. Chemical and electrochemical aspects of the biocompatibility of titanium and its alloys. En "Medical applications of titanium and its alloys: The material and biological issues, ASTM STP 1272"; eds. Brown SA, Lemons JE. American Society for Testing and Materials, Ann Harbor (1996) pp. 163-177.
- [KRU79] Kruger J. Fundamental aspects of the corrosion of metallic implants, Corrosion and degradation of implant materials. En "ASTM STP 684"; eds. Syrett BC, Acharya A. American Society for Testing and Materials, Baltimore (1979) pp. 107-127.
- [KWW96] Khan MA, Williams RL, Williams DF. In-vitro corrosion and wear of titanium alloys in the biological environment. *Biomaterials* 17 (1996) 117-126.
- [LAU01] Lausmaa J. Mechanical, Thermal, Chemical and Electrochemical Surface Treatment of Titanium. En "Titanium in Medicine: material science, surface science, engineering, biological responses and medical applications"; eds. Brunette DM, Tengvall P, Textor M, Thomsen P. Springer Verlag, Berlin (2001), p. 231-266.
- [LCJ96] Lindquist LW, Carlsson GE, Jemt T. A prospective 15-year follow-up study on mandibular fixed prostheses supported by osseointegrated implants. Clinical results and marginal bone loss. *Clin Oral Implants Res* 7 (1996) 329-336.

- [LIK94] Li P, Otshuki C, Kokubo T, Nakanishi K, Soga N, de Groot K. The role of hydrated silica, titania and alumina in inducing apatite on implants. *J Biomed Mater Res* 28 (1994) 7-15.
- [LVH94] Lekholm U, van Steenberghe D, Herrmann I, Bolender C, Folmer T, Gunne J, Henry P, Higuchi K, Laney WR, Lindén U. Osseointegrated implants in the treatment of partially edentulous jaws: A prospective 5-year multicenter study. *Int J Oral Maxillofac Implants* 9 (1994) 627-635.
- [MAD99] van der Made W. Ancient law $E=0,5mv^2$. En “Aula Taller Tratamiento de Superficies en Entorno Urbano”. MPA, Barcelona (1999).
- [MAN93] Mansfeld F. Analysis and Interpretation of EIS for Metals and Alloys. Tech Report AA-February, Schlumberger Technologies, Instruments Division (1993).
- [MAN95] Mansfeld F. Use of Electrochemical Impedance Spectroscopy for the Study of Corrosion Protection by Polymer Coatings. *J Appl Electrochem* 25 (1995) 187-202.
- [MAR96] Martínez MA. Mejora del comportamiento mecánico del titanio c. p. de grado III para su aplicación en implantología oral. Proyecto final de carrera, Universidad Politécnica de Cataluña, Barcelona (1996).
- [MDO87] McDonald JR. “Impedance spectroscopy”. Wiley, New York (1987).
- [MIC94] Metal Improvement Company. “Aplicaciones del Shot Peening”. Publicación Industrial, Metal Improvement Company, Inc. (1994).
- [MIM96] Mimura H, Miyagawa Y. Electrochemical corrosion behavior of titanium castings. Part 1. Effects of degree of surface polishing and kind of solution. *Jpn J Dent Mater* 15 (1996) 282-295.
- [MJP93] Morgan MJ, James DF, Pilliar R. Fractures of the fixture component of an osseointegrated implant. *Int J Oral Maxillofac Implants* 8 (1993) 409-414.
- [MKS00] Mu Y, Kobayashi T, Sumita M, Yamamoto A, Hanawa T. Metal ion release from titanium with active oxygen species generated by rat macrophages *in vitro*. *J Biomed Mater Res* 49 (2000) 238-243.
- [MKT02] Mu Y, Kobayashi T, Tsuji K, Sumita M, Hanawa T. Causes of titanium release from plate and screws implanted in rabbits. *J Mater Sci: Mater Med* 13 (2002) 583-588.
- [MKW95] Mehelich CS, van Kiuken L, Woelfel MM. Shot Peening. En “Metals Handbook, Vol 5: Surface Engineering”, ed. Wood WG. American Society for Materials, Metals Park, OH (1995) 138-149.
- [MLC88] Mansfeld F, Lin S, Chen C, Sihn H. Minimization of high-frequency phase shifts in impedance measurements. *J Electrochem Soc: Electrochem Sci Technol* 135 (1988) 906-907.
- [MUG70] Mueller HJ, Greener EH. Polarization studies of surgical materials in Ringer's solution. *J Biomed Mater Res* 4 (1970) 29-41.
- [NAH91] Naji A, Harmand MF. Cytocompatibility of two coating materials, amorphous alumina and silicon carbide, using human differentiated cell cultures. *Biomaterials* 12 (1991) 690-694.
- [NGV98] Naert I, Gizani S, Vuylsteke M, van Steenberghe D. A 5-year randomized clinical trial on the influence of splinted and unsplinted oral implants in the mandibular overdenture therapy. Part I: Peri-implant outcome. *Clin Oral Implants Res* 9 (1998) 170-177.
- [NOK87a] Noyan IC, Cohen JB. “Residual Stress. Measurement by Diffraction and Interpretation”. Springer-Verlag, New York (1987) pp. 4-7.

- [NOK87b] Noyan IC, Cohen JB. “Residual Stress. Measurement by Diffraction and Interpretation”. Springer-Verlag, New York (1987) pp. 164-210.
- [NOK87c] Noyan IC, Cohen JB. “Residual Stress. Measurement by Diffraction and Interpretation”. Springer-Verlag, New York (1987) pp. 117-163.
- [OLJ99] Öorthop A, Linden B, Jemt T. Clinical experiences with laser-welded titanium frameworks supported by implants in the edentulous mandible: a 5-year follow-up study. *Int J Prosthodont* (1999) 65-72.
- [POU89] Pourbaix M. Electrochemical corrosion of metallic biomaterials. *Biomaterials* 5 (1984) 122-134.
- [PRE01] Prevey PS. X-Ray diffraction characterization of residual stresses produced by shot peening. *Shot Peener* 15 (2001) 4-8.
- [PRE81a] Prevey PS. X-ray diffraction residual stress techniques. En “Metals Handbook, Materials Characterization, Vol. 10, 9th edn.” American Society for Metals, Metals Park (1981).
- [PRE81b] Preví PS. The Uniformity of Shot Peening Induced Residual Stresses. En “Residual stresses for Designers & Metallurgists”; Aerican Society for Metals, Metals Park (1981) 151-168.
- [PTL96] Pan J, Thierry D, Leygraf C. Electrochemical impedance spectroscopy study of the passive oxide film on titanium for implant application. *Electrochimica acta* 41 (1996) 1143-1153.
- [PW-WIN] <http://www-llb.cea.fr/winplotr/winplotr.htm>.
- [RKL95] Rangert B, Krogh PHJ, Langer B, van Roekel N. Bending overload and implant fracture: A retrospective clinical analysis. *Int J Oral Maxillofac Implants* 10 (1995) 326-334.
- [ROD00] Rodriguez D. Obtención de capas de nitruro de titanio mediante tratamiento termoquímico en titanio y Ti6Al4V y caracterización de sus propiedades para aplicaciones biomédicas. Tesis Doctoral, Universidad Politécnica de Catalunya, Barcelona (2000).
- [RUW79] Ruff AW, Wiederhorn SM. “Treatise on Materials Science and Technology, vol. 16” Academic Press, Ámsterdam (1979) pp. 69-124.
- [SAE J442-79] Test Strip, Holder and Gage for shot Peening Standard (1979).
- [SAE J443-83] Procedures for Using Standard Shot Peening Test Strip (1984).
- [SCH01] Schenk R. The corrosion properties of titanium and titanium alloys. En “Titanium in Medicine: material science, surface science, engineering, biological responses and medical applications”; eds. Brunette DM, Tengvall P, Textor M, Thomsen P. Springer Verlag, Berlin (2001), pp. 145-170.
- [SGL02] Schiff N, Grosogeat B, Lissac M, Dalard F. Influence of fluoride content and pH on the corrosion resistance of titanium and its alloys. *Biomaterials* 23 (2002) 1995-2002.
- [SIM86] Simpson JP. The electrochemical behavior of titanium and titanium alloys with respect to their use as surgical implant materials. En “Biological and Biomechanical Performance of Biomaterials”; eds. Christel P, Meunier A, Lee AJC. Elsevier, amsterdam (1986) pp. 63-68.
- [SOB93] Sousa SR, Barbosa MA. Corrosion resistance of titanium cp in saline physiological solutions with calcium phosphate and protins. *Biomaterials* 14 (1993) 287-294.

- [SOL79] Solar RJ. Corrosion resistance of titanium surgical implant alloys: a review. En “Corrosion and degradation of implant materials, ASTM STP 684”; eds. Syrett BC, Acharya A. American Society for Testing and Materials, Baltimore (1979) pp. 259-273.
- [SPC91] Sprael JM, Castex L. X-Ray Stress Analysis. *Mat Sci Forum* 79-82 (1991) 143-152.
- [SPF80] Speck KM, Fraker AC. Anodic polarization behavior of Ti-Ni and Ti-6Al-4V in simulated physiological solution. *J Dent Res* 59 (1980) 1590-1595.
- [SPK79] Solar RJ, Pollack SR, Korostoff E. *In vitro* corrosion testing of titanium surgical implant alloys: an approach to understanding titanium release from implants. *J Biomed Mater Res* 13 (1979) 217-250.
- [SSC95] Schoenig FC Jr, Soules JA, Chang H, DiCillo JJ. Eddy current measurement of residual stresses induced by shot peening in titanium Ti-6Al-4V. *Mat Eval* 53 (1995) 22-26.
- [STE94] Steinemann SG. Corrosion of implant alloys. En “Technical principles, design, and safety of joint implants”; eds. Buchhorn GH, Willert HG. Hogrefe & Huber publishers, Seattle-Toronto-Bern-Göttingen (1994) pp. 168-177.
- [STE98] Steinemann SG. Titanium-the material of choice? *Periodontology* 2000 17 (1998) 7-21.
- [STO94] Stout KJ. “Three-Dimensional Surface Topography: Measurement, Interpretation, and Applications. A Survey Bibliography”. Penton Press, London-Bristol-Pennsylvania (1994).
- [SWS92] Semlitsch MF, Weber H, Streicher RM, Schön R. Joint replacement components made of hot-forged and surface treated Ti-6Al-7Nb alloy. *Biomaterials* 13 (1992) 781-788.
- [TEL92] Tengvall P, Lundström I. Physico-chemical considerations of titanium as a biomaterial. *Biomaterials* 9 (1992) 115-134.
- [UHL53] Uhlig HH. “Corrosion handbook (4th edition)” Chapman & Hall, Londres (1953) pp 1137.
- [VWR01] Vörös J, Wieland M, Ruiz-Taylor L, Textor M, Brunette DM. Characterization of Titanium Surfaces. En “titanium in Medicine: material science, surface science, engineering, biological responses and medical applications”; eds. Brunette DM, Tengvall P, Textor M, Thomsen P. Springer Verlag, Berlin (2001), p. 87-144.
- [WAL01] Walker D. Residual Stress Measurement Techniques. *Adv Mat Proceses* 159 (2001) 30-33.
- [WAL86] Walter GW. A review of impedance plot methods used for corrosion performance analysis of painted metals. *Corr Sci* 26 (1986) 681-703.
- [WAR92] Warren LD, Rai P. Comparison of the electrochemical properties of various orthopedic porous metals. *Biomed Mater Eng* 2 (1992) 107-113.
- [WBB96] Willert HG, Bröback LG, Buchhorn GH, Jensen PH, Köster G, Lang I, Ochsner P, Schenk R. Crevice corrosion of cemented titanium alloy stems in total hip replacements. *Clin Orthop Rel Res* 333 (1996) 51-75.
- [WEJ99] Wennerberg A, Jemt T. Complications in partially edentulous implant patients: a 5-year retrospective follow-up study of 133 patients supplied with unilateral maxillary prostheses. *Clin Implant Dent Rel Res* 1 (1999) 49-56.

- [WHI94] Whitehouse DJ. "Handbook of Surface Metrology". Institute of Physics Publishing, Bristol-Pennsylvania (1994).
- [WNT02] Wang ML, Nesti LJ, Tuli R, Lazatin J, Danielson KG, Sharkey PF, Tuan RS. Titanium particles suppress expression of osteoblastic phenotype in human mesenchymal stem cells. *J Orthop Res* 20 (2002) 1175-1184.
- [YSA95] Yilbas BS, Sahin AZ, Ahmad Z, Abdu-Aleem BJ. A study of the corrosion properties of TiN coated and nitrided Ti6Al4V. *Corr Sci* 37 (1995) 1627-1636.
- [ZAS96] Zarb GA, Schmitt A. The edentulous predicament I: a prospective study of the effectiveness of implant-supported fixed prostheses. *J Am Dent Assoc* 127 (1996) 59-65.
- [ZIP87] Zitter H, Plenk JrH. The electrochemical behavior of metallic implant materials as an indicator of their biocompatibility, *J Biomed Mater Res* 21 (1987) 881-896.