

UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTÍN
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA
“Prof. Jorge A. Sabato”

Obtención y Caracterización de Películas Hemocompatibles de TiO_2 (*)

por Mgter. Ing. María Laura Vera

Directores

**Dra. Alicia E. Ares
Dr. Carlos E. Schvezov**

() Tesis para optar al título de Doctora en Ciencia y Tecnología
Mención Materiales*

República Argentina

2013

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mis más sinceros agradecimientos a las siguientes personas e Instituciones que colaboraron e hicieron posible el desarrollo de este trabajo.

MUCHAS GRACIAS:

A mis Directores, Dra. Alicia Ares y Dr. Carlos Schvezov, por el acompañamiento constante y por el interés puesto en mi trabajo.

Al Instituto de Tecnología “Prof. Jorge Sabato”, por la valiosa formación recibida.

Al CONICET, por la Beca de Doctorado que me permitió dedicarme a este trabajo.

A la FCEQyN de la UNaM por el lugar de trabajo.

Al CEDIT (Gobierno de Misiones), por la pasantía que me permitió finalizar la escritura de esta Tesis.

Al CEDITEC, por permitirme utilizar la mufla y el equipo hidrolizador. En particular al Ing. Julio Nuñez, por la colaboración en las experiencias de oxidación.

Al Dr. Mario Rosenberger, por la predisposición y colaboración constante.

Al Ing. Miguel Ángel Alterach, al Mgter. Pablo Favilla y a la Dra. Eliana Agalioitis por el trabajo y el tiempo compartido.

A la Ing. Angeles Colaccio, Ing. Carina Büttner, Ing. Alex Kociubczyk, Cristina González, Paula Wendler e Ing. Gustavo Kramer, por la colaboración y el interés puesto en este tema.

Al Dr. Diego Lamas, Dra. Paula Abdala y Dr. Eduardo Heredia (CITEDEF), por los ensayos de DRX con incidencia rasante.

Al LNLS (Campinas, Brasil) por el turno para las medidas de RRX.

A la Dra. Martina Avalos y al Dr. Raúl Bolmaro (IFIR, CONICET) por las imágenes en EBSD.

A Adriana Dominguez y Pablo Reynoso (CAC, CNEA), por las observaciones en el SEM.

A la Dra. Elena Forlerer y Fernando Rodriguez (CAC, CNEA) por los ensayos de rayado, *calo-test* y rugosidad.

A Ricardo Montero y Guillermo Arnaldo (CAC, CNEA) por las determinaciones de ultra-micro-dureza.

A la Ing. Evelina Linardi, Dra. Liliana Lanzani, Dr. Juan Collet, Mgter. Pablo Favilla y Mgter. Jorge Acosta (CAC, CNEA), por los ensayos de corrosión.

A la Mgter. Claudia Mendez (FCEQyN, UNaM), por la colaboración en los análisis de las curvas de impedancia.

Al Dr. Osvaldo Amerio (IOT), por las discusiones sobre la válvula, por la colaboración y el interés en este trabajo.

A la Dra. Haydee Bernard, Bqca. Romina Hahn (IOT) y Jonathan Schuster (FCEQyN, UNaM) por los ensayos de hemocompatibilidad. A la LQI Carla Silva, Mgter. Amada Pucciarelli, Bqca. Margarita Laczeski y Dra. Andrea Dallagnol (FCEQyN, UNaM) por la ayuda en estos ensayos.

Al Ing. Carlos Jejer del Programa de Efluentes Industriales y Urbanos de la FCEQyN, UNaM, por entender el largo proceso de escritura de esta Tesis al momento de diagramar las actividades docentes.

A la Dra. Marta Litter, por la formación recibida durante la etapa de Maestría y por esperarme para volver a trabajar juntas en una instancia posdoctoral.

A todos mis queridos compañeros del PMMM de la FCEQyN, los actuales y los que fueron pasando, por los gratos momentos compartidos durante el trabajo en el laboratorio.

A mis amigos, la Ing. Alejandra Medina y el Ing. Khalil Yunis, por brindarme siempre tan amablemente un lugar en su casa cuando viajo a Bs.As.

En lo personal, este trabajo está dedicado, de todo corazón:

A mis padres, Ramonita y César, mis hermanos, cuñadas, preciosos sobrinos y sobrinas y a toda mi linda familia, por la confianza y contención de siempre.

A Gustavo, una vez más, por TODO y por estar SIEMPRE acompañándome.

RESUMEN

En el marco del desarrollo de una nueva válvula cardíaca mecánica y habiéndose seleccionado como material para su construcción una aleación de Ti-6Al-4V recubierta con óxido de titanio, en la presente Tesis Doctoral se aborda el estudio de las técnicas de Oxidación Térmica y Oxidación Anódica para la fabricación de los recubrimientos.

Los recubrimientos para dispositivos cardiovasculares deben ser homogéneos, de baja rugosidad y preferentemente cristalinos (en fase anatasa y/o rutilo), para favorecer la hemocompatibilidad, estabilidad química y resistencia mecánica de los dispositivos.

En este trabajo se evaluaron distintos parámetros de cada una de las técnicas de oxidación, analizando las características superficiales de los recubrimientos obtenidos, tales como: color, morfología, rugosidad, espesor y estructura cristalina. En la Oxidación Térmica se evaluó la influencia de la temperatura, el tiempo y la atmósfera oxidante; y en la Oxidación Anódica, se evaluó la influencia del voltaje y de la naturaleza y la concentración del electrolito, como así también de la textura y microestructura del material empleado como sustrato para realizar las oxidaciones. Como en los recubrimientos que cumplieron con las condiciones de homogeneidad y baja rugosidad no se detectaron las fases cristalinas del TiO_2 , se combinaron las técnicas, obteniendo recubrimientos homogéneos y cristalinos mediante oxidación anódica seguida de tratamientos térmicos.

A partir de la caracterización superficial se seleccionaron recubrimientos con diferentes espesores (en un rango de 20 a 170 nm) y estructuras (amorfa, anatasa y/o rutilo) fabricados por las tres técnicas mencionadas y se evaluaron las propiedades de resistencia mecánica (mediante determinación de la ultra-micro-dureza, adherencia en ensayos de rayado y resistencia al desgaste con un equipo *ball-on-flat* recíprocante), resistencia a la corrosión (empleando curvas de polarización y Espectroscopía de Impedancia en el medio de crecimiento y en NaCl 0,9%) y hemocompatibilidad (con ensayos clínicos globales de coagulación, TP y APTT, y estimaciones de la energía interfacial entre el material y proteínas plasmáticas).

Los recubrimientos no alteraron los parámetros normales de coagulación indicando su hemocompatibilidad, y el espesor y la estructura cristalina determinaron sus propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión, hallándose condiciones de protección en ambos casos, en comparación con la respuesta del sustrato sin recubrimiento. Globalmente, de acuerdo a las respuestas halladas, la combinación de las técnicas de oxidación, Anódica y Térmica, podría ser la más adecuada para la fabricación de los recubrimientos buscados.

ABSTRACT

As part of the development of a new mechanical heart valve and having selected a Ti-6Al-4V alloy recovered with titanium oxide as the material for its manufacture, the present Doctoral Thesis deals with the study of Anodic Oxidation and Thermal Oxidation techniques for the manufacture of coatings.

Coatings of cardiovascular devices must be homogeneous, smooth and preferably crystalline (anatase and / or rutile phase), to favor the hemocompatibility, chemical stability and mechanical strength of the devices.

In this work, different parameters were evaluated in each oxidation technique, analyzing the surface characteristics of the coating obtained, such as: color, morphology, roughness, thickness and crystalline structure. In the thermal oxidation technique, the influence of temperature, time and oxidizing atmosphere were also evaluated, whereas in the anodic oxidation technique, the influence of the voltage and the nature and concentration of the electrolyte, as well as the microstructure and texture of the material used as substrate to perform the oxidation, were also evaluated. Since coatings that satisfy the conditions of uniformity and low roughness did not show the crystalline phases of TiO_2 , the techniques were combined (i.e. anodic oxidation followed by heat treatment), which allowed obtaining homogeneous and crystalline coatings.

From surface characterization coatings with different thicknesses (ranging from 20 to 170 nm) and structures (amorphous, anatase and / or rutile), three crystals manufactured with the above three techniques were selected and their mechanical strength properties evaluated (by determining the ultra-micro hardness, scratch tests adhesion and wear resistance with a reciprocating ball-on-flat machine), corrosion resistance (using polarization curves and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) in the growth medium and in NaCl 0.9%) and hemocompatibility (with global coagulation clinical trials, PT and APTT, and estimates of the interfacial energy between the material and plasma proteins).

The coatings did not alter normal coagulation parameters, indicating hemocompatibility, and the thickness and crystal structure determined their mechanical properties and corrosion resistance, being protected conditions in both cases, compared with the response of the uncoated substrate. Overall, according to the responses found, the combination of both oxidation techniques, Anodic and Thermal, may be more suitable for the manufacture of coatings for cardiovascular devices.

INDICE DE CONTENIDOS

A. PRELIMINAR

Capítulo I. INTRODUCCIÓN: MARCO GENERAL Y OBJETIVOS

1. Marco general de la Tesis.....	3
2. Objetivos de la Tesis.....	4
2.1. Objetivo general.....	4
2.2. Objetivos particulares.....	4
3. Estructura general de la Tesis.....	4
Referencias del Capítulo I.....	7

Capítulo II. ANTECEDENTES Y REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

1. Válvulas cardíacas.....	11
2. Válvula trivalva de cuarta generación.....	15
3. Selección de materiales.....	18
4. Aleaciones de titanio.....	20
4.1. Textura de productos laminados de titanio.....	22
5. Recubrimientos de TiO ₂	25
6. Preparación de los recubrimientos.....	28
6.1. Pretratamiento de las superficies.....	28
6.2. Oxidación térmica.....	29
6.3. Oxidación anódica.....	30
7. Caracterización superficial de los recubrimientos.....	34
7.1. Color.....	34
7.2. Morfología.....	36
7.3. Rugosidad.....	37
7.4. Espesor.....	40
7.5. Estructura cristalina.....	46
8. Propiedades de los recubrimientos.....	50
8.1. Propiedades mecánicas.....	50
8.1.1. Dureza.....	50
8.1.2. Adherencia.....	52
8.1.3. Resistencia al desgaste.....	54
8.2. Resistencia a la corrosión.....	56
8.2.1. Curvas de polarización.....	58

8.2.2. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica.....60

8.3. Hemocompatibilidad.....62

Referencias del Capítulo II.....68

B. EXPERIMENTAL

Capítulo III. DESARROLLO EXPERIMENTAL

INTRODUCCIÓN.....81

1. Preparación del sustrato.....81

1.1. Materiales utilizados como sustratos.....81

1.2. Preparación metalográfica del sustrato.....82

1.2.1. Corte del material.....82

1.2.2. Inclusión o montaje de la probeta.....83

1.2.3. Desbaste grueso y fino.....84

1.2.4. Pulido intermedio.....84

1.2.5. Pulido final.....85

1.2.6. Desmontaje y limpieza.....85

1.2.7. Ataque metalográfico.....85

1.2.8. Electropulido.....85

2. Obtención de recubrimientos.....86

2.1. Obtención de recubrimientos de TiO₂ mediante oxidación térmica de Ti-6Al-4V.....86

2.1.1. Evaluación de la influencia del tiempo y la atmósfera oxidante en las características de los recubrimientos.....86

2.1.2. Evaluación de la influencia del tiempo y temperatura de oxidación en las características de los recubrimientos.....87

2.2. Obtención de recubrimientos de TiO₂ mediante oxidación anódica de Ti-6Al-4V.....89

2.2.1. Diseño y construcción de la fuente de corriente continua y de la celda electrolítica.....89

2.2.2. Procedimiento general de anodizado.....90

2.2.3. Consideraciones respecto de las curvas de V vs. t e i vs. t.....91

2.2.4. Evaluación de la influencia del voltaje de oxidación en las características de los recubrimientos.....92

2.2.5. Evaluación de la influencia de la concentración del electrolito (H₂SO₄) en las características de los recubrimientos.....92

2.2.6. Evaluación de la influencia de la naturaleza de electrolito en las características de los recubrimientos.....92

2.2.7. Evaluación de la influencia de la textura y microestructura del sustrato en recubrimientos anódicos de TiO₂.....94

2.3. Obtención de recubrimientos de TiO_2 mediante oxidación anódica de Ti-6Al-4V combinada con tratamientos térmicos.....	96
2.3.1. Evaluación de la influencia de los tratamientos térmicos en las características de los recubrimientos.....	96
3. Caracterización de los recubrimientos.....	97
3.1. Observación superficial.....	97
3.2. Determinación de la rugosidad.....	98
3.3. Medición de espesores.....	98
3.4. Identificación de estructuras cristalinas.....	99
4. Evaluación de propiedades de los recubrimientos.....	100
4.1. Propiedades mecánicas.....	100
4.1.1. Dureza.....	100
4.1.2. Adherencia.....	101
4.1.3. Resistencia al desgaste.....	102
4.2. Resistencia a la corrosión.....	104
4.2.1. Curvas de polarización.....	106
4.2.2. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS).....	106
4.3. Hemocompatibilidad.....	107
4.3.1. Ensayos globales de coagulación.....	107
4.3.1.1. Tiempo de protrombina (TP).....	108
4.3.1.2. Tiempo de tromboplastina parcial activada (APTT).....	108
4.3.2. Medición del ángulo de contacto para determinación de la tensión interfacial entre los recubrimientos y las proteínas plasmáticas.....	109
Referencias del Capítulo III.....	110

C. RESULTADOS, ANÁLISIS Y CONCLUSIONES

Capítulo IV. PREPARACIÓN DEL SUSTRATO

INTRODUCCIÓN.....	113
1. Aleaciones de Ti grado 2 y Ti grado 5 previamente a la preparación metalográfica.....	114
2. Puesta a punto de la preparación metalográfica de las aleaciones de Ti grado 2 y Ti grado 5.....	115
3. Aleaciones de Ti grado 2 y Ti grado 5 luego de la preparación metalográfica.....	122
RESUMEN Y CONCLUSIONES.....	124
Referencias del Capítulo VI.....	126

Capítulo V. OBTENCIÓN DE RECUBRIMIENTOS DE TiO_2 MEDIANTE OXIDACIÓN TÉRMICA DE Ti-6Al-4V (TiG5)

INTRODUCCIÓN.....129

1. Evaluación de la influencia del tiempo y la atmósfera oxidante en las características de los recubrimientos.....130

1.1. Evaluación de la influencia del tiempo y la atmósfera oxidante en el color de los recubrimientos.....130

1.2. Evaluación de la influencia del tiempo y la atmósfera oxidante en la morfología y la rugosidad de los recubrimientos.....132

1.3. Evaluación de la influencia del tiempo y la atmósfera oxidante en el espesor de los recubrimientos.....134

1.4. Evaluación de la influencia del tiempo y la atmósfera oxidante en la estructura cristalina de los recubrimientos.....135

2. Evaluación de la influencia del tiempo y la temperatura de oxidación en las características de los recubrimientos.....138

2.1. Evaluación de la influencia del tiempo y la temperatura de oxidación en el color de los recubrimientos.....138

2.2. Evaluación de la influencia del tiempo y la temperatura de oxidación en la morfología y rugosidad de los recubrimientos.....139

2.3. Evaluación de la influencia del tiempo y la temperatura de oxidación en el espesor de los recubrimientos.....140

2.4. Evaluación de la influencia del tiempo y la temperatura de oxidación en la estructura cristalina de los recubrimientos.....142

RESUMEN Y CONCLUSIONES.....143

Referencias del Capítulo V.....145

Capítulo VI. OBTENCIÓN DE RECUBRIMIENTOS DE TiO_2 MEDIANTE OXIDACIÓN ANÓDICA DE Ti-6Al-4V (TiG5)

INTRODUCCIÓN.....149

1. Evaluación de la influencia del voltaje de oxidación en las características de los recubrimientos.....150

1.1. Evaluación de la influencia del voltaje de oxidación en las curvas i vs. t150

1.2. Evaluación de la influencia del voltaje de oxidación en el color de los recubrimientos.....153

1.3. Evaluación de la influencia del voltaje de oxidación en la morfología y rugosidad de los recubrimientos.....157

1.4. Evaluación de la influencia del voltaje de oxidación en el espesor de los recubrimientos.....161

1.5. Evaluación de la influencia del voltaje de oxidación en la estructura cristalina

de los recubrimientos.....	166
2. Evaluación de la influencia de la concentración del electrolito (H_2SO_4) en las características de los recubrimientos.....	169
2.1. Evaluación de la influencia de la concentración del electrolito (H_2SO_4) en las curvas i vs. t	169
2.2. Evaluación de la influencia de la concentración del electrolito (H_2SO_4) en el color de los recubrimientos.....	171
2.3. Evaluación de la influencia de la concentración del electrolito (H_2SO_4) en la morfología y rugosidad de los recubrimientos.....	175
2.4. Evaluación de la influencia de la concentración del electrolito (H_2SO_4) en la estructura cristalina de los recubrimientos.....	177
3. Evaluación de la influencia de la naturaleza del electrolito en las características de los recubrimientos.....	180
3.1. Evaluación de la influencia de la naturaleza del electrolito en las curvas i vs. t	180
3.2. Evaluación de la influencia de la naturaleza del electrolito en el color de los recubrimientos.....	182
3.3. Evaluación de la influencia de la naturaleza del electrolito en la morfología y rugosidad de los recubrimientos.....	184
3.4. Evaluación de la influencia de la naturaleza del electrolito en la estructura cristalina de los recubrimientos.....	186
RESUMEN Y CONCLUSIONES.....	189
Referencias del Capítulo VI.....	192

Capítulo VII. EVALUACIÓN DE LA INFLUENCIA DE LA TEXTURA Y MICROESTRUCTURA DEL SUSTRATO EN RECUBRIMIENTOS ANÓDICOS DE TiO_2

INTRODUCCIÓN.....	199
1. Observaciones experimentales de recubrimientos obtenidos a 60 V con H_2SO_4 1 M sobre $TiG5$ y $TiG2$	200
2. Orientaciones cristalinas de $TiG2$ y su relación con los colores de los recubrimientos.....	202
3. Orientaciones cristalinas de $TiG5$ y su relación con los colores de los recubrimientos.....	207
4. Evaluación de alternativas del proceso de oxidación anódica para minimizar el efecto de la textura en los recubrimientos.....	213
5. Evaluación de alternativas para modificar el sustrato y minimizar el efecto de la textura en los recubrimientos.....	216
RESUMEN Y CONCLUSIONES.....	218
Referencias del Capítulo VII.....	220

Capítulo VIII. OBTENCIÓN DE RECUBRIMIENTOS DE TiO₂ MEDIANTE OXIDACIÓN ANÓDICA DE Ti-6Al-4V (TiG5) COMBINADA CON TRATAMIENTOS TÉRMICOS

INTRODUCCIÓN.....223

1. Evaluación de la influencia de los tratamientos térmicos en las características de los recubrimientos.....224

 1.1. Evaluación de la influencia de los tratamientos térmicos en el color de los recubrimientos.....224

 1.2. Evaluación de la influencia de los tratamientos térmicos en la morfología y rugosidad de los recubrimientos.....226

 1.3. Evaluación de la influencia de los tratamientos térmicos en el espesor de los recubrimientos.....228

 1.4. Evaluación de la influencia de los tratamientos térmicos en la estructura cristalina de los recubrimientos.....231

RESUMEN Y CONCLUSIONES.....233

Referencias del Capítulo VIII.....235

Capítulo IX. EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE LOS RECUBRIMIENTOS

INTRODUCCIÓN.....239

1. Microdureza.....240

2. Adherencia.....245

3. Resistencia al desgaste.....254

RESUMEN Y CONCLUSIONES.....260

Referencias del Capítulo IX.....262

Capítulo X. EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS

INTRODUCCIÓN.....267

1. Curvas de polarización.....268

 1.1. Curvas de polarización de TiG5 sin recubrir (sustrato) y TiG5 recubierto con TiO₂ mediante oxidación anódica a diferentes voltajes.....269

 1.2. Curvas de polarización de TiG5 recubierto con TiO₂ mediante oxidación anódica sin y con tratamientos térmicos a 500 °C.....275

2. Espectroscopía de impedancia electroquímica.....277

 2.1. Espectroscopía de impedancia electroquímica en H₂SO₄ 1 M.....278

 2.2. Espectroscopía de impedancia electroquímica en ClNa 0,9 %.....284

RESUMEN Y CONCLUSIONES.....286

Referencias del Capítulo X.....	288
---------------------------------	-----

Capítulo XI. EVALUACIÓN DE LA HEMOCOMPATIBILIDAD DE LOS RECUBRIMIENTOS

INTRODUCCIÓN.....	295
1. Ensayos globales de coagulación (TP y APTT).....	296
2. Tensión interfacial entre los recubrimientos y las proteínas plasmáticas.....	298
RESUMEN Y CONCLUSIONES.....	302
Referencias del Capítulo XI.....	303

Capítulo XII. CONCLUSIONES GENERALES.....305

Capítulo XIII. TRABAJOS FUTUROS.....311

Capítulo XIV. PUBLICACIONES.....315

D. APÉNDICES

<i>Apéndice i.</i> Nomenclatura y condiciones de oxidación de las probetas.....	i
<i>Apéndice ii.</i> Electropulido.....	v
<i>Apéndice iii.</i> Cálculos a partir de datos de Reflectometría de Rayos X.....	xv
<i>Apéndice iv.</i> Caracterización de los recubrimientos anódicos de una firma comercial.....	xxv
<i>Apéndice v.</i> Análisis de imágenes IPF (EBSD).....	xxxv
<i>Apéndice vi.</i> Cálculo de la tensión interfacial entre los recubrimientos y las proteínas plasmáticas.....	xli

Parte A

PRELIMINAR

Capítulo I

INTRODUCCIÓN: MARCO GENERAL Y OBJETIVOS

1. Marco general de la Tesis

En el Programa de Materiales, Modelización y Metrología (PMMM) de la Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales (FCEQyN) de la Universidad Nacional de Misiones (UNaM), se inició el desarrollo de prótesis mecánicas de las válvulas cardíacas: aórtica y mitral, dentro del Proyecto de Áreas de Vacancia (PAV 2004) “Fabricación de Prototipos y Estudio Preclínico de Prótesis Valvulares Cardíacas Mecánicas” [1-13]. En el marco del mismo, ya se han finalizado las etapas de modelización y validación del modelo de una válvula trivalva de cuarta generación [1-7], y se ha pasado a la etapa de fabricación del prototipo, habiéndose seleccionado como material para su fabricación a las aleaciones de titanio recubiertas con una película de TiO_2 [9, 13].

El proyecto global consta de dos partes: por un lado la fabricación de las válvulas cardíacas, y por el otro, el ensayo preclínico de las mismas. La fabricación de las válvulas, a su vez, incluye dos aspectos importantes: el mecanizado de sus componentes y el recubrimiento de los mismos con óxido de titanio, para conferirle propiedades mecánicas y de bio-hemocompatibilidad imprescindibles para el funcionamiento en seres vivos por largo tiempo. Esta primera parte de fabricación, culmina con la obtención de una prótesis de válvula cardíaca correctamente ensamblada, embalada y esterilizada, lista para su implantación. En este punto se iniciaría la segunda parte del proyecto global, basada en los ensayos preclínicos de los dispositivos.

En cuanto al material de construcción de la válvula, que es la parte del proyecto en la que específicamente se enmarca esta Tesis, desde principios de 2005 en el PMMM se inició el desarrollo de la técnica de sol-gel *dip-coating* para la síntesis de recubrimientos de TiO_2 sobre Ti-6Al-4V [14-22], y a partir de 2007 se desarrollan las técnicas de oxidación térmica y oxidación anódica, que constituyen la base y el fundamento del presente trabajo de Tesis Doctoral.

El funcionamiento del dispositivo *in-vivo* dependerá de su configuración geométrica, del flujo resultante de ella y de las propiedades intrínsecas del material. En el caso de las válvulas cardíacas mecánicas deben ser mecánicamente durables y químicamente estables, por lo que las propiedades más relevantes a evaluar en los materiales para este tipo de dispositivos son: la resistencia mecánica - fundamentalmente la resistencia al desgaste-, la resistencia a la corrosión y la compatibilidad con la sangre (hemocompatibilidad). En particular, los recubrimientos para ser utilizados en dispositivos cardiovasculares deben ser homogéneos, de baja rugosidad y preferentemente cristalinos. En función de estas características y propiedades se plantearon los

objetivos de este trabajo.

2. Objetivos de la Tesis

2.1. Objetivo general

Sintetizar y caracterizar recubrimientos de TiO_2 por las técnicas de oxidación térmica y oxidación anódica sobre aleaciones de titanio.

2.2. Objetivos particulares

- Preparar metalográficamente el material sobre el cual se realizará la oxidación (sustrato).
- Obtener recubrimientos de óxido de titanio sobre aleaciones de titanio mediante las técnicas de oxidación térmica y oxidación anódica.
- Caracterizar la superficie de los recubrimientos obtenidos, a partir de la evaluación de: el color, la morfología, la rugosidad, el espesor y la estructura cristalina.
- Evaluar las propiedades de los recubrimientos de TiO_2 : la resistencia mecánica (dureza, adherencia y resistencia al desgaste), la resistencia a la corrosión y la hemocompatibilidad.

3. Estructura general de la Tesis

El presente trabajo de Tesis Doctoral consta de cuatro Partes (A a D), que se subdividen en Capítulos.

En general la Tesis se estructuró en función de los objetivos enunciados previamente y tanto la Revisión Bibliográfica (*Capítulo II*) como el Desarrollo Experimental (*Capítulo III*) y los Resultados y la Discusión (*Capítulos IV al XI*) fueron desarrollados siguiendo cuatro líneas o etapas básicas consecutivas:

1. Preparación del sustrato
2. Obtención de los recubrimientos
3. Caracterización de los recubrimientos
4. Evaluación de las propiedades de los recubrimientos

A continuación se describe el contenido de los Capítulos que constituyen cada una de las Partes:

Parte A. PRELIMINAR

Luego del presente *Capítulo I*, en el que se describieron el marco general y los objetivos de este trabajo, el *Capítulo II* incluye una Revisión Bibliográfica del desarrollo global de las válvulas cardíacas, una somera descripción del modelo de válvula propuesto, la selección de materiales que se realizó para construirla y luego una descripción de las técnicas utilizadas y disponibles para la preparación del sustrato y para la síntesis de los recubrimientos - en particular la Oxidación Térmica y la Oxidación Anódica. Finalmente, se describen las técnicas de caracterización superficial de los recubrimientos y los ensayos de evaluación de las propiedades mecánicas (microdureza, adherencia y resistencia al desgaste), de resistencia a la corrosión y de hemocompatibilidad.

Parte B. EXPERIMENTAL

En el *Capítulo III* se describen en detalle las experiencias realizadas, técnicas implementadas y equipos utilizados.

Parte C. RESULTADOS, ANÁLISIS Y CONCLUSIONES

Los Capítulos de Presentación, Análisis y Discusión de los Resultados se ordenaron de la siguiente manera:

En el *Capítulo IV* se presentan los resultados de la puesta a punto de la técnica de preparación metalográfica de las aleaciones de Ti grado 2 y Ti grado 5, que se utilizaron como sustrato en las oxidaciones.

En los Capítulos de Obtención de Recubrimientos (*Capítulos V, VI y VIII*) se evalúan diferentes parámetros de las técnicas de síntesis utilizadas (Oxidación Térmica, Oxidación Anódica y una combinación de ambas: Oxidación Anódica con Tratamientos Térmicos). En estos Capítulos se plantean conjuntamente los resultados de la obtención y caracterización de los recubrimientos, dado que, de cada parámetro de síntesis estudiado se evalúa la influencia del mismo en el color, la morfología, la rugosidad, el espesor y la estructura cristalina de los recubrimientos.

En el *Capítulo VII* se evalúa la influencia de la textura y la microestructura del sustrato en los recubrimientos anódicos. Razón por la cual se lo presenta a continuación del *Capítulo VI* de obtención de éstos recubrimientos mediante oxidación anódica, donde, como se ha mencionado previamente, se analizan diferentes parámetros del proceso de síntesis. Se lo presenta como un Capítulo separado porque apunta más al efecto del material del sustrato en el recubrimiento que al proceso de oxidación anódica en sí.

Los *Capítulos IX al XI* corresponden a la Evaluación de las Propiedades más relevantes en los materiales destinados a los dispositivos cardiovasculares: propiedades mecánicas, resistencia a la corrosión y hemocompatibilidad.

Los *Capítulos XII al XIV* se refieren a las Conclusiones Generales de todo el trabajo, a los Trabajos Futuros que se pueden desprender de éste y a las Publicaciones que se realizaron a partir de los resultados obtenidos.

Es preciso aclarar que cada uno de los Capítulos de Presentación, Análisis y Discusión de los resultados de la Parte C (Capítulos IV al XI) consta de las siguientes secciones: Introducción, Secciones de Desarrollo y finalmente una Sección de Resumen y Conclusiones, que permiten seguir el desarrollo de la Tesis, debido a que los resultados en cada uno de estos Capítulos están relacionados y encadenados.

Parte D. APÉNDICES

En esta Parte se incluyen los Apéndices destinados a aclarar y/o complementar la información presentada en el cuerpo principal de la Tesis.

REFERENCIAS del Capítulo I

- [1] C. Esquivel, M. Rosenberger, S. Gueijman, C. Schvezov, O. Amerio: Design of a fourth generation prosthetic heart valve: tri-leaflet valve; 3rd Congress of Cardiology on the Internet, CITEFAC-UNER, Argentina, 2003.
- [2] O. Amerio, M. Rosenberger, C. Schvezov: Diseño optimizado de una prótesis valvular cardíaca de cuarta generación tri-valva; 1er Congreso de Cirugía Cardiovascular del Cono Sur y XIII Congreso Argentino de Cirujanos Cardiovasculares, Buenos Aires, 16-18 Septiembre, 2004. Revista Argentina de Cirugía Cardiovascular 2 (2004) 16.
- [3] M. Rosenberger, C. Esquivel, S. Gueijman, O. Amerio, C. Schvezov: Modelización del flujo de sangre a través de una prótesis valvular cardíaca I: Modelo matemático; Revista de Ciencia y Tecnología de la FCEQyN-UNaM, 6 (2004) 16-22.
- [4] M. Rosenberger, C. Esquivel, O. Amerio, C. Schvezov: Modelización del flujo de sangre a través de una prótesis valvular cardíaca II: Resultados en un modelo trivalva; Revista de Ciencia y Tecnología de la FCEQyN-UNaM, 6 (2004) 23-28.
- [5] M.R. Rosenberger, O.N. Amerio, C.E. Schvezov: Diseño de una prótesis de válvula cardíaca de tres valvas; Modelado de dispositivos biomédicos; Mecánica Computacional XXIV (2005) 1943-1957.
- [6] M. Rosenberger, C. Schvezov, O. Amerio: Optimización del diseño de una prótesis valvular cardíaca mecánica de tres valvas; XXIV Congreso Nacional de Cardiología de la Federación Argentina de Cardiología, Buenos Aires, 25-28 Mayo, 2005. Revista FAC, 34 (1) (2005) 7.
- [7] M. Rosenberger, P. Favilla, M. Alterach, O. Amerio, C. Schvezov: Modelización, diseño y construcción de un prototipo de prótesis de válvula cardíaca; REVISTA CENIC Ciencias Químicas, Habana, Cuba, 2005.
- [8] O. Amerio, M.R. Rosenberger, C. Schvezov: Prótesis valvular cardíaca trivalva asociada a última generación de materiales Hemo-Biocompatibles; II Congreso de cirugía cardiovascular del Cono Sur, Mar del Plata, 1-4 Septiembre, 2005.
- [9] M. Rosenberger, O. Amerio, C. Schvezov: Diseño optimizado de una prótesis mecánica de válvula cardíaca de tres valvas; 3as Jornadas de Investigación Científico Tecnológicas de la UNaM, Posadas, Noviembre, 2005.
- [10] M. Rosenberger, O. Amerio, C. Schvezov: Optimizing of the design of a prosthetic heart valve with three leaves; 4th. Virtual Congress of Cardiology - Brief Communication (2005) 1-8.
- [11] O.N. Amerio, M.R. Rosenberger, P.C. Favilla, M.A. Alterach, C.E. Schvezov: Prótesis valvular cardíaca trivalva asociada a última generación de materiales hemobiocompatibles; Revista Argentina de Cirugía Cardiovascular, 4 (2) (2006) 70-76.
- [12] M. Alterach, P. Favilla, C. Schvezov, A. Ares, M. Rosenberger, O. Amerio: Estudio de dispersiones coloidales de óxidos de titanio; 3as Jornadas de Investigación Científico Tecnológicas de la UNaM, Posadas, Noviembre, 2005.
- [13] P.C. Favilla, M. A. Alterach, M. R. Rosenberger, A.E. Ares, C. E. Schvezov: Properties of titanium oxide films deposited by the sol-gel technique; TMS Annual Meeting & Exhibition, Symposium: General Abstracts: Structural Materials, TMS Society, New Orleans, USA, 2008.
- [14] P.C. Favilla, M.A. Alterach, M.R. Rosenberger, A.E. Ares, C.E. Schvezov, O.N. Amerio: Características de recubrimientos de TiO_2 sobre Ti-6Al-4V, VI Jornadas Científico Tecnológicas de la FCEQyN-UNAM, Posadas, 2007.
- [15] P.C. Favilla, M.A. Alterach, M.R. Rosenberger, A.E. Ares, C.E. Schvezov, O.N. Amerio: Obtención y caracterización de recubrimientos de óxido de titanio via deposición sol gel; SAM CONAMET, San Nicolás, 2007.
- [16] M.A. Alterach, P.C. Favilla, M.R. Rosenberger, A.E. Ares, C.E. Schvezov: Estudio de la estabilidad de soles de óxido de titanio; 1er Encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología de Materiales, 28 y 29 Septiembre, Bs. As., 2006.

- [17] M.A. Alterach, P.C. Favilla, M.R. Rosenberger, A.E. Ares, C.E. Schvezov: Obtención de films de TiO_2 mediante sol gel y análisis de sus propiedades; 2do Encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología de Materiales, Posadas, 16 y 17 Octubre, 2008.
- [18] P.C. Favilla, M.A. Alterach, M.R. Rosenberger, C.E. Schvezov: Selection of TiO_2 thin films to prosthetic heart valve prosthesis with wear resistance; 17th International Conference on Wear of Materials, WOM, Las Vegas, April 19-23, 2009.
- [19] P.C. Favilla, M.A. Alterach, M.R. Rosenberger, A.E. Ares, C.E. Schvezov: Resistencia al desgaste de recubrimientos delgados de TiO_2 para prótesis cardíacas; 93 Reunión Nacional de Física Argentina-AFA, Bs.As., 15-19 Septiembre, 2008.
- [20] P.C. Favilla: Resistencia al desgaste y adherencia de recubrimientos de óxido de titanio sobre Ti-6Al-4V. Tesis presentada para optar al título de Magister en Ciencia y Tecnología, mención Materiales. Directores: Dr. Carlos E. Schvezov, Dr. Mario R. Rosenberger. Universidad Nacional de General San Martín, Comisión Nacional de Energía Atómica, Instituto de Tecnología "Prof. Jorge A. Sabato "; 2008.
- [21] M.A. Alterach: Deposición de TiO_2 nanocristalino sobre una aleación de Ti-6%Al-4%V mediante la técnica de sol – gel. Tesis presentada para optar al título de Doctor en Ciencia y Tecnología, mención Materiales. Directores: Dr. Carlos E. Schvezov, Dra. Alicia E. Ares. Universidad Nacional de General San Martín, Comisión Nacional de Energía Atómica, Instituto de Tecnología "Prof. Jorge A. Sabato "; Tesis en redacción.

Capítulo II

ANTECEDENTES Y REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

1. Válvulas cardiacas

El corazón del ser humano consta de cuatro cavidades (dos aurículas y dos ventrículos) y cuatro válvulas unidireccionales, que funcionan como la puerta de entrada y de salida de los ventrículos. A la derecha se hallan la aurícula y el ventrículo derechos con sus respectivas válvulas aurículo-ventricular o tricúspide y ventrículo-arterial o pulmonar. Y a la izquierda, la aurícula y ventrículo izquierdos y sus válvulas aurículo-ventricular o mitral y ventrículo-arterial o aórtica.

En la Figura II.1 se presenta una ilustración de la mitad posterior del corazón, en la que se indican sus partes.

Básicamente, la sangre no oxigenada proveniente de las distintas partes del cuerpo, entra a la aurícula derecha por las venas cava superior e inferior y pasa por la válvula tricúspide al ventrículo derecho, el cual bombea la sangre a través de la válvula pulmonar a la arteria pulmonar, que la lleva a los pulmones para que se oxigene. La sangre oxigenada es traída de nuevo al corazón por medio de las venas pulmonares por las que ingresa a la aurícula izquierda. De allí, la sangre fluye al ventrículo izquierdo a través de la válvula mitral, el cual la bombea por la válvula aórtica hacia la arteria aorta que distribuye la sangre oxigenada a todas las partes del cuerpo [1].

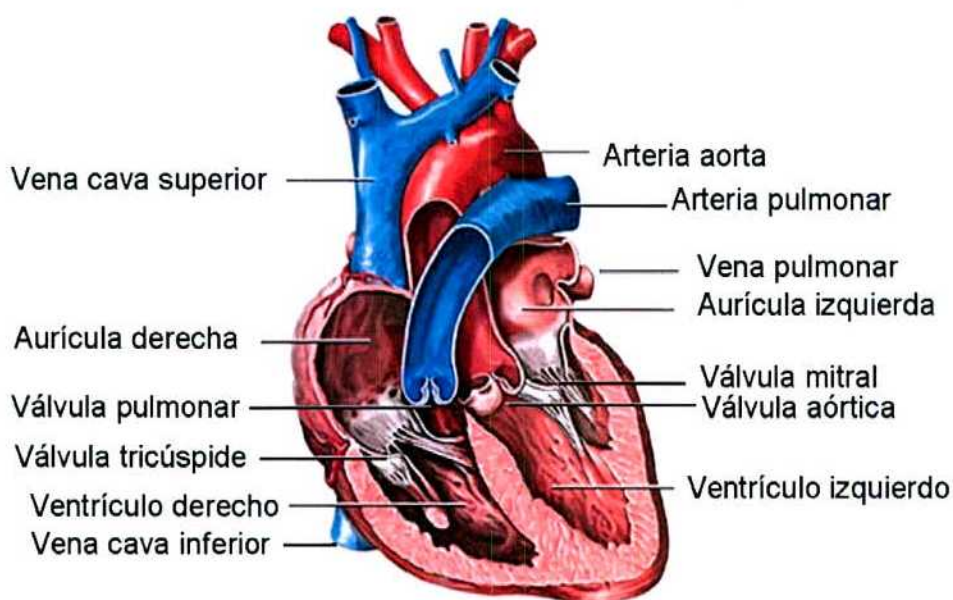


Figura II.1. Ilustración de las partes y de la ubicación de las válvulas del corazón. Adaptación de [2].

Diferentes enfermedades pueden alterar la anatomía de las válvulas y hacer que éstas se vuelvan disfuncionantes, eso significa que pueden endurecerse y estrecharse y tener dificultad para abrirse oponiendo resistencia al pasaje de sangre (estenosis valvular) o que pueden cerrar

mal dejando que la sangre retorne (insuficiencia/ incontinencia valvular) [1].

Estas alteraciones son más frecuentes y menos toleradas en las válvulas del lado izquierdo del corazón (aórtica y mitral), que es el lado sometido a mayores presiones, porque debe bombear la sangre oxigenada a todo el cuerpo [1].

En muchas oportunidades, sobre todo en la válvula mitral, es posible realizar una cirugía plástica ó cirugía artesanal que restaura la función de la válvula. Pero en la mayoría de los casos es necesario reemplazar la válvula por una prótesis [1].

Los implantes de prótesis valvulares cardiacas comenzaron en la década del 50 con el advenimiento de las máquinas de circulación extracorpórea, que permitieron realizar cirugías a corazón abierto. Desde ese entonces varios cirujanos cardiacos idearon prótesis valvulares que pudieran utilizarse como reemplazo de las válvulas cardiacas nativas. Actualmente la cirugía de reemplazo valvular es un procedimiento de elección altamente predecible, satisfactorio y que generalmente se realiza electivamente [1].

Históricamente todas las prótesis valvulares cardiacas poseen tres partes básicas: un sistema central para regular el flujo (obturador), una carcasa con un orificio circular donde se aloja el obturador y un anillo de sutura de un material flexible que permite unir la válvula a las paredes del tejido donde se la va a montar [3, 4].

La primera válvula implantada fue una bola sujeta por una jaula metálica (Starr-Edwards®). Luego fueron ideadas las válvulas de disco, en las que un disco montado sobre un pivot, se abre y se cierra sobre un orificio circular; de esta generación de válvulas existieron varios modelos que sólo diferían en la forma de los pivots, y la más utilizada de este grupo fue la Bjork-Shiley®. Recién en la década del 70 se desarrolló la prótesis bi-valva, que es el modelo de prótesis valvular cardiaca mecánica que más se implanta en la actualidad, la precursora de esta generación es la St. Jude Medical® [3, 4].

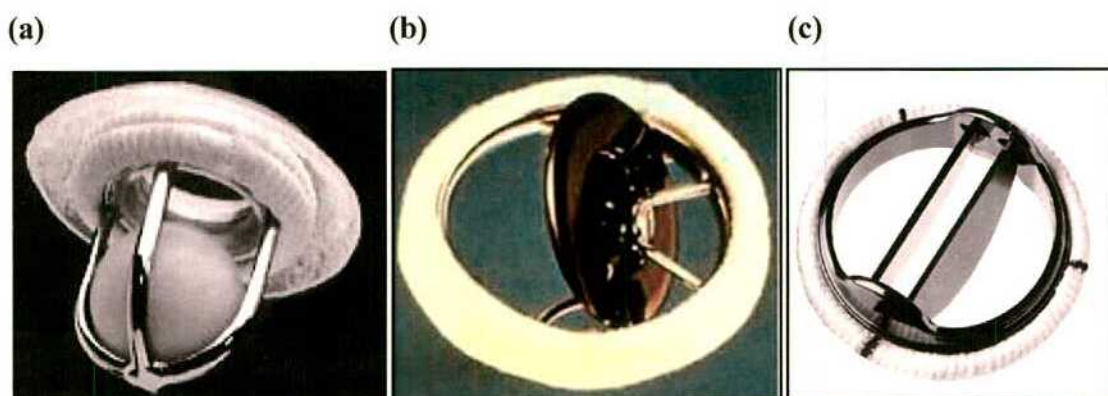


Figura II.2. Evolución de los diseños de válvulas cardiacas mecánicas, correspondientes a diferentes firmas comerciales: a) Starr-Edwards®; b) Bjork-Shiley®; c) St. Jude Medical® [4].

En la Figura II.2 se muestran los tres tipos de válvulas descriptas previamente, y en la Tabla II.1 se resumen los materiales de construcción de los diferentes modelos y marcas de válvulas cardíacas.

Tabla II.1. Materiales de construcción de los diferentes modelos y marcas de válvulas cardíacas mecánicas [4].

Modelos de Válvulas	Marcas	Materiales		
		Obturador de flujo	Carcasa	Anillo de sutura
Válvula de bola	Starr-Edwards [®]	Goma de silicona (silastic) con 2% de sulfato de bario	Aleación de Cr-Co: Stellite	Tejido de Teflon y polipropileno
Monodisco	AorTech [®]	Grafito impregnado de tungsteno con recubrimiento de carbón pirolítico	Titanio (maquinado de una sola pieza)	Tejido de Teflon
	Bjork-Shiley [®]	Grafito con recubrimiento de carbón pirolítico	Aleación de Co-Ni-Cr-W: Haynes 25	Teflón o Dacron (poliéster)
	Omniscience [®]	Carbón pirolítico	Titanio libre de Ni (maquinado de una sola pieza)	Tejido de PTFE (politetrafluoroetileno) sin costura
	Medtronic [®]	Carbón pirolítico	Titanio (maquinado de una sola pieza)	Tejido de poliéster PTFE o PET
	Sorin [®]	Carbón pirolítico sobre sustrato de grafito	Hayne HS25 (Stellite 25, Alacrite - aleación base Co- XSM)	Teflon
Bivalva	ATS [®] (Advancing The Standar)	Carbón pirolítico sobre sustrato de grafito impregnado de tungsteno	Carbón pirolítico	Dacron y Teflón. Anillo de rotación de Titanio
	Edwards [®]	Carbón pirolítico sobre sustrato de grafito impregnado de tungsteno	Carbón pirolítico con un anillo reforzado compuesto de Stellite.	Dacron con y sin recubrimiento de Biolite (recubrimiento de carbon)
	On-X [®]	Carbón On-X sobre sustrato de grafito impregnado de tungsteno	Carbón On-X (carbón pirolítico puro, sin Si)	PTFE sujeto con una banda de Titanio
	Sorin [®]	Carbón pirolítico	Ti-6Al-4V recubierto con Carbofilm	PET y PTFE recubierto con Carbofilm
	St. Jude Medical [®]	Grafito impregnado de tungsteno recubierto con Carbón pirolítico	Grafito recubierto con Carbón pirolítico	Tejido de poliéster PTFE o PET
	Sulzer CarboMedics [®]	Carbón pirolítico	Carbón pirolítico	Dacron recubierto con Biolite. Anillo de rotación de Titanio

En la década del 60, también ingresaron al mercado las prótesis valvulares biológicas (Figura II.3), que primero se fabricaron con válvulas porcinas, y luego se las comenzó a fabricar también con pericardio bovino [5]. Los primeros modelos de este último tipo de válvulas debieron ser retirados del mercado porque disfuncionaban al poco tiempo de ser implantadas. Sin embargo, luego de cambios en el proceso de fabricación, resurgieron como la mejor opción dentro del grupo de válvulas biológicas [1].

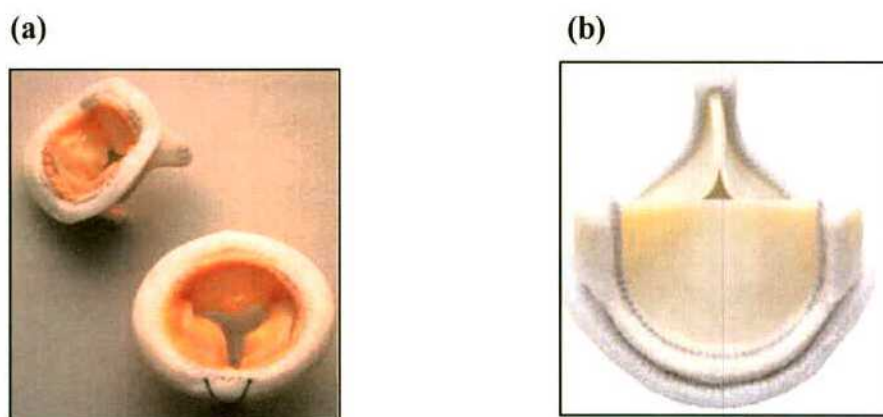


Figura II.3. Válvulas biológicas: a) Válvulas porcinas; b) Válvulas de pericardio bovino [5].

Como se puede apreciar existen dos grandes grupos de prótesis valvulares cardiacas, las mecánicas y las biológicas, cada uno de los cuales presentan sus fortalezas y debilidades.

Por un lado, las prótesis biológicas tienen como mayor debilidad el deterioro estructural porque sus valvas se vuelven fibrosas y se calcifican provocando una creciente resistencia al flujo y esto puede asociarse al desgarramiento, provocando también insuficiencia (incontinencia) valvular; o también sus valvas pueden romperse por fatiga sin calcificación previa, provocando insuficiencia valvular primaria. Este deterioro comienza entre los 5 y 7 años de implantada, haciendo que el número de reoperaciones sea elevado, por lo que, este tipo de prótesis se reserva para pacientes mayores de 60 años de edad, en los que se especula que no llegaran a ser reoperados debido a su expectativa de vida. En cambio, en las prótesis valvulares mecánicas prácticamente no existe deterioro estructural [1].

Por otro lado, las prótesis mecánicas tienen como mayor debilidad su propensión a la formación de trombos porque están confeccionadas con materiales no biológicos y fundamentalmente porque, debido a su diseño geométrico, el flujo presenta turbulencias.

Si bien el nivel de trombogenicidad ha disminuido en la medida que han evolucionado los diseños, generando flujos menos turbulentos, aún hoy los pacientes portadores de prótesis valvulares mecánicas deben tomar medicación anticoagulante de por vida.

Es importante aclarar que la anticoagulación, además del riesgo de sangrado que implica ante un eventual accidente, es un tratamiento complejo, debido a que la medicación disponible actualmente no es estable, y varía su concentración en sangre incluso con la ingesta de ciertos alimentos, por lo que los pacientes deben someterse a un control de laboratorio mensual que implica una extracción de sangre. Si bien las prótesis biológicas no están exentas de trombogenicidad, su incidencia es tan baja que no requieren anticoagulación [1].

En general, los avances en las prótesis siempre buscan dos aspectos fundamentales: aumentar la vida útil y disminuir la ingesta de medicamentos adicionales.

En las válvulas biológicas se ha incorporado un tratamiento de impregnación con glutaraldehído que permitió extender de 10 a 15 años su vida útil. Y en las prótesis mecánicas los cambios fueron de índole geométrica, en principio pasando de una a dos valvas (1970), luego aumentando el ángulo de apertura de las valvas y finalmente mejorando la resistencia de los materiales para adelgazar el espesor de todas las partes [1].

Actualmente se utilizan en forma global aproximadamente el 50% de cada uno de los tipos de prótesis que existen en el mercado (tanto mecánicas como biológicas), con una tendencia al aumento del uso de las válvulas biológicas en detrimento de las mecánicas, principalmente debido al inconveniente que representa la necesidad de anticoagulación en estas últimas.

Según cifras del año 2002, en el mundo, aproximadamente 300.000 personas por año son sometidas a una reparación o reemplazo de la válvula cardíaca [4]. Sin embargo, el panorama es aún más drástico, ya que más de un millón de personas en el mundo sufre de una enfermedad valvular sintomática (sólo de la válvula aórtica), y solamente una tercera parte es sometida a cirugía [6].

Los expertos estiman que el número de procedimientos valvulares quirúrgicos continuará en aumento a razón del 5 al 7% anual [4], debido a una incidencia global creciente de las enfermedades cardiovasculares, asociado a un aumento de la población general y en particular a un incremento en la expectativa de vida.

2. Válvula trivalva de cuarta generación

En la Figura II.4 se observa una válvula aórtica nativa, que como se ha mencionado previamente puede ser dañada por diferentes patologías, haciendo que el reemplazo por prótesis sea la única manera de solucionar el problema.



Figura II.4. Válvula aórtica nativa.

Actualmente, los mejores diseños de prótesis mecánicas disponibles en el mercado son válvulas bivalvas (Figura II.2 (c)), que afectan al flujo sanguíneo de manera diferente a una válvula nativa porque poseen obstáculos en el centro de la arteria. La posibilidad de desarrollar nuevas prótesis de válvulas cardíacas, con la durabilidad de las prótesis mecánicas y las características hemodinámicas de las válvulas nativas motivó el estudio y desarrollo de un modelo de prótesis valvular mecánica de tres valvas (Figura II.5) [7-9]. Las válvulas de tres valvas corresponden a la cuarta generación de válvulas cardíacas mecánicas, ya que la primera generación correspondió a las válvulas de bola, la segunda a las válvulas de disco y la tercera a las válvulas de dos valvas.

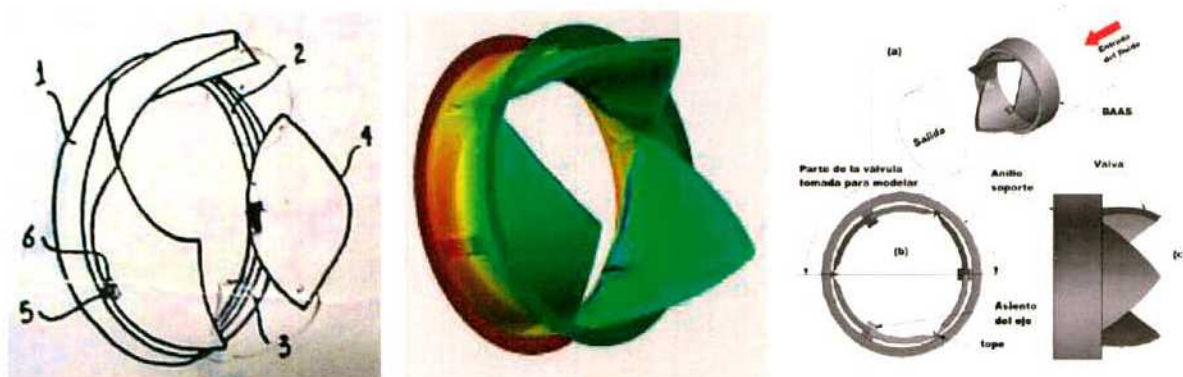


Figura II.5. Esquemas del nuevo diseño de válvula trivalva. Extraídas de [9, 10].

La idea original de diseño de esta nueva válvula fue presentada por el Dr. Osvaldo Amerio* al Programa de Materiales Modelización y Metrología (PMMM) de la Universidad Nacional de Misiones [10], donde fue plasmada matemáticamente, se modelizó el prototipo y se validaron los modelos en programas de dinámica de fluidos [7-9].

El empleo de la dinámica de fluidos computacional fue incorporado al diseño de prótesis de válvulas cardíacas a principios de la década del 80 [11]. En este sentido, Rosenberger y col. [9] demostraron que la simulación sobre un modelo tridimensional, en estado estacionario,

* Cirujano Cardiovascular del Instituto de Ortopedia y Traumatología (IOT), Posadas, Misiones.

considerando flujo laminar y fluido newtoniano, provee resultados valiosos para realizar la comparación entre diferentes diseños y realizar la optimización de una prótesis de válvula cardiaca.

La prótesis valvular diseñada posee las siguientes características [7-10, 12]:

- Está montada sobre un soporte anular al igual que todas las válvulas mecánicas.
- Las 3 valvas están vinculadas al soporte anular por un eje de rotación ubicado en el centro de las mismas.
- La ubicación del eje de rotación permite que las valvas se retiren hacia el soporte anular en la posición de apertura. El flujo central que se obtiene con este modelo, que alcanza al 98% del flujo total, es la diferencia cualitativa fundamental con las prótesis valvulares mecánicas que se utilizan actualmente, haciendo que el flujo sea totalmente laminar y posicionándose al límite de la similitud con el que atraviesa una válvula aórtica nativa (Figura II.6).

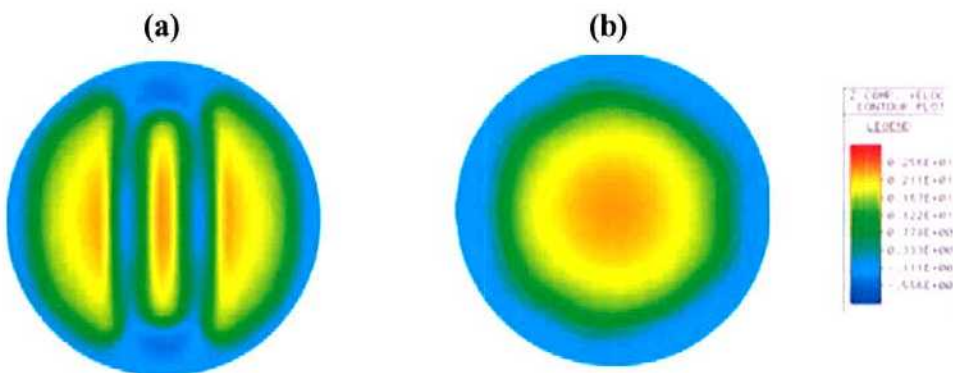


Figura II.6. Mapa de velocidades del flujo a través de las válvulas: a) bivalva; b) trivalva. Extraídas de [12].

- Cuando las valvas están abiertas se obtiene un área efectiva para el flujo tan alta como el 83,6% de la conducción, lo que significa también una importante diferencia cuantitativa con respecto a la prótesis valvular mecánica con mayor área efectiva que existe hoy en el mercado que es del 78,6%.
- Cuando las valvas están cerradas impiden el flujo de sangre y el retroceso de la misma a la cámara anterior.
- La disposición del eje de rotación permite que las valvas en su movimiento periódico recorran una corta distancia, brindando una rápida velocidad de respuesta al flujo de sangre, aun cuando sea sometida a frecuencias cardiacas elevadas.
- La apertura y cierre de cada pieza valvar es independiente de las otras. Por lo tanto, en el caso que una de las piezas valvares se viera parcial o totalmente limitada en sus movimientos, las otras dos piezas valvares podrán continuar funcionando en forma normal, evitando así un agudo

deterioro clínico del paciente.

- Las características del modelo propuesto hacen que ciertos parámetros físicos tales como la caída de presión a través de la prótesis y los esfuerzos de corte presenten un comportamiento comparativamente muy favorable con respecto a las válvulas bivalvas actuales, debido a que éstas últimas presentan un brusco y elevado gradiente inicial que no se observa en el modelo propuesto. En cuanto a los esfuerzos de corte, debidos al rozamiento que se produce entre las diferentes capas del flujo sanguíneo y de éste con los materiales sólidos, los obtenidos en el modelo propuesto son sustancialmente menores que en los modelos actuales, por lo que es de esperar un menor índice de hemólisis y trombogenicidad [1].

- Se debe dar importancia también a su bajo perfil de implante y de trabajo, que es menor al de las bioprótesis.



Figura II.7. Prototipo construido en poliamida[†].

En cuanto al desarrollo del proyecto, se finalizaron las etapas de modelización y validación del modelo y se construyó un banco de pruebas para evaluar el desempeño de un prototipo construido en poliamida (Figura II.7).

Para la construcción de un prototipo definitivo fue necesario realizar una selección de materiales, proceso que se detalla en la siguiente Sección 3.

Una vez contruidos los prototipos en el material seleccionado, serán necesarios ensayos *in-vitro*, seguidos de ensayos *in-vivo* en animales para una correcta evaluación del prototipo en las condiciones reales de funcionamiento.

3. Selección de Materiales

Actualmente, según se puede ver en la Tabla II.1, el material más utilizado para la confección de prótesis mecánicas de válvulas cardiacas es el carbón pirolítico [4, 13], aunque existe una nueva generación de materiales que poseen mejores características de

[†] Realizado en el Instituto de Investigaciones Científicas y Técnicas para la Defensa (CITEDEF), ex Instituto de Investigaciones Científicas y Técnicas de las Fuerzas Armadas (CITEFA).

hemocompatibilidad, tales como el *Diamond-Like Carbon (DLC)* y el óxido de titanio nanocristalino sobre aleaciones de titanio, que incluso ya han sido aceptados por la *Food and Drugs Administration* de los Estados Unidos (*FDA*) para ser utilizados en la construcción de implantes. Para la construcción de la válvula descrita en la Sección anterior, la selección de materiales se realizó entre estas tres opciones: carbón pirolítico, *DLC* y aleaciones de titanio recubiertas con TiO_2 .

Para la selección de los materiales se tuvieron en cuenta tres factores:

- resistencia mecánica;
- hemocompatibilidad;
- disponibilidad tecnológica existente en el país.

A raíz del elevado costo del carbón pirolítico y a la inexistencia de manufactura en la Argentina, se buscó construir el prototipo empleando los nuevos materiales hemocompatibles.

Entre ellos, como primera opción, se intentó con recubrimientos de *DLC*. Esta técnica consiste en depositar átomos de carbono sobre el sustrato que se desea cubrir y en las condiciones adecuadas para que se formen enlaces químicos del tipo del diamante (sp^3) entre los átomos de carbono; este material tiene mejor hemocompatibilidad que el carbón pirolítico y una mayor resistencia al desgaste [14]. Si bien esta tecnología está disponible en la Argentina a nivel de laboratorio, los experimentos preliminares realizados no fueron satisfactorios ya que no se obtuvieron sustratos con la relación peso/resistencia adecuada ni una buena adherencia del recubrimiento de *DLC*.

En segundo lugar se consideró a las aleaciones de titanio. Estos materiales presentan una capa pasiva de óxido de titanio (TiO_2) de excelente hemocompatibilidad [15-17]. La capa de óxido crece naturalmente sobre el metal cuando se expone al aire ambiente, pero su espesor es insuficiente (1,5 - 10 nm) y puede presentar fisuras que degraden sus propiedades; por lo tanto, es necesario emplear técnicas que permitan un crecimiento controlado del espesor de esta capa de óxido.

Entre las aleaciones de titanio, luego de un estudio comparativos de las propiedades, se ha elegido una aleación de titanio Ti-6%Al-4%V, sobre la que se hará crecer una capa controlada de dióxido de titanio (TiO_2) para conferirle las características de hemocompatibilidad, resistencia a la corrosión en fluidos biológicos y resistencia al desgaste.

A continuación se detallarán las propiedades de las aleaciones de Ti (Sección 4) y del TiO_2 (Sección 5), como así también las diferentes técnicas de síntesis de recubrimientos de TiO_2 seleccionadas (Sección 6).

4. Aleaciones de titanio

Las aleaciones de titanio, por sus diversas y reconocidas propiedades, son utilizadas en una gran variedad de áreas de aplicación. Por su baja densidad, elevada relación resistencia-peso y alta resistencia a las temperaturas elevadas (hasta 900 °C) se ha establecido como un material ingenieril muy utilizado en las industrias aeroespacial y automotriz y campos afines [18]. Por su elevada resistencia a la corrosión es un material ideal para las industrias química, de alimentos y aeronáutica [19]. Y finalmente, por su demostrada biocompatibilidad, las aleaciones de titanio son extensamente utilizadas en una gran variedad de aplicaciones biomédicas [20].

Algunos productos típicos ingenieriles de titanio son: reactores, intercambiadores de calor, válvulas, bombas [21], y en cuanto a dispositivos médicos, actualmente, se utiliza titanio en la fabricación tanto de implantes óseos [22] como de partes de válvulas cardíacas [23, 24], *stents* y marcapasos [25].

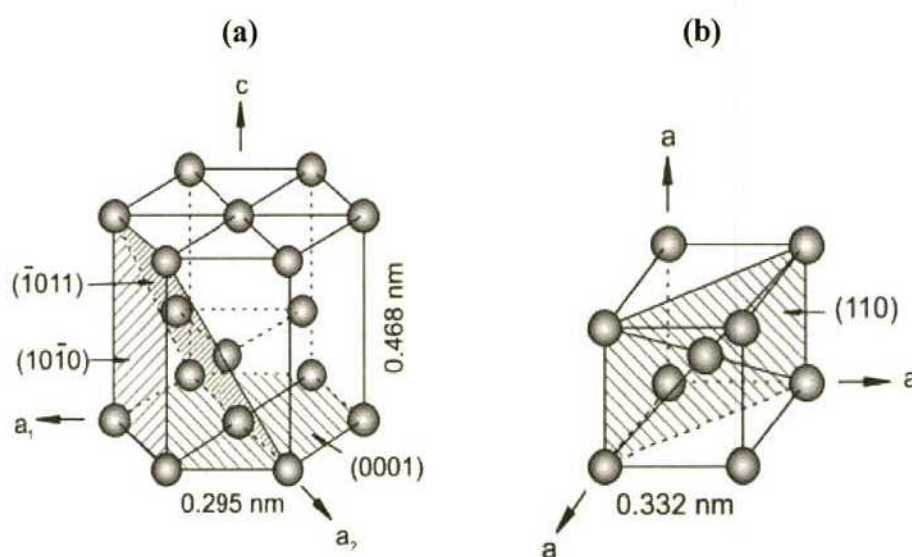


Figura II.8. Celdas unitarias de las estructuras de fases del titanio: a) α (*hcp*); b) β (*bcc*). Extraídas de [26].

A temperatura ambiente y presión atmosférica el titanio presenta una estructura hexagonal compacta (*hcp*, del inglés *hexagonal close packed*) estable a bajas temperaturas (fase α). A 882 °C el titanio puro experimenta una transformación alotrópica a una estructura cúbica centrada en el cuerpo (*bcc*, por las siglas del inglés *body centred cubic*) estable a altas temperaturas (fase β) (Figura II.8). Esta transformación da lugar a aleaciones de tipo α , β y α/β debido a la posibilidad de utilizar elementos aleantes que estabilizan una u otra fase y a tratamientos térmicos y termomecánicos que permiten extender el rango de estabilidad de las mismas. Los tipos de aleaciones de titanio son considerados la base de la extensa variedad de

propiedades que exhiben estas aleaciones [26, 27].

Los elementos estabilizadores de la fase α como el Al, el O, el H y el C incrementan la temperatura a la cual la fase α se transforma en β . Los estabilizadores de la fase β disminuyen la temperatura de transformación haciendo que esta fase sea estable a temperatura ambiente. Dentro de los estabilizadores β se encuentran los isomorfos, como el V, el Ta, el Mo y el Nb, y los que producen una reacción eutectoide como el Mn, el Cr y el Fe, produciendo una estructura bifásica a temperatura ambiente. Otros elementos aleantes como el Sn y el Zr, son solubles en las fases α y β y son considerados como agentes que favorecen la dureza [26].

La Figura II.9 muestra el efecto de los distintos aleantes sobre los diagramas de fase.

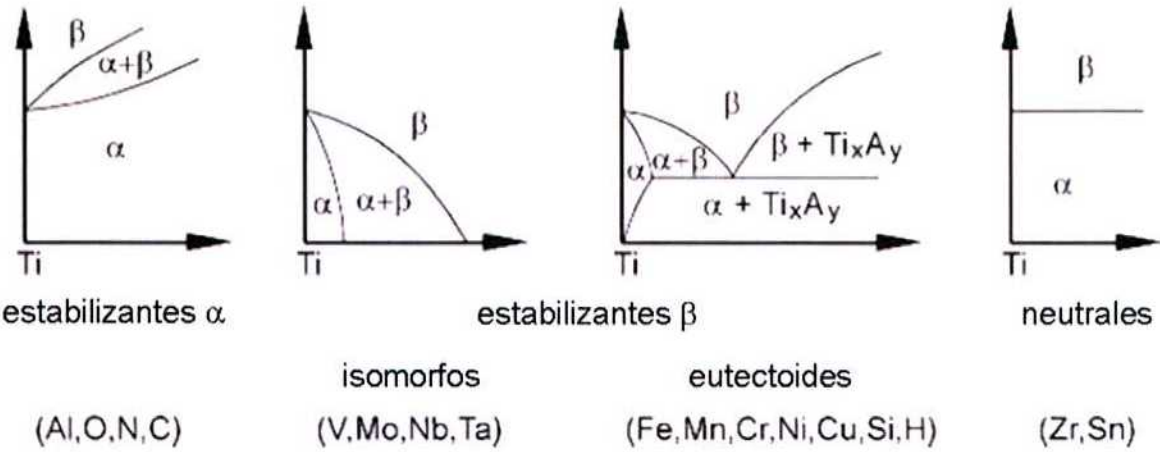


Figura II.9. Esquema del efecto de los distintos aleantes sobre los diagramas de fase del titanio. Adaptación de [27].

En principio, como sustrato para realizar las oxidaciones y para probarlas como material de construcción de la válvula se habían seleccionado dos aleaciones de titanio: una de tipo α , de pureza comercial (cp) de 99,5% p/p Ti, y una aleación α/β de composición Ti-6%Al-4%V. A estas aleaciones, la norma ASTM B367 [28] las clasifica como Ti grado 2 y Ti grado 5, respectivamente.

La composición detallada de ambas aleaciones se presenta en el Capítulo III (Sección 1).

La selección de estas aleaciones se debió a que son las más comúnmente utilizadas como materiales de implantes, tanto para aplicaciones ortopédicas y de osteosíntesis [29, 30], como para partes de válvulas cardíacas [23, 24]. Ambos son materiales aprobados por la *Food and Drug Administration of United States (FDA)* como biomateriales para prótesis. También, la norma ASTM-F-136 registra a la aleación Ti-6Al-4V como material para implantes [31].

La aleación Ti-6Al-4V es de tipo α/β , ya que, como se ha mencionado previamente, el Al

es un elemento estabilizante de la fase α (*hcp*) mientras el V estabiliza la fase β (*bcc*) favoreciendo que ésta sea estable a menor temperatura. La fase β es la fase minoritaria en esta aleación, ya que ocupa entre el 10 y el 15% en volumen [26]. Esta aleación presenta una excelente mecanizabilidad y fluencia para el moldeo por solidificación y es la más utilizada entre las aleaciones de titanio. Es por esto que se la ha seleccionado como material para la construcción de la válvula.

De todos modos, la aleación Ti grado 2 se utilizará en algunos casos en el presente trabajo para analizar comparativamente sus propiedades y las propiedades de los recubrimientos obtenidos sobre este material.

Las propiedades de las aleaciones de titanio dependen tanto de su composición como del proceso de fabricación de las piezas, lo que permite controlar el tamaño de grano y su orientación preferencial (textura) [27]. Como se desarrollará en el Capítulo VII, tanto la microestructura como la textura del material del sustrato influyen en las características de los recubrimientos. Razón por la cual, a continuación se describe brevemente el origen de la textura en productos laminados de titanio

4.1. Textura de productos laminados de titanio

Las aleaciones de titanio pueden tener marcada anisotropía en sus propiedades, relacionada directamente con la inherente anisotropía de la fase α de estructura *hcp*. Dicha textura cristalográfica puede desarrollarse por deformación e incrementarse por un subsecuente proceso de recristalización. En general, se pueden distinguir dos tipos de texturas: basal y transversal, dependiendo de la orientación relativa del plano basal (0001) de la celda hexagonal y la dirección de la deformación. En la textura basal, el plano (0001) se halla paralelo al plano de deformación y en la textura transversal dicho plano se halla perpendicular al plano de deformación (Ver Figura II.10)) [27].

Generalmente la textura cristalográfica depende del grado, del modo y de la temperatura de deformación; la intensidad de la textura aumenta con el aumento del grado de deformación [27]. En los productos laminados, durante el trabajado mecánico a alta temperatura se generan tensiones longitudinales y transversales, y la textura resultante depende fundamentalmente de la temperatura de deformación, [26] ver Figura II.11.

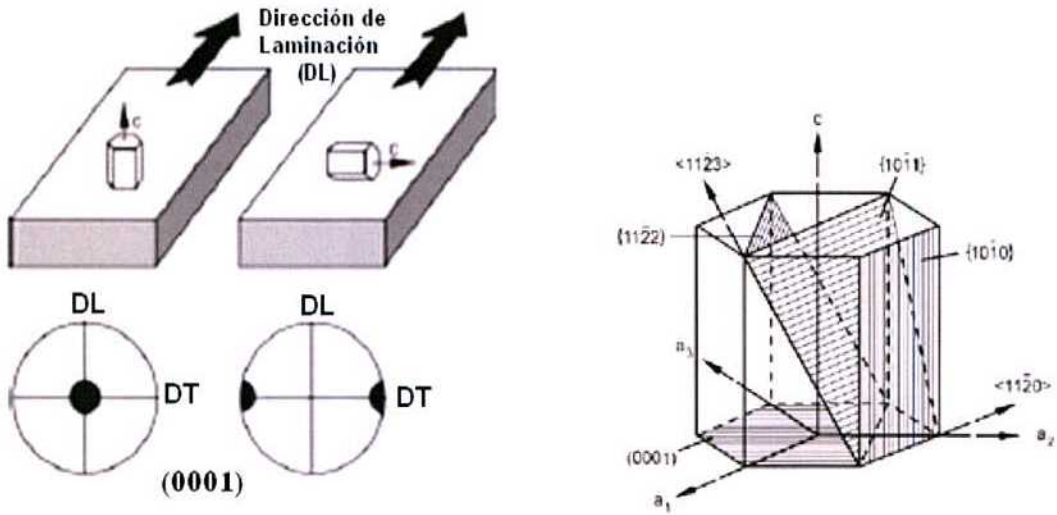


Figura II.10. Textura basal y transversal de las aleaciones de titanio (Figura de polos esquemática del plano (0001)). Adaptación de [27]. DT es la dirección transversal a la dirección de laminación (DL).

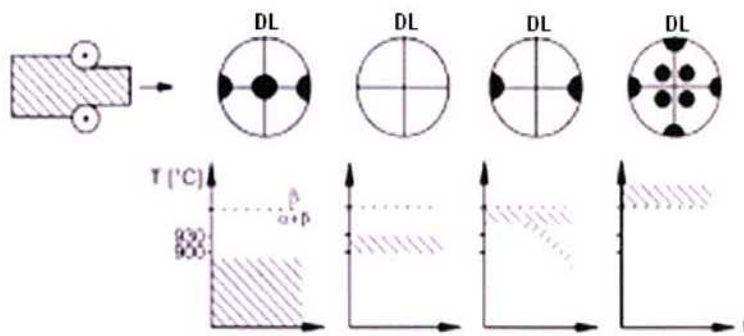


Figura II.11. Influencia de la temperatura de deformación en la textura de la aleación Ti-6Al-4V (Figura de polos esquemática del polo 0001). Extraída de [27].

En el presente trabajo se utilizó la técnica de Difracción de electrones retrodifundidos (*Electron Backscatter Diffraction, EBSD*), para identificar la textura de los materiales utilizados.

La técnica de *EBSD* permite obtener información cristalográfica de las muestras empleando un accesorio *CCD* (de *charge coupled device*, dispositivo acoplado por carga) que se conecta al microscopio electrónico de barrido (MEB). Un haz de electrones estacionario incide sobre una muestra cristalina inclinada y los electrones difractados, correspondientes a las familias de planos que se hallan cumpliendo la Ley de Bragg, forman conos de difracción. Al incidir sobre una pantalla de detección fluorescente de fósforo, las regiones de mayor intensidad electrónica entre los conos producen bandas características de Kikuchi que conforman el patrón de difracción de electrones retrodifundidos (Figura II.12). Dicho patrón es característico de la estructura y la orientación cristalina de la región de la muestra analizada. Un software especial permite la indexación automática (Figura II.13). El patrón de orientaciones se puede utilizar para

determinar la orientación cristalina de cada grano, para estudios de distribuciones de orientaciones, para identificación de fases y materiales, para proveer información sobre la perfección cristalina, tensiones y deformaciones, y caracterización de los límites de granos. Además, si se realiza un barrido por una muestra policristalina, midiendo puntualmente la orientación, el mapa resultante revela la estructura de granos, (morfologías, orientaciones y bordes de grano). Esta información permite ver si hay una estructura cristalina preferencial (textura) en el material. Los post-tratamientos de los datos permiten obtener una estadística acabada de misorientaciones, bordes de granos especiales, texturas, etc, de manera que con la técnica de *EBSD* se puede realizar una representación cualitativa y cuantitativa completa de la microestructura de una muestra [32, 33].

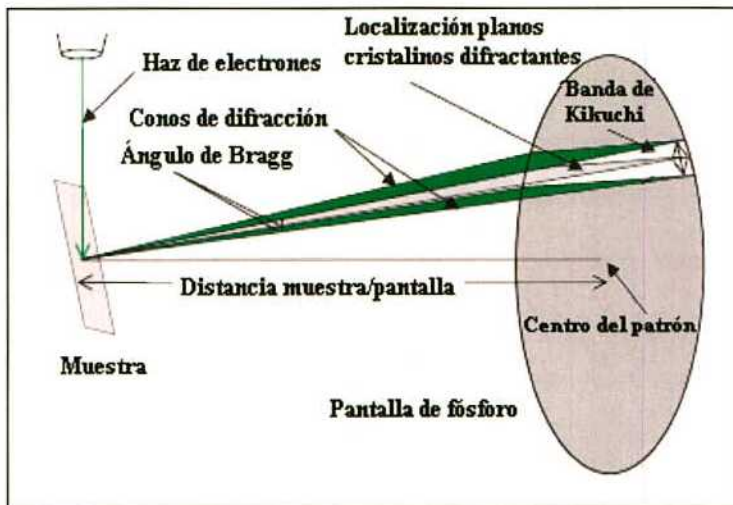


Figura II.12. Geometría EBSD y esquema de formación del patrón de difracción. Adaptado de [32].

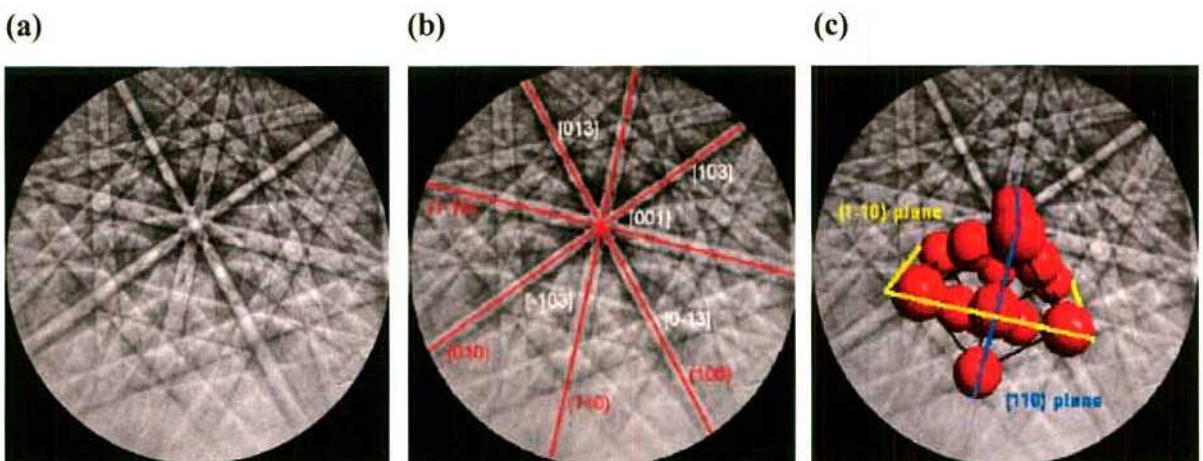


Figura II.13. a) Ejemplo de las bandas de Kikuchi en un patrón de difracción de níquel; b) Patrón de difracción indexado con los índices de Millar correspondientes; c) Orientación de la celda unitaria del níquel que generó el patrón. Extraídas de [32].

5. Recubrimientos de TiO_2

El TiO_2 es un semiconductor de tipo n (TiO_{2-x}). El carácter tipo n en los óxidos metálicos está dado por la deficiencia en oxígeno [34].

El TiO_2 tiene diferentes aplicaciones debido a sus diversas propiedades. Como ejemplo se mencionan las siguientes:

- Por su elevada constante dieléctrica y alto índice de refracción se lo emplea como recubrimiento óptico y antirreflexivo en lentes, fibras ópticas, espejos dieléctricos para láseres, guías de onda y filtros [35], pigmento blanco en pinturas y cosméticos, catalizador en celdas solares para la producción de hidrógeno y energía eléctrica [36] y para la conversión de energía solar [37].
- Por su biocompatibilidad y hemocompatibilidad y porque incrementa la dureza y la resistencia al desgaste [38], se lo emplea como: recubrimiento protector contra la corrosión, película protectora de implantes médicos, etc.
- Debido a que sus propiedades eléctricas dependen de la presión parcial de oxígeno [39] se lo utiliza como: material sensible en sensores de gases (CO , CH_4) y humedad.
- Debido a su bajo costo, biocompatibilidad, fotoestabilidad, disponibilidad comercial, estabilidad en agua y elevada eficiencia fotocatalítica [40], el TiO_2 es uno de los fotocatalizadores más utilizados en la descontaminación de aguas y gases [41-43].

En cuanto a su estructura, a baja presión el TiO_2 presenta tres fases cristalinas: anatasa, rutilo y brookita (Figura II.14). En la Tabla II.2 se presentan las estructuras y parámetros de red de las fases del TiO_2 .

El rutilo es la fase termodinámicamente más estable y la anatasa y la brookita pueden existir como formas metaestables [26]. La anatasa se obtiene a bajas temperaturas en procesos que controlan la cinética, mientras que el rutilo se forma en condiciones de equilibrio. Por medio de una transformación polimórfica, la anatasa y la brookita se convierten en rutilo y dichas transformaciones son irreversibles. El TiO_2 en fase amorfa usualmente cristaliza en fase anatasa a temperaturas superiores a los 400 °C; y la anatasa transforma a rutilo a temperaturas cercanas a los 600 °C, dependiendo de las condiciones de preparación, área superficial, porosidad, tamaño de cristales, etc. [44].

A alta presión existen dos formas de no equilibrio, TiO_2 -II y TiO_2 -III, las cuales son formadas desde la anatasa o la brookita [45].

De acuerdo a la literatura, tanto la fase amorfa, como la anatasa y el rutilo serían biocompatibles. Algunos autores sostienen que el orden sería rutilo > anatasa > amorfa [46], es decir que las fases cristalinas (anatasa y rutilo) son más biocompatibles que la fase amorfa del TiO_2 . Algunos reportes indican que una mezcla de anatasa y rutilo es lo más adecuado para aplicaciones hemocompatibles [47, 59].

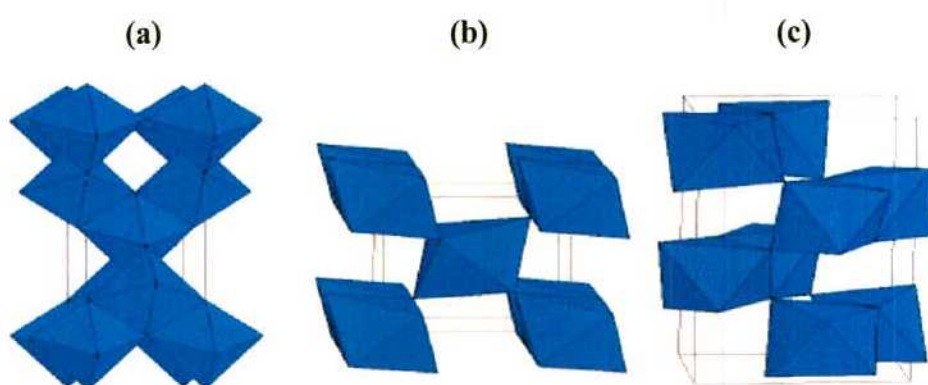


Figura II.14. Estructuras cristalinas de TiO_2 : a) rutilo (tetragonal); b) anatasa (tetragonal); c) brookita (ortorrómbica). Extraídas de [48].

Tabla II.2. Estructuras y parámetros de red de las fases del TiO_2 [48].

<i>Fases TiO_2</i>	<i>Estructura</i>	<i>Parámetros de red [nm]</i>
<i>anatasa</i>	<i>tetragonal</i>	$a = 0,3733; c = 0,937$
<i>rutilo</i>	<i>tetragonal</i>	$a = 0,4584; c = 0,2953$
<i>brookita</i>	<i>ortorrómbica</i>	$a = 0,5436; b = 5,143; c = 0,9166$

Como se ha mencionado previamente, las reconocidas propiedades del Ti y sus aleaciones se deben fundamentalmente a la formación de su óxido natural. Hay controversia en la literatura con respecto a la composición de este óxido natural. Algunos autores sostienen que se trata de TiO_2 de estructura amorfa y morfológicamente homogéneo [49], otros sostienen que está constituido por TiO_2 no estequiométrico y pobremente cristalino [29]. García-Alonso y col. [29] reportaron estudios realizados con *XPS* (*X-ray photoelectron spectroscopy*) en los que muestran que el óxido crecido sobre la aleación Ti-6Al-4V es predominantemente TiO_2 , con bajo contenido de subóxidos, TiO y Ti_2O_3 , cercanos a la interfaz metal/óxido y también encontraron una pequeña proporción de Al_2O_3 en la interfaz óxido/aire.

Las propiedades de esta pequeña capa de óxido, tales como: baja conductividad electrónica, estabilidad termodinámica y baja tendencia a la formación de iones en ambientes acuosos constituyen el fundamento de su excelente resistencia a la corrosión y

biocompatibilidad, que conducen a la aceptación y respuesta favorable de los tejidos biológicos ante implantes de titanio, es decir que no generan reacciones alérgicas y/o trombogénicas con el tejido que lo rodea, en comparación con otros implantes metálicos. Esto se debe a que la interacción primaria entre el implante y el ambiente biológico en la interfaz implante-tejido depende de las propiedades de la superficie de la capa de óxido y no del titanio en volumen [29]. De aquí que la topografía y morfología de la capa de óxido influyen significativamente en el desempeño biológico del material implantado [50, 51].

En la literatura hay evidencias de que las condiciones *in-vivo* pueden alterar la estabilidad de la capa pasiva. García-Alonso y col. [29] referencian estudios que señalan la acumulación de iones en tejidos adyacentes a los implantes de Ti, probablemente debido a la baja adherencia del óxido natural, que puede ser removido con bajas cargas o esfuerzos de corte, incluso por fricción con tejidos blandos. En estos casos, si bien la película pasiva se regenera en cuestión de milisegundos por la elevada reactividad del Ti con el ambiente, los iones del metal se liberan durante el proceso [52]. La disolución de iones de Ti en el cuerpo humano podría producir la muerte de células óseas involucradas con el implante [53].

En la literatura también hay evidencias que el óxido nativo presenta pobres propiedades mecánicas superficiales, tales como la baja dureza, y reducida resistencia al desgaste y a la abrasión [38, 54]. Los fragmentos metálicos (*debris*) que se originan por el desgaste pueden causar el ennegrecimiento del tejido adyacente o metalosis [30].

De acuerdo a estos resultados, es necesario el estudio de tratamientos superficiales que aumenten la resistencia al desgaste y disminuyan la liberación de iones de Ti, para mejorar las propiedades y ampliar el rango de aplicación de estos materiales. Por ejemplo, depositando controladamente capas de TiO_2 de mayor espesor sobre la superficie del metal [55, 56]. Las superficies de óxido de titanio muestran una amplia gama de propiedades químicas y estructurales dependiendo de los procesos que se utilizan para su producción.

En general, la elección del método para recubrir prótesis depende de los requerimientos de superficie necesarios de acuerdo al tejido con el cual la prótesis estará en contacto. Recubrimientos rugosos (rugosidad promedio, $R_a > 1 \mu\text{m}$) y porosos de TiO_2 son necesarios para conseguir una buena osteointegración [22, 51], en tanto que para aplicaciones hemocompatibles se requieren superficies suaves ($R_a < 0,05 \mu\text{m}$) y homogéneas [57, 58].

Existen numerosos métodos para producir recubrimientos de TiO_2 que pueden ser de deposición o de difusión, ó una combinación de ambos. Algunos de los métodos más conocidos son: depósito químico de vapor (*CVD*, del inglés *chemical vapour deposition*), depósito físico de vapor (*PVD*, de *physical vapour deposition*), implantación iónica o asistida por láser,

electrodeposición, electroforesis, ablación láser, plasma spray, bombardeo (en inglés, *sputtering*), arcos catódicos, anodización, oxidación térmica del Ti metálico, sol-gel, impregnación a partir de suspensiones de partículas de TiO_2 prefabricadas, etc. Algunos métodos son muy sofisticados y costosos, sin embargo, entre los métodos más simples se encuentran la deposición por sol-gel y las oxidaciones térmica y anódica del Ti metálico, que además se hallan entre los métodos más económicos, que no requieren equipos costosos ni el uso de tecnología foránea [59].

Estos tres métodos han sido seleccionados para ser estudiados y decidir entre ellos cuál será el que se utilice para recubrir la válvula descrita en la Sección 2. En el grupo de trabajo, la técnica de deposición por sol-gel ha sido estudiada por los ingenieros Favilla [60] y Alterach [61] y el estudio de las otras dos técnicas de oxidación es la base del presente trabajo de Tesis. Los fundamentos de ambas técnicas se desarrollan a continuación.

6. Preparación de los recubrimientos

6.1. Pretratamiento de las superficies

De acuerdo a su aplicación específica, los equipos, instrumentos y/o dispositivos contruidos con las aleaciones de Ti deben tener una determinada terminación superficial. Por otro lado, para el desarrollo de recubrimientos delgados sobre estas aleaciones se necesita una superficie plana con terminación especular de muy baja rugosidad, que permita realizar correctamente los ensayos de caracterización de las propiedades de dichos recubrimientos.

En general, las técnicas empleadas para la preparación metalográfica de probetas son las de pulido mecánico, mecánico-químico y pulido electrolítico.

La preparación metalográfica de las aleaciones de Ti requiere de la combinación de pulido mecánico y químico para eliminar la capa de deformación plástica (empaste) que se forma durante el proceso. Convencionalmente, para eliminarla rápidamente se emplean sustancias que contienen ácido fluorhídrico, de extrema peligrosidad. Sin embargo, puede ser eliminada empleando suspensiones de óxidos como Al_2O_3 y SiO_2 . La descripción del proceso, dificultades comunes durante el mismo y el tiempo que demanda se detallan en el Capítulo IV (Sección 2).

Una alternativa viable para reducir el trabajo y el tiempo empleados es el pulido electrolítico del material, técnica que convencionalmente utiliza ácido perclórico, que debe manejarse con cuidado debido a que sus productos de descomposición son explosivos [26]. Por este motivo se comenzó a probar esta técnica con reactivos de menor peligrosidad, utilizando

combinaciones de los ácidos sulfúrico y fosfórico y mezclas de sales y alcoholes como electrolitos, probando varios voltajes y corrientes de acuerdo a los datos disponibles en la bibliografía [62, 63]. Los avances en la puesta a punto de esta técnica se presentan en el Apéndice ii.

6.2. Oxidación térmica

La técnica de oxidación térmica permite obtener recubrimientos cerámicos cristalinos *in-situ* con excelentes cualidades protectoras, por lo que es intensamente estudiada para posibles aplicaciones en implantes y dispositivos que requieran elevada resistencia a la corrosión y al desgaste [29].

La oxidación térmica, es una de las técnicas más simples de obtención de óxidos a partir de metales, cuyos parámetros de control del proceso son: la temperatura, el tiempo, la presión, la atmósfera oxidante, las velocidades de calentamiento y enfriamiento, etc.

Esta técnica provee un buen soporte mecánico a la capa externa de óxido, dada por la zona de difusión de oxígeno que se produce debajo de ésta, que además mejora significativamente la resistencia al desgaste del material [30, 64].

Kim y col. [65] reportaron que los tratamientos térmicos del Ti a temperaturas superiores a los 200 °C cambian significativamente la morfología de la superficie y producen un crecimiento de óxido cristalino sobre los 1,5-10 nm del óxido natural. Estos recubrimientos también aumentan la resistencia a la corrosión impidiendo la disolución del Ti y de otros cationes metálicos aleantes, y además, influyen en la adsorción de proteínas de la sangre.

Se han encontrado en la literatura diversos trabajos que estudian la oxidación térmica de aleaciones de titanio como medio para obtener recubrimientos más resistentes a la corrosión y al desgaste para utilizarlos en implantes biomédicos, sin embargo, en la mayoría de los trabajos el estudio es para obtener películas de varios micrones y con elevada rugosidad superficial, que favorecen la osteointegración en implantes óseos ortopédicos y dentales [54, 66-69].

También, hay diversos trabajos en los cuales depositan capas de Ti mediante *sputtering* sobre otros metales, como Al [70], aceros inoxidables [71] ó vidrio [72], y luego mediante oxidación térmica modifican las propiedades de la superficie para mejorar su resistencia al desgaste y a la corrosión.

Dada la gran afinidad del titanio por el oxígeno, es preciso controlar la atmósfera en la que se realiza la oxidación a fin de conseguir resultados reproducibles. Específicamente para la industria aeronáutica, Shuman y col. [73] realizaron un estudio de modelización de los

parámetros de control de este proceso en diferentes atmósferas controladas.

Particularmente en la aleación Ti-6Al-4V se han encontrado trabajos en los que los tratamientos se realizan a temperaturas de 600 °C o superiores y durante prolongados tiempos, del orden de 60 h [54, 66, 74]. Con tratamientos térmicos a menores temperaturas y tiempos del orden de 1 h en Ti-6Al-4V se pueden mencionar los trabajos de Velten y col. [75] y García-Alonso y col. [29].

Como se ha mencionado previamente, lo que se busca en el presente trabajo son recubrimientos de baja rugosidad, por lo que las condiciones de oxidación utilizadas se limitan a ese requerimiento (Capítulo V). Adicionalmente, en el presente trabajo, esta técnica se utiliza como blanco de comparación al realizar la oxidación anódica seguida de los tratamientos térmicos para obtener los recubrimientos cristalinos (Capítulo VIII).

6.3. Oxidación anódica

El proceso electroquímico de oxidación anódica ó anodización de metales permite obtener recubrimientos de óxidos de mayor espesor y densidad que el que crece naturalmente [18, 51, 55, 76]. Las reacciones que ocurren en el electrodo junto con el campo eléctrico sobre el metal y la difusión del ion oxígeno logran la formación de una película de óxido sobre la superficie del ánodo.

La oxidación anódica de metales válvula como el Al, Ta, Nb, Zr, Ti, etc. ha sido muy estudiada aunque sin dudas la más extensamente analizada ha sido la oxidación anódica de aleaciones de Al [77-80]. La tecnología de oxidación anódica del Ti no está consolidada y se continúan desarrollando procedimientos experimentales y estudios de propiedades en función de las variables del proceso para obtener el óxido deseado en términos de espesor, morfología y estructura cristalina [81].

En cuanto a la oxidación anódica del Ti, el método presenta varias ventajas con respecto a otras técnicas de fabricación de recubrimientos. El proceso es simple, económico, utiliza sustancias químicas comunes, temperatura ambiente y produce recubrimientos de óxidos estables en 1 a 5 min [18]. Permite variar la composición del electrolito para dopar el filme de acuerdo a las necesidades [82], por ejemplo, para incorporar calcio o fosfatos para favorecer la osteointegración [50] o iones metálicos para modificar el *band-gap* de la estructura del TiO₂ para aplicaciones fotocatalíticas [83].

En cuanto a las propiedades de los recubrimientos, la adherencia de los óxidos anódicos resulta de relevancia en ciertas aplicaciones aeroespaciales y biomédicas. También, se puede

utilizar esta técnica para incrementar el espesor del óxido, incrementando así la protección a la corrosión y disminuyendo la liberación de iones [49, 84].

En la Figura II.15 se muestra un esquema de los componentes del proceso de oxidación anódica. Fundamentalmente consisten en una fuente de corriente, que en la mayoría de los casos es corriente continua (cc), pero también hay trabajos que utilizan corriente alterna (ca) [85, 111]; una cuba electrolítica de un material inerte a la composición del electrolito; un ánodo de la aleación a oxidar; un cátodo, que puede ser una o dos placas de Pt [49] o de Ti [18], que estén cerca ó que rodeen al ánodo. En algunos trabajos se reporta que el cátodo es la misma cuba electrolítica [18].

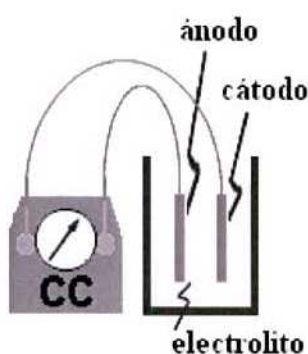


Figura II.15. Esquema de componentes del proceso de oxidación anódica.

La anodización del Ti produce diferentes colores de interferencia en función del espesor de los mismos, que varía en función del voltaje y los electrolitos utilizados [18, 19, 79, 113].

En cuanto a las aplicaciones del anodizado de aleaciones de Ti, se pueden mencionar [18]:

- *Obtención de terminaciones decorativas:* como se ha mencionado previamente el anodizado produce atractivos colores, por lo que se lo utiliza para producir recubrimientos decorativos. Hay numerosas patentes de la producción de piezas coloreadas con este proceso, en su mayoría con fines estéticos, tanto de *bijouterie* como de piezas arquitectónicas [19].

- *Control térmico:* el anodizado actúa como una excelente superficie de control térmico ya que provee a los componentes propiedades ópticas estables, útiles para aplicaciones aeroespaciales [18].

- *Implantes biomédicos osteointegrables:* estudios *in-vivo* demostraron que los recubrimientos anódicos porosos de anatasa de aproximadamente 600 nm mejoran la integración con el hueso [51].

Las propiedades estructurales y químicas de los óxidos anódicos pueden variarse en un amplio rango mediante la variación de los parámetros del proceso.

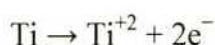
Entre los parámetros de este proceso, que afectan en mayor grado a las características de los óxidos (espesor, color, morfología, densidad, composición, estructura cristalina, etc.), se pueden mencionar: la diferencia de potencial entre el cátodo y el ánodo (voltaje), la densidad de corriente [49, 55, 76, 82, 86, 87], la concentración [86], el pH y la temperatura del electrolito [88] y el tiempo de anodizado [89].

Durante la oxidación anódica se produce una competencia entre las velocidades de crecimiento y de disolución del óxido en el electrolito [89], lo que permite que se puedan obtener superficies homogéneas o con estructuras porosas o tubulares variando su composición [82].

El ácido sulfúrico es el electrolito más frecuentemente utilizado [49, 75, 76, 79, 89] debido a su disponibilidad comercial y bajo costo [19], y porque da lugar a una velocidad de crecimiento del óxido superior a la de disolución [49]. Además, este método electrolítico es el más adecuado cuando el objetivo es la obtención de anatasa [86].

Las principales reacciones involucradas en el proceso son las siguientes [65]:

- En la interfaz Ti / TiO₂:



- En la interfaz TiO₂ / electrolito:



$2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 \text{ (gas)} + 4\text{H}^{+} + 4\text{e}^{-}$ (O₂ gaseoso se forma gradualmente en la superficie del electrodo)

- En ambas:



El titanio y el oxígeno formados en estas reacciones redox se desplazan a través del óxido por efecto del campo eléctrico [49].

Variando el voltaje (V) ó la densidad de corriente (i) se puede variar el espesor, la morfología y la estructura de las fases del óxido [82]. A bajos valores de V ó i se obtienen recubrimientos delgados, homogéneos, de baja rugosidad y amorfos, mientras que por encima de determinado valor de voltaje se obtienen recubrimientos más gruesos, porosos y cristalinos [44, 50-52, 65, 82, 84, 86, 87, 90, 91-111]. Esto se debe a que inicialmente se forma una capa compacta de óxido, hasta determinado valor de espesor crítico, a partir del cual el filme se rompe por la imposibilidad de seguir soportando el campo eléctrico [87, 102]. La ruptura dieléctrica del filme (*breakdown*) favorece la generación de descargas eléctricas (*spark*) que dan lugar a la formación de un estado local de microplasma produciendo cráteres en la superficie por una

fusión local del óxido [56, 82]. Este fenómeno da origen a una variante en la técnica de oxidación anódica denominada *Anodic Spark Deposition (ASD)*, *Micro-arc Oxidation (MAO)*, *Plasma Electrolytic Oxidation (PEO)* ó *Micro-plasma Oxidation (MPO)* [103]. Esta técnica opera a los potenciales por encima de los de ruptura del filme y se caracteriza por la aparición de chispas luminiscentes que se mueven por la superficie del ánodo produciendo recubrimientos de óxidos porosos de espesores desde fracciones de 1 μm hasta 1 mm [87]. Además, las condiciones de no equilibrio que se producen por la formación de los arcos eléctricos producen la cristalización parcial o total del óxido en la fase anatasa y luego rutilo [52, 56, 86].

En el Capítulo VI (Secciones 2 y 3) se verá que los valores límites de voltaje a los cuales se produce la ruptura dieléctrica del filme depende del electrolito utilizado.

Hay numerosas publicaciones del estudio de este fenómeno y de las propiedades de los recubrimientos obtenidos [44, 50-52, 65, 82, 84, 86-101, 111]. Sin embargo, no hay tantos reportes con respecto a los recubrimientos obtenidos a menores voltajes [18, 75, 86, 89, 104], que son los estudiados en el presente trabajo de Tesis, ya que, como se ha mencionado previamente, se buscan recubrimientos de morfología suave y homogénea, de baja rugosidad para aplicaciones hemocompatibles.

El crecimiento del óxido se puede realizar de modo galvanostático (manteniendo la densidad de corriente constante) [19, 49, 52, 82, 84, 86, 87, 105] ó potencioestático (manteniendo el voltaje constante) [18, 51, 55, 87, 89]. Al respecto, Sarangt y Maduskar [106] reportaron que empleando corriente constante se pueden describir con precisión los parámetros de oxidación y de crecimiento del óxido, por lo que resultan de mayor interés científico, aunque los filmes resultan con pequeños poros en la superficie. En el modo potencioestático la formación inicial del filme ocurre a un elevado y desconocido valor de corriente, que luego decrece durante el crecimiento del filme. En este caso la cinética del crecimiento electroquímico no se puede mantener constante y no se pueden realizar estudios cinéticos de formación de estos óxidos [19]. Sin embargo, gran parte de las propiedades de los filmes anódicos están controlados por el voltaje, por lo que mantenerlo constante resulta muy importante desde el punto de vista del control de las propiedades. De acuerdo a esto, para el crecimiento de óxidos uniformes, lo ideal es que la oxidación se lleve a cabo a una densidad de corriente constante hasta determinado valor de voltaje preseleccionado que se mantendrá constante hasta el final del proceso, hasta que la densidad de corriente se estabilice a unos pocos nA [106].

El modo de crecimiento va a depender del tipo de fuente de corriente que se tiene a disposición y del circuito de control de la misma. Cuando el crecimiento se realiza de modo galvanostático se puede registrar la variación del voltaje en función del tiempo [86] y cuando se

realiza de modo potencioestático se puede registrar la variación de la densidad de corriente [51] a fin de efectuar estudios comparativos.

Como mediante la oxidación anódica a bajos voltajes se obtiene recubrimientos amorfos, para obtener recubrimientos de TiO_2 homogéneos y cristalinos destinados a aplicaciones hemocompatibles se pueden realizar tratamientos térmicos posteriores a la oxidación anódica [44, 91, 107, 108]. Detalles de los resultados de la combinación de técnicas se hallan en el Capítulo VIII.

7. Caracterización superficial de los recubrimientos

En general, en la síntesis de recubrimientos es crítico caracterizar debidamente su terminación y morfología superficial, su composición de fases cristalinas y la determinación de su espesor. Es de interés relacionar estas características de los recubrimientos con los parámetros de cada proceso de síntesis u obtención de los mismos.

En el caso de recubrimientos para implantes, dado que es la superficie del implante la que se encuentra en contacto directo con el medio tisular, las características del film superficial cobran gran importancia. La caracterización de estos filmes, que se encuentran en el rango nanométrico, requiere de la utilización de técnicas experimentales que son en general de difícil interpretación, requieren de equipamientos costosos, y a menudo implican suposiciones a cerca de una o más características del mismo que son desconocidas [109].

Como se ha mencionado previamente, el color, la morfología, la rugosidad, el espesor y la estructura cristalina de los recubrimientos, dependen de las condiciones de cada proceso de oxidación, por lo que se analizan de acuerdo a la variación de los parámetros de cada uno en los Capítulos V al VIII.

7.1. Color

Diversos autores investigaron la dependencia de los colores de los recubrimientos de TiO_2 con los espesores de los mismos, a fin de demostrar que la coloración se debe al fenómeno de interferencia [18, 19, 110-113]. Este fenómeno se da en películas finas y transparentes sobre superficies reflectivas. Las películas pueden absorber, refractar y reflejar la luz. Como puede observarse en la Figura II.16, parte de la luz incidente es reflejada y parte es transmitida. Cuando la fracción transmitida alcanza la superficie del metal, parte es absorbida por éste y la mayor parte es reflejada nuevamente al óxido. La longitud de onda del haz absorbido depende del

espesor de la película. Durante las múltiples reflexiones que ocurren en el interior de la película, se producen cambios de fase en las ondas. Si el haz incidente es luz blanca o policromática (constituida por la superposición de todos los colores), los colores resultan de las interferencias constructivas de las ondas reflejadas [114].

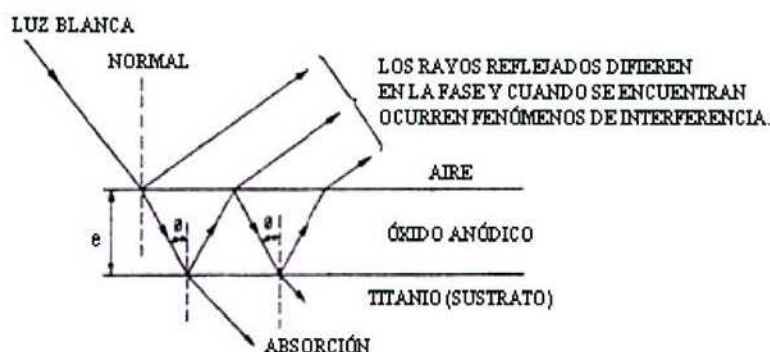


Figura II.16. Esquema de interferencia de la luz al incidir sobre una película delgada. Adaptación de [18].

Los colores dependen de los objetos, al mismo tiempo que de la luz que los ilumina. Sea cual fuere el iluminante empleado, sus propiedades físicas permanecerán inalterables, sin embargo, su apariencia psicológica dependerá de la composición espectral del iluminante.

La composición espectral de la radiación electromagnética es una característica física. El color, por otra parte, que depende del observador, es un atributo psicológico. El fenómeno en su concepción integral, es por lo tanto psicofísico [115].

La colorimetría tricromática se basa en la suposición de que existe en la visión un sistema trireceptor. Sin importar la composición espectral de la radiación que llega a la retina, su respuesta será evaluada según tres parámetros. Esto implica un proceso de integración. Cuando un observador ve un color, puede discriminar su claridad, su tono y su saturación. La claridad es el atributo del color que hace corresponder a cada uno de ellos una equivalencia con una escala de grises. El tono es el atributo que adjudica al color una cualidad que se define como rojo, naranja, amarillo, verde, azul, púrpura o cualquier combinación de ellas. La saturación es el atributo que, fijado al tono, describe al color por su similitud con un color espectral puro, cuanto más parecido a éste, tanto más saturado [115].

El brillo es un atributo psicofísico que está directamente relacionado con la distribución espacial del flujo luminoso reflejado y depende en mayor o menor grado de la componente especular. El brillo no está directamente relacionado con el color, pero es a veces muy difícil separar los atributos visuales de un objeto dado y la percepción de los mismos relaciona casi siempre el color con el brillo y la textura. Además existe el hecho real de que el brillo enmascara

el color. Las mediciones de brillo son necesarias para evaluar las características de la apariencia de los materiales. El ojo en su condición de instrumento sensible, es capaz de detectar efectos que son imposibles de evaluar por métodos instrumentales [115].

Como la cromaticidad de una muestra depende sólo de las características espectrales de la luz que la ilumina y las propias del objeto que son evaluadas por el ojo humano con una sensibilidad espectral dada, debiera estar desprovista de otros agregados que, como el brillo, perturban la medición. Pero, por otra parte, el brillo es otro atributo del objeto y no siempre puede separárselo de la cromaticidad. Incluir o no el componente especular en una medición de la reflectancia espectral de una muestra brillante, significa aumentar en todo el espectro una constante, (que no depende del color de la muestra) y que hace parecer que el color es más claro o desaturado, cuando en realidad lo que se está midiendo es el color más el brillo [115].

Como se ha mencionado previamente (Sección 6.1), en el presente trabajo, por la rugosidad requerida para las aplicaciones hemocompatibles, las probetas de las aleaciones de titanio fueron preparadas hasta terminación especular, lo que dificultó la medición del color con los colorímetros convencionales, por lo que los colores de los recubrimientos se han calificado mediante inspección visual y microscopía óptica.

7.2. Morfología

La topografía, composición y estructura cristalográfica se pueden analizar a partir de la Microscopía Electrónica de Barrido (MEB). En esta técnica la interacción de un haz de electrones de alta energía (alrededor de 1-50 keV) con la materia, permite obtener información del material sobre el cual impacta dicho haz.

En general, se entiende por “difusión” a toda interacción entre los electrones del haz incidente con los átomos de la muestra, que originan algún cambio en la trayectoria o en la energía de los electrones. De acuerdo a esto, los procesos de interacción pueden agruparse en difusión elástica o inelástica. La primera de ellas contempla a los procesos en los cuales la trayectoria de los electrones es alterada pero sin modificación de su energía cinética (electrones retrodifundidos, difracción de electrones). En la difusión inelástica existe una transferencia neta de energía del haz electrónico a los átomos de la muestra (electrones secundarios, electrones Auger, radiación X característica, radiación electromagnética, vibraciones de red cristalina).

Las diferentes señales emitidas son recogidas por detectores; según el detector con que cuente el equipo, se obtendrá distinta información del material muestra. Las señales más utilizadas en Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) son las correspondientes a los

electrones retrodifundidos que permiten obtener información sobre la composición y la topografía de la muestra; y a los electrones secundarios que son los que permiten alcanzar la máxima resolución en las imágenes topográficas.

En esta técnica, la profundidad del foco es mayor que la del microscopio óptico, pudiéndose obtener imágenes "en foco" de todos los puntos de una superficie irregular; por otro lado, se pueden alcanzar aumentos hasta 50.000X presentando gran facilidad de pasaje de uno a otro [116]. La preparación de las muestras es sencilla, sólo se necesita que las mismas se encuentren secas y sean conductoras de la electricidad.

7.3. Rugosidad

Como se ha mencionado previamente, la rugosidad superficial es uno de los principales factores a considerar en la calificación de los materiales para ser utilizados en dispositivos cardiovasculares.

La rugosidad superficial está dada por las irregularidades que quedan en la superficie del material después del proceso de manufactura de las piezas consideradas como inherentes al proceso de remoción de material en sí, a diferencia de las ondulaciones que pueden quedar debidas a la máquina que se utilice [117].

La rugosidad superficial se puede examinar desde diferentes perspectivas con distintos instrumentos. En una vista plana de la superficie con un microscopio óptico o mediante un microscopio electrónico de barrido; en una sección transversal a la superficie con sistemas de puntas (*stylus*) tipo perfilómetro o con un microscopio de fuerza atómica (MFA); ó en una sección transversal oblicua, por métodos de interferencia óptica [117].

La rugosidad superficial abarca una amplia gama dimensional, que se extiende desde la que se produce con las grandes máquinas que dejan superficies planas (fresadoras, limadoras, etc.) que pueden dejar surcos de 20 mm, hasta el último pulido, con el que las marcas en la superficie pueden quedar separadas por unas pocas décimas de micrón. Estas escalas de tamaño se refieren a los procesos convencionales. Sin embargo, se puede extender aún más si se considera el maquinado con haces de iones o electrones, en cuyo caso la escala es menor a la atómica en altura y espaciado. Generalmente, la altura del pico al valle en un perfil de rugosidad es menor a la distancia entre las crestas, que se extiende desde aproximadamente 50 μm hasta menos de unas pocas milésimas de un micrómetro para los procesos de remoción molecular. Estas proporciones relativas permiten el uso de perfiles comprimidos con diferente magnificación horizontal y vertical.

En principio, para describir la topografía de una superficie son necesarias mediciones en direcciones perpendiculares.

Los perfiles de rugosidad representados como $z = f(x)$ se pueden considerar como gráficos de ondas de amplitud (altura) y período (espaciado) independientes (Figura II.17). En cuyo caso la información de la altura es de mayor importancia funcional, por lo que la mayoría de los parámetros de terminación superficial se relacionan solamente con la altura (y no con el espaciado).

En general, hay dos tendencias para abordar la caracterización de amplitudes o alturas de un perfil. Una a partir de la medición directa de los picos y otra empleando valores promedios.

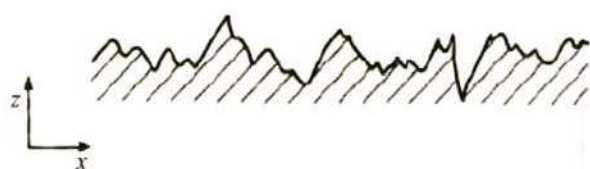


Figura II.17. Perfil de rugosidad [117].

La unidad básica es la longitud de muestreo ó *cut-off length* (L) necesaria para tener un valor representativo de la rugosidad. La elección de este valor es un compromiso puesto que, por un lado, debe ser lo suficientemente largo para obtener una buena representación estadística de la superficie; y por otro, si es excesivamente largo se dibujarán, si están presentes, los componentes más grandes de la geometría, tales como la ondulación. En 1940 se adoptó un valor de $L = 0,8$ mm como longitud apropiada de muestreo y se definió la longitud de evaluación como múltiplo (5) de la longitud de muestreo. Otra longitud a definir es la longitud total atravesada por el instrumento de medición, que a veces no coincide con la longitud de evaluación por cuestiones mecánicas o de filtro de datos. En la Figura II.18 se ilustran las longitudes características descriptas de los perfiles de rugosidad.

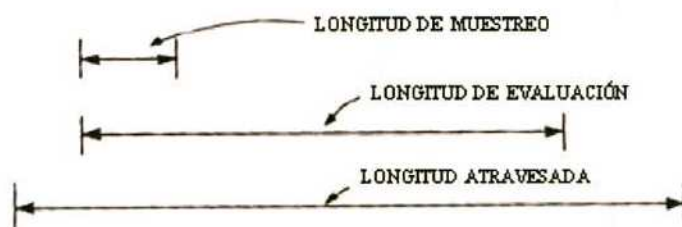


Figura II.18. Esquema de longitudes características de un perfil de rugosidad. Adaptación de [117].

Se han definido múltiples parámetros para cuantificar la amplitud de los perfiles de rugosidad. De los cuales en el presente trabajo se utilizarán dos, R_z y R_a , cuya definición se describe a continuación y se representan en la Figura II.19.

R_z es la altura máxima del perfil, que se calcula como el promedio de las alturas de los 5 picos más altos (P) y los 5 valles más profundos (V) del perfil, de acuerdo a la siguiente fórmula [117]:

$$R_z = \frac{(P_1 + P_2 + P_3 + P_4 + P_5) - (V_1 + V_2 + V_3 + V_4 + V_5)}{5} = \frac{\sum_{i=1}^{i=5} P_i - \sum_{i=1}^{i=5} V_i}{5} \quad (1)$$

Para aumentar la estadística en la medida, se utiliza todo el perfil, no solamente las alturas correspondientes a picos y valles. El parámetro más utilizado es R_a (desviación aritmética media del perfil) que se define como la media aritmética de los valores absolutos de la desviación de perfiles de la media en la longitud de muestreo [117].

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |z| dx \quad (2)$$

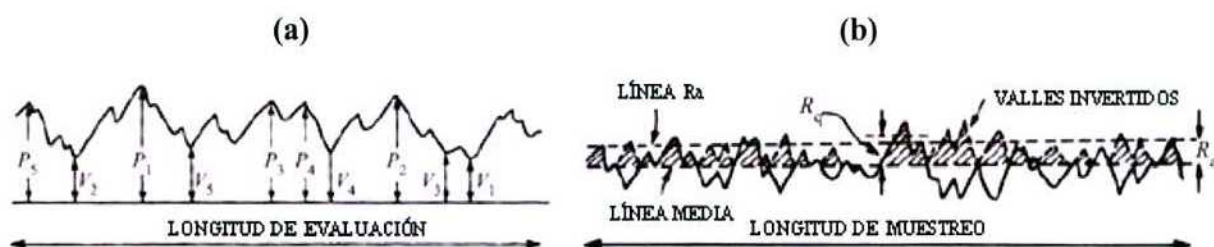


Figura II.19. Esquema de cálculo de: a) R_z ; b) R_a . Adaptación de [117].

Cuando se reportan valores de rugosidad, es importante mencionar con qué instrumento se midió. Jones y col. [118] reportaron valores de rugosidad de diferentes superficies de recubrimientos medidos con MFA y con perfilómetro, donde puede observarse que los valores obtenidos con MFA son de 3,5 a 4,5 veces menores que los obtenidos con perfilómetro de las mismas superficies.

7.4. Espesor

La determinación del espesor de las películas del orden de los 100 nm es un problema complejo. Entre las técnicas utilizadas se pueden mencionar la Transmitancia y Reflectancia Ópticas [18, 119], la Elipsometría [52, 89], la Espectroscopía de Electrones Auger (*AES*, del inglés *Auger Electron Spectroscopy*) [49, 87], la Microscopía de Fuerza Atómica (MFA) [51] y la Reflectometría de Rayos X (RRX) [108, 120, 121], entre otras.

En el presente trabajo, para la determinación del espesor se utilizó la técnica de RRX, basada en la reflexión de rayos X, cuyos fundamentos se detallan a continuación.

De acuerdo a la Ley de Snell, el comportamiento de un haz de luz cuando pasa de un medio a otro depende de los índices de refracción (n) de ambos medios (Figura II.20).

- Cuando el índice de refracción del segundo medio es mayor que el índice de refracción del primer medio ($n_2 > n_1$), el rayo de luz refractado se acerca a la normal (Figura II.20 (a)).
- Cuando el índice de refracción del segundo medio es menor que el índice de refracción del primer medio ($n_2 < n_1$), el rayo de luz refractado se aleja de la normal (Figura II.20 (b)).

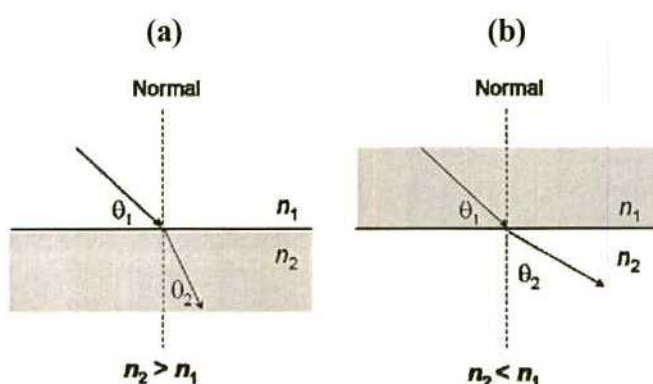


Figura II.20. Esquema utilizado en la Ley de Snell.

En este segundo caso, para un determinado ángulo de incidencia $\theta^\dagger$ (entre la superficie de la muestra y el haz incidente), el ángulo de refracción será mayor de 90° y, entonces, el rayo será completamente reflejado y no refractado (reflexión total).

Para radiaciones de alta energía, cuando hay interacción con la materia, el índice de refracción es un número complejo que depende de la longitud de onda (λ) de la radiación

[†] Es preciso mencionar que típicamente se utiliza la letra α para nombrar el ángulo de incidencia de la radiación X. En este trabajo se utilizará la letra θ para no crear confusiones debido a que α se emplea para nombrar la fase *hcp* de las aleaciones de Ti utilizadas como sustratos para las oxidaciones.

incidente. En presencia de rayos X de alta energía, los materiales presentan un índice de refracción ligeramente menor que 1, por lo que al pasar del aire ($n = 1$) a un material reflectivo ($n < 1$) se da el fenómeno de reflexión total a partir de un determinado ángulo crítico de incidencia rasante (θ_c) [122, 123]. θ_c depende del tipo de material y de la longitud de onda λ de la radiación X incidente. El índice de refracción complejo n , para rayos X con una longitud de onda λ es:

$$n = (1 - \delta) - i\beta \quad (3)$$

δ es un término de dispersión y β de absorción, que dependen de λ y se definen de la siguiente manera [122]:

$$\delta = \left(\frac{r_e}{2\pi} \right) \left(\frac{N_0 \rho_m}{A} \right) (Z + \Delta f') \lambda^2 \quad (4)$$

$$\beta = \frac{\mu}{4\pi} \lambda \quad (5)$$

Donde, r_e : radio del electrón = $2,813 \cdot 10^{-6}$ nm [123];

N_0 : número de Avogadro;

ρ_m : densidad másica [gr/cm^3];

A : masa atómica;

Z : número atómico;

$\Delta f'$: término de corrección por dispersión;

μ : coeficiente de absorción lineal.

Lejos del borde de absorción, $\Delta f' \sim 0$ y δ es proporcional a la densidad electrónica (ρ_e).

En la Ecuación 4 está contemplada la relación entre la densidad másica (ρ_m) y la densidad electrónica (ρ_e) [124]:

$$\rho_m = \frac{\rho_e A}{N_0 Z} \quad (6)$$

Para que se dé el fenómeno de reflexión total, el ángulo de incidencia θ debe ser menor

a θ_c . De acuerdo a la Ley de Snell (cuando se puede despreciar la absorción), θ_c se define como [124]:

$$\cos \theta_c = n = 1 - \delta \quad (7)$$

Como n es cercano a la unidad (con una diferencia de 10^{-5} [122]) el ángulo θ_c debe ser muy pequeño y por aproximación de Taylor resulta:

$$\theta_c^2 = 2\delta \quad (8)$$

Es posible obtener las densidades ρ_m y ρ_e de la película a partir del ángulo crítico de reflexión total, utilizando las Ecuaciones 4, 6 y 8.

Para ángulos superiores al ángulo θ_c se observa una drástica disminución de la intensidad reflejada debido a que parte del haz comienza a penetrar en el material y, en el caso de filmes delgados sobre un sustrato, se produce la interferencia entre el haz reflejado en la superficie y el reflejado en la interfaz película/sustrato.

El fenómeno de interferencia es el mismo que el descrito previamente, que permite ver los colores de los recubrimientos, pero en este caso el haz incidente corresponde a rayos X (de una dada longitud de onda, es decir monocromáticos, a diferencia de la luz blanca policromática).

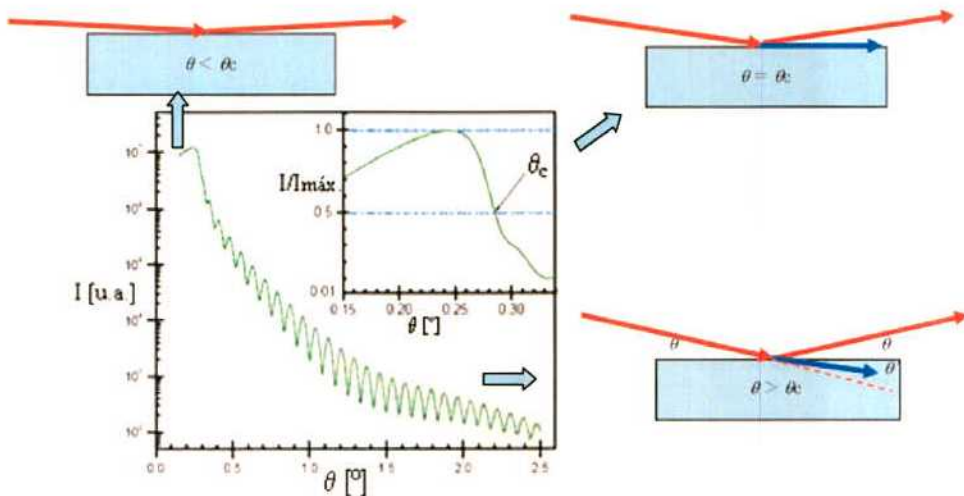


Figura II.21. Esquema de obtención de las curvas en función del barrido.

Al graficar la intensidad del haz reflejado en función del ángulo de incidencia, el fenómeno de interferencia se manifiesta mediante oscilaciones (con máximos y mínimos) como

puede observarse en la Figura II.21. Estas oscilaciones se denominan franjas de Kiessig[§] debido a que fue el primero en observarlas (1930) y demostrar su relación con el espesor de los recubrimientos [122, 125].

Un modelo simple y directo de calcular el espesor se dedujo de la Ley de Bragg de difracción (ver Sección 7.5) y utiliza la Ecuación 9 [124, 125].

$$e = \frac{\lambda}{2\Delta\theta} \quad (9)$$

Donde λ es la longitud de onda de la radiación X incidente y $\Delta\theta$ es la diferencia entre los ángulos de incidencia correspondientes a los picos sucesivos de las oscilaciones de interferencia de la Figura II.21. Es decir, $\Delta\theta$ se puede considerar como el período de las oscilaciones, que es inversamente proporcional al espesor del recubrimiento (Figura II.22 (a)), de esta forma recubrimientos más gruesos dan oscilaciones de menor período.

Por otro lado, la amplitud de las oscilaciones está relacionada con el contraste entre las densidades del sustrato y el recubrimiento, a mayor diferencia entre densidades electrónicas, mayor amplitud [124-126], como puede observarse cualitativamente en la Figura II.22 (b). En la misma Figura II.22 (b) puede observarse como se desplaza θ_c hacia mayores valores al aumentar la densidad de la película.

A partir de estas relaciones período-espesor y amplitud-densidad es que se desarrolló un modelo combinado (Ley de Bragg modificada (Ecuación 10)) que permite obtener conjuntamente el espesor y la densidad de la película [124, 125]).

$$\theta_m^2 = \theta_c^2 + (m + \Delta m)^2 \frac{\lambda^2}{4e^2} \quad (10)$$

Donde m es un número entero correspondiente al orden de reflexión de cada máximo y mínimo; θ_m corresponde a los valores de los ángulos de incidencia de los máximos y mínimos de cada oscilación de orden m ; Δm puede tomar valores de $\Delta m = 0$ para los picos ó máximos y $\Delta m = \frac{1}{2}$ para los valles ó mínimos, si la película es menos densa que el sustrato ($\rho_m \text{ película} < \rho_m \text{ sustrato}$) ó $\Delta m = \frac{1}{2}$ para los picos ó máximos y $\Delta m = 0$ para los valles ó mínimos, si la relación de densidades es inversa ($\rho_m \text{ película} > \rho_m \text{ sustrato}$) [124].

[§] Del Inglés: *Kiessig fringes*.

La Ecuación 10 indica que en un gráfico θ_m^2 versus $(m+\Delta m)^2$ se obtiene una línea de puntos, a partir de cuya pendiente se puede calcular el espesor de los recubrimientos y a partir de la ordenada al origen, la densidad de la película (por la relación descripta previamente entre θ_c y ρ en las Ecuaciones 4, 6 y 8).

Para sistemas multicapas irradiados por rayos X, Parrat desarrolló un método recursivo, a partir de las ecuaciones de reflectividad óptica ideal de Fresnell [122, 125] (para interferencias entre superficies perfectamente planas) que permite modelizar las curvas de reflectometría desde $\theta < \theta_c$, considerando la absorción (β) y con la posibilidad de incluir infinitos números de capas de diferentes composiciones (δ) y espesores (e) [124].

Para completar este modelo, para ajustes de datos reales de reflectometría, Névot y Croce consideraron la no idealidad de las interferencias a partir de una función error que incluye la influencia de la rugosidad de la interfaz (σ) [122, 124]. Esta corrección hace decaer exponencialmente la reflectividad (R), siendo esta caída más pronunciada para mayores números de onda ($k = 2\pi/\lambda$) y rugosidad [122, 124, 125]:

$$R(k) = e^{-f(k\sigma^2)} \quad (11)$$

En el caso de un recubrimiento de una sola capa, σ_1 es la rugosidad de la interfaz aire/película, es decir, es la rugosidad de la superficie de la película y σ_2 es la rugosidad de la interfaz película/sustrato. La caída total de la curva de reflectividad está dada por σ_1 y el suavizado de las oscilaciones depende de la diferencia entre σ_1 y σ_2 , que se relaciona con una diferencia de la densidad electrónica entre el sustrato y la película [126]. Este suavizado no se da si los valores de σ_1 y σ_2 son similares, debido a que las interferencias se reducen en la misma magnitud conservando la coherencia entre las ondas reflejadas [125].

Para obtener los valores de rugosidad es necesario el ajuste de la curva completa por el algoritmo descripto. Cualitativamente, al aumentar la rugosidad de la superficie (σ_1), aumenta la velocidad de decaimiento de la curva de reflectividad (Figura II.22 (c)) y al aumentar la rugosidad de la interfaz (σ_2) disminuye la amplitud de las oscilaciones (Figura II.22 (d)).

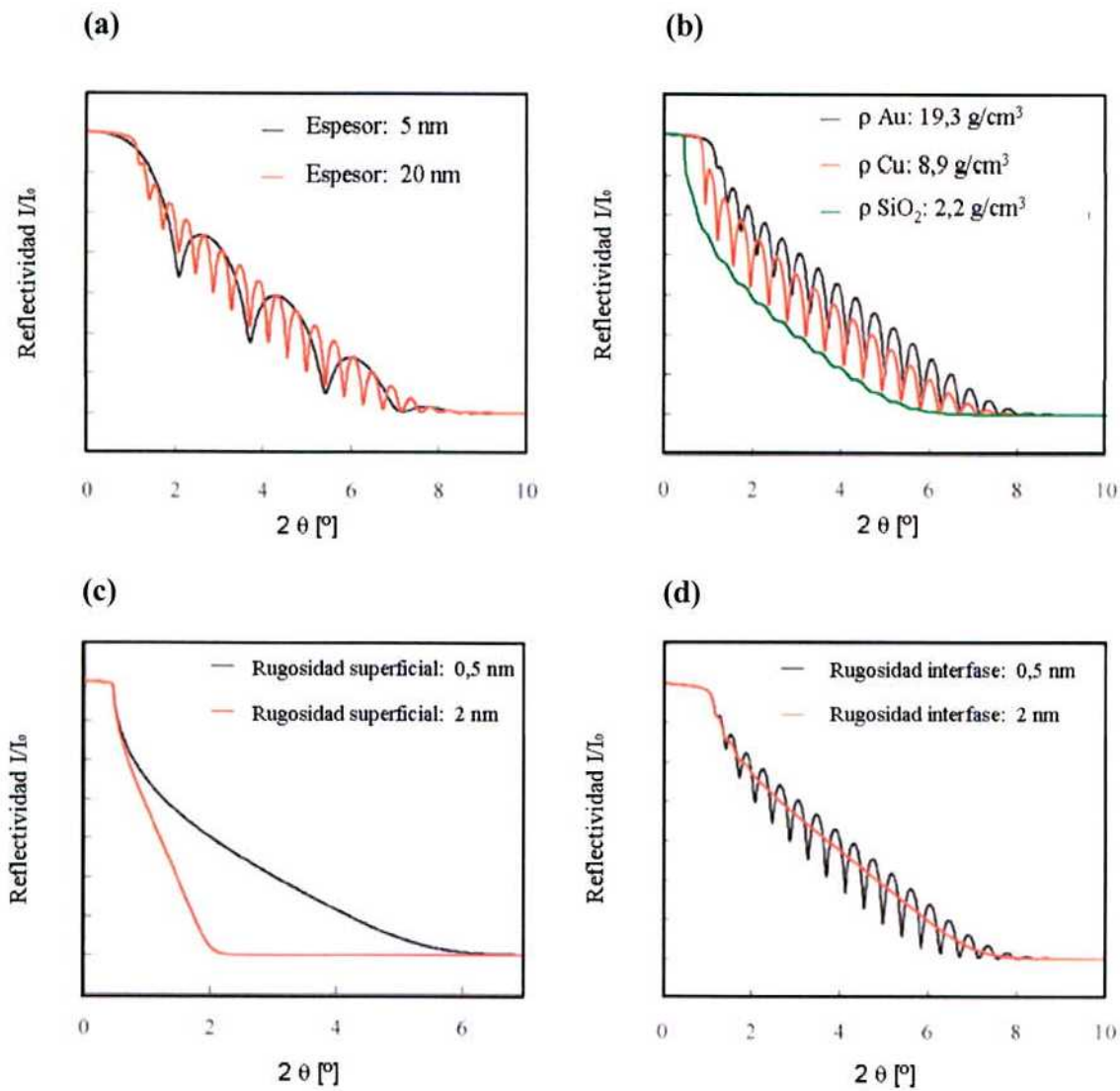


Figura II.22. Ejemplos ilustrativos de variación de las curvas de RRX con: a) el espesor; b) la densidad; c) la rugosidad del filme; d) la rugosidad de la interfaz. Adaptación de [126].

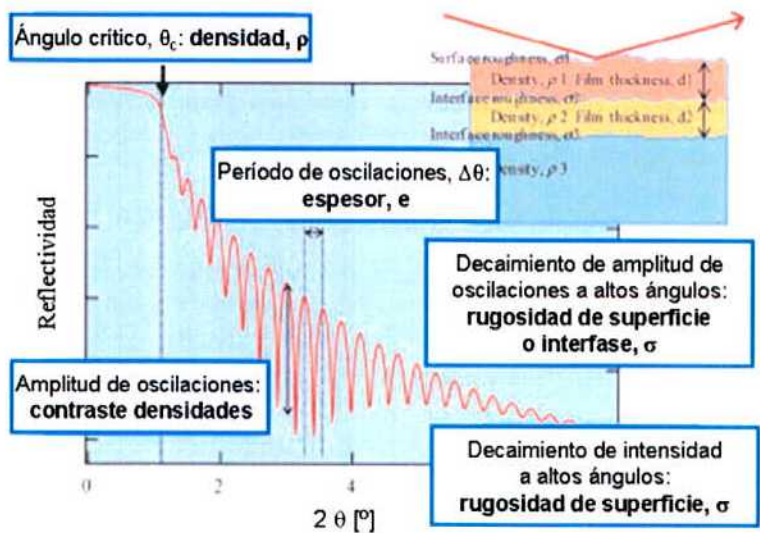


Figura II.23. Resumen de la información que se puede obtener a partir de las curvas de RRX. Adaptación de [126].

Resumiendo, como puede observarse en la Figura II.23, a partir del ajuste de todo el patrón de RRX se pueden obtener:

- la densidad de la película
- el espesor de la película
- las rugosidades de la película y del sustrato.

Como se detalla en el Apéndice iii, los modelos de cálculo de la densidad de la película, a partir del análisis de la primera parte de la curva, relacionada con la reflexión total, son muy dependientes de las medidas experimentales y de la alineación de las muestras, y esto se traduce en mayor demanda del tiempo de uso de la fuente de rayos X^{**}, por lo que en el presente trabajo se ha priorizado el cálculo del espesor de los recubrimientos y se analizó cualitativamente la rugosidad de las superficies e interfaz.

7.5. Estructura cristalina

La estructura cristalina de los recubrimientos es de suma importancia porque influye significativamente en las propiedades de los mismos, permitiendo explicar su comportamiento.

La técnica de Difracción de Rayos X (DRX) permite determinar las fases presentes, las tensiones residuales, las orientaciones cristalinas y la microdeformación, en forma no destructiva.

Los átomos que componen una red cristalina se encuentran ordenados en forma periódica y con idéntico entorno de vecinos. Esto provoca que su imagen de difracción forme una red geométrica de puntos.

La emisión coherente de la radiación incidente por el átomo se conoce como difusión. Esto significa que el átomo emite con la misma longitud de onda de la radiación incidente y con una relación de fase definida entre la radiación incidente y la emitida. El elemento difusor es el electrón. Siguiendo la teoría clásica del electromagnetismo, toda carga oscilante emite radiación de la misma frecuencia; por lo tanto, al recibir la radiación, el electrón oscila en la frecuencia correspondiente y emite la radiación coherente. Esto hace que los rayos X difundidos por cada punto de la red cristalina tengan una diferencia de fase definida entre sí, la cual puede ser destructiva o constructiva según las direcciones. Las direcciones constructivas corresponden a los haces difractados y están definidas por la Ley de Bragg [127].

El arreglo ordenado de átomos en una estructura cristalina permite definir los planos

^{**} Línea D12A-XRD1 del Laboratorio Nacional de Luz Sincrotron (LNLS, Campinas, Brasil).

caracterizados por una distancia interplanar d fija. La Ley de Bragg dice que se producirá difracción (correspondiente a la difusión por un plano de la red) si se cumple la relación [127]:

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (12)$$

Donde λ es la longitud de onda de la radiación X utilizada y θ es el ángulo de difracción definido por la dirección del haz incidente y el plano difractante.

Los haces difractados están caracterizados por su posición angular respecto del haz incidente, su intensidad y su forma. Generalmente esta información se presenta en un gráfico llamado diagrama de difracción o difractograma, el cual representa la intensidad de los picos y su ubicación en 2θ . La intensidad de los picos difractados depende de cada estructura cristalina, del plano difractante y de la distribución en volumen de los granos en condiciones de difractar. Mediante un difractómetro se registran las intensidades difractadas por una muestra plana.

En la Figura II.24 se presenta la geometría de Bragg-Brentano θ - 2θ de un difractómetro de polvos convencional. En este tipo de difractómetro la fuente de rayos X permanece fija y la muestra y el detector giran de forma tal que los planos paralelos a la superficie de la muestra son los que están en condiciones de difractar. La muestra gira sobre su eje a una velocidad ω y el detector gira en un círculo centrado en la muestra a velocidad 2ω . A cada instante, el detector centrado en 2θ mide los picos de difracción correspondientes al ángulo θ [128].

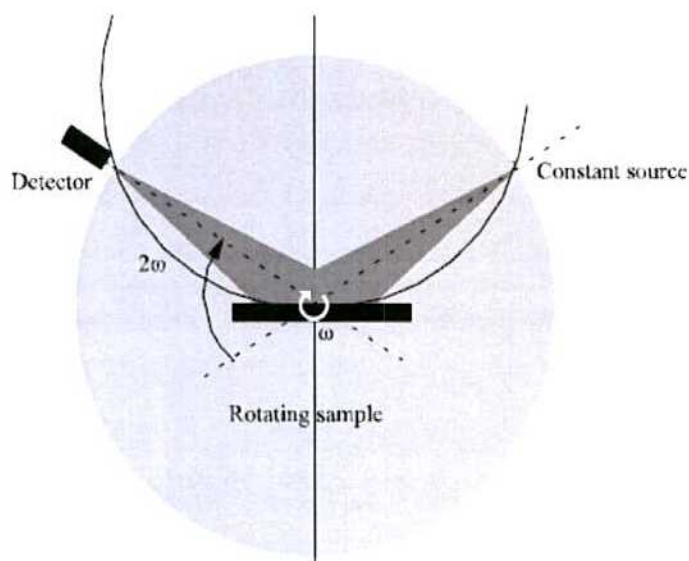


Figura II.24. Geometría del difractómetro de Bragg-Brentano θ - 2θ . Extraída de [128].

Por medio de la difracción de rayos X se pueden identificar los elementos y las fases; esto es posible debido a que cada elemento, solo o combinado, posee una estructura cristalina única.

También, por esta técnica se puede saber en qué proporción se encuentran las fases debido a que las intensidades de las líneas de difracción de cada fase dependen de la fracción en volumen en que se encuentra dicha fase en la muestra [127, 129]. Por otro lado, a partir del ancho de los picos de difracción se puede estimar el tamaño de los cristales [128].

Cuando se hace un barrido θ - 2θ en un difractómetro convencional, la profundidad de análisis es del orden de los micrones. Si el objetivo es analizar la estructura de los recubrimientos del orden de los nanómetros, la elevada penetración de los rayos X causa que se observen intensamente los picos del sustrato, mientras que la señal de la película es débil. Además, la profundidad de análisis varía durante el barrido [130].

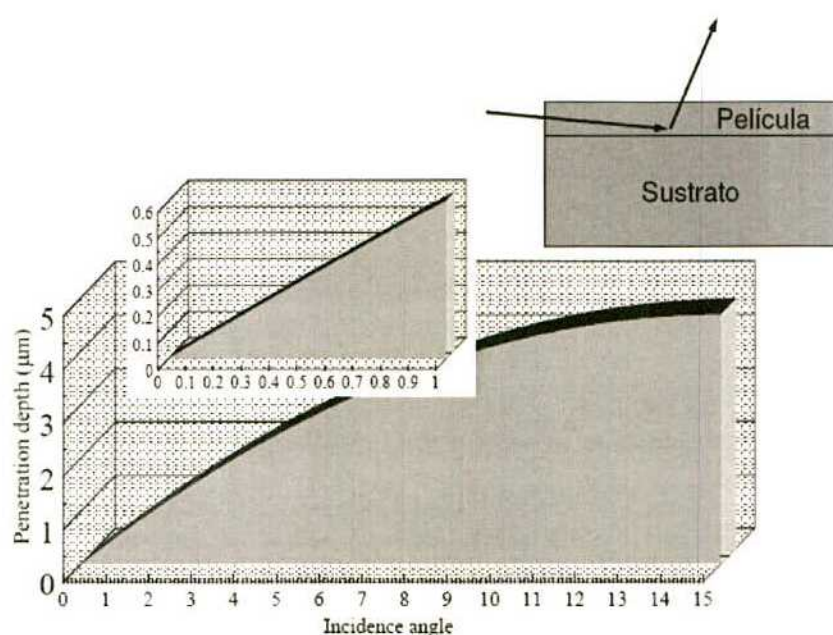


Figura II.25. Evolución de la profundidad de penetración de rayos X en función del ángulo de incidencia. Extraído de [128].

Si se incide con un ángulo pequeño, los rayos X recorren un camino largo sobre la película y los picos del sustrato se atenúan por la absorción durante dicho camino [130]. En la Figura II.25 se ilustra cómo disminuye la profundidad de penetración de los rayos X al disminuir el ángulo de incidencia. Por ello, para analizar los recubrimientos delgados se utiliza DRX con incidencia rasante. En este caso se realiza un barrido asimétrico, con ángulo de incidencia (θ_0) fijo (típicamente $1-5^\circ$) y 2θ variable [130]. La geometría de incidencia rasante se ilustra en la Figura II.26.

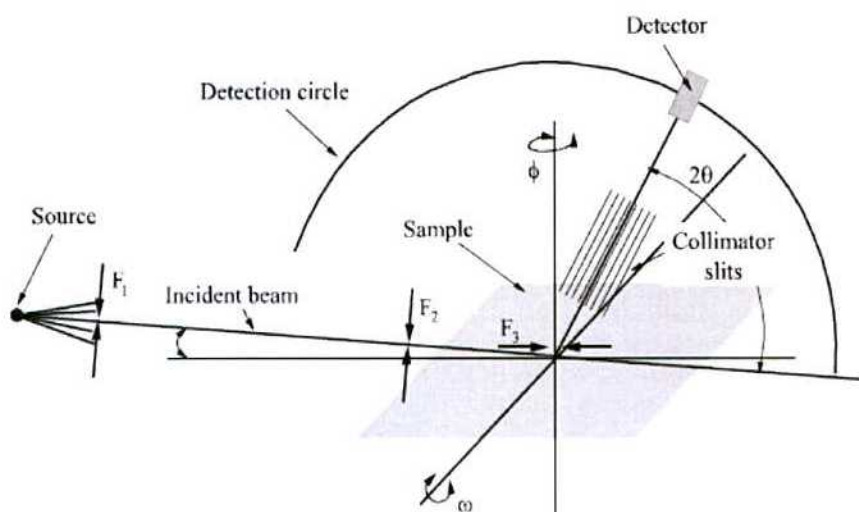


Figura II.26. Esquema de la técnica de DRX con incidencia rasante. Extraído de [128].

Las aplicaciones de esta técnica son similares a las de la difracción de polvos, principalmente en cuanto a los análisis cualitativo y cuantitativo. Si se cumple que $\theta_0 \ll \theta$, la profundidad del análisis queda prácticamente fija durante el barrido. Realizando experiencias con distintos ángulos de incidencia y distintas longitudes de onda, es posible analizar la muestra a distintas profundidades [128, 130].

A diferencia de la difracción de polvos convencional con geometría θ - 2θ , en la que se observan planos cristalinos paralelos a la superficie de la muestra, en el caso de la incidencia rasante se analizan los planos inclinados con respecto a la superficie de la muestra.

Tanto la RRX (descrita en la Sección 7.4) como la DRX se basan en el fenómeno de interferencia. En el caso de la RRX depende de la interferencia de los rayos X reflejados en una interfaz, mientras que la DRX resulta de la interferencia de los rayos X difractados por los puntos de una red [124].

La principal diferencia entre los experimentos de RRX y DRX usando la radiación monocromática se basa en el rango de θ , ya que en la reflectometría θ toma típicamente valores entre 0° y 3° , en tanto que para los experimentos de difracción convencional el rango es generalmente de 5° a 70° , es por esto que generalmente a la reflectometría también se la llama de incidencia rasante.

En el caso del TiO_2 , la anatasa presenta la señal de mayor intensidad asociada a la reflexión (101) ubicada a $2\theta = 25,28^\circ$ [131] y en la fase rutilo, la mayor intensidad está asociada a la reflexión (110) ubicada a $2\theta = 27,46^\circ$ [132].

8. Propiedades de los recubrimientos

Como se ha mencionado previamente, las propiedades que deben reunir los recubrimientos obtenidos para ser utilizados en dispositivos cardiovasculares son: la adherencia y la resistencia mecánica según la sollicitación (fundamentalmente al desgaste); la resistencia a la corrosión y la hemocompatibilidad (esto incluye la interacción con las células y proteínas de la sangre).

8.1. Propiedades mecánicas

8.1.1. Dureza

La dureza de un material es un concepto relativo, ya que es posible afirmar que un material es más duro que otro pero no existe una medida o patrón único para definir la dureza cuantitativamente sino que es mediante una convención preestablecida. La dureza de un material puede definirse conceptualmente como su resistencia a una deformación plástica superficial localizada producida por otro material más duro (llamado indentador) [133].

De acuerdo a esto, la medición de la dureza se basa en producir una deformación plástica del material superficial utilizando un indentador de geometría bien definida al que se le aplica una carga F [kgf] también conocida. Si la superficie de la impronta es S [mm²], la dureza H [kgf/mm²] quedará definida como [133]:

$$H = \frac{F}{S} \tag{13}$$

El indentador Vickers es el más sensible de los probadores de dureza utilizados en la producción industrial. Tiene una escala continua para todos los materiales y el número de dureza es virtualmente independiente de la carga.

La determinación de la dureza Vickers se determina por medio de una impronta de diamante de forma piramidal de base cuadrada, con un ángulo $\alpha = 136^\circ$ medido entre dos caras opuestas por el vértice. En esas condiciones, se puede calcular la superficie S de una impronta y seguidamente la dureza Vickers (HV) resultando [133],

$$HV = 1,8544 \frac{F}{d^2} \quad (14)$$

donde d es la diagonal de la impronta dejada por el indentador.

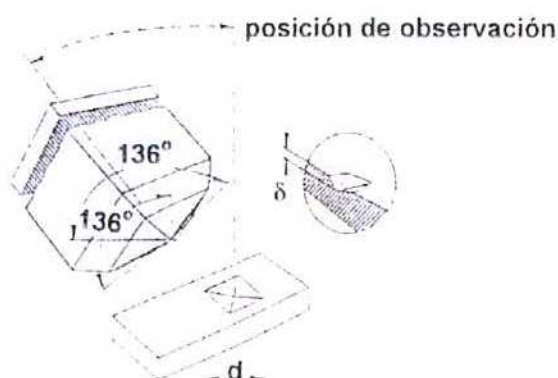


Figura II.27. Esquema de un indentador Vickers y de la impronta que produce [133].

En el caso de los recubrimientos la dureza es importante ya que está ligada a la energía de cohesión entre átomos, a las fuerzas intermoleculares, a la longitud de enlace y al grado de enlaces covalentes (generalmente diferentes al del material base); como así también relacionada con su comportamiento tribológico [127].

Para los casos donde la carga aplicada se encuentra en el rango de 1 a 100 gf, se observa que la dureza aumenta al disminuir la carga. Este fenómeno llamado “efecto del tamaño de la indentación” se considera que puede deberse a la disminución de los efectos del borde de grano en la deformación plástica del material superficial y, en parte a una mayor importancia de la recuperación elástica al disminuir la carga aplicada [127].

La indentación producida en una medición de dureza tiene un efecto perturbador tanto en el propio recubrimiento como en el material base o sustrato que se extiende a profundidades del orden de 10 veces la profundidad de la impronta. Para el caso de la indentación Vickers, la profundidad total afectada por la impronta es del orden de $1,4.d$. Esto significa que a menos que el espesor del recubrimiento sea mayor a $1,4.d$, la medida estará afectada por las propiedades del sustrato y no representará la verdadera dureza del recubrimiento. Una manera de evitar este efecto es reducir la carga aplicada para reducir el tamaño de la impronta y satisfacer la condición de no perturbación [127].

Para medir las propiedades del recubrimiento solamente, es decir, sin influencia del sustrato, la profundidad de la indentación debe ser menor al 10% del espesor del film [134-136]. Cumplir con esta regla es experimentalmente factible para recubrimientos que tienen espesores

superiores al micrón. Sin embargo, no es posible cumplirla para recubrimientos más delgados, por lo que se han desarrollado numerosas técnicas, tanto experimentales como teóricas, para resolver el tema del efecto del sustrato en las mediciones de dureza por indentación [134].

En la práctica, el límite de reducción de la carga aplicada está dado por la posibilidad de observar claramente la impronta y medir sus dimensiones. Para recubrimientos muy delgados ($< 1 \mu\text{m}$) un medidor de microdureza convencional no es adecuado por cuanto sus valores de carga para producir una impronta visible producen un valor compuesto de microdureza con efectos del sustrato. En esas condiciones debe utilizarse un ultra-micro ó nano-indentador, en los que la magnitud medida es la penetración del indentador, que puede determinarse con precisión aún para cargas muy pequeñas o bien recurrir a modelos de cálculo a fin de separar las respectivas contribuciones del recubrimiento y el sustrato a la microdureza medida [133].

De todos modos, desde el punto de vista práctico, lo que interesa es el comportamiento del sistema recubrimiento-sustrato como un todo.

En el Capítulo IX, Sección 1, además de los valores de ultra-micro-dureza de los recubrimientos sintetizados en este trabajo, se presentan los valores de microdureza reportados en la literatura para el sustrato y para los recubrimientos de TiO_2 sintetizados por diferentes técnicas.

8.1.2. Adherencia

La adherencia de un recubrimiento es una propiedad especialmente importante desde el punto de vista funcional, y se refiere a la capacidad de las capas o los recubrimientos para permanecer unidos al sustrato en condiciones de servicio. La adherencia está asociada, básicamente, a las propiedades de la interfaz entre el sustrato y el recubrimiento, dependiendo fuertemente del tipo de unión que existe entre los mismos (fuerzas de unión a nivel atómico o de anclaje mecánico) [133].

Las propiedades de la interfaz son las que determinarán la adherencia entre los materiales, pudiéndose encontrar los siguientes tipos de interfaz: abrupta, compuesta, de difusión y de anclaje mecánico [133]. En general, la respuesta del sistema recubrimiento-sustrato depende de la dureza de ambos [137].

En el caso de las películas de TiO_2 crecidas mediante oxidación anódica y térmica del titanio la unión sería de difusión.

Los principales factores a tener en cuenta en relación con las propiedades estructurales

son la morfología del recubrimiento y las tensiones residuales.

La estructura del recubrimiento es significativa desde el punto de vista de la cohesión: cuanto más ordenada es la estructura mejor será el comportamiento mecánico.

Una falla de la unión recubrimiento-sustrato, puede resultar tanto de fallas de adherencia a nivel interfacial como de fallas cohesivas del recubrimiento o del sustrato que den lugar a un desprendimiento del primero. Ambas se tratan usualmente en la literatura bajo la denominación general de “adherencia”.

Hasta el momento no existen técnicas universalmente aceptadas para la determinación cuantitativa de las propiedades de unión del recubrimiento-sustrato en condiciones de funcionamiento reales ya que en la práctica los modos de falla son más complejos que la simple falla adhesiva a nivel de la interfaz [133].

La técnica de rayado (*scratch test*) empleada en este trabajo permite vincular la carga crítica de adherencia con la tensión de corte o con el trabajo necesario para separar la película del sustrato. Las causas de la amplia aceptación de este ensayo son su sencillez, que no requiere de ninguna preparación especial de la muestra y que suministra resultados cuantitativos muy rápidamente.

Un equipo estándar de rayado cuenta con una punta Rockwell C de diamante como indentador. La geometría es cónica de ángulo apical de 120° con punta de radio de $200\ \mu\text{m}$.

El sustrato con su recubrimiento se fija sobre una plataforma que desliza bajo el indentador, con una velocidad fija durante el rayado (dx/dt). La fuerza aplicada por el indentador sobre la superficie del recubrimiento está controlada por un mecanismo de palanca y aumenta linealmente con el tiempo (dL/dt). Ambos movimientos están controlados por motores eléctricos y la fuerza aplicada por el indentador sobre el sustrato se mide utilizando una celda de carga.

La detección de la carga crítica de adherencia puede ser medida con un detector de emisión acústica (cuya señal presenta oscilaciones de alta frecuencia cuando se produce la ruptura de la capa) o mediante la observación en microscopio óptico de la raya producida por el indentador; de esta manera, la carga crítica puede determinarse en base a la medida de la longitud del trazo producido hasta la falla observada en el recubrimiento y la velocidad de incremento de la carga aplicada. Para ello, previamente es preciso definir criterios de falla (ver IX, Sección 2).

8.1.3. Resistencia al desgaste

El desgaste se puede definir como el daño de una superficie sólida, que implica generalmente la pérdida progresiva de material, debido al movimiento relativo entre dicha superficie y otra superficie ó sustancia en contacto [138].

Cuando dos superficies se ponen en contacto, las rugosidades superficiales de los materiales hacen que se toquen en puntos discretos. La suma de las áreas de todos los puntos constituye el área real de contacto. Para la mayoría de los materiales ésta es solamente una fracción del área nominal correspondiente a si ambas superficies fuesen perfectamente lisas. Al incrementar la carga aplicada a los cuerpos aumenta el área de contacto [60].

El estudio del desgaste de los materiales, se realiza por medio de equipos estándar en los cuales se simplifican las geometrías de contacto, los equipos más comunes son [138, 139]: *pin on disk*, *block on disk*, *ping on ring* y *block on ring*. También hay ensayos que se aproximan a las formas de trabajo del dispositivo real. Para ello se debe tener en cuenta: la geometría y los materiales en contacto, las condiciones de lubricación, el estado de tensiones, la temperatura, etc. Por ejemplo, Favilla y col. [60] utilizaron un ensayo no estándar cuya elección se basó en aproximar la geometría de contacto al del pivote de una válvula cardiaca mecánica.

En los ensayos de desgaste las variables tribológicas más importantes son [138, 139]: la forma y las propiedades de los materiales, la presión de contacto, la velocidad de deslizamiento, la rugosidad, las condiciones de lubricación, la temperatura y el tiempo de ensayo.

Una manera de calificar la resistencia de un material para un uso específico es realizando ensayos acelerados, esto es, en condiciones más severas que las que deberá soportar el material cuando esté en servicio. Esto se logra incrementando la carga, la velocidad de ensayo o ambas, para obtener en breve tiempo una estimación de la durabilidad del mismo. En el caso de cuantificar la resistencia al desgaste, debe tenerse cuidado al realizar ensayos acelerados porque puede ocurrir que en las condiciones aceleradas se presente un mecanismo de desgaste diferente y, por lo tanto, la predicción sea errónea.

Los ensayos de desgaste sin lubricación son más severos que los que se realizan utilizando lubricantes. La función del lubricante es introducir entre las superficies con desplazamiento relativo, varias capas de un material que tenga una baja resistencia a los esfuerzos de corte [140].

Debido a la complejidad del proceso de desgaste, que depende del material del par de desgaste y sus condiciones microestructurales, de las condiciones de contacto, del medio ambiente y todas sus combinaciones posibles, no se ha formulado una ecuación universal para el

desgaste.

Ninguna de las caracterizaciones del desgaste es abarcativa por sí misma. Sin embargo, es necesario cuantificar el desgaste para estimar la vida útil de una pieza. Desde un principio se determinó la manera de medir el desgaste en función de la cantidad de material perdido. Esa cantidad de material perdido es frecuente expresarla en unidades de volumen. Por lo que la medición del cambio suele hacerse por diferencia de peso o de longitud de la probeta ó determinando el área de la escara de desgaste [138].

También, suelen caracterizarse los resultados experimentales con descripciones cualitativas de la intensidad del desgaste a partir de imágenes de microscopía MEB u óptica, con las que se clasifica el desgaste como “moderado” o “severo” [140].

Las magnitudes que se especifican para dar información del desgaste son [138]:

- Desgaste total: cantidad de material desgastado, expresada en unidades de masa, variación de longitud o de volumen.
- Tasa de desgaste: cociente entre el desgaste total y la distancia deslizada. Se expresa en unidades de masa/longitud, longitud (acortamiento)/longitud, volumen/longitud.
- Factor de desgaste: volumen de material perdido sobre la distancia total deslizada y la carga aplicada, generalmente se expresa en $\text{mm}^3/(\text{Nm})$.
- Coeficiente de desgaste k de Rabinowich: número adimensional que proviene de la expresión [138]:

$$k = \frac{V.H}{F.L} \quad (15)$$

Donde V es el volumen de material desgastado, H es la dureza del material, F es la carga aplicada sobre el par interactuante y L es la distancia total deslizada.

La confección de “mapas de desgaste” es un camino para sistematizar resultados experimentales con pares de variables, pero es necesario controlar las condiciones ambientales (humedad, polvo atmosférico, lubricantes, etc.) y referirlos a la misma máquina de ensayo [140].

Los recubrimientos tienen un amplio uso en la actualidad con el fin de disminuir el desgaste y reducir la fricción.

En la literatura hay escasa información sobre la resistencia al desgaste de los recubrimientos delgados de TiO_2 , debido a su bajo espesor y a la gran dependencia de las propiedades con los parámetros de fabricación [60, 141]. Es preciso mencionar, que los trabajos hallados corresponden al desgaste de recubrimientos de TiO_2 sintetizados mediante la técnica de

sol-gel, cuyos resultados muestran que el material recubierto es más resistente que la aleación sin recubrir. Favilla y col. [60] reportaron que la resistencia al desgaste y la adherencia de los recubrimientos de TiO_2 sobre Ti-6Al-4V obtenidos por sol-gel se mejoran con mayores espesores de recubrimiento y con la relación de los parámetros temperatura-tiempo de tratamiento térmico.

Existe una probada relación entre energía de cohesión en volumen, energía superficial y dureza medida por indentación, generalmente un material más duro se desgasta menos. En los recubrimientos esta relación es más compleja pues depende de una adecuada combinación de la dureza del sustrato, la rugosidad del sustrato, la adhesión y el espesor del recubrimiento [140].

Antes de un ensayo tribológico se debe tener una buena caracterización de la superficie y de los mecanismos de ingeniería en el que el par tribológico está involucrado, ya que el desgaste es un proceso cinético, fuera de equilibrio y no siempre los ensayos de laboratorio reproducen el proceso real de desgaste que sufren los componentes [140].

En este sentido, se ha estimado que las condiciones de régimen de desgaste del recubrimiento en servicio durante el funcionamiento real de una prótesis cardiaca corresponden a cargas en el orden de 2 gr.

En el Capítulo IX, Sección 3 se describen los resultados del estudio de los efectos de la carga en el desgaste de recubrimientos de óxido de titanio fabricados por oxidación anódica y térmica a diferentes cargas comprendiendo un rango que incluye a los valores típicos esperados en las prótesis. Para estas determinaciones se adoptó un ensayo sin lubricación para obtener las condiciones más severas de desgaste, ya que en condiciones reales, la sangre actuará como lubricante. Se ensayaron diferentes espesores de recubrimientos de TiO_2 con estructura amorfa y cristalina.

8.2. Resistencia a la corrosión

La corrosión es el deterioro que sufre un material como consecuencia de su interacción con el medio al que se halla expuesto [143]. La mayor parte de los materiales metálicos en contacto con la atmósfera terrestre conforman un sistema termodinámicamente inestable. La termodinámica indica que todos ellos, con excepción de algunos metales nobles (oro, platino, etc.), en contacto con el aire se transforman espontáneamente en óxidos u otros compuestos [143]. Sin embargo, la termodinámica no brinda información sobre la velocidad a la cual ocurren los procesos. Desde el punto de vista cinético se puede afirmar que los metales pueden ser utilizados en la atmósfera terrestre siempre y cuando su velocidad de deterioro sea lo

suficientemente baja. [143]. De acuerdo a esto, los estudios de corrosión se basan en el estudio de la velocidad con que se deterioran los metales y la forma en que ésta puede ser controlada.

Los procesos de corrosión de metales son procesos de naturaleza electroquímica, ya que involucran reacciones químicas con cambios de estados de oxidación, es decir que las especies involucradas ceden o consumen electrones [143].

Estos procesos se pueden clasificar según su morfología en: corrosión generalizada y corrosión localizada.

La corrosión generalizada se presenta como un ataque homogéneo (a igual velocidad) extendido sobre toda la superficie del metal, produciendo un adelgazamiento uniforme de la pared metálica. Es la forma más benigna en la que se puede presentar la corrosión [143].

La corrosión localizada, sin embargo, incluye los casos más graves de corrosión, ya que como su nombre lo indica, no se da en toda la superficie, sino en determinadas zonas o puntos que se corroen más rápidamente que las otras, como resultado de una heterogeneidad del sistema [144]. Este tipo de corrosión incluye los casos de corrosión en placas, corrosión por picado, corrosión en rendijas, corrosión intergranular y corrosión fisurante [143].

La corrosión se puede medir por métodos analíticos directos o por técnicas electroquímicas.

Entre los métodos analíticos se hallan la pérdida de peso (variación del peso del espécimen, antes y después de la exposición al medio agresivo) y el análisis del metal disuelto en la solución electrolítica por medidas espectroscópicas (por ejemplo de absorción atómica). En estos casos, la velocidad que se obtiene está promediada en el tiempo, por lo que se necesitan tiempos largos de exposición del material al medio corrosivo, para poder cuantificar las pérdidas. Además, estos métodos directos están restringidos en general a sistemas que no forman capas adherentes de productos de corrosión.

Por otro lado, las técnicas electroquímicas de medición, están basadas en las magnitudes eléctricas relacionadas con los procesos de interfaz (potencial del electrodo) y las constantes de velocidad de reacción, que se relacionan con la corriente según la Ley de Faraday. Estas técnicas son rápidas y exactas, ya que dan velocidades instantáneas de corrosión promediada sobre toda la superficie de la muestra. La gran ventaja de estos métodos es su sensibilidad prácticamente ilimitada, gracias a la gran cantidad de electricidad que se necesita para disolver un equivalente químico, lo que permite evaluar ataques muy inferiores a los admitidos frecuentemente en la práctica. Otras ventajas son el tiempo relativamente corto de la medición, gran exactitud y la posibilidad de un control continuo del sistema sujeto a corrosión, sin extraer el espécimen de su medio natural. Esta ventaja limita los estudios de corrosión *in-situ* a sistemas en contacto con un

medio conductor. Por otro lado, la principal desventaja de estos métodos es la necesidad de perturbar al sistema con una señal externa de potencial o corriente que puede producir cambios en las propiedades específicas del sistema, tales como su estructura superficial y su rugosidad, la formación de películas superficiales, reacciones redox superpuestas, la adsorción y absorción de hidrógeno, etc. Además, todos los métodos electroquímicos son procedimientos de simulación que suponen el conocimiento previo de los mecanismos de las reacciones que se producen en el sistema [145].

8.2.1. Curvas de polarización

Si un metal se encuentra al potencial de equilibrio termodinámico, habrá un intercambio de iones entre el metal y la solución, pero no habrá un pasaje neto de corriente en ninguna de las dos direcciones. Al aplicar un sobrepotencial circulará una corriente neta. Este sobrepotencial, que puede mantenerse arbitrariamente en cualquier valor, es el que define el comportamiento del metal. Midiendo la corriente que circula a cada sobrepotencial se obtiene una curva de polarización (i vs. E) [143].

Típicamente, una curva de polarización (rama anódica) presenta una zona activa desde el potencial de corrosión (E_{corr}), una zona pasiva desde el potencial de Flade o de pasivación (E_{pas}) y una zona de transpasivación desde E_{trans} .

La pasividad es el estado en el cual un material metálico expuesto a una solución acuosa (o a algún solvente orgánico) se halla cubierto por una película fina, compacta y adherente de óxidos y/o hidróxidos, que lo protegen de la corrosión [146]. En el caso de los metales válvula (aluminio, titanio, zirconio, hafnio, etc.) la pasividad se puede extender por varios volts hasta la ruptura del dieléctrico.

En algunos sistemas es posible que se presente un aumento de la corriente debido a la ruptura de la pasividad, en forma localizada (corrosión por picado o en rendijas) o en forma generalizada (transpasividad). El aumento de la corriente posterior a la pasividad suele denominarse genéricamente transpasividad [143].

Los parámetros electroquímicos, tales como el potencial de corrosión, el rango de pasividad, la corriente en la zona pasiva, etc., permiten estimar el comportamiento del material en servicio y a partir de la velocidad de corrosión, determinar la vida útil del mismo, ó inversamente, determinar el espesor de material necesario para cumplir un determinado tiempo de vida útil.

La comparación de los parámetros correspondientes entre el sustrato de la aleación de Ti

sin recubrir y con recubrimiento determinará la necesidad o no de la fabricación de estos últimos.

Los materiales al ser implantados *in-vivo* inicialmente están en contacto con los fluidos corporales extracelulares, tales como la sangre y los fluidos intersticiales. La concentración del ión cloruro en el plasma sanguíneo (113 mEq/l) y en el fluido intersticial (117 mEq/l) es suficiente para corroer los materiales metálicos. Estos fluidos también contienen aminoácidos y proteínas que tienden a acelerar la corrosión, aunque también actúan como *buffers*, manteniendo el pH normal de la sangre y de los fluidos intersticiales en 7,35 - 7,45. Aunque durante los procesos inflamatorios puede descender hasta pH cercano a 5,4 [147]. Cuando los materiales metálicos sufren procesos de corrosión por fluidos biológicos se produce la liberación de iones metálicos por periodos prolongados de tiempo, que se combinan con biomoléculas como proteínas y enzimas desencadenando problemas de toxicidad y alergia. Por lo que la evaluación de la resistencia a la corrosión de los biomateriales metálicos es muy importante [38].

Como se ha mencionado previamente, el Ti es uno de los metales más empleados para los implantes, debido a que es, al igual que sus aleaciones, uno de los más resistentes a la corrosión. El óxido que se forma en su superficie (TiO_2) lo vuelve estable y cumple un efecto pasivante sobre el metal [38]. Que el metal sea pasivo, no significa que el mismo no se corroa, sino que la velocidad de corrosión es mucho más baja en presencia de esta capa de óxido estable, incluso a veces difícil de medir experimentalmente.

Sin embargo, si bien es comúnmente aceptado que el Ti exhibe una elevada estabilidad y resistencia a la corrosión *in-vitro*, hay varios reportes que demuestran la acumulación de Ti en tejidos adyacentes al implante, indicando la liberación de iones y cierto grado de corrosión *in-vivo*.

La sangre es un fluido heterogéneo que consiste en un plasma de color amarillo claro con células sanguíneas en suspensión (principalmente eritrocitos, leucocitos y trombocitos). Las células representan aproximadamente el 44% del volumen sanguíneo (ml células/ dl sangre) y el plasma está compuesto de un 90% de agua, que contiene disueltas las sustancias que se detallan en la Tabla II.3 [25].

Para la evaluación de la resistencia a la corrosión en fluidos biológicos se utilizan soluciones sintéticas de iones inorgánicos que simulan la composición de los mismos. Existen numerosas soluciones, entre ellas las más utilizadas son la solución de Hank [26, 148-153], la de Ringer [154-157], las soluciones *buffer* con fosfatos (*PBS*, del inglés *phosphate buffered saline*) [55, 158-160] y la denominada solución de fluido biológico simulado (*SBF*, del inglés *simulated body fluid*) [161]. Como el NaCl es el principal constituyente del plasma sanguíneo, también

suele utilizarse una solución de NaCl 0,9% para realizar los estudios de resistencia a la corrosión de los materiales para implantes [75, 162-164].

Tabla II.3. Concentraciones medias de las sustancias disueltas en el plasma sanguíneo humano [25].

Electrolitos			
Cationes [mg/dl]		Aniones [mg/dl]	
Sodio	328	Cloruro	365
Potasio	18	Bicarbonato	61
Calcio	10	Fosfato	4
Magnesio	2	Sulfato	2
		Proteínas	7000
No electrolitos			
Glucosa	90-100		
Urea	40		

En la literatura se han encontrado diversos estudios sobre la resistencia a la corrosión de la aleación Ti-6Al-4V [53, 148, 154, 159, 161, 165, 166] y de los recubrimientos de TiO₂ obtenidos mediante la oxidación térmica [67, 71, 157, 167] y la oxidación anódica [55, 56, 75, 104, 158, 162, 168, 169] que se compararán con los resultados encontrados en este trabajo en el Capítulo X.

Por la presencia de cloruros en el medio, también es necesario determinar si ocurre corrosión localizada por picado, para lo que puede utilizarse una polarización invertida [143].

Asimismo, los procesos de modificación superficial poseen un importante efecto sobre las propiedades electroquímicas de metales y aleaciones, pudiendo alterar la resistencia a la corrosión de los materiales a ser utilizados como implantes, por lo que cobra importancia el estudio del comportamiento electroquímico de estos óxidos.

8.2.2. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

La Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS, de su nombre en inglés *Electrochemical Impedance Spectroscopy*) es una técnica no destructiva que se basa en la aplicación de una perturbación eléctrica controlada (potencial o corriente) a un sistema electroquímico en estado estacionario, estudiando la señal de salida (corriente o potencial). La magnitud de la perturbación debe ser pequeña para que el sistema se mantenga dentro del rango

de comportamiento lineal. Comúnmente la señal eléctrica aplicada como perturbación es una onda sinusoidal de potencial (E). De este modo, se obtiene como señal de salida una onda sinusoidal de corriente (I). La amplitud de la onda de corriente y su desfase con respecto a la onda de potencial son funciones de la frecuencia (f) de la perturbación. La función de transferencia, se denomina impedancia (Z), y es el cociente complejo entre las señales de salida (I) y entrada (E) [170].

Una impedancia Z puede ser definida completamente especificando su módulo $|Z|$ y el ángulo que este vector forma con el eje real positivo del plano real-imaginario, ó especificando las magnitudes de sus componentes real (Z_{real}) e imaginaria (Z_{imag}) [145]. La aplicación de perturbaciones en un rango amplio de frecuencias permite obtener un espectro de la impedancia en función de la frecuencia. Una manera útil de representar la variación de la respuesta con la frecuencia es el Diagrama de Nyquist, que consiste en un conjunto de puntos, cada uno representando la magnitud y dirección del vector impedancia para una frecuencia en particular. Para ello, en el eje de abscisas se representa la parte real de la impedancia (su componente resistiva) y en el eje de ordenadas la parte imaginaria cambiada de signo (componentes capacitivas e inductivas). La misma respuesta puede verse en otro tipo de diagrama, Diagrama de Bode, en el que en el eje de abscisas se representa el $\log f$ y en las ordenadas, a la izquierda el $\log |Z|$ y a la derecha el ángulo de desfase [145].

Esta técnica es útil para distinguir los fenómenos de relajación propios del sistema en estudio que presentan diferentes constantes de tiempo. La aplicación de *EIS* a los procesos de corrosión de metales posibilita obtener información cinética sobre los mismos, estudiar sus mecanismos y evaluar la velocidad a la que ocurren [170].

En sistemas de metales recubiertos con películas protectoras los espectros de impedancia (Z) dan información de acuerdo a tres regiones en frecuencia (f) [104]: a alta frecuencia, el intervalo de $|Z|$ casi constante para $f > 10^4$ Hz, con un ángulo de fase cercano a 0, posee un valor característico de la resistencia óhmica del electrodo, que incluye la resistencia del electrolito, la geometría de la celda electroquímica, la impedancia de los conductores y el electrodo de referencia. En el intervalo de baja frecuencia ($f < 10$ Hz) se detectan los procesos de transferencia de carga, de transferencia de masa (difusión, migración de especies) u otros procesos de relajación que tienen lugar en la interfaz entre la película y el electrolito dentro de los poros de la película superficial. Y el intervalo de frecuencias intermedias (10^3 -10 Hz) posee el máximo en el ángulo de fase, y la pendiente de $\log |Z|$ vs frecuencia tiene una pendiente cercana a -1. Esta respuesta es característica del comportamiento capacitivo del electrodo.

La corrosión de materiales metálicos puede ser descripta mediante circuitos eléctricos

equivalentes simples. Esta analogía permite establecer correlaciones entre los parámetros del sistema electroquímico y los elementos característicos de la impedancia. Los elementos de circuitos eléctricos tales como resistencias (R), capacitores (C) e inductancias (L) se utilizan como análogos eléctricos para describir matemáticamente el modelo. Los parámetros de los circuitos equivalentes se ajustan a los datos experimentales de *EIS*. Este ajuste se realiza usualmente mediante el método de cuadrados mínimos no lineales [170].

Existen diversos modelos propuestos así como interpretaciones de los mismos que correlacionan los resultados de impedancia con las características superficiales de la película anódica. Los propuestos en este trabajo y los encontrados en las referencias se describen en el Capítulo X.

8.3. Hemocompatibilidad

Para poder estimar las posibles interacciones de la sangre con las superficies artificiales, es necesario conocer su composición química y celular. La sangre es un fluido heterogéneo complejo cuya estabilidad en condiciones normales se rige por un delicado equilibrio entre sus diversos componentes [171]. Básicamente la sangre está compuesta por plasma con células sanguíneas en suspensión (principalmente eritrocitos o glóbulos rojos, leucocitos o glóbulos blancos y trombocitos o plaquetas) [25]. Las células representan el 44% del volumen sanguíneo y el plasma está compuesto por un 90% de agua y entre un 6,5-8% de proteínas. Las proteínas del plasma constituyen uno de los componentes más importantes de la sangre humana. Sus funciones principales son tróficas, ya que participan en la nutrición celular, y hemostáticas, porque intervienen en el cierre de heridas en los vasos para evitar la pérdida de sangre mediante la formación de coágulos. El proceso de coagulación es muy importante con respecto a la tecnología de biomateriales, porque puede activarse por superficies artificiales [25].

En la Figura II.28 se esquematiza la cascada de coagulación sanguínea que es una secuencia compleja de reacciones que puede ser activada tanto por contacto (Vía intrínseca), como por daños tisulares (Vía extrínseca), y termina en una Vía común con la formación de un coágulo de fibrina. La fibrina es una proteína que normalmente se encuentra en la sangre en su forma inactiva, el fibrinógeno, el cual por la acción de una enzima llamada trombina se transforma en fibrina, que tiene la capacidad de formar redes tridimensionales que pueden captar y conectar células sanguíneas para formar el trombo o coágulo [25].

En principio las interacciones entre la sangre y los materiales son recíprocas, no unilaterales [25]. Cuando una superficie extraña se pone en contacto con la sangre, la respuesta

dependerá tanto de las propiedades superficiales del material como de los componentes de la sangre. Lo primero que ocurre cuando se da el contacto es la adsorción de proteínas sobre la superficie del material. La naturaleza e intensidad de las reacciones subsecuentes dependerá de la composición de la película de proteínas, y la adsorción específica de éstas estaría relacionada con las propiedades superficiales de los materiales [171].

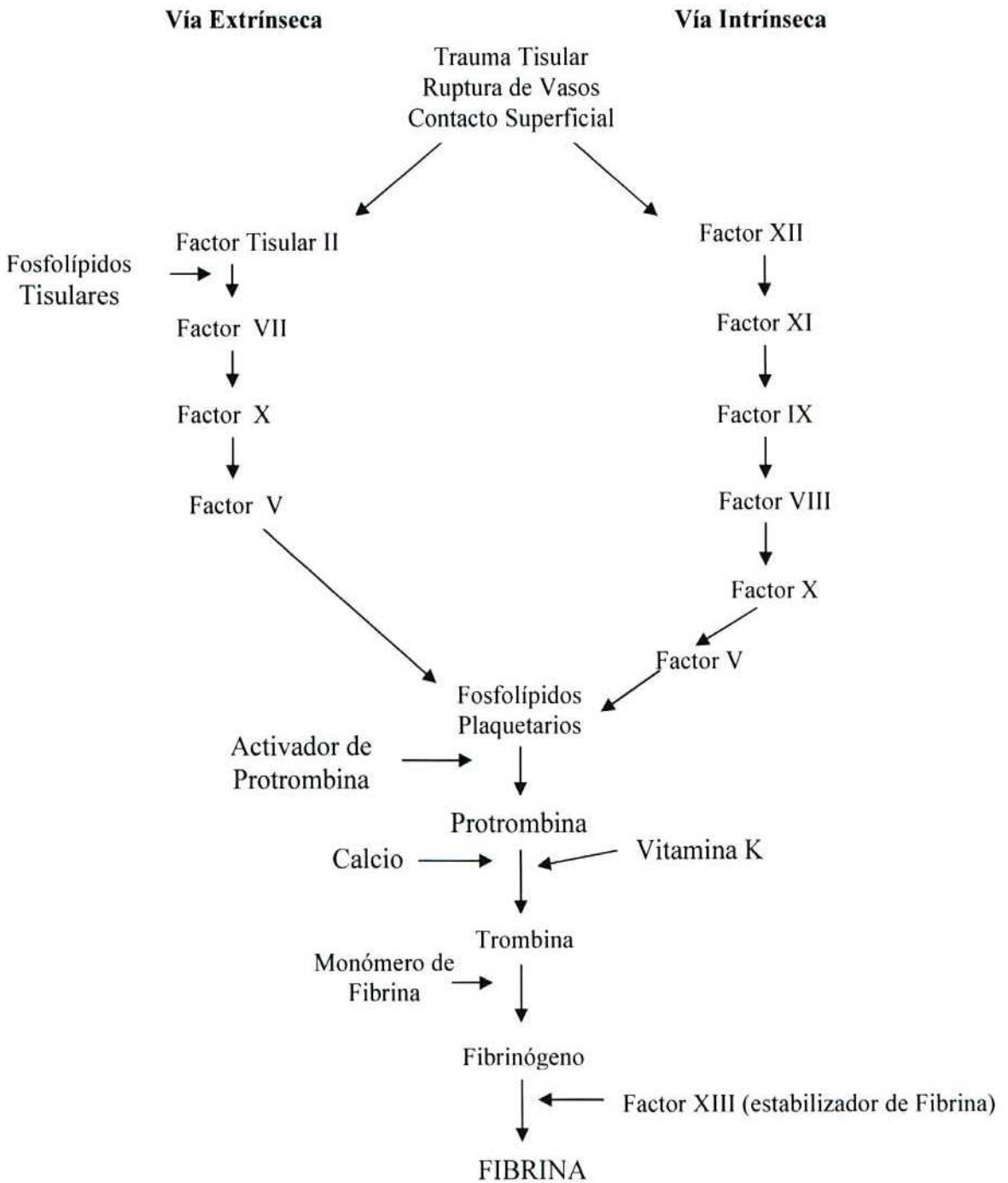


Figura II.28. Esquema simplificado de las vías Intrínseca y Extrínseca de la cascada de coagulación sanguínea.

La albumina humana (Alb), fibrinógeno humano (Fib) y la γ -globulina (Glo) son proteínas presentes en el plasma sanguíneo [172]. Se conoce que la adsorción preferencial de la albúmina pasiva la superficie del material y reduce la adhesión plaquetaria y la adsorción preferencial de γ -globulina o fibrinógeno favorece la activación de plaquetas y la coagulación de la sangre. Por lo tanto, un parámetro importante para predecir la adhesión de plaquetas y la tendencia a la formación de trombos en un material es la razón de la tensión interfacial albúmina-material entre la tensión interfacial fibrinógeno-material ($\gamma_{S,Alb}/\gamma_{S,Fib}$), un valor alto de esta razón hace al material más hemocompatible comparado con otro material cuyo valor sea más bajo [173]. En el Capítulo XI se analizan los resultados de la interacción entre los recubrimientos sintetizados en este trabajo y proteínas de las sangre.

A continuación se discute más profundamente sobre la bio y hemocompatibilidad de materiales.

Etimológicamente, el término “biocompatibilidad” parece simple de interpretar, ya que implica la compatibilidad o armonía con los sistemas vivos, sin embargo es complejo el alcance del término compatibilidad. Un principio fundamental de seguridad es que un implante no debe causar daño a su receptor. Durante muchos años, durante el desarrollo de los biomateriales, se suponía que un biomaterial debe ser totalmente inerte en el medio fisiológico, es decir que no debía interactuar con el portador, por lo que debía ser no tóxico, no irritante, no alergénico, no trombogénico, etc [174].

Actualmente el concepto de biocompatibilidad se redefinió como la habilidad de generar una respuesta apropiada en el portador en una situación específica, es decir que el material puede estimular o favorecer una respuesta específica que contribuya a optimizar el desempeño del dispositivo. Claramente este concepto abarca al anterior, dado que la no respuesta puede ser la respuesta más apropiada en algunas situaciones. Obviamente la respuesta requerida variará con cada aplicación en particular dependiendo de los diferentes tejidos en contacto con el biomaterial. La biocompatibilidad, entonces, se refiere a la totalidad de las reacciones interfaciales entre el biomaterial y los tejidos y sus consecuencias, por lo que involucra a la ciencia de materiales y a las ciencias biológicas celular y molecular. De esta manera los biomateriales deben ser seleccionados y tratados de manera que el tejido portador responda apropiadamente [174].

Un tipo particular de material biocompatible es el material hemocompatible, que por definición son aquellos que deben estar en contacto directo con el flujo sanguíneo.

Ratner [175] sostiene que no hay un claro consenso con respecto a qué es un material

compatible con la sangre. Sin embargo, se puede definir un material hemocompatible como aquel cuya superficie no activa el sistema de coagulación, no provoca adhesión o agregación plaquetaria, ni genera alteraciones o daños en los componentes de la sangre [176].

Generalmente, la calificación de la hemocompatibilidad se realiza mediante métodos *in-vitro* e *in-vivo*. Los ensayos *in-vitro* incluyen medidas del tiempo de coagulación y análisis de adhesión y hemólisis de plaquetas [177]. Los ensayos *in-vivo* requieren de la implantación del componente en animales y luego en humanos siguiendo rigurosos protocolos.

Como no hay métodos estandarizados para medir la hemocompatibilidad. En el grupo de trabajo, se ha realizado una revisión bibliográfica buscando ensayos que permitan evaluarla y que puedan realizarse en probetas planas de dimensiones menores a los 2 cm por lado [178].

Se encontraron distintos ensayos: Adhesión y Activación de Plaquetas (AAP) [16, 47, 118, 179, 180], Tiempo de Coagulación (TC) [47, 179, 181-184], Tiempo de Protrombina (TP) [47, 185, 186], Tiempo de Tromboplastina Parcial Activada (TPPA, generalmente se utilizan las siglas en inglés, *APTT*) [47, 185, 186], Absorción de Proteínas Plasmáticas mediante Fibrinógeno marcado con ^{125}I [47, 187-189], Absorción de Proteínas mediante el ensayo *CBB* (*Coomassie Brilliant Blue*, colorante de proteínas) [190], Enzima Lactato Deshidrogenasa para determinar Plaquetas Adheridas [189, 191], Citometría de Flujo para el Análisis de Plaquetas Activadas [191] e Inmunofluorescencia para la Cuantificación de Proteínas Adheridas [192]. Los tres últimos son más sofisticados y utilizan una infraestructura compleja y específica. Los primeros cuatro serían los más accesibles y fueron utilizados por más de un autor. Entre estos, el ensayo de AAP permite determinar la morfología, cantidad y agregación de plaquetas adheridas al material. El ensayo de TC permite determinar la tromborresistencia del material. El ensayo de TP permite determinar cómo es afectada la vía extrínseca de la cadena de coagulación sanguínea por la presencia del material y el ensayo de *APTT* permite determinar cómo es afectada la vía intrínseca de la misma (Figura II.28). Estos dos últimos ensayos fueron utilizados en este trabajo (Capítulo XI) para evaluar si los recubrimientos fabricados por las diferentes técnicas de oxidación interfieren o no en los parámetros normales de la cadena de coagulación.

El principio del ensayo de TP se basa en la adición de tromboplastina cálcica al plasma para desencadenar la cascada de reacciones que resultan en la formación de un coágulo de fibrina. El tiempo transcurrido hasta el inicio de la coagulación se compara con el tiempo determinado con el estándar normal. Se miden las actividades de los siguientes Factores de coagulación de la Vía extrínseca de la cadena: II, V, VII y X.

En el ensayo de *APTT* se añade una mezcla de cefalina (sustituto plaquetario) y suspensión de caolín (activador) al plasma y se lo incuba provocando la activación por contacto

de los Factores XII y XI. Luego se adiciona una solución de cloruro cálcico que pone en marcha la activación de la Vía intrínseca de coagulación hasta la formación del coágulo de fibrina. Se mide el tiempo desde la adición de cloruro cálcico hasta la formación del coágulo de fibrina.

En cuanto a los materiales hemocompatibles, el carbón pirolítico es el más reconocido y es el más ampliamente usado en la construcción de válvulas cardíacas [4], sin embargo, la hemocompatibilidad de este material no es completamente satisfactoria, dado que los pacientes que poseen válvulas de carbón pirolítico necesitan terapia anticoagulante durante toda la vida, con el riesgo potencial de hemorragias para ellos [184]. En este sentido es muy importante hallar un material de hemocompatibilidad suficiente, de manera que los pacientes deban tomar menos anticoagulantes o durante menos tiempo [184].

En la evolución de los dispositivos cardiovasculares, la estrategia usada para mejorar los implantes es la modificación de la superficie de los mismos mediante un recubrimiento hemocompatible. En el mundo, se vienen investigando distintos tipos de recubrimientos: *diamond like carbon (DLC)* [193], nitruro de titanio (TiN) [194], óxido de titanio (TiO₂) [47, 172, 179, 183, 195, 196], óxido de aluminio (Al₂O₃) [197] y el carbón pirolítico de baja temperatura (*LTIC*, del inglés *low temperature isotropic pyrolytic carbon*) [47, 179]. De estos el *LTIC* es el más usado en prótesis de válvulas cardíacas rígidas debido a su hemocompatibilidad, con más de 40 años de aplicaciones clínicas [179].

Actualmente, se está poniendo mucho esfuerzo en la producción de recubrimientos de TiO₂, que se ha probado que tienen mejores propiedades de compatibilidad con la sangre que el *LTIC* [23, 184] y que los recubrimientos de *DLC* [38, 47].

En cuanto a la hemocompatibilidad del TiO₂, por ejemplo, Zhang y col. [179] desarrollaron recubrimientos de óxido de titanio con la técnica de deposición asistida por haces de iones y los compararon con *LTIC*. Para ello realizaron estudios del tiempo de coagulación de la sangre y de adhesión de las plaquetas, los cuales mostraron un mejor comportamiento en el óxido de titanio obteniendo un mayor tiempo de coagulación y una menor adhesión de las plaquetas. En el mismo trabajo se realizaron implantes *in-vivo* en perros durante un período de dos semanas, que luego se retiraron y se examinaron, observándose que la trombogenicidad del *LTIC* es 8/1 la del TiO₂. También Huang y col. (2003) [47] sintetizaron recubrimientos de óxido de titanio por deposición e implantación iónica inmersa en plasma (*PIIID*) y los compararon con *LTIC*. Estos autores realizaron estudios de la adhesión y la activación de plaquetas, el tiempo de coagulación, los tiempos de protrombina y tromboplastina, la adsorción de proteínas y los experimentos *in-vivo* sobre perros. Sus resultados también demuestran la mejor

hemocompatibilidad del óxido de titanio.

En general, como ya se ha mencionado, uno de los principales factores que influyen en la hemocompatibilidad es la rugosidad de la superficie, ya que al aumentar la misma, se incrementa el área de contacto con la sangre, aumentando así las posibilidades de formación de coágulos [57, 58]. Generalmente, la característica más deseable en las superficies en contacto con la sangre es un nivel de rugosidad inferior al de adsorción de proteínas (< 50 nm) [58, 183]. Maitz y col. [58] reportaron que los efectos no son apreciables a menores valores. Sin embargo, algunos autores reportaron que una rugosidad de 3 a 4 nm inhibe la trombogenicidad [183]. Huang y col. [47], también han observado que la mayor hemocompatibilidad del TiO_2 se debe a sus propiedades semiconductoras.

En el caso del TiO_2 la estructura cristalina del recubrimiento igualmente es muy importante. Por ejemplo, la disolución de iones de titanio desde la fase rutilo es un orden de magnitud menor que desde la fase anatasa [198]. Sin embargo, algunos autores sugieren que es preferible una composición mixta de fases cristalinas anatasa y rutilo para recubrimientos de TiO_2 hemocompatibles [47].

A decir la verdad, aún no es posible clasificar los materiales con respecto a su idoneidad para aplicaciones que requieren el contacto con la sangre. Una de las principales limitaciones radica en que, como se ha mencionado previamente, las interacciones material-sangre con consecuencias clínicas están precedidas por complejas interacciones entre la superficie del biomaterial y las proteínas del flujo en circulación [199].

El funcionamiento del dispositivo *in-vivo* depende de su configuración geométrica, del flujo resultante de ella y de las propiedades intrínsecas del material. En el caso de las válvulas cardíacas mecánicas deben ser mecánicamente durables y químicamente estables, por lo que cuando las pruebas globales de hemocompatibilidad *in-vitro* son favorables, la elección del material está usualmente restringida a consideraciones de las propiedades mecánicas y requerimientos en cuanto a durabilidad y estabilidad química [199].

REFERENCIAS del Capítulo II

- [1] J. Dominio, P. Zacek: Heart Valve Surgery, Springer, Berlín, 2010.
- [2] Medical Center, University of Maryland, http://www.umm.edu/esp_imagepages/19612.htm, 24/08/2012.
- [3] R.H. Alvarez: Válvulas cardíacas protésicas. Revisión actualizada; Revista de Posgrado de la VI Cátedra de Medicina, 137 (2004) 19-32.
- [4] J. Butany, M.S. Ahluwalia, C. Munroe, C. Fayet, C. Ahn, P. Blit, C. Kepron, R.J. Cusimano, R.L. Leask: Mechanical heart valve prostheses. Identification and evaluation; Cardiovascular Pathology, 12 (2003) 1-22.
- [5] J. Butany, C. Fayet, M.S. Ahluwalia, P. Blit, C. Ahn, C. Munroe, N. Israel, R.J. Cusimano, R.L. Leask: Biological replacement heart valves. Identification and evaluation; Cardiovascular Pathology, 12 (3) (2003) 119-139.
- [6] U.S. Opportunities in Heart Valve Disease Management, Medtech insight, Cleveland, 2002.
- [7] M. Rosenberger, C. Esquivel, S. Gueijman, O. Amerio, C. Schvezov: Modelado del flujo de sangre a través de una prótesis valvular cardíaca I: Modelo matemático; Revista de Ciencia y Tecnología de la FCEQyN- UNaM, 6 (2004) 16-22.
- [8] M. Rosenberger, C. Esquivel, O. Amerio, C. Schvezov: Modelado del flujo de sangre a través de una prótesis valvular cardíaca II: Resultados en un modelo tri-valva; Revista de Ciencia y Tecnología de la FCEQyN - UNaM, 6 (2004) 23-28.
- [9] M.R. Rosenberger, O.N. Amerio, C.E. Schvezov: Diseño de una prótesis de válvula cardíaca de tres valvas; Mecánica Computacional, XXIV (2005) 1943-1957.
- [10] O.N. Amerio, AR042291 A1: Protesis valvular cardíaca tri-valva, 04/12/03. Boletín de Patentes Instituto Nacional de la Propiedad Industrial, 281 (2005) 16.
- [11] C.S. Peskin, D.M. McQueen: Modeling prosthetic heart valves for numerical analysis of blood flow in the heart, Journal of Computational Physics, 37 (1980) 113-132.
- [12] M. Rosenberger, O. Amerio, C. Schvezov: Optimizing of the design of a prosthetic heart valve with three leaves; 4th. Virtual Congress of Cardiology - Brief Communication (2005) 1-8.
- [13] J. Lankford: Assuring heart valve reliability; Technology Today, Summer (1999) 1-5. <http://ww.'W.swri.org/3pubs/ttoday/summer99/valve.htm>. 11-12-2012.
- [14] K. Gutensohn, C. Beythien, J. Bau, T. Fenner, P. Grewe, R. Koester, K. Padmanaban, P. Kuehn: In vitro analyses of diamond-like carbon coated stents: reduction of metal ion release, platelet activation, and thrombogenicity; Thrombosis Research, 99 (2000) 577-585.
- [15] E. Eisenbarth, D. Velten, K. Schenk-Meuser, P. Linez, V. Biehl, H. Duschner, J. Breme, H. Hildebrand: Interactions between cells and titanium surfaces; Biomolecular Engineering, 19 (2002) 243-249.
- [16] S. Takemoto, T. Yamamoto, K. Tsuru, S. Hayakawa, A. Osaka, S. Takashima: Platelet adhesion on titanium oxide gels: effect of surface oxidation. Biomaterials, 25 (2004) 3485-3492.
- [17] Y. Kousar, N. Ali, V.F. Neto, S. Mei, J. Gracio: Deposition of nanocrystalline diamond and titanium oxide coatings onto pyrolytic carbon using CVD and sol-gel techniques. Diamond and Related Materials 13 (2004) 638-642.
- [18] A.K. Sharma: Anodizing titanium for space applications; Thin Solid Films, 208 (1992) 48-54.
- [19] J-L. Delplancke, M. Degrez, A. Fontana, R. Winand: Self-colour anodizing of titanium; Surface Technology, 16 (1982) 153-162.

- [20] K.C. Dee, D.A. Puleo, R. Bizios: An introduction to tissue- biomaterial interactions; John Wiley & Sons, (2003), 217 p.
- [21] Struers Application Notes: Metallographic preparation of titanium, www.struers.com, 11-12-2012.
- [22] C.N. Elias, Y. Oshida, J.H. Cavalcanti Lima, C.A. Muller: Relationship between surface properties (roughness, wettability and morphology) of titanium and dental implant removal torque; Journal of the Mechanical Behaviour of Biomedical Materials, 1 (2008) 234-242.
- [23] O.N. Amerio, M.R. Rosenberger, P.C. Favilla, M.A. Alterach, C.E. Schvezov: Prótesis valvular cardíaca trivalva asociada a última generación de materiales hemobiocompatibles; Revista Argentina de Cirugía Cardiovascular, 4 (2) (2006) 70 -76.
- [24] M. Niinomi: Mechanical properties of biomedical titanium alloys; Materials Science and Engineering A, 243 (1998) 231-236.
- [25] M. Schaldach: Electrotherapy of the Heart, Springer - Verlag, Germany, 1993.
- [26] C. Leyens, M. Peters: Titanium and Titanium Alloys; Fundamentals and Applications, 1^a ed., WILEY-VCH, Köln, 2003.
- [27] G. Lütjering, J.C. Williams: Titanium, Springer, Berlín, 2003.
- [28] Norma ASTM B 367 – 93 (2004) Standard Specification for Titanium and Titanium Alloy Castings.
- [29] M.C. García-Alonso, L. Saldaña, G. Vallés, J.L. González-Carrasco, J. González-Cabrero, M.E. Martínez, E. Gil-Garay, L. Munuera: In vitro corrosion behaviour and osteoblast response of thermally oxidised Ti6Al4V alloy; Biomaterials, 24 (2003) 19-26.
- [30] F.M. Güçlü, H. Çimenog˘lu, E.S. Kayali: The recrystallization and thermal oxidation behavior of CP-titanium; Materials Science and Engineering C, 26 (2006) 1367-1372.
- [31] ASTM-F-136: Standard Specification for Wrought Titanium-6Aluminum-4Vanadium ELI (Extra Low Interstitial) Alloy for Surgical Implant Applications.
- [32] Oxford Instruments Analytical: Electron Backscattered Diffraction. Technical Briefing, 16 p. www.ebsd.com. 11-12-12.
- [33] V. Randle: Application of electron backscatter diffraction to grain boundary characterization; International Materials Reviews (2004) 49 (1) 1-11.
- [34] S. Gelover, P. Mondragón, A. Jimenez: Titanium dioxide sol-gel deposited over glass and its application as a photocatalyst for water decontamination; Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 165 (2004) 241-246.
- [35] O. Legrini, E. Oliveros, A.M. Braun: Photochemical processes for water treatment; Chemical Reviews, 93 (1993) 671-698.
- [36] R.W. Matthews: Photooxidation of organic impurities in water using thin films of titanium dioxide; Journal of Physical Chemistry, 91 (1987) 3328-3333.
- [37] J.C. Crittenden, Y. Zhang, D.W. Hand, D.L. Perram, E.G. Marchand: Solar detoxification of fuel-contaminated groundwater using fixed-bed photocatalysts; Water Environment Research, 68 (1996) 270-278.
- [38] X. Liu, P. K. Chu, Ch. Ding: Surface modification of titanium alloys and related materials for biomedical applications; Materials Science and Engineering, 49 (2004) 49-121.
- [39] E. György, G. Socol, E. Axente, I. N. Mihailescu, C. Ducu, S. Ciuca: Anatase phase TiO₂ thin films obtained by pulsed laser deposition for gas sensing applications; Applied Surface Science, 247 (2005) 429-433.

- [40] D.C. Hurum, A.G. Agrios, K.A. Gray, T. Rajh, M.C. Thurnauer: Explaining the enhanced photocatalytic activity of Degussa P-25 mixed-phase TiO₂ using EPR; *Journal of Physical Chemistry B Materials*, 107 (2003) 4545-4549.
- [41] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann: Environmental applications of semiconductor photocatalysis; *Chemical Reviews*, 95 (1995) 69-96.
- [42] Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea; *Procesos Avanzados de Oxidación para la Eliminación de Contaminantes*. Texto colectivo elaborado por la Red CYTED VIII-G, M. A. Blesa (Editor), Digital Grafic, La Plata, 2001.
- [43] M.L. Vera: Preparación de fotocatalizadores de TiO₂ soportados para su uso en potabilización de aguas. Tesis presentada para optar al título de Magister en Ciencia y Tecnología, mención Materiales. Directora: Dra. Marta I. Litter. Universidad Nacional de General San Martín, Comisión Nacional de Energía Atómica, Instituto de Tecnología "Prof. Jorge A. Sabato"; 2008.
- [44] R. Palombari, M. Ranchella, C. Rol, G.V. Sebastiani: Oxidative photoelectrochemical technology with Ti/TiO₂ anodes; *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 71 (2002) 359-368.
- [45] J.L. Murray: Phase diagrams of binary titanium alloys. Monograph Series on Alloy Phase Diagrams, ASM International, USA, 1990, pp 211-227.
- [46] M.F. Maitz, M-T. Pham, E. Wieser: blood compatibility of titanium oxides with various crystal structure and element doping; *Journal of Biomaterials Applications* 17 (2003) 303-319.
- [47] N. Huang, P. Yang, Y.X. Leng, J.Y. Chen, H. Sun, J. Wang, G.J. Wang, P.D. Ding, T.F. Xi, Y. Leng: Hemocompatibility of titanium oxide films; *Biomaterials*, 24 (2003) 2177-2187.
- [48] O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller: Photoinduced reactivity of titanium dioxide; *Progress in Solid State Chemistry*, 32 (2004) 33-177.
- [49] Y-T Sul, C.B. Johansson, Y. Jeong, T. Albrektsson: The electrochemical oxide growth behaviour on titanium in acid and alkaline electrolytes *Medical Engineering & Physics*, 23 (2001) 329-346.
- [50] V.M. Frauchiger, F. Schlottig, B. Gasser, M. Textor: Anodic plasma-chemical treatment of CP titanium surfaces for biomedical applications; *Biomaterials*, 25 (2004) 593-606.
- [51] Neide K. Kuromoto, Renata A. Simão, Gloria A. Soares: Titanium oxide films produced on commercially pure titanium by anodic oxidation with different voltages; *Materials Characterization*, 58 (2007) 114-121.
- [52] C.K. Dyer, J.S.L. Leach: Breakdown and efficiency of anodic oxide growth on titanium; *Journal of Electrochemical Society*, 125 (7) (1978) 1032-1038.
- [53] M.A. Khan, R.L. Williams, D.F. Williams: In-vitro corrosion and wear of titanium alloys in the biological environment; *Biomaterials*, 17 (1996) 2117-2126.
- [54] H. Gülerüyüz, H. Cimenoglu: Surface modification of a Ti-6Al-4V alloy by thermal oxidation. *Surface & Coating Technology*, 192 (2005) 164-170.
- [55] S.A. Fadl-allah, Q. Mohsen: Characterization of native and anodic oxide films formed on commercial pure titanium using electrochemical properties and morphology techniques; *Applied Surface Science*, 256 (2010) 5849-5855.
- [56] M.V. Diamanti, F. Bolzoni, M. Ormellese, E.A. Pérez-Rosales, M.P. Pedferri: Characterisation of titanium oxide films by potentiodynamic polarisation and electrochemical impedance spectroscopy; *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 45 (6) (2010) 428-434.
- [57] T. Hasebe, T. Ishimaru, A. Kamijo, Y. Yoshimoto, T. Yoshimura, S. Yohena, H. Kodama, A. Hotta, K.

- Takahashi, T. Suzuki: Effects of surface roughness on anti-thrombogenicity of diamond-like carbon films; *Diamond Related Materials*, 16 (2007) 1343-1348.
- [58] M.F. Maitz, M-T. Pham, E. Wieser: Blood compatibility of titanium oxides with various crystal structure and element doping; *Journal of Biomaterials Applications*, 17 (2003) 303-319.
- [59] C.E. Schvezov, M.A. Alterach, M.L. Vera, M.R. Rosenberger, A.E. Ares: Characteristics of haemocompatible TiO₂ nano-films produced by the sol-gel and anodic oxidation techniques; *JOM*, a publication of The Minerals, Metals & Materials Society (2010) 84-87.
- [60] P.C. Favilla: Resistencia al desgaste y adherencia de recubrimientos de óxido de titanio sobre Ti-6Al-4V. Tesis presentada para optar al título de Magister en Ciencia y Tecnología, mención Materiales. Directores: Dr. Carlos E. Schvezov, Dr. Mario R. Rosenberger. Universidad Nacional de General San Martín, Comisión Nacional de Energía Atómica, Instituto de Tecnología "Prof. Jorge A. Sabato "; 2008.
- [61] M.A. Alterach: Deposición de TiO₂ nanocristalino sobre una aleación de Ti-6%Al-4%V mediante la técnica de sol – gel. Tesis presentada para optar al título de Doctor en Ciencia y Tecnología, mención Materiales. Directores: Dr. Carlos E. Schvezov, Dra. Alicia E. Ares. Universidad Nacional de General San Martín, Comisión Nacional de Energía Atómica, Instituto de Tecnología "Prof. Jorge A. Sabato "; Tesis en redacción.
- [62] A. Kuhn: The electropolishing of titanium and its alloys; *Metal Finishing*, 102 (2004) 80-86.
- [63] K. Tajima, M. Hironaka, K-K. Chen, Y. Nagamatsu, H. Kakigawa, Y. Kozono: Electropolishing of CP titanium and its alloys in an alcoholic solution-based electrolyte; *Dental Materials Journal*, 27(2) (2008) 258-265.
- [64] S. Zabler: Interstitial oxygen diffusion hardening - A practical route for the surface protection of titanium; *Materials Characterization*, 62 (2011) 1205-1213.
- [65] K-H. Kim, N. Ramaswamy: Electrochemical surface modification of titanium in dentistry; *Dental Materials Journal*, 28(1) (2009) 20-36.
- [66] P.A. Dearnley, K.L. Dahma, H. Çimenoglu: The corrosion–wear behaviour of thermally oxidised CP-Ti and Ti-6Al-4V; *Wear*, 256 (2004) 469-479.
- [67] S. Kumar, T.S.N. Sankara Narayanan, S. Ganesh Sundara Raman, S.K. Seshadri: Thermal oxidation of CP Ti - An electrochemical and structural characterization; *Materials Characterization*, 61 (2010) 589 - 597.
- [68] A. Bloyce, P.-Y. Qi, H. Dong, T. Bell: Surface modification of titanium alloys for combined improvements in corrosion and wear resistance; *Surface and Coatings Technology*, 107 (1998) 125-132.
- [69] E. De Las Heras: Obtención de óxidos blancos para implantes dentales. Tesis presentada para optar al título de Magister en Ciencia y Tecnología, mención Materiales. Directores: Dra. Fanny Dymont, Dr. Manuel Iribarren. Universidad Nacional de General San Martín, Comisión Nacional de Energía Atómica, Instituto de Tecnología "Prof. Jorge A. Sabato "; 2005.
- [70] Y. Sun: Tribological rutile-TiO₂ coating on aluminium alloy; *Applied Surface Science*, 233 (2004) 328-335.
- [71] D. Siva Rama Krishna, Y. Sun: Thermally oxidised rutile-TiO₂ coating on stainless steel for tribological properties and corrosion resistance enhancement; *Applied Surface Science*, 252 (2005) 1107-1116.
- [72] Ch-Ch. Ting, S-Y. Chen, D-M. Liu: Preferential growth of thin rutile TiO₂ films upon thermal oxidation of sputtered Ti film, *Thin Solid Films*, 402 (2002) 290-295.
- [73] C. Schuman, T. E. Lenarduzzi, S. Weber, M.J. Philippe, D. Petelot, T. P. Bounie: Modelling the oxygen diffusion profile in TA3V and T40 during heat-treatment under air between 620 and 850 °C; *Surface & Coatings Technology*, 200 (2006) 4572-4578.
- [74] H. Guleryuz, H. Cimenoglu: Surface modification of a Ti-6Al-4V alloy by thermal oxidation; *Surface &*

Coatings Technology, 192 (2005) 164-170.

[75] D. Velten, V. Biehl, F. Aubertin, B. Valeske, W. Possart J. Breme: Preparation of TiO₂ layers on cp-Ti and Ti-6Al-4V by thermal and anodic oxidation and by sol-gel coating techniques and their characterization. Journal of Biomedical Material Research, 59 (2002) 18-28.

[76] A. Alajdem: Review - Anodic oxidation of titanium and its alloys; Journal of Materials Science, 8 (1973) 688-704.

[77] J. Rasmussen: New insights into the microhardness of anodized aluminium; Metal Finishing, (2001) 46-51.

[78] A. Baltat-Baaia, N. Celati, M. Keddad, H. Takenouti, R. Wiart: Electrochemical impedance spectroscopy and electron microscopies applied to the structure of anodic oxide layers on pure aluminium; Materials Science Forum, 111-112 (1992) 359-368.

[79] S. Van Gils, P. Mast, E. Stijns, H. Terryn: Colour properties of barrier anodic oxide films on aluminium and titanium studied with total reflectance and spectroscopic ellipsometry; Surface & Coatings Technology, 185 (2004) 303-310.

[80] X. Nie, A. Leyland, H.W. Song, A.L. Yerokhin, S.J. Dowey, A. Matthews: Thickness effects on the mechanical properties of micro-arc discharge oxide coatings on aluminium alloys; Surface and Coatings Technology, 116-119 (1999) 1055-1060.

[81] M.V. Diamanti, M.P. Pedferri: Effect of anodic oxidation parameters on the titanium oxides formation. Corrosion Science, 49 (2007) 939-948.

[82] N. Masahashi, Y. Mizukoshi, S. Semboshi, N. Ohtsu: Enhanced photocatalytic activity of rutile TiO₂ prepared by anodic oxidation in a high concentration sulfuric acid electrolyte; Applied Catalysis B: Environmental, 90 (2009) 255-261.

[83] L. Sun, J. Li, C.L. Wang, S.F. Li, H.B. Chen, C.J. Lin: An electrochemical strategy of doping Fe³⁺ into TiO₂ nanotube array films for enhancement in photocatalytic activity; Solar Energy Materials & Solar Cells, 93 (2009) 1875-1880.

[84] T.H. Teh, A. Berkani, S. Mato, P. Skeldon, G.E. Thompson, H. Habazaki, K. Shimizu: Initial stages of plasma electrolytic oxidation of titanium; Corrosion Science, 45 (2003) 2757-2768.

[85] G. Jerkiewicz, H. Strzelecki, A. Wieckowski: A New procedure of formation of multicolor passive films on titanium: compositional depth profile analysis; Langmuir, 12 (1996) 1005-1010.

[86] M.V. Diamanti, M.P. Pedferri: Effect of anodic oxidation parameters on the titanium oxides formation. Corrosion Science, 49 (2007) 939-948.

[87] S.K. Poznyak, D.V. Talapin, A.I. Kulak: Electrochemical oxidation of titanium by pulsed discharge in electrolyte; Journal of Electroanalytical Chemistry, 579 (2005) 299-310.

[88] T. Shibata, Y.-C. Zhu: The effect of temperature on the growth of anodic oxide film on titanium; Corrosion Science, 37 (1) (1995) 133-144.

[89] D. Capek, M.-P. Gigandet, M. Masmoudi, M. Wery, O. Banakh: Long-time anodisation of titanium in sulphuric acid; Surface & Coatings Technology, 202 (2008) 1379-1384.

[90] M.L. Vera, A.E. Ares, D. Lamas, C.E. Schvezov: Preparación y caracterización superficial de recubrimientos de dióxido de titanio obtenidos por oxidación anódica de la aleación Ti-6Al-4V. Primeros avances; Anales AFA, 20 (2008) 1850-1158.

[91] B. Yang, M. Uchida, H.-M. Kim, X. Zhang, T. Kokubo: Preparation of bioactive titanium metal via anodic oxidation treatment; Biomaterials, 25 (2004) 1003-1010.

- [92] H-J. Oh, J-H. Lee, Y. Jeong, Y-J. Kim, C-S. Chi: Microstructural characterization of biomedical titanium oxide film fabricated by electrochemical method; *Surface & Coatings Technology*, 198 (2005) 247-252.
- [93] S-J. Park: Chemical observation of anodic TiO₂ for biomaterial application; *Metals and Materials International*, 14 (4) (2008) 449-455.
- [94] H. Habazaki, M. Uozumi, H. Konno, K. Shimizu, P. Skeldon, G.E. Thompson: Crystallization of anodic titania on titanium and its alloys; *Corrosion Science*, 45 (2003) 2063-2073.
- [95] Y-T. Sul, C.B. Johansson, S. Petronis, A. Krozer, Y. Jeong, A. Wennerberg, T. Albrektsson: Characteristics of the surface oxides on turned and electrochemically oxidized pure titanium implants up to dielectric breakdown: the oxide thickness, micropore configurations, surface roughness, crystal structure and chemical composition; *Biomaterials*, 23 (2002) 491-501.
- [96] X. Cui, H.-M. Kim, M. Kawashita, L. Wang, T. Xiong, T. Kokubo, T. Nakamura: Preparation of bioactive titania films on titanium metal via anodic oxidation; *Dental Materials*, 25 (2009) 80-86.
- [97] M.J. Lindsay, M. Skyllas-Kazacos, V. Luca: Anodically synthesized titania films for lithium batteries: Effect of titanium substrate and surface treatment; *Electrochimica Acta*, 54 (2009) 3501-3509.
- [98] A. Afshar, M.R. Vaezi: Evaluation of electrical breakdown of anodic films on titanium in phosphate-base solutions; *Surface & Coatings Technology*, 86 (2004) 398-404.
- [99] M.V. Diamanti, M. Ormellese, E. Marin, A. Lanzutti, A. Mele, M.P. Pedferri: Anodic titanium oxide as immobilized photocatalyst in UV or visible light devices; *Journal of Hazardous Materials*, 186 (2011) 2103-2109.
- [100] H-J. Song, S-H. Park, S-H. Jeong, Y-J. Park: Surface characteristics and bioactivity of oxide films formed by anodic spark oxidation on titanium in different electrolytes; *Journal of Materials Processing Technology*, 209 (2009) 864-870.
- [101] E. Matykina, R. Arrabal, P. Skeldon, G.E. Thompson, H. Habazaki: Influence of grain orientation on oxygen generation in anodic titania; *Thin Solid Films*, 516 (2008) 2296-2305.
- [102] J.S.L. Leach, B.R. Pearson: Crystallization in anodic oxide films; *Corrosion Science*, 28(1) (1988) 43-56.
- [103] Y. Wang, T. Lei, B. Jiang, L. Guo: Growth, microstructure and mechanical properties of microarc oxidation coatings on titanium alloy in phosphate-containing solution; *Applied Surface Science*, 233 (2004) 258-267.
- [104] A.G. Sanchez: Evaluación in-vitro e in-vivo de la factibilidad del empleo del circonio como material para la fabricación de implantes oseointegrables. Tesis presentada para optar al título de Doctora en Ciencia y Tecnología, mención Materiales. Directores: Dr. Gustavo S. Duffó, Dra. Silvia M. Ceré. Universidad Nacional de General San Martín, Comisión Nacional de Energía Atómica, Instituto de Tecnología "Prof. Jorge A. Sabato"; 2011.
- [105] J. Pouilleau, D. Devilliers, F. Garrido, S. Durand-Vidal, E. Mahé: Structure and composition of passive titanium oxide films; *Materials Science and Engineering*, B47 (1997) 235-243.
- [106] P.G. Sarangt, S.V. Maduskar: A low-cost circuit for fabricating anodic oxide films; *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, 19 (1986) 1063-1065.
- [107] L.S. Hsu, R. Rujkorakarn, J. R. Sites, C.Y. She: Thermally induced crystallization of amorphous titania films; *Journal of Applied Physics*, 59 (1986) 3475-3480.
- [108] M.V. Diamanti, S. Codeluppi, A. Cordioli, M.P. Pedferri: Effect of thermal oxidation on titanium oxides' characteristics; *Journal of Experimental Nanoscience*, 4 (4) (2009) 365-372.
- [109] A. Gomez Sanchez, G.S. Duffó: Estudio de films anódicos de TiO₂ mediante espectroscopia de impedancia electroquímica; *Anales SAM/CONAMET* (2007) 1506-1511.
- [110] S. Van Gils, P. Mast, E. Stijns, H. Terryn: Colour properties of barrier anodic oxide films on aluminium and

titanium studied with total reflectance and spectroscopic ellipsometry; *Surface & Coating Technology*, 185 (2004) 303-310.

[111] S. Hrapovic, B.L. Luan, M. D'Amours, G. Vatankhah, G. Jerkiewicz: Morphology, chemical composition, and electrochemical characteristics of colored titanium passive layers; *Langmuir*, 17 (2001) 3051-3060.

[112] A. Pérez del Pino, J.M. Fernández-Pradas, P. Serra, J.L. Morenza: Coloring of titanium through laser oxidation: comparative study with anodizing; *Surface & Coatings Technology*, 187 (2004) 106-112.

[113] M.V. Diamanti, B. Del Curto, M.P. Pedferri: Interference colors of thin oxide layers on titanium; *Color Research and Application*, 33(3) (2008) 221-228.

[114] R.A. Serway, R. J. Beichner: *Física para Ciencias e Ingeniería*, Tomo II. Mc Graw Hill, 5ª. Ed. México, 2002.

[115] R.D. Lozano: *El Color y su Medición*, Editorial Américalee, Buenos Aires, 1978.

[116] M. Ipohorski, P. Bozzano, R. Versaci: *Microanálisis dispersivo en energía*. IT/A – 65/98. Copyright 2000.

[117] D.J. Whitehouse: *Handbook of Surface and Nanometrology*, IOP Publishing Ltd, 2003.

[118] M.I. Jones, I.R. McColl, D.M. Grant, K.G. Parker, T.L. Parker: Haemocompatibility of DLC and TiC–TiN interlayers on titanium; *Diamond and Related Materials*, 8 (1999) 457-462.

[119] S. Preusser, U. Stimming, K. Wippermann: An optical and electrochemical investigation of ZrO₂ thin films (from nm to mm thickness); *Electrochimica Acta*, 39 (1994) 1273-1280.

[120] M.V. Diamanti, M.P. Pedferri, C.A. Schuh: Thickness of anodic titanium oxides as a function of crystallographic orientation of the substrate; *Metallurgical and Materials Transactions A*, 39A (2008) 2143-2147.

[121] S. Vives, C. Meunier: Densification of amorphous sol–gel TiO₂ films: An X-ray reflectometry study; *Thin Solid Films*, 518 (2010) 3748-3753.

[122] H. Saisho, Y. Gohshi: *Applications of Synchrotron Radiation to Materials Analysis*, Elsevier Science, 1996.

[123] A. Gibaud, S. Hazra: X-ray reflectivity and diffuse scattering; *Current Science*, 78 (12) (2000) 1467-1477.

[124] F. Huang: X-ray reflectivity studies of thin film; "Internal Report of Center for Materials for Information Technology"; The University of Alabama, Tuscaloosa, AL 35487, (2005) 1-8.

[125] A. Van der Lee: Grazing incidence specular reflectivity: theory, experiment and applications. *Solid State Sciences*, 2 (2000) 257-278.

[126] M. Yasaka: X-ray thin-film measurement techniques - X-ray reflectivity measurement; *The Rigaku Journal*, 26(2) (2010) 1-9.

[127] N. Míngolo, M. Ortiz: Caracterización de recubrimientos y superficies por difracción de rayos X; *Noveno Curso Latinoamericano de Procesamiento de Materiales por Plasma*. CNEA-JICA, Bs. As. (2006) 253- 262.

[128] R. Guinebretière: *X-ray Diffraction by Polycrystalline Materials*, ISTE, (2007), London.

[129] J.D. Hermida: *Cristalografía y Difracción*. IT/A 58/96. Copyright 2003/2004.

[130] D.G. Lamas: Incidencia rasante y reflectometría de rayos X. Seminario en el marco de la I Escuela de la Asociación Argentina de Cristalografía. Posadas, 10-11 Agosto, 2009.

[131] International Centre for Diffraction Data, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, JCPDS 21-1272.

[132] International Centre for Diffraction Data, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, JCPDS 21-1276.

- [133] A. Rodrigo: Caracterización de Adherencia, Dureza y Espesor de Recubrimientos Duros; Noveno Curso Latinoamericano. Procesamiento de Materiales por Plasma. CNEA-JICA, Bs. As., 2006, 195-215.
- [134] R. Saha, W.D. Nix: Effects of the substrate on the determination of thin film mechanical properties by nanoindentation; *Acta Materialia*, 50 (2002) 23-38.
- [135] P. Soares, A. Mikowski, C.M. Lepienski, E. Santos Jr., G.A. Soares, V. Swinka Filho, N.K. Kuromoto: Hardness and elastic modulus of TiO₂ anodic films measured by instrumented indentation; *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 84B (2008) 524-530.
- [136] Z. Yao: Development of an indentation method for material surface mechanical properties measurement; Department of Mechanical and Aerospace Engineering, Morgantown, West Virginia, 2005.
- [137] C.J. Brinker, A.J. Hurd: Fundamentals of sol-gel dip-coating, *Journal Physics III France*, 4 (1994) 1231-1242.
- [138] M. Rosenberger: Estudio del desgaste de materiales compuestos de matriz de aluminio, Tesis presentada para optar al título de Magister en Ciencia y Tecnología, mención Materiales. Directores: Elena Forlerer, Carlos Schvezov. Universidad Nacional de General San Martín, Comisión Nacional de Energía Atómica, Instituto de Tecnología "Prof. Jorge A. Sabato"; 2003.
- [139] G. Stachowiak: *Wear, materials mechanisms, practice*, Wiley, 2005.
- [140] E. Forlerer: Tribología y Recubrimientos, Noveno Curso Latinoamericano. Procesamiento de Materiales por Plasma. CNEA-JICA, Bs. As., 2006, 277-295.
- [141] W. Zhang, C. Wang, W. Liu: Characterization and tribological investigation of sol-gel ceramic films on Ti-6Al-4V; *Wear*, 260 (2006) 379-386.
- [142] W. Zhang, W. Liu, B. Li, G. Mai: Characterization and tribological investigation of sol-gel titania and doped titania thin films; *Journal of the American Ceramic Society*, 85 (7) (2002) 1770-1776.
- [143] J.R. Galvele y G.S. Duffó: *Desgradación de Materiales – Corrosión*, Jorge Bauino Ediciones: Instituto Sabato, 1a. ed., Buenos Aires, 2006.
- [144] R. M. Carranza, G. Duffó, S. Farina: Nada es para siempre, Química de la degradación de los materiales, 1ª. ed. Buenos Aires. Ministerio de Educación de la Nación, Instituto Nacional de Educación Tecnológica, 2009.
- [145] R. Carranza: Técnicas Electroquímicas para la determinación de la velocidad de corrosión. PMM/A-157/94; IT/A-25/94, Copyright 2008.
- [146] P. Marcus, V. Maurice: Passivity of Metals and Alloys in Materials Science and Technology. A comprehensive treatment. Corrosion and environmental degradation, Vol.I, M. Schunze (Editor), Wiley, VCH, 2000, 132-169.
- [147] M.E.P. Souza, L. Lima, C.R.P. Lima, C.A.C. Zavaglia, C.M. A. Freire: Effects of pH on the electrochemical behaviour of titanium alloys for implant applications; *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 20 (2009) 549-552.
- [148] V.A. Alves, R.Q. Reis, I.C.B. Santos, D.G. Souza, T. de F. Gonçalves, M.A. Pereira-da-Silva, A. Rossi, L.A. da Silva: In situ impedance spectroscopy study of the electrochemical corrosion of Ti and Ti-6Al-4V in simulated body fluid at 25 °C and 37 °C; *Corrosion Science*, 51 (2009) 2473-2482.
- [149] A.K. Shukla, R. Balasubramaniam: Effect of surface treatment on electrochemical behavior of CP Ti, Ti-6Al-4V and Ti-13Nb-13Zr alloys in simulated human body fluid; *Corrosion Science*, 48 (2006) 1696-1720.
- [150] J.E.G. Gonzalez, J.C. Mirza-Rosca: Study of the corrosion behavior of titanium and some of its alloys for biomedical and dental implant applications; *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 471 (1999) 109-115.
- [151] H. Reza A. Bidhendi, M. Pouranvari: Corrosion study of metallic biomaterials in simulated body fluid;

Metalurgija-MJoM, 17 (1) (2011) 13-22.

[152] A. Choubey, B. Basu, R. Balasubramaniam: Electrochemical behavior of Ti-based alloys in simulated human body fluid environment; Trends Biomaterials Artificial Organs, 18 (2) (2005) 64-72.

[153] I. Milosev, M. Metikos -Hukovich, H.-H. Strehblow: Passive film on orthopaedic TiAlV alloy formed in physiological solution investigated by X-ray photoelectron spectroscopy; Biomaterials, 21 (2000) 2103-2113.

[154] E. Vasilescu, P. Drob, D. Raducanu, I. Cinca, D. Mareci, J.M. Calderon Moreno, M. Popa, C. Vasilescu, J.C. Mirza Rosca: Effect of thermo-mechanical processing on the corrosion resistance of Ti6Al4V alloys in biofluids; Corrosion Science, 51 (2009) 2885-2896.

[155] M.V. Popa, I. Demetrescu, E. Vasilescu, P. Drob, A. Santana Lopez, J. Mirza-Rosca, C. Vasilescu, D. Ionita: Corrosion susceptibility of implant materials Ti-5Al-4V and Ti-6Al-4Fe in artificial extra-cellular fluids; Electrochimica Acta, 49 (2004) 2113-2121.

[156] D.J. Blackwood, S.K.M. Chooi: Stability of protective oxide films formed on a porous titanium; Corrosion Science, 44 (2002) 395-405.

[157] S. Kumar, T.S.N. Sankara Narayanan, S. Ganesh Sundara Raman, S.K. Seshadri: Fretting corrosion behaviour of thermally oxidized CP-Ti in Ringer's solution; Corrosion Science, 52 (2010) 711-721.

[158] C.E.B. Marino, S.R. Biaggio, R.C. Rocha-Filho, N. Bocchi: Voltammetric stability of anodic films on the Ti6Al4V alloy in chloride medium; Electrochimica Acta, 51(2006) 6580-6583.

[159] M.A. Khan, R.L. Williams, D.F. Williams: Conjoint corrosion and wear in titanium alloys; Biomaterials, 20 (1999) 765-772.

[160] M.A. Khan, R.L. Williams, D.F. Williams: The corrosion behaviour of Ti-6Al-4V, Ti-6Al-7Nb and Ti-13Nb-13Zr in protein solutions; Biomaterials, 20 (1999) 631-637.

[161] S. Tamilselvi, V. Raman, N. Rajendran: Corrosion behaviour of Ti-6Al-7Nb and Ti-6Al-4V ELI alloys in the simulated body fluid solution by electrochemical impedance spectroscopy; Electrochimica Acta, 52 (2006) 839-846.

[162] H-J. Song, M-K. Kim, G-C. Jung, M-S. Vang, Y-J. Park: The effects of spark anodizing treatment of pure titanium metals and titanium alloys on corrosion characteristics; Surface & Coatings Technology, 201 (2007) 8738-8745.

[163] M. Atapour, A.L. Pilchak, G.S. Frankel, J.C. Williams: Corrosion behavior of β titanium alloys for biomedical applications; Materials Science and Engineering C, 31 (2011) 885-891.

[164] F. Galliano, E. Galvanetto, S. Mischler, D. Landolt: Tribocorrosion behavior of plasma nitrided Ti-6Al-4V alloy in neutral NaCl solution; Surface and Coatings Technology, 145 (2001) 121-131.

[165] M. Metikos-Hukovic, A. Kwokal, J. Piljac: The influence of niobium and vanadium on passivity of titanium-based implants in physiological solution; Biomaterials, 24 (2003) 3765-3775.

[166] S.L. de Assis, S. Wolyneec, I. Costa: Corrosion characterization of titanium alloys by electrochemical techniques; Electrochimica Acta, 51 (2006) 1815-1819.

[167] S. Kumar, T.S.N. Sankara Narayanan, S. Ganesh Sundara Raman, S.K. Seshadri: Thermal oxidation of CP-Ti: Evaluation of characteristics and corrosion resistance as a function of treatment time; Materials Science and Engineering C, 29 (2009) 1942-1949.

[168] J. Valentí, J. Guasch, P. Sevilla, F. J. Gil: Anodización del titanio para la mejora ante la degradación química de material quirúrgico; Biomecánica, 12(1) (2004) 24-30.

[169] A. Cigada, M. Cabrini, P. Pedferri: Increasing of the corrosion resistance of the Ti-6Al-4V alloy by high

thickness anodic oxidation; *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 3 (1992) 408-412.

[170] M.A. Rodríguez: Aleación C-22: una barrera resistente a la corrosión en contenedores de residuos nucleares de alta actividad, Tesis presentada para optar al título de Doctor en Ciencia y Tecnología, mención Materiales. Director: Ricardo M. Carranza. Universidad Nacional de General San Martín, Comisión Nacional de Energía Atómica, Instituto de Tecnología "Prof. Jorge A. Sabato "; 2008.

[171] E. Ruckenstein, S. V. Gourisankar: A surface energetic criterion of blood compatibility of foreign surfaces; *Journal of Colloid and Interface Science*, 101 (1984) 436-451.

[172] L. Zhang, D. Chen, K. Wang, F. Yu, Z. Huang, S. Pan: Blood compatibility improvement of titanium oxide film modified by doping La_2O_3 ; *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 20 (2009) 2019-2023.

[173] H. Yan, L. Xiaoying, M. Jingwu, H. Nan: In vitro investigation of protein adsorption and platelet adhesion on inorganic biomaterial surfaces; *Applied Surface Science*, 255 (2008) 257-259.

[174] D.F. Williams: Handbook of biomaterials properties, Part III, Capítulo 1: General concepts of biocompatibility. J. Black and G. Hastings (Editores), Chapman & Hall, London, 1a. ed., 1998, .481-489.

[175] B.D. Ratner: The catastrophe revisited, blood compatibility in the 21st century; *Biomaterials*, 28 (2007) 5144-5147.

[176] M. Schaldach: *Electrotherapy of the Heart*, Springer -Verlag, 1993.

[177] Standard ISO 10993-4. Biological evaluation of medical devices. Selection of test for interactions of blood, 2006.

[178] J. Schuster, M.L. Vera, C.E. Schvezov, M.R. Rosenberger: Revisión y selección de ensayos de hemocompatibilidad para materiales de prótesis de válvulas cardíacas mecánicas; VIII Jornadas Científico Tecnológicas de la Facultad de Ciencia Exactas, Químicas y Naturales, Posadas, 2 al 4 Noviembre, 2011.

[179] F. Zhang, X. Liu, Y. Mao, N. Huang, Y. Chen, Z. Zheng, Z. Zhou, A. Chen, Z. Jiang: Artificial heart valves: improved hemocompatibility by titanium oxide coatings prepared by ion beam assisted deposition; *Surface and Coatings Technology*, 103-104 (1998) 146-150.

[180] S. Forti, L. Lunelli, C. Della Volpe, S. Siboni, L. Pasquardini, A. Lui, R. Canteri, L. Vanzetti, C. Potrich, M. Vinante, C. Pederzoli, M. Anderle: Hemocompatibility of pyrolytic carbon in comparison with other biomaterials; *Diamond & Related Materials*, 20 (2011) 762-769.

[181] ASTM Standard F 756 – 00; Standard Practice for Assessment of Hemolytic Properties of Materials, 2000.

[182] H. Shao, C. Yu, X. Xu, J. Wang, R.Z., X. Wang: Influence of Ti nanocrystallization on microstructure, interface bonding, surface energy and blood compatibility of surface TiO_2 films; *Applied Surface Science*, 257 (2010) 1649-1654.

[183] J. Liu, D. Yang, F. Shi and Y. Cai: Sol-Gel deposited TiO_2 film on NiTi surgical alloy for biocompatibility improvement; *Thin Solid Films*, 429 (2003) 225-230.

[184] X. Wang, F. Zhang, C. Li, Z. Zheng, X. Wang, X. Liu, A. Chen, Z. Jiang: Improvement of blood compatibility of artificial heart valves via titanium oxide film coated on low temperature isotropic carbon; *Surface and Coatings Technology*, 128-129 (2000) 36-42.

[185] ASTM Standard F 2382 – 04; Standard Test Method for Assessment of Intravascular Medical Device Materials on Partial Thromboplastin Time (PTT), 2004.

[186] U.T. Seyfert, V. Biehl, J. Schenk: In vitro hemocompatibility testing of biomaterials according to the ISO 10993-4; *Biomolecular Engineering*, 19 (2002) 91-96.

[187] J.Y. Chen, Y.X. Leng, X.B. Tian, L.P. Wang, N. Huang, P.K. Chu, P. Yang: Antithrombogenic investigation

of surface energy and optical bandgap and hemocompatibility mechanism of $\text{Ti}(\text{Ta}^{+5})\text{O}_2$ thin films; *Biomaterials*, 23 (2002) 2545-2552.

[188] A. Michiardi, C. Aparicio, B.D. Ratner, J.A. Planell, J. Gil: The influence of surface energy on competitive protein adsorption on oxidized NiTi surfaces; *Biomaterials*, 28 (2007) 586-594.

[189] L.I. Mikhalovska, M. Santin, S.P. Denyer, A.W. Lloyd, D.G. Teer, S. Field, S.V. Mikhalovsky: Fibrinogen adsorption and platelet adhesion to metal and carbon coatings; *Journal of Thrombosis and Haemostasis*, 92 (2004) 1032-1039.

[190] H.Yan, L. Xiaoying, M. Jingwu, H. Nan: In vitro investigation of protein adsorption and platelet adhesion on inorganic biomaterial surfaces; *Applied Surface Science*, 255 (2008) 257-259.

[191] J.Y. Park, C.H. Gemmell, J.E. Davies: Platelet interactions with titanium: modulation of platelet activity by surface topography; *Biomaterials*, 22 (2001) 2671-2682.

[192] S. Forti, L. Lunelli, C. Della Volpe, S. Siboni, L. Pasquardini, A. Lui, R. Canteri, L. Vanzetti, C. Potrich, M. Vinante, C. Pederzoli, M. Anderle: Hemocompatibility of pyrolytic carbon in comparison with other biomaterials; *Diamond & Related Materials*, 20 (2011) 762-769.

[193] J.H. Sui, W. Cai: Effect of diamond-like carbon (DLC) on the properties of the NiTi alloys; *Diamond & Related Materials*, 15 (2006) 1720-1726.

[194] I. Dion, F. Rouais, L. Trut, C. Baquey, J. Monties, P. Havlik: TiN coating: surface characterization and hemocompatibility; *Biomaterials*, 14 (1993) 169-176.

[195] E. Eisenbarth, D. Velten, K. Schenk-Meuser, P. Linez, V. Biehl, H. Duschner, J. Breme, H. Hildebrand: Interactions between cells and titanium surfaces; *Biomolecular Engineering*, 19 (2002) 243-249.

[196] H. Nan, Y-R. Chen, J-M. Luo, Y. Jin, L. Rong, X. Jing, Z-N. Xue, X-H. Liu: In vitro investigation of blood compatibility of ti with oxide layers of rutile structure; *Journal of Biomaterials Applications*, 8 (1994) 404-412.

[197] T. Yuhta, Y. Kikuta, Y. Mitamura, K. Nakagane, S. Murabayashi, I. Nishimura: Blood compatibility of sputter-deposited alumina films; *Journal Biomedical Materials Research*, 28 (1994) 217-224.

[198] H. Nan, Y-R. Chen, J-M. Luo, Y. Jin, L. Rong, X. Jing, Z-N. Xue, X-H. Liu: In vitro investigation of blood compatibility of ti with oxide layers of rutile structure; *Journal of Biomaterials Applications*, 8 (1994) 404-412.

[199] S.R. Hanson: Handbook of biomaterials properties, Part III, Capítulo 6: Blood-material interactions. J. Black and G. Hastings (Editores), Chapman & Hall, London, 1a. ed., 1998, 545-555.

Parte B

EXPERIMENTAL

Capítulo III

DESARROLLO EXPERIMENTAL

INTRODUCCIÓN

El trabajo experimental desarrollado se dividió en cuatro etapas:

1. Preparación de las probetas de las aleaciones de Titanio para utilizarlas como sustrato para realizar las oxidaciones;
2. Obtención de los recubrimientos a partir de las técnicas de oxidación térmica, oxidación anódica y de una combinación de ambas;
3. Caracterización superficial de los recubrimientos, necesaria para evaluar la calidad de los mismos al variar diferentes parámetros de las técnicas de oxidación;
4. Determinación de las propiedades más relevantes de los recubrimientos de acuerdo a la aplicación para la cual se los fabricó.

1. Preparación del sustrato

1.1. Materiales utilizados como sustratos

Tabla III.1. Composición química de las aleaciones de Ti empleadas como sustratos [1].

	Composición, % p/p	
Elementos	TiG2	TiG5
Nitrógeno, máx	0,05	0,05
Carbono, máx	0,10	0,10
Hidrógeno, máx	0,015	0,015
Hierro, máx	0,20	0,40
Oxígeno, máx	0,40	0,25
Aluminio	-	5,5 - 6,75
Vanadio	-	3,5 - 4,5
Otros elementos, máx c/u	0,10	0,10
Otros elementos, máx total	0,40	0,40

Denominamos sustrato al material sobre el cual se deposita o a partir del cual crece el recubrimiento de TiO₂. Se seleccionaron como sustratos una aleación de Ti de pureza comercial (cp), (99,5 % p/p Ti) y una aleación de Ti, 6% Al, 4% V, denominadas respectivamente Ti grado 2 y Ti grado 5, según norma ASTM B367 [1]. En el presente trabajo se las nombra TiG2 y TiG5 respectivamente. En la Tabla III.1 se presenta la composición de aleantes e impurezas permitidas

en cada una de estas aleaciones de Ti, en las que el porcentaje de titanio resulta del balance.

La aleación TiG5 fue adquirida en dos formatos diferentes: una barra circular (30 mm de diámetro) y una plancha (20 mm de ancho y 2 mm de espesor). Por otra parte, la aleación TiG2 fue adquirido solamente en forma de plancha.

1.2. Preparación metalográfica del sustrato

La preparación metalográfica del sustrato incluyó las etapas de:

1. Corte del material;
2. Inclusión o montaje de la probeta;
3. Desbaste grueso y fino;
4. Pulido intermedio;
5. Pulido final;
6. Desmontaje y limpieza.

La preparación completa hasta terminación especular se realizó solamente en una cara de cada probeta. La otra cara y los bordes se desbastaron hasta papel de CSi #240.

En la puesta a punto de la técnica de preparación metalográfica de las aleaciones utilizadas, se variaron diferentes parámetros en cada etapa, como ser: material de inclusión, presión ejercida sobre las probetas, medio de pulido (manual o en pulidora mecánica), granulometría de abrasivos, lubricantes, paños de pulido y tiempos.

En todas las etapas las observaciones superficiales se realizaron mediante una lupa metalográfica y un microscopio óptico Arcano 616.

En las secciones siguientes se describen las variantes que se probaron para cada una de las etapas de preparación del sustrato y en el Capítulo IV se detallan los resultados obtenidos, quedando explícito el proceso que resultó óptimo para la preparación de las probetas que se utilizaron como sustrato para las posteriores oxidaciones.

1.2.1. Corte del material

El corte se realizó manualmente con hojas de sierra de acero rápido de 32 dientes por pulgada. De la barra de TiG5 se cortaron secciones transversales y longitudinales. Como se observa en la Figura III.1, para obtener las probetas de la sección transversal de la barra se cortaron discos de 3 mm de espesor que luego fueron divididos en 4 porciones iguales, obteniéndose probetas con forma de cuadrante de aproximadamente 5 cm^2 de área total. Las

probetas longitudinales se obtuvieron cortando porciones paralelas al eje de la barra, según se muestra en el esquema de la Figura III.1.

A partir de las planchas de TiG2 y TiG5 se cortaron placas rectangulares de (10 x 20) mm² y de 2 mm de espesor (Figura III.1).

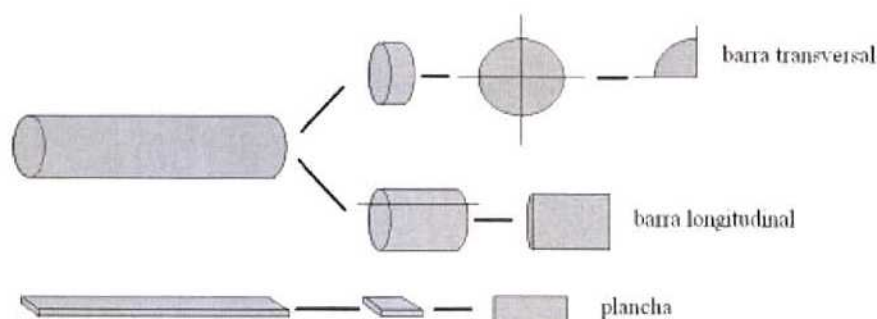


Figura III.1. Esquema de las diferentes geometrías de probetas utilizadas.

1.2.2. Inclusión o montaje de la probeta

Previamente a la inclusión, tanto los bordes de las probetas como la cara que no se pule completamente, se desbastaron con lima y con papeles abrasivos de CSi de granulometría #60, #120 y #240 para eliminar la deformación del corte en los bordes y el óxido natural en la cara.

La inclusión ó montaje de la probeta para su manipulación durante la preparación metalográfica se realizó empleando dos métodos. Por un lado mediante la inmersión del material en acrílico dentro de un molde y, por otro lado empleando una incluidora metalográfica que permite sinterizar baquelita.

La inclusión en acrílico se realizó de la siguiente manera: se colocó la muestra sobre una superficie lisa (de vidrio) con la cara a examinar hacia abajo, dentro de un molde de tubo de PVC de dimensiones apropiadas para que entre la probeta; se colocó en un recipiente aproximadamente 12 g de acrílico en polvo, se agregó un volumen equivalente de monómero y se revolvió sin agitar con una varilla hasta que se disolvió todo el polvo y se observó un fluido transparente; se vertió la mezcla en el molde sobre la probeta y se dejó curar durante 20 min.

La inclusión en baquelita se realizó en una incluidora Marex VI-141[®]. Primero se embebieron las superficies del pistón y la camisa con un desmoldante siliconado, luego se colocó la muestra con la cara a examinar hacia abajo, se colocó el polvo de baquelita en una cantidad tres veces superior al tamaño de la muestra y se mantuvo durante 30 minutos la temperatura en 165 °C y la presión a 150 kg/cm².

1.2.3. Desbaste grueso y fino

El desbaste de las probetas se realizó con papeles abrasivos de SiC de granulometría creciente desde #60 a #1500 manualmente ó en pulidora rotatoria (Marex VH-151[®]) a 150 rpm ó a 250 rpm dejando circular agua y ejerciendo sobre las probetas una presión aproximada entre 2 a 10 N de manera que la probeta no oscilara para evitar que se facete.

Como es común en la práctica metalográfica, la fuerza aplicada debió ser homogénea sobre toda el área de contacto entre la pieza y el papel abrasivo para evitar el facetado (formación de diferentes caras en la superficie). La selección de pulido manual o con máquinas rotatorias de diferente velocidad se relacionó con la posibilidad de sostener la probeta y de ejercer una fuerza uniforme. Una mayor velocidad de giro exigió incrementar la fuerza aplicada para sostener la probeta, aumentando la probabilidad de que ésta no sea uniforme. Sorteada la cuestión de la fuerza, en general las máquinas disminuyeron los tiempos de desbaste con cada papel.

Al pasar de un papel a otro de diferente granulometría se hizo girar 90° la probeta de manera que las rayas producidas sean normales a las del papel anterior, lo que permitía determinar en qué momento desaparecen las marcas dejadas por cada papel para pasar al siguiente. El tiempo en cada papel fue el necesario para eliminar las rayas producidas por el papel anterior más un tiempo igual a fin de eliminar la deformación.

En esta etapa, se probaron diferentes combinaciones de números de papeles de CSi y también la utilización de un mismo papel o de diferentes (nuevos) a medida que avanzaba el desbaste con cada número. Una vez finalizado el proceso de desbaste con cada papel, la probeta se lavó con abundante agua.

Como se ha mencionado previamente, sólo una cara de la probeta debió desbastarse hasta #1500, para pasar a la etapa de pulido. La otra cara y los bordes se desbastaron con papeles de SiC hasta #240.

1.2.4. Pulido intermedio

Para el pulido se utilizó pasta de diamante (Praxis[®]) de diferente tamaño de partículas: 1 μm y 6 μm en un paño MicroCloth, Buehler[®]. Los lubricantes ensayados para este proceso fueron: agua, etilenglicol y alcohol etílico.

1.2.5. Pulido final

Se utilizaron dos métodos de pulido final mecánico-químico. Uno empleando una suspensión de alúmina de 0,25 μm (Prazis[®]) y agua oxigenada de 20 volúmenes sobre un paño (MicroCloth, Buehler[®]). El segundo método consistió en utilizar una mezcla 4:1 de sílice coloidal de 0,6 μm (Mastermet 2[®]) y agua oxigenada de 20 volúmenes, en paño (ChemoMet, Buehler[®]).

1.2.6. Desmontaje y limpieza

Para desmontar la probeta de la inclusión se tapó cuidadosamente la cara pulida con un paño de espuma y se cortó con sierra el montaje de acrílico ó baquelita.

El método de limpieza que dio mejores resultados fue utilizando agua para eliminar restos gruesos de reactivos de pulido, seguido por la limpieza con detergente diluido en agua, produciendo espuma y mediante fricción de la superficie, que eliminó las partículas de abrasivos adheridas a la superficie del metal. Luego se enjuagó con agua en lavadora ultrasónica (Testlab[®]) durante 5 min. Posteriormente se roció con etanol y rápidamente se secó con aire caliente, para evitar la formación de manchas en la superficie, que tienen influencia luego al crecer los recubrimientos.

Antes de las oxidaciones se midieron con calibre las dimensiones de las probetas para calcular el área total de las mismas.

1.2.7. Ataque metalográfico

Para revelar la microestructura de las aleaciones de Ti, una vez finalizado el pulido hasta terminación especular, se realizó un ataque químico con una solución Kroll de composición: 5% HF, 30% HNO₃ y 65% H₂O durante 1 s. Es preciso mencionar que este proceso de ataque metalográfico se realizó solamente en algunas probetas del sustrato, que no fueron posteriormente recubiertas. Los recubrimientos se realizaron en probetas con terminación especular (sin ataque).

1.2.8. Electropulido (Ver Apéndice ii)

2. Obtención de recubrimientos

2.1. Obtención de recubrimientos de TiO_2 mediante oxidación térmica de Ti-6Al-4V

Se realizaron tratamientos isotérmicos de oxidación de las probetas obtenidas a partir de la barra y de la plancha de la aleación TiG5. Los tratamientos se utilizaron en un horno eléctrico Indef 273 y un horno eléctrico SIMCIC.

En general el procedimiento consistió en calentar el horno hasta la temperatura deseada, introducir las probetas, dejarlas durante determinado tiempo, apagar el horno y dejar que las probetas se enfríen lentamente dentro del horno.

Los parámetros del proceso evaluados fueron: atmósferas oxidantes (aire y aire enriquecido con oxígeno electrolítico), temperaturas (500 a 650 °C) y tiempos (0,5 a 24 h).

A continuación se detallan las condiciones de oxidación empleadas para evaluar por un lado la influencia del tiempo y atmósfera oxidante y por otro lado del tiempo y de la temperatura del tratamiento. Las características analizadas son color, morfología, rugosidad, espesor y estructura cristalina de los recubrimientos. Las técnicas de determinación de cada una se detallan en la Sección 3 del presente Capítulo y los resultados obtenidos se analizan en el Capítulo V.

2.1.1. Evaluación de la influencia del tiempo y la atmósfera oxidante en las características de los recubrimientos

El estudio se realizó en probetas obtenidas a partir de la barra de la aleación TiG5. Los tratamientos isotérmicos se realizaron en el horno Indef 273 a 650 °C durante diferentes tiempos en atmósferas con distintos contenidos de oxígeno: aire sólo, sin enriquecer con oxígeno (Ai) y aire enriquecido con oxígeno electrolítico (Ox).

Para crear una atmósfera enriquecida en oxígeno se empleó un equipo generador de hidrógeno y oxígeno ErreDue (Figura III.2), que se conectó a la mufla mediante un sistema de mangueras que permitió hacer circular el flujo de oxígeno a través de una columna rellena con sílica gel (Cicarrelli, con indicador de humedad) previamente a su entrada al horno, para disminuir el contenido de humedad del gas. La generación de oxígeno a un caudal de 0,66 m³/h se realizó a partir de agua destilada. Las condiciones de operación del equipo fueron de 1 bar de presión y 35 °C. En atmósfera de oxígeno electrolítico fueron oxidadas probetas durante 0,5 h y 2 h.

Los tratamientos isotérmicos en atmósfera de aire se realizaron sin conexión a ningún

tipo de fuente externa de gases, es decir simplemente dentro del horno durante 0,5, 2 y 24 h.



Figura III.2. Generador de hidrógeno y oxígeno ErreDue.

Luego de los tratamientos térmicos realizados con los dos tipos de atmósferas, el enfriamiento de las probetas fue dentro del horno.

2.1.2. Evaluación de la influencia del tiempo y temperatura de oxidación en las características de los recubrimientos

El estudio se realizó en probetas obtenidas a partir de la plancha de la aleación TiG5. Los tratamientos térmicos se realizaron en el horno SIMCIC a 500 y 600 °C durante 0,5 y 1 h en atmósfera de aire.

Adicionalmente se realizó un tratamiento térmico (TT) con rampa de calentamiento de 10 °C/min hasta 500 °C, temperatura a la cual se mantuvo durante 1 h, a los efectos de evaluar la diferencia entre tratamiento isotérmico y con rampa de calentamiento.

Luego de los tratamientos térmicos, el enfriamiento de las probetas fue dentro del horno. En la Figura III.3 se presenta la curva de enfriamiento natural del horno SIMCIC. Puede observarse que la velocidad de enfriamiento disminuye a medida que disminuye la temperatura, desde 7 °C/min desde 600 °C a 500 °C hasta 0,1 °C/min por debajo de los 100 °C.

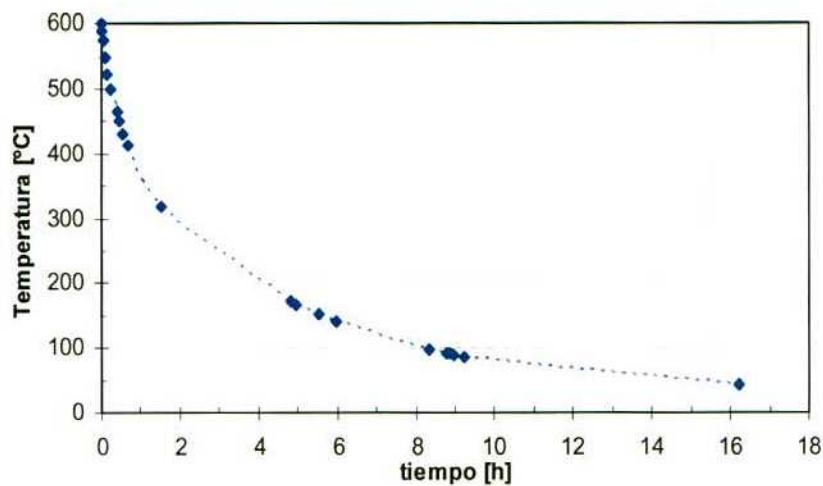


Figura III.3. Curva de enfriamiento del horno SIMCIC desde 600 °C.

Las probetas recubiertas mediante oxidación térmica se nombran con las dos primeras letras de la atmósfera utilizada (Ai u Ox), seguida de la letra T y la temperatura (en °C) y finalmente la letra t y el tiempo del tratamiento térmico (en h). En la Tabla III.2 se detallan las condiciones en las que se prepararon cada una de las probetas. La probeta con rampa de calentamiento se nombra *TT-Ai-T500-t1*.

Tabla III.2. Nomenclatura y condiciones en las que se obtuvieron las probetas mediante oxidación térmica.

Probeta	Sustrato TiG5	Atmósfera	Temperatura [°C]	tiempo [h]
<i>Ai-T650-t0,5</i>	barra	Aire	650	0,5
<i>Ai-T650-t2</i>	barra	Aire	650	2
<i>Ai-T650-t24</i>	barra	Aire	650	24
<i>Ox-T650-t0,5</i>	barra	Oxígeno	650	0,5
<i>Ox-T650-t2</i>	barra	Oxígeno	650	2
<i>Ai-T500-t0,5</i>	plancha	Aire	500	0,5
<i>Ai-T500-t1</i>	plancha	Aire	500	1
<i>TT-Ai-T500-t1</i>	plancha	Aire	500 (rampa 10 °C/min)	1
<i>Ai-T600-t0,5</i>	plancha	Aire	600	0,5
<i>Ai-T600-t1</i>	plancha	Aire	600	1

2.2. Obtención de recubrimientos de TiO_2 mediante oxidación anódica de Ti-6Al-4V

2.2.1. Diseño y construcción de la fuente de corriente continua y de la celda electrolítica

Las fuentes disponibles comercialmente de bajo costo son de bajo potencial (hasta 30 V), por lo que para realizar oxidaciones a mayores voltajes fue necesario construir una fuente de corriente continua (cc) apropiada.

Siguiendo la información disponible en la literatura [2] se determinaron las características que debía tener la fuente de cc necesaria para realizar los recubrimientos mediante oxidación anódica. La misma fue construida empleando un variac (regulador de tensiones) de 0 a 180 V. Se realizaron las conexiones necesarias para obtener una configuración de celda electrolítica de dos electrodos (cátodo y ánodo).

Para realizar los contactos de la probeta de la aleación de Titanio y del alambre de Pt tanto en el ánodo como en el cátodo respectivamente, se utilizaron pinzas cocodrilos de acero, con las probetas que no se sumergieron completamente en el electrolito. Adicionalmente se construyó una pinza de acrílico (Figura III.4) para sujetar las probetas permitiendo su inmersión completa en los diferentes electrolitos. En esta pinza, para conseguir el contacto eléctrico primero se utilizó Pt, pero al sumergir la probeta completamente en H_2SO_4 se formaba un par Schottky que no permitía subir el voltaje más allá de 3 V [3]. Por este motivo se decidió utilizar como contacto una lámina de TiG2.



Figura III.4. Broche de acrílico para sumergir la probeta completamente en el electrolito.

Para medir la intensidad de corriente y voltaje aplicados, se conectaron dos multímetros

al circuito, uno en serie con la celda electrolítica, como dispositivo de medición de intensidad de corriente y otro en paralelo para medir el voltaje. Se realizó una calibración entre la diferencia de potencial aplicada por la fuente y el valor medido por el multímetro en la celda.

Adicionalmente, se colocó en el circuito, en serie con la celda, un dispositivo de resistencia constante (lámpara incandescente de 40 W) para que consuma el exceso de corriente durante la reacción para proteger el fusible de 1 A del amperímetro conectado a la fuente.

En la Figura III.5 se presentan la fuente y los dispositivos adicionales para realizar la oxidación anódica.



Figura III.5. Fotografía de la fuente de cc y la celda electrolítica para realizar la oxidación anódica.

2.2.2. Procedimiento general de anodizado

Como ánodo se colocó la probeta de la aleación de Ti utilizada como sustrato para crecer el óxido. Como cátodo, a 5 cm frente a la cara pulida del ánodo, se colocó un alambre de Pt. Ambos, ánodo y cátodo, se sumergieron, en un recipiente de vidrio conteniendo 150 ml de electrolito a temperatura ambiente. El proceso de oxidación se inició al hacer circular cc, subiendo manualmente el voltaje de la fuente (V_f) a una velocidad promedio de 1,2 V/s hasta alcanzar el voltaje preestablecido, que se mantuvo constante (modo potencioestático) durante 1 min, luego del cual se interrumpía la circulación de corriente. Inmediatamente después, las probeta anodizada se lavaba en agua desmineralizada para eliminar restos del electrolito y se secaba con aire caliente.

Durante todas las experiencias de oxidación se registraron los valores de la intensidad de corriente (I) y del voltaje (V) en función del tiempo de oxidación. Los valores de I se dividieron por el área total de cada probeta para obtener la densidad de corriente (i) en función del tiempo de oxidación.

Siguiendo este procedimiento general, se utilizaron diferentes voltajes (de 10 V a 100 V),

diferentes electrolitos (ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido acético) y diferentes concentraciones (1 M a 4 M).

2.2.3. Consideraciones respecto de las curvas de V vs. t e i vs. t

Como se ha mencionado previamente, al comienzo de la oxidación el voltaje se va incrementando manualmente hasta llegar al voltaje establecido para dejarlo constante. Durante este proceso se fueron realizando correcciones indirectas sobre el voltaje que generaron perturbaciones en la curva de densidad de corriente.

Como puede observarse en la Figura III.6, hay un cambio de pendiente en la curva de V_f durante la etapa inicial de la oxidación. Esto se debe a que el valor de referencia inicial usado para el voltaje no fue suficiente para alcanzar el voltaje buscado, y fue necesario un nuevo ajuste de la tensión de referencia a los 30 s, momento a partir del cual se observa un incremento en la densidad de corriente (i) que se estabiliza rápidamente. Esta subida del voltaje en dos etapas explica la aparente irregularidad de la curva de i .

Sin embargo es conveniente aclarar que las variaciones de la densidad de corriente producto de la variación manual del voltaje afectaron únicamente el transitorio inicial del proceso, ya que a un voltaje estable se alcanza un espesor de recubrimientos prácticamente constante (según se analiza en el Capítulo VI, Sección 1), lo que estaría indicando que el anodizado es un proceso físicamente estable dependiente del voltaje.

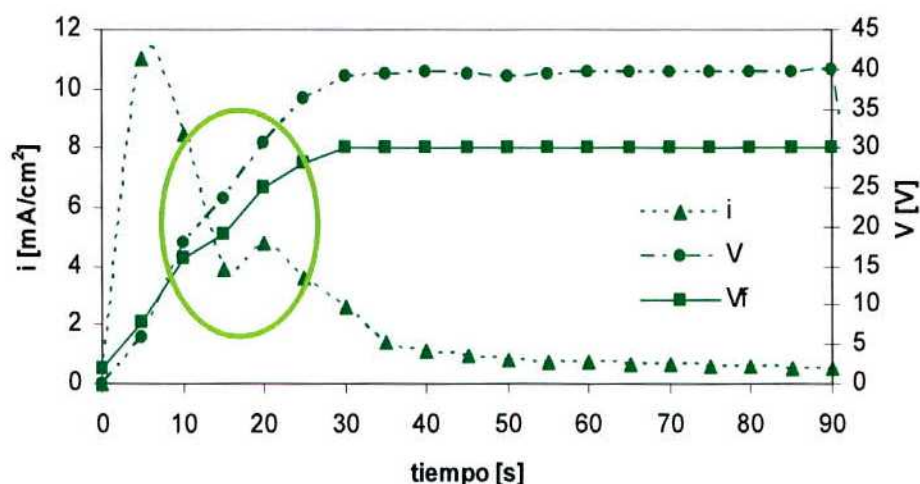


Figura III.6. Variación de i , V y V_f en función del tiempo de oxidación de una oxidación realizada subiendo manualmente el voltaje hasta 40 V.

A continuación se detallan las condiciones de oxidación empleadas para evaluar la

influencia del voltaje y de la concentración y naturaleza del electrolito. Las características analizadas son color, morfología, rugosidad, espesor y estructura cristalina de los recubrimientos. Las técnicas de determinación de cada una se detallan en la Sección 3 del presente Capítulo y los resultados obtenidos se analizan en el Capítulo VI.

2.2.4. Evaluación de la influencia del voltaje de oxidación en las características de los recubrimientos

Se preparó una solución de H_2SO_4 1 M para utilizarla como electrolito y se realizaron oxidaciones en un rango de 10 a 100 V, manteniendo constantes cada voltaje durante 1 min, siguiendo el procedimiento general de oxidación descrito en la Sección 2.2.2. El estudio de la influencia del voltaje se realizó en dos geometrías de la aleación TiG5 (barra y plancha).

2.2.5. Evaluación de la influencia de la concentración del electrolito (H_2SO_4) en las características de los recubrimientos

Se utilizaron como electrolitos soluciones de H_2SO_4 de diferentes concentraciones: 0,1 M, 0,5 M, 1 M, 2 M y 4 M. De cada solución se midió el pH y la conductividad con un equipo ADWA AD8000.

Con los diferentes electrolitos se realizaron oxidaciones con voltajes de 20, 40, 60 y 70 V, manteniéndolos constantes en cada caso durante 1 min siguiendo el procedimiento general de oxidación descrito en la Sección 2.2.2. Este estudio se realizó utilizando probetas de sustrato obtenidas a partir de la plancha de TiG5.

2.2.6. Evaluación de la influencia de la naturaleza del electrolito en las características de los recubrimientos

Se utilizaron como electrolitos soluciones de H_2SO_4 1 M, H_3PO_4 1 M y CH_3COOH 1 M. De cada solución se midió el pH y la conductividad con un equipo ADWA AD8000.

Con los diferentes electrolitos se realizaron oxidaciones con voltajes de 20, 40, 60 y 70 V, manteniéndolos constantes en cada caso durante 1 min siguiendo el procedimiento general de oxidación descrito en la Sección 2.2.2. Este estudio se realizó utilizando probetas de sustrato obtenidas a partir de la plancha de TiG5.

En la Tabla III.3 se presenta la nomenclatura utilizada para cada una de las muestras y las condiciones en que fueron obtenidas. En todos los casos las probetas se nombran con la inicial del ácido utilizado (S para el ácido sulfúrico, F para el ácido fosfórico y A para el ácido acético), seguida de la concentración (en molar), la letra V y el voltaje correspondiente (en Voltios). En cuanto al sustrato (geometría ó aleación de Ti) se aclara oportunamente cuál se utilizó en cada caso. Si no hay especificación, el sustrato corresponde a la plancha TiG5.

Tabla III.3. Nomenclatura y condiciones en las que se obtuvieron las probetas mediante oxidación anódica.

<i>Probeta</i>	<i>Naturaleza Electrolito</i>	<i>Concentración Electrolito [M]</i>	<i>Voltaje [V]</i>
<i>S1-V10</i>	<i>ácido sulfúrico</i>	<i>1</i>	<i>10</i>
<i>S1-V20</i>	<i>ácido sulfúrico</i>	<i>1</i>	<i>20</i>
<i>S1-V30</i>	<i>ácido sulfúrico</i>	<i>1</i>	<i>30</i>
<i>S1-V40</i>	<i>ácido sulfúrico</i>	<i>1</i>	<i>40</i>
<i>S1-V50</i>	<i>ácido sulfúrico</i>	<i>1</i>	<i>50</i>
<i>S1-V60</i>	<i>ácido sulfúrico</i>	<i>1</i>	<i>60</i>
<i>S1-V70</i>	<i>ácido sulfúrico</i>	<i>1</i>	<i>70</i>
<i>S1-V80</i>	<i>ácido sulfúrico</i>	<i>1</i>	<i>80</i>
<i>S1-V90</i>	<i>ácido sulfúrico</i>	<i>1</i>	<i>90</i>
<i>S1-V100</i>	<i>ácido sulfúrico</i>	<i>1</i>	<i>100</i>
<i>S01-V20</i>	<i>ácido sulfúrico</i>	<i>0,1</i>	<i>20</i>
<i>S01-V40</i>	<i>ácido sulfúrico</i>	<i>0,1</i>	<i>40</i>
<i>S01-V60</i>	<i>ácido sulfúrico</i>	<i>0,1</i>	<i>60</i>
<i>S01-V70</i>	<i>ácido sulfúrico</i>	<i>0,1</i>	<i>70</i>
<i>S05-V20</i>	<i>ácido sulfúrico</i>	<i>0,5</i>	<i>20</i>
<i>S05-V40</i>	<i>ácido sulfúrico</i>	<i>0,5</i>	<i>40</i>
<i>S05-V60</i>	<i>ácido sulfúrico</i>	<i>0,5</i>	<i>60</i>
<i>S05-V70</i>	<i>ácido sulfúrico</i>	<i>0,5</i>	<i>70</i>
<i>S2-V20</i>	<i>ácido sulfúrico</i>	<i>2</i>	<i>20</i>
<i>S2-V40</i>	<i>ácido sulfúrico</i>	<i>2</i>	<i>40</i>
<i>S2-V60</i>	<i>ácido sulfúrico</i>	<i>2</i>	<i>60</i>
<i>S2-V70</i>	<i>ácido sulfúrico</i>	<i>2</i>	<i>70</i>
<i>S4-V20</i>	<i>ácido sulfúrico</i>	<i>4</i>	<i>20</i>
<i>S4-V40</i>	<i>ácido sulfúrico</i>	<i>4</i>	<i>40</i>

S4-V60	ácido sulfúrico	4	60
S4-V70	ácido sulfúrico	4	70
F1-V20	ácido fosfórico	1	20
F1-V40	ácido fosfórico	1	40
F1-V60	ácido fosfórico	1	60
F1-V70	ácido fosfórico	1	70
A1-V20	ácido acético	1	20
A1-V40	ácido acético	1	40
A1-V60	ácido acético	1	60
A1-V70	ácido acético	1	70

2.2.7. Evaluación de la influencia de la textura y microestructura del sustrato en recubrimientos anódicos de TiO_2

Para determinar las orientaciones cristalinas de los granos de las aleaciones TiG2 y TiG5 utilizadas como sustrato se utilizó la técnica de *EBSD* (del inglés *electron backscatter diffraction*, difracción de electrones retrodifundidos) para lo que se empleó un microscopio electrónico Fei Quanta 200F con un detector *EBSD*^{*}, con el que se tomaron imágenes *IPF* (del inglés *inverse pole figure*, figura inversa de polos) de diferentes zonas de las probetas. Estas imágenes permitieron, mediante una escala de colores, identificar la orientación cristalina de cada grano del material.

Para ello, previamente a la observación, se prepararon dos probetas, una de la plancha TiG2 y otra de la plancha TiG5, que fueron pulidas hasta terminación especular siguiendo la secuencia descrita en la Sección 1.2. Luego, mediante indentaciones piramidales se demarcaron las zonas de las probetas que fueron observadas y de las cuales se tomaron las imágenes *IPF*. En las Figura III.7 y Figura III.8 se observan las diferentes zonas en las probetas TiG2 y TiG5, respectivamente. En las micrografías MEB, las zonas corresponden a los rectángulos oscuros en las imágenes. De cada una de las zonas se tomaron las imágenes *IPF* antes de oxidar las probetas.

^{*} La preparación de las probetas, la observación y toma de imágenes se realizó en el Centro Científico Tecnológico de Rosario (CCT-CONICET).

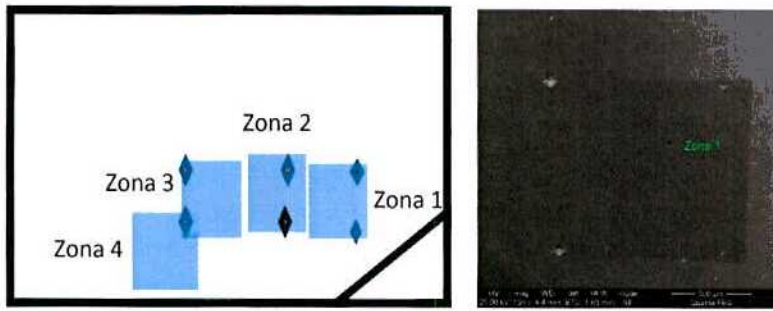


Figura III.7. Esquema de cómo se marcaron las zonas de la plancha de TiG2 examinadas por EBDS.

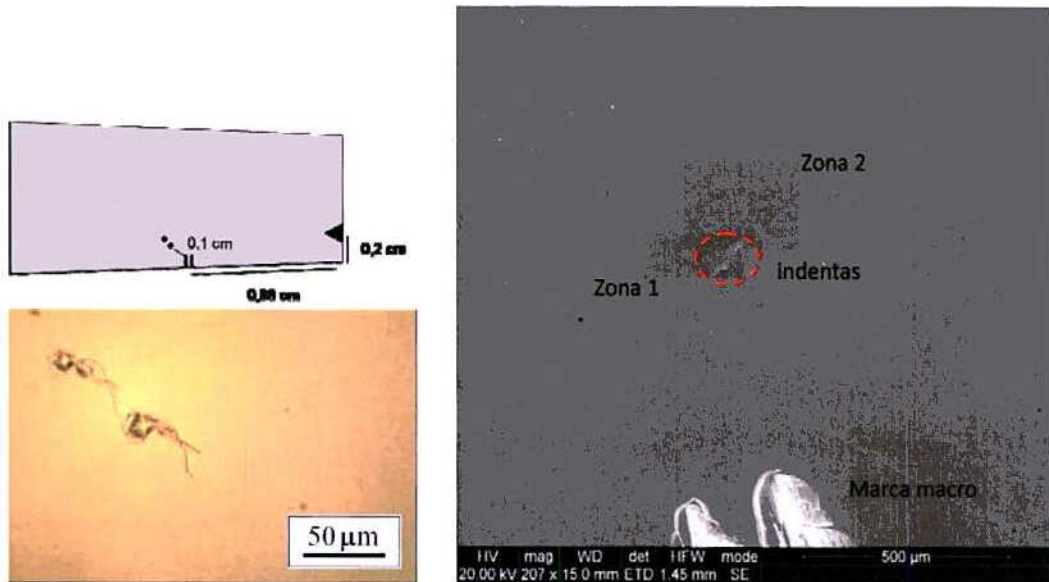


Figura III.8. Esquemas de cómo se marcaron las zonas de la plancha de TiG5 examinadas por EBDS.

Posteriormente a la observación con *EBSD*, las mismas probetas se oxidaron anódicamente a 60 V durante 1 min empleando H_2SO_4 1 M, con el objeto de correlacionar los granos cuya orientación fue identificada, con el color de recubrimiento luego de la oxidación y evaluar así el efecto de la textura del sustrato en el crecimiento de los óxidos.

Con el objeto de minimizar la diferencia de colores de las distintas zonas de las probetas de la plancha de TiG5 en las oxidaciones realizadas con ácido sulfúrico a 60 V (*SI-V60*) se variaron diferentes parámetros del proceso de oxidación descrito en la Sección 2.2.2 del presente Capítulo.

a) velocidad con la que se llega al voltaje constante de 60 V:

- rampa de 1,2 V/s durante 1 min
- rampa de 5,8 V/s durante 1 min

b) tiempo al que se mantuvo el voltaje de 60 V constante:

- durante 15 min (rampa de 5,8 V/s)
- durante 1 min (rampa de 5,8 V/s)

c) agitación del electrolito:

- rampa de 5,8 V/s, 1 min, sin agitación
- rampa de 5,8 V/s, 1 min, con agitación

d) temperatura del electrolito:

- rampa de 5,8 V/s, 1 min, sin agitación, 25 °C
- rampa de 5,8 V/s, 1 min, sin agitación, 40 °C

e) tiempo de oxidación a elevada temperatura:

- rampa de 5,8 V/s, 1 min, sin agitación, 40 °C
- rampa de 5,8 V/s, 10 min, sin agitación, 40 °C

Adicionalmente, probetas de TiG5 obtenidas a partir de la plancha fueron tratadas con diferentes tratamientos térmicos para modificar la textura y microestructura. Las condiciones de los tratamientos térmicos fueron:

- TT1: tratamiento isotérmico durante 1 h a 850 °C, enfriamiento lento en horno;
- TT2: tratamiento isotérmico durante 3 h a 850 °C, enfriamiento lento en horno;
- TT3: tratamiento isotérmico durante 4 h a 950 °C, enfriamiento a 1 °C/min hasta 760 °C y enfriamiento en aire.

Las probetas con tratamientos térmicos se pulieron hasta terminación especular (Sección 1.2) y se reveló la microestructura de cada una según el procedimiento descrito en la Sección 1.2.7. La oxidación de las mismas se realizó a 60 V durante 1 min con H₂SO₄ 1 M a 25 °C empleando una rampa de 5,8 V/s, sin agitación.

Los resultados de este estudio se describen y analizan en el Capítulo VII.

2.3. Obtención de recubrimientos mediante oxidación anódica de Ti-6Al-4V combinada con tratamientos térmicos

2.3.1. Evaluación de la influencia de los tratamientos térmicos en las características de los recubrimientos

Para estudiar la influencia de tratamientos térmicos sobre recubrimientos anódicos se utilizó para la oxidación anódica H₂SO₄ 1 M como electrolito y se realizaron oxidaciones a 20,

40 y 60 V, manteniendo constantes cada voltaje durante 1 min. Luego se realizaron tratamientos térmicos en el horno SIMCIC a 500 °C y 600 °C. Se utilizó una rampa de calentamiento de 10 °C/min hasta alcanzar la temperatura deseada a la cual se mantuvo durante 1 h. El enfriamiento posterior fue dentro del horno, siguiendo la curva descrita en la Figura III.3.

En la Tabla III.4 se presenta la nomenclatura utilizada para cada una de las muestras y las condiciones en que fueron obtenidas. Las probetas se nombran de la misma manera que las probetas obtenidas mediante oxidación anódica con ácido sulfúrico 1 M seguida de la letra T y la temperatura (en °C). Esto es, la inicial del ácido sulfúrico (S), seguida de la concentración (1, en molar), la letra V y el voltaje correspondiente (en Voltios). Como sustrato se utilizó la plancha de la aleación TiG5.

Para analizar los efectos de los tratamientos térmicos, en el Capítulo VIII se evalúa su influencia en el color, morfología, rugosidad, espesor y estructura cristalina de los recubrimientos. Las técnicas de determinación de cada una de estas características se detallan en la Sección 3 del presente Capítulo. En el Capítulo VIII los resultados se comparan con las muestras obtenidas por oxidación anódica (*SI-V20*, *SI-V40*, *SI-V60*) descriptas en la Sección 2.2.4 y oxidación térmica (*AI-T500-t1* y *AI-T600-t1*), descriptas en la Sección 2.1.2 del presente Capítulo.

Tabla III.4. Nomenclatura y condiciones en las que se obtuvieron las probetas mediante la técnica de oxidación anódica combinada con los tratamientos térmicos.

<i>Probeta</i>	<i>Naturaleza Electrolito</i>	<i>Concentración Electrolito [M]</i>	<i>Voltaje [V]</i>	<i>Temperatura [°C] Tratamiento Térmico de 1h</i>
<i>SI-V20-T500</i>	<i>ácido sulfúrico</i>	<i>1</i>	<i>20</i>	<i>500</i>
<i>SI-V40-T500</i>	<i>ácido sulfúrico</i>	<i>1</i>	<i>40</i>	<i>500</i>
<i>SI-V60-T500</i>	<i>ácido sulfúrico</i>	<i>1</i>	<i>60</i>	<i>500</i>
<i>SI-V20-T600</i>	<i>ácido sulfúrico</i>	<i>1</i>	<i>20</i>	<i>600</i>
<i>SI-V40-T600</i>	<i>ácido sulfúrico</i>	<i>1</i>	<i>40</i>	<i>600</i>
<i>SI-V60-T600</i>	<i>ácido sulfúrico</i>	<i>1</i>	<i>60</i>	<i>600</i>

3. Caracterización de los recubrimientos

3.1. Observación superficial

La observación superficial de las probetas se realizó con un microscopio óptico Arcano

616 y con un microscopio electrónico de barrido (MEB) Philips SEM 500 y uno FEI Quanta 200. Se tomaron imágenes en diferentes aumentos y en modos con electrones secundarios y retrodifundidos.

Adicionalmente, se tomaron espectros de energía dispersiva de Rayos X (EDS) del sustrato TiG5, para lo cual se empleó un equipo EDAX Falcom PV 8200 acoplado al MEB FEI Quanta 200.

3.2. Determinación de la rugosidad

Para cuantificar la rugosidad de los recubrimientos se utilizó un rugosímetro Mitutoyo, modelo SurfTest SV-400 y uno Time Group TR-200. Se determinaron los valores de la rugosidad promedio (R_a), y de la altura máxima del perfil (R_z). Se realizaron mediciones por triplicado, para estimar el error de la medida. Se utilizaron los siguientes parámetros de medición: longitud del muestreo $L = 0,8$ mm; rango $= \pm 40$ μm y longitud de la evaluación $= 5 \times 0,8$ mm $= 4$ mm. Se utilizó un filtro RC y las mediciones se realizaron siguiendo la norma ISO 4287 [4].

3.3. Medición de espesores

Los espesores de los recubrimientos obtenidos sobre las planchas de TiG5 se determinaron a partir de medidas de reflectometría de rayos X (RRX) utilizando radiación sincrotrón de energía 7,99820 keV con una longitud de onda (λ) de 1,55015 Å, en la línea D12A-XRD1 del Laboratorio Nacional de Luz Sincrotron (LNLS, Campinas, Brasil) (Figura III.9)[†]. El barrido en el ángulo 2θ se realizó con un paso de $0,025^\circ$ y un tiempo aproximado de conteo de 10 s, corregido automáticamente para compensar el decaimiento natural del haz sincrotrón. Se realizaron barridos simétricos $\theta/2\theta$ a bajos ángulos de incidencia ($\theta = 0,2$ a 2°).

El espesor de los recubrimientos se calculó a partir de los datos de RRX, analizándolos utilizando técnicas numéricas implementadas semiautomáticamente con un programa de cálculo estándar. Este procesamiento de los datos permitió realizar los cálculos aplicando tres métodos, que se describen en el Apéndice iii.

[†] Las mediciones se realizaron en un turno de 48 h, obtenido mediante la presentación de un proyecto de investigación: D10A-XRD2-8100 - "Caracterización de TiO_2 policristalino depositado sobre aleaciones de Ti mediante las técnicas de sol-gel y de oxidación anódica" aprobado por el *Comitê de Difração de Raios X* del LNLS.



Figura III.9. Fotografía del anillo central de aceleración de electrones del LNLS.

3.4. Identificación de estructuras cristalinas

Los análisis de difracción de rayos X (DRX) se realizaron con un difractómetro Philips PW 3710 con longitud de onda $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$), empleando un accesorio para películas delgadas Philips que permite operar con una geometría de haz rasante con ángulo de incidencia de 1° .

Las determinaciones en algunas probetas (que se listan en la Tabla III.5) se realizaron en la línea D12A-XRD1 del Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS, Campinas, Brasil). En ese caso se seleccionó una energía de fotones de 7,99820 keV similar a la de emisión de $\text{CuK}\alpha$. La longitud de onda (λ) correspondiente a la energía seleccionada es de 1,55015 $\text{\AA}$.

Tabla III.5. Probetas analizadas por DRX en el LNLS.

Probeta	Técnica de recubrimiento
TiG5	sustrato (plancha TiG5)
Ai-T500-t1	Oxidación Térmica
Ai-T600-t1	Oxidación Térmica
S1-V20	Oxidación Anódica
S1-V40	Oxidación Anódica
S1-V20-T500	Oxidación Anódica con TT
S1-V40-T500	Oxidación Anódica con TT
S1-V20-T600	Oxidación Anódica con TT

Para analizar los datos de DRX e identificar las fases cristalinas se utilizaron bases de datos estándares de las fases α y β de las aleaciones empleadas como sustrato y de las fases anatasa, rutilo y brookita del TiO_2 [5, 6]. En la Tabla III.6 se presentan los valores teóricos de 2θ correspondientes a los picos principales (asociados a las reflexiones de mayor intensidad) de las fases cristalinas del TiO_2 [6]. Como puede observarse en la Tabla III.6, el pico principal de la fase brookita se superpone con el pico principal de la fase anatasa. Sin embargo, se puede utilizar el segundo pico en intensidad (211) de la fase brookita, que se presenta a 2θ igual a $30,68^\circ$.

Tabla III.6. Planos y ángulos de difracción correspondientes a picos principales de los difractogramas de DRX.

Estructura	Plano (hkl)	$2\theta [^\circ]$
anatasa	(101)	25,28
rutilo	(110)	27,46
brookita	(210)	25,26

En todos los gráficos de difractogramas comparativos, cada espectro se normalizó con respecto a la intensidad máxima ($I/I_{\text{máx}}$). Además, en todos los casos se colocó el espectro correspondiente al sustrato para identificar y diferenciar sus picos de los del recubrimiento de óxido.

4. Evaluación de propiedades de los recubrimientos

4.1. Propiedades mecánicas

4.1.1. Dureza

Se realizaron mediciones de ultra-micro-dureza Vickers (HV), empleando un equipo Shimatzu DUH-202. El valor de ultra-micro-dureza se determinó a partir de la profundidad de la impronta tomada 12 s después que el indentador toca la superficie de la muestra y aplica la carga establecida de 5 gr (49 mN). La aplicación de la carga se realizó siguiendo una rampa de carga según el esquema de la Figura III.10.

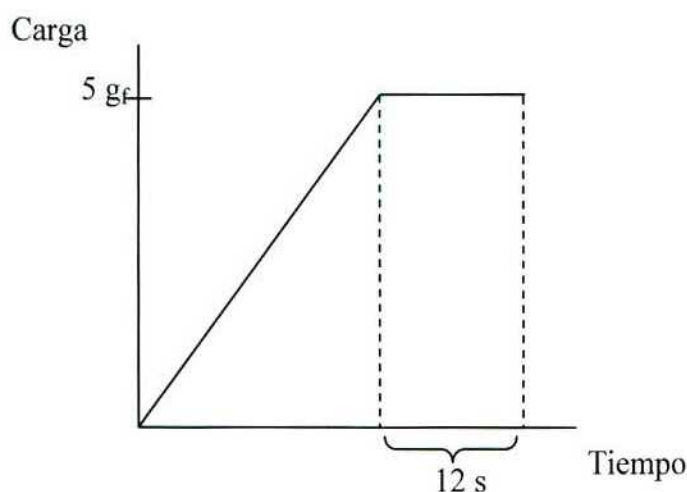


Figura III.10. Esquema del modo de rampa de carga.

La fórmula de cálculo es la que se presenta en la Ecuación 1 [7].

$$HV = \alpha \frac{F}{\delta^2} \quad (1)$$

Donde $\alpha = 1,854 \text{ mm}^2/\text{Kg}_f$ para el indentador Vickers, $F [\text{Kg}_f]$ es la carga de ensayo y $\delta [\text{mm}]$ es la profundidad de la impronta.

Se realizaron mediciones de la dureza del sustrato sin recubrir (TiG5) y de las probetas recubiertas en diferentes condiciones. Las determinaciones se realizaron por triplicado para evaluar el error.

4.1.2. Adherencia

Para evaluar la integridad mecánica (adherencia y cohesión) del recubrimiento depositado sobre las placas, se realizaron ensayos de rayado. Se empleó un equipo CSEM Revestest, punta de diamante Rockwell C de $200 \mu\text{m}$ de radio (Figura III.11).

Se emplearon dos relaciones de incremento de carga: 2 y 4 N/mm que permitieron alcanzar, en 5 mm de raya, 10 N y 20 N de carga máxima, respectivamente. Las relaciones de incremento de carga resultaron de la combinación de una velocidad de penetración del indentador (40 N/min y 80 N/min respectivamente), y una velocidad de desplazamiento de la muestra (20 mm/min). Los daños resultantes en los recubrimientos se inspeccionaron visualmente con un microscopio óptico Arcano 616. La carga crítica de adherencia se determinó como la carga aplicada en el primer punto de la raya donde el recubrimiento falla, en base a la

medida de la longitud del trazo producido hasta la falla observada en el recubrimiento, conociendo la velocidad de incremento de la carga aplicada.

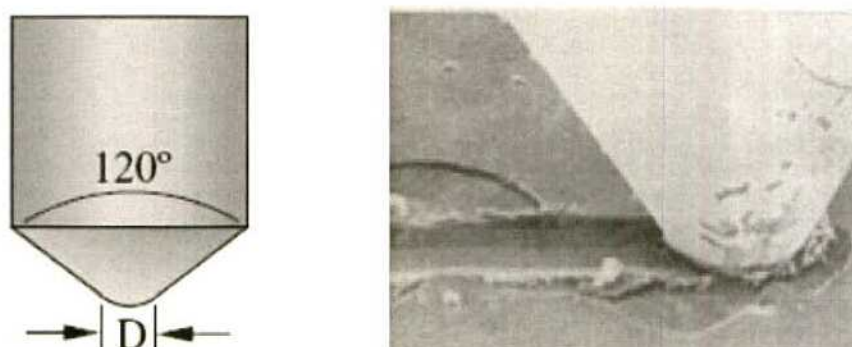


Figura III.11. Geometría de un indentador Rockwel C [8].

Adicionalmente se midió la profundidad de las escaras producidas por el rayado y el área transversal promedio (en μm^2) de la raya a partir de perfiles obtenidos con un perfilómetro Time Group TR200 (Figura III.12) que se deslizó perpendicularmente a la longitud de la raya. Los perfiles tomados por el perfilómetro se analizaron con un procesador de imágenes *ImageJ* [9]. En el Capítulo IX, Sección 2 se muestran ilustrativamente ampliaciones de las escaras de los perfiles a partir de las cuales se midió la profundidad y el área transversal de las escaras.

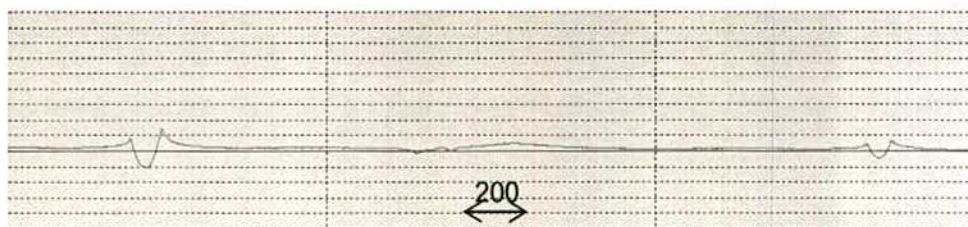


Figura III.12. Perfil de una probeta SI-V40-T500 que atraviesa rayas de scratch de 4 N/mm y 2 N/mm.

Es preciso aclarar que los perfiles a partir de los cuales se calcularon las áreas transversales de las rayas fueron tomados en lugares arbitrarios de las mismas, y como los ensayos fueron realizados con carga variable, los perfiles variaron a lo largo de la raya. Por lo que perfiles tomados no fueron utilizados para cuantificar la adherencia, sino para evaluar cualitativamente la forma de la escara cuando rompió o no el recubrimiento.

4.1.3. Resistencia al desgaste

Se ha estimado que las condiciones de régimen de desgaste del recubrimiento en servicio

durante el funcionamiento real de la prótesis valvular cardiaca corresponderían a cargas en el orden de 1 gr.

Para realizar los ensayos de desgaste se utilizó un equipo *Ball-on-flat* recíprocante diseñado y construido en el PMMM-FCEQyN-UNaM (Figura III.13), que permitió aplicar cargas de 1 a 50 gr durante diferentes tiempos.

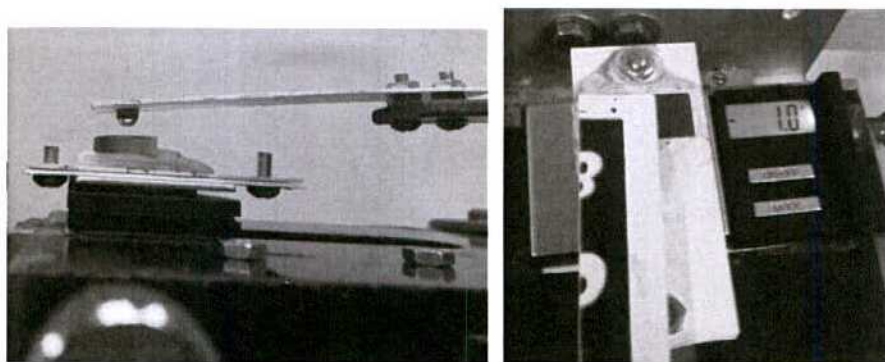


Figura III.13. Fotografías del equipo de desgaste *Ball on flat* recíprocante construido en el PMMM-FCEQyN-UNaM.

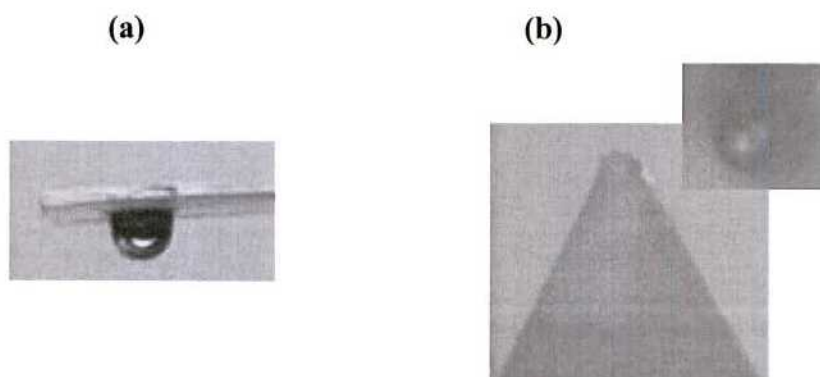


Figura III.14. Contrapartes utilizadas en la máquina de desgaste: (a) esfera de acero; (b) punta de diamante.

Se utilizaron como contrapartes, primero en los ensayos preliminares una esfera de acero de 4,92 mm de diámetro (Figura III.14 (a)), y luego una punta de diamante cónica con punta semiesférica de 10 μm de radio (Figura III.14 (b)). En ambos casos, la contraparte oscilaba horizontalmente con un movimiento lineal de 0,5 Hz y 4 mm de amplitud. La probeta plana se colocó estática en posición horizontal. La carga se aplicó por la deformación de una ménsula que soportaba a la punta de diamante y se midió empleando una celda de carga, con una precisión de 0,1 gr.

Sobre cada probeta fueron realizados múltiples ensayos en diferentes condiciones de carga y tiempos de duración. Las cargas empleadas fueron 1, 2, 3 y 4 gr. Los tiempos de ensayo fueron de 30, 60, 300, 480, 600 y 1200 s. Todos los ensayos fueron realizados sin lubricación

para obtener las condiciones más severas de desgaste.

Las escaras de desgaste fueron registradas inmediatamente luego de cada ensayo mediante captura de imágenes en el microscopio óptico Arcano 616, de esta manera se identificó si la misma alcanzó a desgastar el recubrimiento y si llegó o no al sustrato.

En la Figura III.15 se presenta una micrografía óptica con varias escaras de desgaste realizadas en diferentes condiciones de carga y/o tiempo y un perfil representativo. En todos los casos se ha ampliado el perfil correspondiente a cada escara para determinar el área.

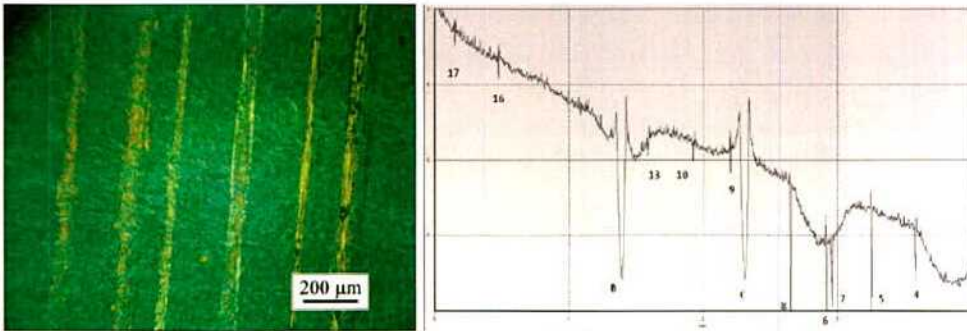


Figura III.15. Ejemplos de escaras de desgaste en un recubrimiento y de un perfil medido con perfilómetro.

Para cuantificar el volumen desgastado se relevó el perfil de la superficie con un perfilómetro Time Group TR200 con resolución de 10 nm. Para el relevamiento, se deslizó el palpador siguiendo una trayectoria con dirección perpendicular a las escaras. Para cada escara se realizaron lecturas sobre al menos dos trayectorias diferentes.

Para procesar los perfiles de cada escara se utilizó un procesador de imágenes *ImageJ* [9], con el que se calculó por integración numérica la sección trasversal de cada escara promediando entre los perfiles levantados.

El desgaste se cuantificó como el volumen desgastado, que se calculó multiplicando la sección promedio de cada escara por la longitud de la misma. El error en las determinaciones del volumen es del orden de $0,04 \mu\text{m}^3$. La resistencia al desgaste se expresó como la inversa del volumen desgastado.

Los resultados de las propiedades mecánicas del sustrato y de los diferentes recubrimientos se presentan y analizan en el Capítulo IX.

4.2. Resistencia a la corrosión

La preparación de los electrodos se ilustra en la Figura III.16. La misma se realizó soldando un alambre de cobre de 0,6 mm de diámetro a un cocodrilo metálico con el que se

sujetó la probeta. El alambre se colocó dentro de una varilla de vidrio de 6 mm de diámetro interior y, previa verificación de la conductividad eléctrica del sistema, se recubrió la conexión con resina POXIPOL[®], dejando al descubierto determinada área de la superficie, cuya medida se realizó con un calibre.

Es preciso mencionar que en el caso de probetas recubiertas completamente de óxido fue necesario retirar el mismo (con un papel abrasivo) en la zona de contacto con el cocodrilo para asegurar la conductividad eléctrica.

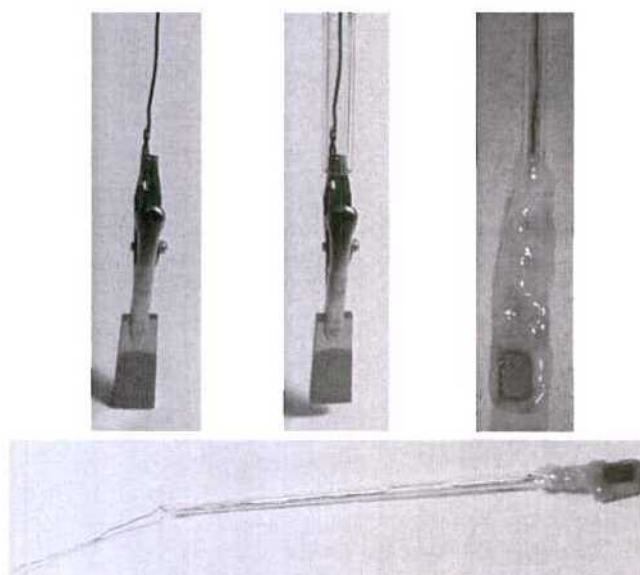


Figura III.16. Etapas del armado de electrodos.

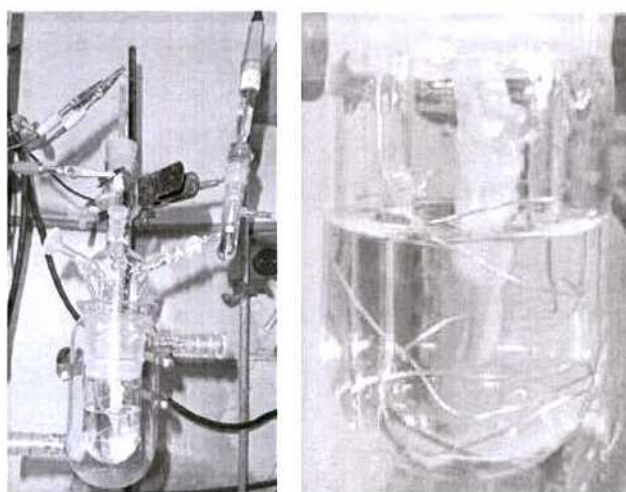


Figura III.17. Celda electrolítica, configuración de tres electrodos.

Para evaluar el comportamiento electroquímico de los sustratos y recubrimientos se realizaron medidas de polarización potenciodinámica y polarización cíclica. Se utilizó un equipo Gamry Series G, PC4-750 y una configuración de celda de tres electrodos (Figura III.17),

empleando un contraelectrodo de alambre de Pt enroscado en espiral en el interior de la celda rodeando el electrodo de trabajo, y un electrodo de referencia que varió según el electrolito. Como electrolitos se utilizaron soluciones aireadas de: NaCl 0,9 % a 30 °C (pH = 5,5), en cuyo caso se usó un electrodo de referencia de calomel saturado, Hg, Hg₂Cl₂/KCl (solución saturada); y H₂SO₄ 1 M (pH = 1,13) con un electrodo de mercurio/sulfato mercurioso, Hg, HgSO₄/K₂SO₄ (solución saturada). En todas las experiencias se utilizó un capilar de Luggin situado cerca del electrodo de trabajo.

4.2.1. Curvas de polarización

Luego de medir el potencial de corrosión (E_{corr}) de cada muestra en cada electrolito durante 1 h, las medidas potenciodinámicas se realizaron desde -0,02 V hasta 1,5 V respecto a E_{corr} , con una velocidad de barrido de 0,2 mV/s.

Para evaluar si había picado, se realizó un barrido de polarización cíclica entre los mismos valores mencionados previamente y con la misma velocidad de barrido de potenciales de 0,2 mV/s en ambos sentidos.

Los resultados de resistencia a la corrosión del sustrato y los diferentes recubrimientos se presentan y analizan en el Capítulo X, Sección 1.

4.2.2. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)

Las medidas de impedancia electroquímica se realizaron utilizando una señal con una amplitud de ± 5 mV y un rango de frecuencias entre 0,001 Hz a 60000 Hz, con 10 puntos por década. Fundamentalmente se trabajó con dos tipos de electrolitos:

- H₂SO₄ 1 M (a E_{corr} y E_{pas}) con el electrodo de sulfato como referencia, para determinar las características en el medio en cual crecen las películas.
- NaCl 0,9% (a E_{corr}) con el electrodo de calomel como referencia, para evaluar el comportamiento de las películas en el medio para el cual se los preparó.

Los resultados de EIS se ajustaron por mínimos cuadrados a modelos de circuitos equivalentes utilizando un programa de cálculo. Como diferentes circuitos equivalentes pueden dar lugar a un buen ajuste de un conjunto de resultados experimentales, para la selección de un circuito equivalente que represente el comportamiento experimental del sistema se utilizaron los siguientes criterios: ajuste del circuito propuesto con los resultados experimentales con un valor determinado del error (en este trabajo, $\chi^2 < 1.10^{-3}$); valores de los parámetros circuitales factibles

de relacionar con la estructura o comportamiento electrónico del sistema [10].

Los resultados de *EIS* del sustrato y los diferentes recubrimientos se presentan y analizan en el Capítulo X, Sección 2.

4.3. Hemocompatibilidad

4.3.1. Ensayos globales de coagulación

- Se extrajo sangre a cuatro adultos sanos en tubos de Khan de plástico citratados, en proporción 1 volumen de citrato por 9 volúmenes de sangre.
- Se centrifugaron a 3000 rpm durante 15 min para separar los glóbulos rojos del plasma que contenía los factores de coagulación.
- Se extrajo el plasma pobre en plaquetas (PPP) de cada uno de los tubos de Khan y se mezcló en un solo recipiente a fin de tener un *pull* de plasma.
- Se colocaron 2 ml de PPP en tubos de plástico estériles. En cada tubo con PPP se colocó una probeta, que se incubó (en contacto con el PPP) a 37 °C durante 10 min. Uno de los tubos con PPP se incubó sin probeta, en las mismas condiciones, para usarlo de control en las determinaciones.
- Cumplidos los 10 min de incubación se tomaron de cada tubo 50 µl para cada una de las siguientes determinaciones: Tiempo de protrombina (TP) y Tiempo de tromboplastina parcial activada (APTT, del inglés *Activated partial thromboplastin time*), que se realizaron en un equipo de análisis de diagnóstico *in-vitro* Stago Start 4 (Figura III.18), siguiendo los protocolos que se detallan a continuación.

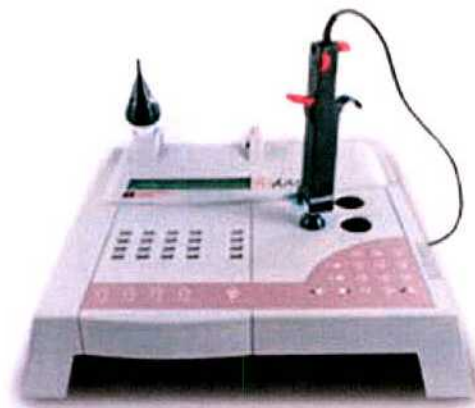


Figura III.18. Equipo de análisis de diagnóstico *in-vitro*.

Se trabajó junto a una hematóloga[†] y un cirujano cardiovascular[§] en la puesta a punto de la técnica para adaptar las pruebas globales de hemostasia (*in-vitro*) a la evaluación de la hemocompatibilidad de materiales. Para ello se probaron diferentes mecanismos utilizando muestras del sustrato de TiG2 y TiG5, con y sin recubrimientos, carbón pirolítico (material reconocido como hemocompatible) y zinc (material reconocido como no hemocompatible).

4.3.1.1. Tiempo de protrombina (TP)

Este ensayo mide el consumo de factores II, V, VII y X de la vía extrínseca de la cadena de coagulación.

- Se colocan 50 µl de PPP (de los tubos de incubación de las probetas) en los cuatro canales de una cubeta del equipo.
- Se activa la muestra con el agregado de 100 µl de reactivo de PT (tromboplastina cálcica, Neoplastin Plus[®]). El agregado del reactivo se realiza con la micropipeta del equipo, de manera que automáticamente se active el cronómetro.
- El agregado del reactivo desencadena la cascada de reacciones resultando en la formación de un coágulo de fibrina. Se registra el tiempo transcurrido hasta el inicio de la coagulación.

4.3.1.2. Tiempo de tromboplastina parcial activada (APTT)

Este ensayo mide el consumo de factores XII, XI, IX, VIII, X, V, II y I de la vía intrínseca de la cadena de coagulación.

- Se colocan 50 µl de PPP (de los tubos de incubación de las probetas) en los cuatro canales de una cubeta del equipo.
- Se añaden 50 µl de una mezcla de cefalina (sustituto plaquetario) y suspensión de caolín (activador).
- Se incuba 3 min a 37 °C provocando la activación por contacto de factores XII y XI.
- Se adiciona cloruro cálcico (STA[®], con la micropipeta del equipo), que pone en marcha la activación del sistema endógeno hasta formación de fibrina. Automáticamente se activa el cronómetro.

[†] Dra. Haydee Bernard del Sanatorio Integral IOT (Instituto de Ortopedia y Traumatología), Posadas, Misiones, Argentina.

[§] Dr. Osvaldo Amerio del Sanatorio Integral IOT (Instituto de Ortopedia y Traumatología), Posadas, Misiones, Argentina.

- Se registra el tiempo transcurrido desde la adición del cloruro hasta el inicio de la coagulación.

4.3.2. Medición del ángulo de contacto para determinación de la tensión interfacial entre los recubrimientos y las proteínas plasmáticas

El ángulo de contacto se midió utilizando la técnica de la gota sésil con un goniómetro diseñado y construido en el PMMM-FCEQyN-UNaM [11] con el que se adquirieron imágenes de las gotas, las cuales se procesaron con el software *ImageJ* [9]. Se midieron los ángulos de contacto de 4 líquidos (agua desmineralizada, etilenglicol, glicerol y dimetilsulfóxido (DMSO)) en cada material. El ángulo de contacto final resultó del promedio de los ángulos izquierdo y derecho de cada gota (Figura III.19). Se midieron 5 gotas por cada líquido en cada probeta. Antes de cada medición la probeta se lavó con detergente, se enjuagó con agua desmineralizada, alcohol etílico y se secó en aire caliente.

A partir de los ángulos de contacto se calcularon la energía libre superficial de los materiales y la tensión interfacial entre éstos y proteínas plasmáticas (fibrinógeno, γ -globulina y albúmina), siguiendo el método de cálculo descrito por Schuster y col. [12], que se describe en el Apéndice vi. Los resultados se presentan y analizan en el Capítulo XI.

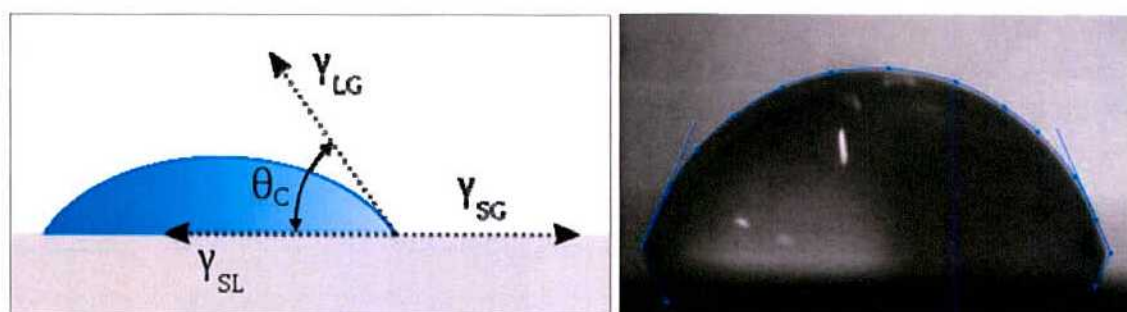


Figura III.19. Esquema de medición del ángulo de contacto por el método de la gota sésil.

REFERENCIAS del Capítulo III

- [1] Norma ASTM B 367 – 93 Standard Specification for Titanium and Titanium Alloy Castings (2004).
- [2] A. Alajdem: Review - Anodic oxidation of titanium and its alloys; *Journal of Materials Science*, 8 (1973) 688-704.
- [3] J-J. Huang, C-W. Kuo, W-C. Chang, T-H. Hou: Transition of stable rectification to resistive-switching in Ti/TiO₂/Pt oxide diode; *Applied Physics Letters*, 96 (2010) 262901.
- [4] Manual del usuario del equipo de medición de rugosidad Time Group TR 200, Claros Instrumental.
- [5] International Centre for Diffraction Data, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, JCPDS 44-1294.
- [6] International Centre for Diffraction Data, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, JCPDS 21-1272 (anatasa), JCPDS 21-1276 (rutilo) y JCPDS 76-1937 (brookita).
- [7] Manual del equipo de ultramicrodureza Shimatzu DUH-202.
- [8] P.C. Favilla: Resistencia al desgaste y adherencia de recubrimientos de óxido de Titanio sobre Ti-6Al-4V. Tesis presentada para optar al título de Magister en Ciencia y Tecnología, mención Materiales. Directores: Dr. Carlos E. Schvezov, Mag. Mario R. Rosenberger. Universidad Nacional de General San Martín, Comisión Nacional de Energía Atómica, Instituto de Tecnología “Prof. Jorge Sabato”, Argentina (2008).
- [9] Image Processing and Analysis in Java. <http://rsb.info.nih.gov/ij/>, 07-2012.
- [10] N.T.C. Oliveira, S.R. Biaggio, S. Piazza, C. Sunseri, F. Di Cuarto: Photo-electrochemical and impedance investigation of passive layers grown anodically on titanium alloys; *Electrochimica Acta*, 49 (2004) 4563-4576.
- [11] J.M. Schuster, C.E. Schvezov, M.R. Rosenberger: A simple method to measure wettability and surface energy of TiO₂ coatings. TMS Annual Meeting & Exhibition, TMS Society, San Antonio, Texas, USA, 2013.
- [12] J.M. Schuster, C.E. Schvezov, M.R. Rosenberger: Evaluación de la hemocompatibilidad del óxido de titanio y del carbón pirolítico. 97^a Reunión Nacional de la Asociación Física Argentina, Villa Carlos Paz, Córdoba, 25-28 septiembre, 2012.

Parte C

RESULTADOS, ANÁLISIS Y CONCLUSIONES

Capítulo IV

PREPARACIÓN DEL SUSTRATO

INTRODUCCIÓN

Como se mencionó en el Capítulo II, las aleaciones de titanio son extensamente utilizadas en la industria aeroespacial, química y de productos médicos, y en todos los casos su uso exige estrictos y amplios controles de calidad. Estos controles se extienden a las etapas de producción y procesamiento del titanio [1]. La metalografía es parte integral del control de la calidad del titanio, y se utiliza desde el monitoreo inicial del proceso de producción hasta la determinación de la porosidad en las piezas coladas y el control de los procesos de los tratamientos térmicos, cumpliendo un rol fundamental en la investigación y el desarrollo de las aleaciones y los productos de titanio [1].

Como se desarrolla a lo largo de todo este trabajo de Tesis, tanto la biocompatibilidad como las propiedades químicas y mecánicas del titanio dependen de sus características superficiales, por lo que resulta necesario producir una superficie limpia, sin capas contaminadas o reactivas [2]. Por otro lado, como se ha mencionado en el Capítulo II, para el desarrollo de los recubrimientos delgados se requiere una superficie plana con terminación especular de muy baja rugosidad, que permita realizar correctamente los ensayos de caracterización de las propiedades de los recubrimientos. Además, de acuerdo a la mencionado en el Capítulo II, los recubrimientos para aplicaciones hemocompatibles deben tener una rugosidad inferior a 50 nm ($R_a < 0,05 \mu\text{m}$) [3], por lo que la superficie del sustrato sobre el cual se depositan o a partir del cual crecen los óxidos, también debe cumplir con esta exigencia, debido a que los procesos de oxidación en determinadas condiciones, producen óxidos que reproducen la rugosidad del sustrato.

Una característica en la preparación metalográfica de las aleaciones de Ti es que, durante la etapa de desbaste se produce gran deformación plástica y mezclado de material, denominado “empaste” (en inglés, *smearing*), que se debe a la elevada ductilidad de este material [1, 4]. Eliminar el empaste es necesario para que no influya posteriormente en los mecanismos y cinéticas de oxidación [4]. De acuerdo a la literatura, el empaste se puede eliminar utilizando reactivos químicos donde el componente principal es el ácido fluorhídrico (HF). La reactividad de este ácido disuelve la capa deformada y va revelando la microestructura del material, luego de lo cual es muy difícil obtener una superficie especular [5]. Como alternativa se puede utilizar un proceso de pulido mecánico-químico, que como su nombre lo indica, involucra acciones mecánicas y químicas para producir una muestra plana libre de imperfecciones. Por un lado, disminuye mecánicamente la rugosidad superficial mediante la acción de los granos de abrasivo, y por otro disuelve químicamente el metal mediante reacciones redox [2]. Como resultado se obtiene una superficie especular, libre de rayas o marcas. En el presente trabajo se utilizaron

suspensiones de partículas coloidales, alúmina y sílice, mezcladas con peróxido de hidrógeno, alcanzando los niveles de rugosidad deseados.

1. Aleaciones de Ti grado 2 y Ti grado 5 previamente a la preparación metalográfica

De acuerdo a lo mencionado en los Capítulos II y III, se utilizaron como sustratos para realizar las oxidaciones, las aleaciones de Titanio grado 2 (TiG2) y Titanio grado 5 (TiG5).

En la Figura IV.1 se presentan algunas micrografías del óxido natural presente en las planchas de las aleaciones de TiG2 y TiG5 tal como fueron recibidas. Como puede observarse en la Figura IV.1 (a), el óxido correspondiente a la aleación TiG2 presenta una morfología superficial más gruesa, a diferencia de la estructura fina de óxido que se presenta sobre la aleación TiG5 (Figura IV.1 (b)). Como se indica más adelante, esta morfología de óxido se corresponde con la microestructura de cada uno de los materiales.

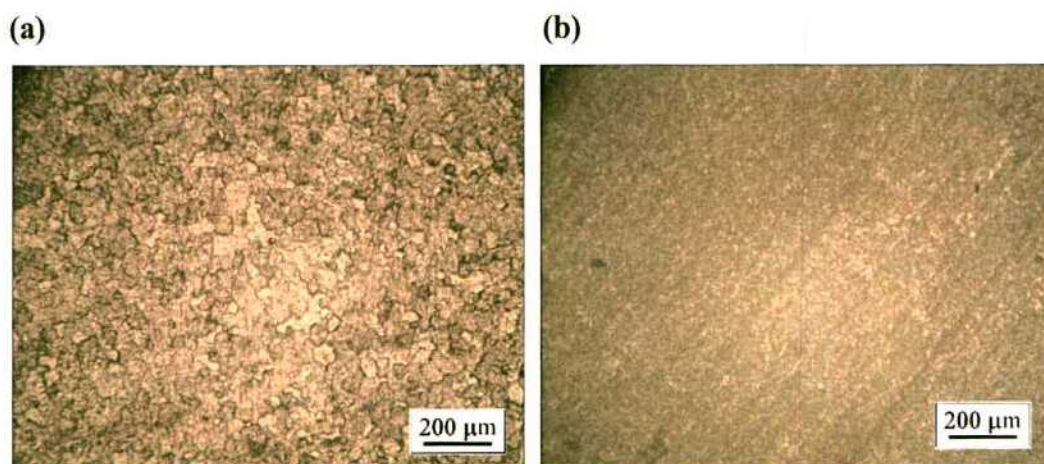


Figura IV.1. Micrografías ópticas de los óxidos naturales de las planchas de: a) TiG2; b) TiG5.

En la Figura IV.2 se presentan los difractogramas de las aleaciones TiG2 y TiG5 con el óxido natural, tal cual fueron recibidas.

Como se ha detallado previamente (Capítulo II), la aleación TiG2 es una aleación de Ti cp, que está compuesta solamente de fase α y la aleación TiG5 es una aleación bifásica, α/β , lo cual se debe a la presencia de Al que estabiliza la fase α y de V que estabiliza la fase β . En los difractogramas de la Figura IV.2 se han identificado los picos correspondientes a cada una de las mencionadas fases. Puede observarse que, lógicamente, los picos de la fase β aparecen solamente en los difractogramas de la aleación TiG5.

En cuanto a la posición comparativa de los picos en una y otra aleación, se observa un

ligero desplazamiento hacia la derecha (mayores valores de 2θ) de los picos correspondientes a la fase α de la aleación TiG5 con respecto a los mismos picos de la aleación TiG2, probablemente debido a las tensiones de compresión en la red *hcp* de la fase α de TiG5 por la presencia de los aleantes.

En el difractograma correspondiente a TiG2 con óxido natural, aparece un pico correspondiente a la fase rutilo del TiO_2 , ubicado a 2θ 36° que corresponde a la orientación (101), indicando que el óxido natural tiene esta fase, que es la fase estable del TiO_2 . Sin embargo, no se detectaron picos de óxidos en TiG5.

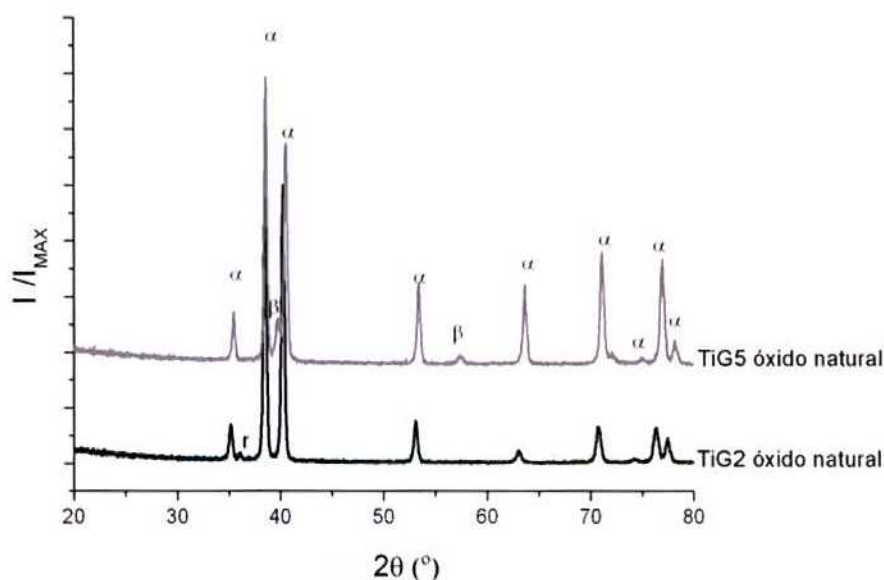


Figura IV.2. Difractogramas de sustratos (planchas de TiG2 y TiG5) con óxidos naturales. r = rutilo, α = fase α de Ti, β = fase β de Ti.

2. Puesta a punto de la preparación metalográfica de las aleaciones de Ti grado 2 y Ti grado 5

De acuerdo a lo detallado en el Capítulo III, Sección 1.2, la preparación metalográfica de las probetas incluyó el corte, la inclusión, el desbaste con papeles de CSi, el pulido intermedio con pasta de diamante y el pulido final mecánico-químico. Durante la puesta a punto de esta técnica se analizaron diferentes parámetros de la misma, que se indican en la Tabla IV.1, y los resultados se detallan a continuación.

Durante la operación de corte se observó que las piezas se sobrecalentaron fácilmente y resultaron largas rebabas y virutas, que fueron removidas mediante esmerilado con lima. Esto se debe a que, como se mencionó previamente, el titanio es un material sumamente dúctil y propenso a la deformación mecánica [1].

Por el tamaño pequeño de las probetas (5 cm² de área total), fue necesario incluirlas para facilitar su manipulación. En cuanto al material de inclusión, resultó más conveniente el acrílico, ya que este material mostró mayor resistencia que la baquelita al desgaste durante el desbaste con los papeles de CSi.

Durante la operación de desbaste, de los múltiples ensayos realizados, en cuanto al medio de pulido y a la magnitud de la fuerza aplicada sobre la probeta, resultó óptimo y apropiado utilizar una máquina rotatoria (150 rpm) y aplicar una fuerza de 5 N que permitió sostener firmemente la probeta sin producir rayas profundas, difíciles de eliminar en las siguientes etapas de pulido.

Tabla IV.1. Variables ensayadas durante la puesta a punto del proceso de preparación metalográfica de las aleaciones de Ti.

<i>Parámetros</i>	<i>Variables</i>
<i>Materiales</i>	<i>Ti grado 2</i>
	<i>Ti grado 5</i>
<i>Materiales de inclusión</i>	<i>Baquelita</i>
	<i>Acrílico</i>
<i>Fuerza ejercida</i>	<i>2 N - 10 N</i>
<i>Medio de pulido</i>	<i>Manual</i>
	<i>Pulidora mecánica (150 rpm y 250 rpm)</i>
<i>Abrasivos de pulido intermedio</i>	<i>Diamante: 1 μm, 6 μm</i>
<i>Lubricantes de pulido intermedio</i>	<i>Agua</i>
	<i>Etilenglicol</i>
	<i>Alcohol etílico</i>
<i>Suspensiones de abrasivos para pulido final</i>	<i>Al₂O₃ (0,25 μm) + H₂O₂</i>
	<i>SiO₂ (0,6 μm y 0,02 μm) + H₂O₂</i>
<i>Paños</i>	<i>MicroCloth (Buehler)</i>
	<i>ChemoMet (Buehler)</i>

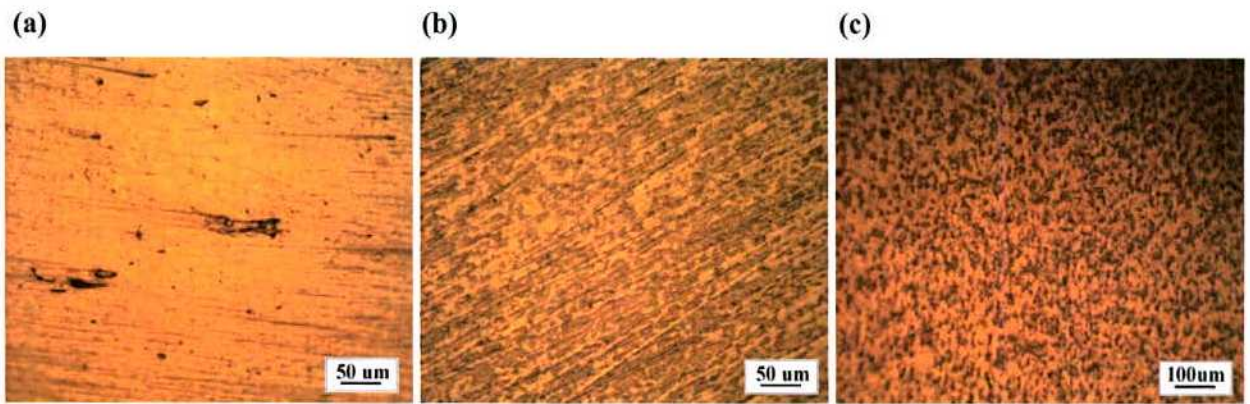


Figura IV.3. Micrografías ópticas de la superficie con empaste de una probeta de TiG5 en diferentes etapas del desbaste: a) empaste a #320; b) empaste a #600; c) empaste a #1500.

Durante el desbaste con los papeles de CSi, a medida que se avanzó en el proceso con papeles de mayor granulometría, aumentó la velocidad de formación de empaste que se hizo evidente por la aparición de “manchas” en la superficie, que se iniciaron en forma localizada aproximadamente con papel de CSi #320 y se fueron expandiendo sobre toda el área de la probeta a tal punto que con papel de CSi #1000 ya no se distinguían las rayas de desbaste. En la Figura IV.3 se presentan micrografías ópticas de la superficie de una probeta de TiG5 en diferentes etapas del desbaste, en las que se observa la evolución del empaste con los diferentes números de papeles abrasivos de CSi. Para encontrar las mejores condiciones de pulido con papel y minimizar el empaste, se probaron diferentes combinaciones de números de papeles de CSi y tiempos de uso de cada uno. Se encontró que la utilización de papeles nuevos al finalizar el proceso de desbaste con cada granulometría de papel de CSi disminuyó mecánicamente el empaste.

En la etapa de pulido intermedio se probó primero el uso de diamante de 6 μm , seguido de diamante de 1 μm , para lo cual se utilizaron diferentes lubricantes (agua, alcohol etílico y etilenglicol). Entre los lubricantes resultó más efectivo el etilenglicol, debido a que no lavó las partículas de diamante como sí lo hizo el agua y no se evaporó tan rápidamente como el alcohol. En cuanto a las partículas abrasivas, el tratamiento escalonado de pulido con diamante de 6 μm y luego con diamante de 1 μm fue introduciendo continuamente una mayor deformación, especialmente en el caso de TiG2 [1]. El pulido resultó más eficiente utilizando una única etapa con diamante de 1 μm lubricado con etilenglicol. En esta etapa el empaste se fue eliminando progresivamente con el tiempo de pulido, espejando la superficie. Sin embargo, al final de la misma la superficie exhibía una apariencia con finas rayas, producto de la abrasión del diamante y, también, se observaron rayas cortas y puntos negros producto del proceso de eliminación tanto

de las rayas de desbaste como del empaste, respectivamente. Debido a la presencia de estos artefactos de pulido, resultó necesaria una etapa final de pulido mecánico-químico para obtener un acabado final completamente especular.

Como se ha mencionado previamente en la Introducción de este Capítulo, en la literatura se hace mención a la utilización de mezclas de ácido nítrico y ácido fluorhídrico para el pulido mecánico-químico del titanio [1]. Si bien con estos reactivos el proceso de pulido puede resultar más rápido, no es recomendable su uso debido a su peligrosidad. Como alternativa a este proceso, se utilizaron suspensiones de partículas coloidales, alúmina ó sílice mezcladas con peróxido de hidrógeno, cuya concentración varió entre 10 y 30% de suspensión coloidal en peróxido [1]. En el caso de la alúmina se utilizó una suspensión acuosa. Sin embargo, la sílice requiere de valores de pH superiores a 9 para mantenerse en suspensión, por lo que al utilizar estas mezclas es recomendable emplear paños especiales de pulido que soporten reactivos químicos, como así también elementos de protección personal para manipularlos.

Con este proceso mecánico-químico se terminaron de eliminar el empaste y las rayas tanto del diamante como de los papeles abrasivos utilizados previamente, debido a que el producto de la reacción entre el peróxido de hidrógeno y el titanio es removido continuamente de la superficie de la muestra con la suspensión de partículas, dejando la superficie libre de deformación plástica [1]. Tanto con la alúmina como con la sílice de diferente tamaño de partículas se obtuvieron terminaciones especulares. Sin embargo, con la sílice los resultados han sido más reproducibles y fueron alcanzados en un menor tiempo.

Okawa y Watanabe [2] sostienen que independientemente del valor de pH de la suspensión, la rugosidad superficial de las probetas disminuye con el aumento de la concentración de peróxido de hidrógeno, dando lugar al inicio de las reacciones químicas que causan la planarización, tales como la disolución e hidratación de la superficie del titanio.

En la literatura se han encontrado escasos reportes del pulido de titanio hasta terminación especular con sílice y peróxido. Entre los que utilizaron la técnica para posteriormente anodizar las superficies, se puede mencionar el trabajo de Masahashi y col. [6] en superficies de Ti cp y Ti grado 1.

En la Figura IV.4 se presentan las superficies obtenidas en diferentes etapas de la preparación metalográfica de TiG5 desde el desbaste hasta el pulido final, donde puede observarse cómo se eliminaron las rayas y el empaste con el pulido intermedio y se completó la obtención de una superficie especular con el pulido final mecánico-químico.

El tiempo de preparación metalográfica de las muestras dependió del área de la probeta

utilizada y del tipo de aleación. Cuanto mayor era el tamaño de la probeta y el grado de pureza de la aleación, tanto mayor fue el tiempo demandado para llevar a cabo el proceso. En TiG5, cada etapa de pulido (intermedio y final) demandó en promedio 1 h. De acuerdo a esto, se emplearon como mínimo, 4 h para obtener una superficie completamente especular en cada probeta. El pulido finalizó cuando se obtuvo una superficie especular, en la que se reflejaba lo observado a simple vista. Examinando la probeta al microscopio óptico se observaba una superficie lisa en todos los campos (Figura IV.4 (d)).

En las probetas de TiG2, que son más blandas que las de TiG5 (155 y 350 HV respectivamente [7]), aparecieron defectos superficiales con mayor frecuencia e intensidad y el empaste estuvo presente sobre el total de la superficie durante todo el proceso de pulido, generando una apariencia final rugosa y opaca, que solamente se pudo mejorar luego de prolongadas etapas de pulido mecánico-químico, obteniéndose así superficies lo suficientemente planas para la producción de los recubrimientos. La dificultad del pulido mecánico de las aleaciones de Ti cp fue reportada previamente en la literatura [8].

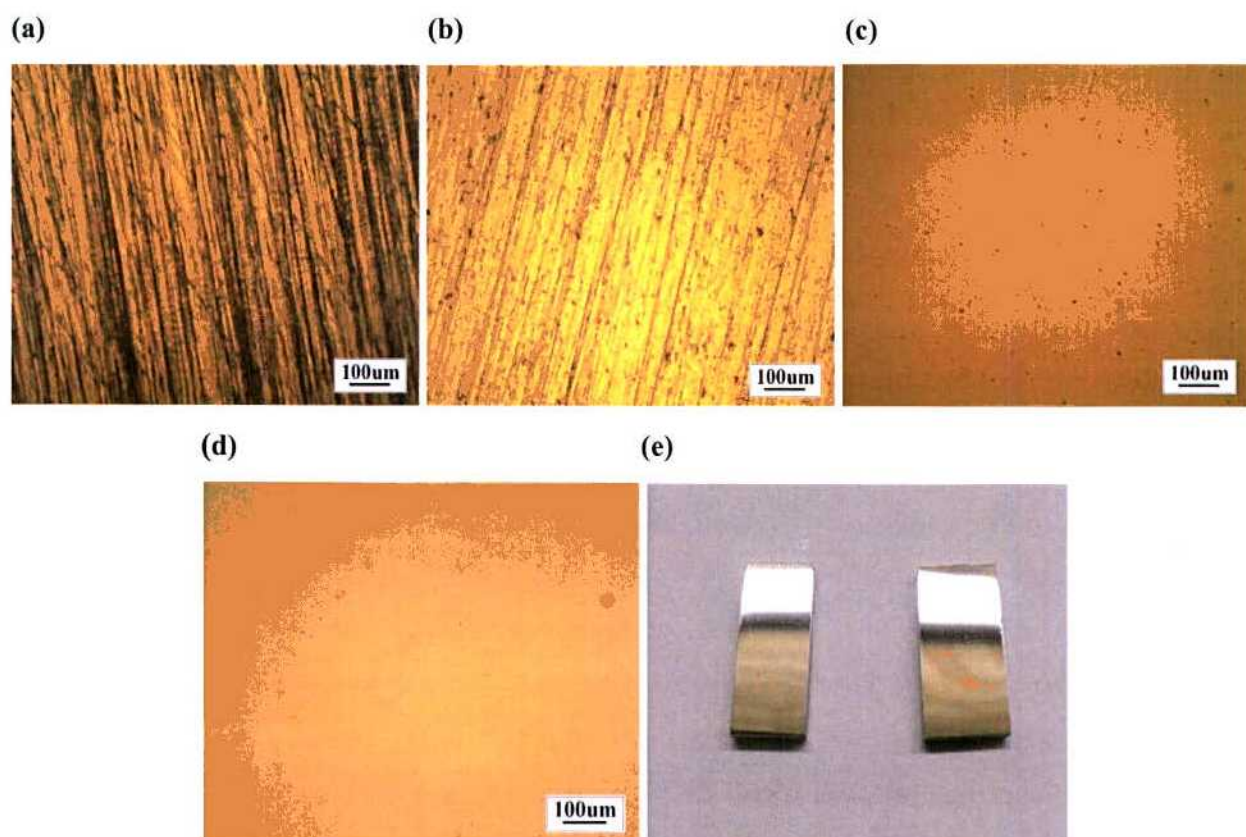


Figura IV.4. Micrografías ópticas de diferentes etapas de la preparación metalográfica de la plancha TiG5: a) desbaste con papel de CSi #240; b) desbaste con papel de CSi #1500; c) pulido con diamante 1 μm ; d) pulido final con suspensión de sílice. e) Macrografía de probetas de TiG5 con terminación especular.

La técnica de preparación metalográfica descrita previamente permitió obtener superficies planas, lisas y especulares, como puede observarse en las Figura IV.4 (d) y (e). Este resultado queda confirmado y cuantificado con las medidas de rugosidad promedio (R_a) y de máxima altura en el perfil (R_z) que se presentan en la Tabla IV.2, correspondientes a las probetas obtenidas de las planchas originales (sin ningún tratamiento superficial) y de las probetas en diferentes etapas del proceso. La rugosidad se midió en sentido transversal (T) y longitudinal (L) en el caso de las probetas originales (sin pulir), y en el sentido transversal a las rayas de desbaste en las probetas en proceso de pulido.

Los valores de rugosidad de la Tabla IV.2 fueron graficados en la Figura IV.5, donde puede observarse que la rugosidad disminuye progresivamente a medida que avanzan las etapas de pulido, hasta un valor de R_a de $0,03 \mu\text{m}$. Como se observa al final de la Tabla IV.2 y en la Figura IV.5, este valor puede seguir disminuyendo con el tiempo de pulido, tanto en las etapas de pulido intermedio como final.

La calidad de la terminación superficial obtenida en este trabajo y reflejada en la Figura IV.5 es por lo menos cuatro veces superior a la reportada en la literatura. Por ejemplo, Capek y col. [9] reportaron que, empleando un proceso manual de pulido metalográfico de Ti cp hasta granulometría correspondiente a papel de CSi #800, se alcanzó una rugosidad promedio R_a de $0,4 \mu\text{m}$ (medida con perfilometría de luz blanca). Este valor es cuatro veces superior al valor correspondiente alcanzado mediante el proceso aplicado en este trabajo (Tabla IV.2). Por otro lado, Jones y col. [10], reportan valores de rugosidad superficial de R_a de $0,25 \mu\text{m}$ (medido por perfilometría) al pulir Ti cp con CSi hasta #4000, valor que corresponde a la lija #320 según la Tabla IV.2 y es diez veces superior al valor final hallado por el proceso mecánico-químico descrito. Sin embargo, en otros materiales los resultados pueden ser mejores como en el caso de Hasebe y col. [11], quienes realizaron una comparación de técnicas de pulido, para diferentes tipos de sustratos, y reportaron que alcanzaron valores de rugosidad de hasta $0,002 \mu\text{m}$ (medidos con MFA) en acero inoxidable, para evaluar la influencia de la rugosidad en aplicaciones hemocompatibles.

Es preciso recordar lo mencionado en el Capítulo II, con respecto a la posibilidad de incursión en errores al comparar medidas de rugosidad realizadas con diferentes técnicas, razón por la cual se aclara cuál fue la técnica utilizada en cada caso.

Tabla IV.2. Rugosidades R_a y R_z en las distintas etapas del pulido de TiG5.

<i>Etapas de pulido</i>	<i>R_a [μm]</i>	<i>R_z [μm]</i>
<i>sin pulir L</i>	0,297	2,140
<i>sin pulir T</i>	0,374	2,599
<i>#240</i>	0,272	2,053
<i>#320</i>	0,265	1,776
<i>#360</i>	0,189	1,053
<i>#500</i>	0,151	1,223
<i>#600</i>	0,145	1,234
<i>#1000</i>	0,148	1,079
<i>#1500</i>	0,100	0,782
<i>#2000</i>	0,085	0,89
<i>#2500</i>	0,076	0,628
<i>diamante</i>	0,034	0,26
<i>silice 1 h</i>	0,037	0,279
<i>silice 3 h</i>	0,020	0,100

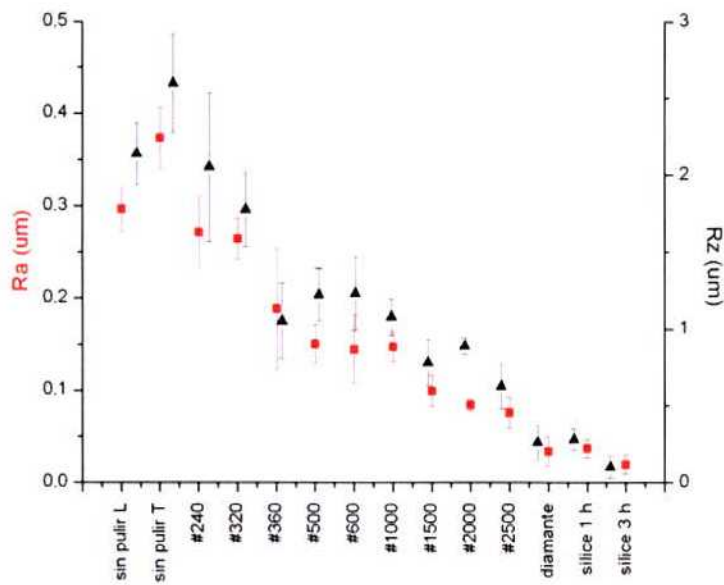


Figura IV.5. Rugosidades, R_a y R_z , en las distintas etapas del pulido de la plancha TiG5.

Otro punto crítico en la preparación del sustrato, una vez finalizada la etapa de pulido metalográfico, fue la limpieza de las probetas. La marca de consumibles *Struers*[®] [1] sugiere hacerlo bajo un chorro de agua, seguido de una etapa de secado con alcohol y una fuerte corriente de aire. Se adoptó esta metodología, con la variante que, previo a este proceso, se utilizó detergente y se repitió varias veces el enjuague, de manera que luego del secado no

quedaran manchas, que luego repercutían en la apariencia superficial de los óxidos.

3. Aleaciones de Ti grado 2 y Ti grado 5 luego de la preparación metalográfica

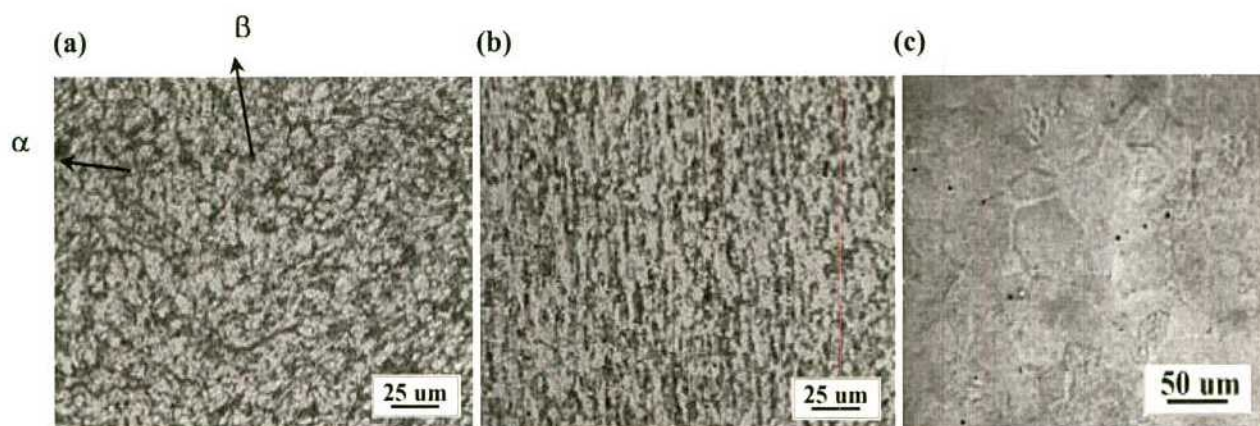


Figura IV.6. Micrografías ópticas de la microestructura de los sustratos obtenidos a partir de la: a) barra de TiG5; b) plancha de TiG5; c) plancha de TiG2.

Para revelar la microestructura de los materiales se utilizó el reactivo de Kroll [1, 8], cuya composición se detalla en el Capítulo III, Sección 1.2.7. En la Figura IV.6 se muestran micrografías de los dos tipos de sustratos de la aleación TiG5 donde se pueden observar diferentes microestructuras. La sección transversal de la barra TiG5 (Figura IV.6 (a)), presenta una estructura de granos α (fase clara) equiaxiales rodeados de fase β (fase oscura) [12]. En cambio, la plancha TiG5 presenta granos bi-modales de ambas fases alargados en una dirección como consecuencia de la laminación (Figura IV.6 (b)). En la Figura IV.6 (c) se presenta la microestructura correspondiente a la plancha TiG2 que presenta granos α de aproximadamente 50 μm , cinco veces superiores a los granos α de las estructuras de TiG5 ($< 10 \mu\text{m}$), lo que se relaciona directamente con la mayor dureza y mejores propiedades mecánicas de esta última [8].

Por otro lado, comparando la Figura IV.6 con la Figura IV.1, se observa que la diferente morfología de los óxidos naturales que se presentó en la Figura IV.1 se corresponde con las microestructuras de las aleaciones presentadas en la Figura IV.6 [13], ya que el óxido natural de TiG2 (Figura IV.1 (a)) presenta una morfología de granos de óxido de aproximadamente 50 μm de diámetro, que coincide con el tamaño de los granos de la Figura IV.6 (c). Por otro lado, el óxido sobre TiG5 (Figura IV.1 (b)) presenta una estructura fina, relacionada con el menor tamaño de los granos de esta aleación.

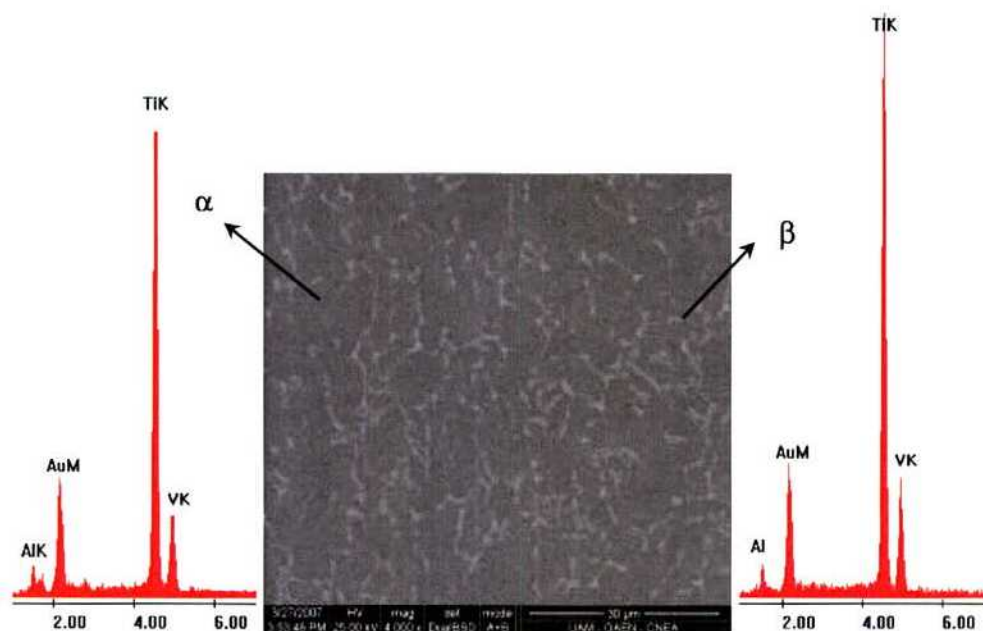


Figura IV.7. Micrografías MEB de la barra de TiG5 y espectros *EDS* correspondientes a las fases α y β en los puntos señalados.

En la Figura IV.7 se muestra una micrografía MEB de la barra de la aleación de TiG5, en la que se señalan las fases α (gris oscuro) y β (gris claro) y los análisis de espectroscopía de energía dispersiva de Rayos X (*EDS*) de los puntos correspondientes, en los que se pueden observar picos que corresponden a los elementos Ti, V y Al. Los picos de Au que aparecen en ambos espectros corresponden al recubrimiento utilizado para metalizar la muestra para su observación al MEB. Mas detalles sobre la distribución y morfología de granos α en TiG2 y α y β en TiG5 se presentan en el Capítulo VII.

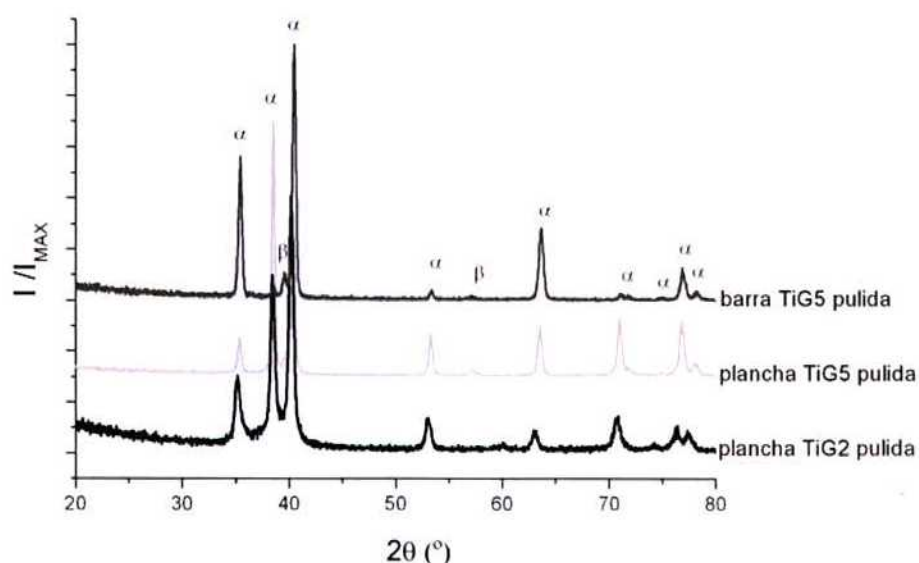


Figura IV.8. Difractogramas de sustratos pulidos. α = fase α de Ti, β = fase β de Ti.

En la Figura IV.8 se presentan los difractogramas de las aleaciones TiG2 y TiG5 de la barra y de la plancha luego del proceso de pulido. Puede observarse que aparecen los picos correspondientes a la fase α en la plancha TiG2, y a las fases α y β tanto en la barra como en la plancha TiG5. No aparecen picos correspondientes a los óxidos. Particularmente, los espectros de DRX de los sustratos pulidos de TiG5 de la barra y de la plancha se utilizan en los Capítulos siguientes (V al VIII) en todos los gráficos de difractogramas comparativos para identificar y diferenciar picos del sustrato y de los recubrimientos.

Por otro lado, sería importante investigar y examinar las especies químicas presentes en la superficie externa de la probeta de titanio luego del pulido, debido a que algunas especies químicas pueden reaccionar con otras especies presentes en el medio en el cual se las oxida. Si bien ese estudio excede los alcances del presente trabajo, podría plantearse como trabajo futuro. Al respecto, Okawa y Watanabe [2] analizaron la superficie luego de un pulido mecánico-químico con una mezcla de sílice coloidal y 3% de peróxido de hidrógeno, y detectaron la presencia de tres tipos de especies químicas: OH^- , O_2 y H_2O . Reportaron que además de las moléculas de H_2O adsorbidas, se formaron productos de reacción conteniendo grupos funcionales de H_2O , por ejemplo, $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, producto de la reacción entre la suspensión y el Ti y/o TiO_2 . En cuanto a la posible interacción mencionada, Tenaka y col. [14] indicaron que los grupos OH^- en la superficie contribuyen a la formación de compuestos de fosfato de calcio, por lo que, el pulido mecánico químico podría contribuir a la biocompatibilidad.

RESUMEN Y CONCLUSIONES

En el presente Capítulo, en primer lugar se presentaron los resultados de la caracterización (morfología y estructura cristalina) de las superficies de las probetas de dos aleaciones de titanio (TiG2 y TiG5) que fueron preparadas metalográficamente para luego ser oxidadas. Luego se puso a punto una técnica de preparación metalográfica de las mismas empleando etapas de desbaste, pulido intermedio con pasta de diamante, y pulido final con suspensión de sílice coloidal y, finalmente se presentaron las microestructuras de las aleaciones, que se relacionaron con los óxidos naturales.

La técnica de pulido optimizada permitió alcanzar una terminación especular con una rugosidad final R_a de $0,02 \mu\text{m}$, que cumple con la exigencia de $R_a < 0,05 \mu\text{m}$, fijada por la hemocompatibilidad necesaria para el objetivo buscado de utilizar estos materiales para la construcción de una válvula cardíaca.

Las mismas etapas y reactivos sirvieron tanto para TiG5 (barra y plancha) como para TiG2, aunque en esta última los tiempos de tratamiento necesarios para la misma terminación fueron mayores, debido fundamentalmente a la ductilidad del material, que favoreció la formación de empaste y defectos.

El ataque químico reveló que la plancha TiG2 presenta granos α de aproximadamente 50 μm , cinco veces superiores a los granos α de las estructuras de TiG5 ($< 10 \mu\text{m}$), que se hallan rodeados de granos β . En el caso de las probetas TiG5, la morfología de los granos dependió del origen de las piezas de las cuales se obtuvo la probeta.

Las superficies especulares obtenidas con el proceso optimizado (sin el ataque químico que revela la microestructura) se utilizaron como sustrato para las oxidaciones térmicas y anódicas con las que se obtuvieron los recubrimientos de TiO_2 , cuyos resultados se describen en los Capítulos V al VIII.

El proceso de pulido descrito en este Capítulo se limita a la preparación de muestras planas, necesarias para la correcta caracterización de los recubrimientos. Sin embargo, dado que el objetivo final del proyecto en el que se enmarca la presente Tesis de Doctorado es la fabricación de una válvula cardíaca, resulta necesario resolver el pulido de piezas cóncavas, como las que componen el prototipo de la válvula (ver Capítulo II, Sección 2). Debido a esto se ha iniciado con el estudio de la técnica de electropulido de aleaciones de titanio. Los avances obtenidos hasta el momento se presentan en el Apéndice ii.

REFERENCIAS del Capítulo IV

- [1] Struers Application Notes: Metallographic preparation of titanium, www.struers.com, 11-12-2012.
- [2] S. Okawa, K. Watanabe: Chemical mechanical polishing of titanium with colloidal silica containing hydrogen peroxide - mirror polishing and surface properties; *Dental Materials Journal*, 28 (1) (2009) 68-74.
- [3] M.F. Maitz, M-T. Pham, E. Wieser: Blood compatibility of titanium oxides with various crystal structure and element doping; *Journal of Biomaterials Applications*, 17 (2003) 303-319.
- [4] E. Mahé, D. Devilliers: Surface modification of titanium substrates for the preparation of noble metal coated anodes; *Electrochimica Acta*, 46 (2000) 629-636.
- [5] P.C. Favilla: Resistencia al desgaste y adherencia de recubrimientos de óxido de titanio sobre Ti-6Al-4V. Tesis presentada para optar al título de Magister en Ciencia y Tecnología, mención Materiales. Directores: Dr. Carlos E. Schvezov, Dr. Mario R. Rosenberger. Universidad Nacional de General San Martín, Comisión Nacional de Energía Atómica, Instituto de Tecnología "Prof. Jorge A. Sabato "; 2008.
- [6] N. Masahashi, Y. Mizukoshi, S. Semboshi, N. Ohtsu: Enhanced photocatalytic activity of rutile TiO₂ prepared by anodic oxidation in a high concentration sulfuric acid electrolyte; *Applied Catalysis B: Environmental*, 90 (2009) 255-261.
- [7] Metal Handbook ASM, Volumen 2. Wrought Titanium and Titanium alloys, 1846 p.
- [8] C. Leyens, M. Peters: Titanium and titanium alloys, Wiley-VCH, Germany, 2004, 512 p.
- [9] D. Capek, M.-P. Gigandet, M. Masmoudi, M. Wery, O. Banakh: Long-time anodisation of titanium in sulphuric acid; *Surface & Coatings Technology*, 202 (2008) 1379-1384.
- [10] M.I. Jones, I.R. McColl, D.M. Grant, K.G. Parker, T.L. Parker: Haemocompatibility of DLC and TiC-TiN interlayers on titanium; *Diamond & Related Materials*, 8 (1999) 457-462.
- [11] T. Hasebe, T. Ishimaru, A. Kamijo, Y. Yoshimoto, T. Yoshimura, S. Yohena, H. Kodama, A. Hotta, K. Takahashi, T. Suzuki: Effects of surface roughness on anti-thrombogenicity of diamond-like carbon films; *Diamond & Related Materials*, 16 (2007) 1343-1348.
- [12] F. Berberich, W. Matz, U. Kreissig, E. Richter, N. Schell, W Möller: Structural characterisation of hardening of Ti-Al-V alloys after nitridation by plasma immersion ion implantation; *Applied Surface Science*, 179 (2001) 13-19.
- [13] P.A. Dearnley, K.L. Dahma, H. Çimenoglu: The corrosion-wear behaviour of thermally oxidised CP-Ti and Ti-6Al-4V; *Wear*, 256 (2004) 469-479.
- [14] Y. Tanaka, E. Kobayashi, S. Hiromoto, K. Asami, H. Imai, T. Hanawa: Calcium phosphate formation on titanium by low-voltage electrolytic treatments; *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 18 (2007) 797-806.

Capítulo V

OBTENCIÓN DE RECUBRIMIENTOS DE TiO_2 MEDIANTE OXIDACIÓN TÉRMICA DE Ti-6Al-4V (TiG5)

INTRODUCCIÓN

El producto de la oxidación del titanio cuando se lo expone a la atmósfera es TiO_2 de tipo n, razón por la cual los iones oxígeno pueden difundir a través de la capa de óxido, de manera que el frente de oxidación es la interfaz metal-óxido. La fuerza impulsora del proceso de oxidación del titanio, cuando se lo expone al aire, es la elevada afinidad de este material por el oxígeno [1]. La oxidación térmica, es una de las técnicas más simples de obtención de óxidos a partir de los metales, que consiste en exponer al material a una atmósfera oxidante favorecida por una elevada temperatura.

Dada la gran afinidad del titanio por el oxígeno, es preciso controlar la atmósfera en la que se realiza la oxidación a fin de conseguir resultados reproducibles, razón por la cual en el presente Capítulo se evalúa el efecto del enriquecimiento del aire con oxígeno. Para ello se utilizó el oxígeno como producto de la electrólisis del agua a fin de aprovechar la generación secundaria de un equipo destinado principalmente a la generación de hidrógeno como fuente alternativa de energía.

Se realizaron tratamientos isotérmicos en el rango de temperaturas entre 500 °C a 650 °C porque, de acuerdo a la literatura, la oxidación a menores temperaturas produce óxidos con pobres propiedades mecánicas debido a la insuficiente incorporación de oxígeno al material base; y a mayores temperaturas disminuye la adhesión del óxido y aparecen fisuras debido a los efectos térmicos durante la oxidación [2-5].

En el presente Capítulo se evalúan diferentes parámetros del proceso de oxidación térmica y se analiza su influencia en las características superficiales de los recubrimientos, como color, morfología, rugosidad, espesor y estructura cristalina. Los parámetros analizados fueron: tiempo y concentración de oxígeno en la atmósfera oxidante (Sección 1) y temperatura y tiempo del tratamiento térmico (Sección 2). El objetivo fundamental radicó en acotar el rango de cada uno de ellos que permitiera obtener los recubrimientos con las características deseadas de homogeneidad y baja rugosidad superficial.

Al inicio de cada Sección se especifican brevemente las condiciones en las cuales fueron obtenidos los recubrimientos, es decir qué parámetros se mantuvieron constantes y el rango de variación de los parámetros involucrados. Más detalles de cada proceso se encuentran en el Capítulo III, Sección 2.1.

1. Evaluación de la influencia del tiempo y la atmósfera oxidante en las características de los recubrimientos

El estudio se realizó en probetas obtenidas a partir de la barra de la aleación TiG5. Se realizaron tratamientos isotérmicos a 650 °C durante 0,5, 2 y 24 h en atmósferas con diferentes contenidos de oxígeno: aire sin enriquecer con oxígeno (Ai) y aire enriquecido con oxígeno electrolítico (Ox). Las probetas se nombran indicando la atmósfera utilizada (Ai u Ox), seguida de la temperatura (T en °C) y el tiempo del tratamiento térmico (t en h), ej. *Ai-T600-t0,5*; *Ox-T600-t2*, etc.

1.1. Evaluación de la influencia del tiempo y la atmósfera oxidante en el color de los recubrimientos

Tal como se ha mencionado en el Capítulo II, la oxidación térmica cambia el color de la superficie de las probetas. Es posible obtener una amplia gama de colores, dependiendo del espesor de la capa de óxido formada [6].

En la Figura V.1 se presentan las macrografías y las micrografías ópticas de las probetas oxidadas en diferentes condiciones (atmósferas y tiempos). Puede observarse que la probeta *Ai-T650-t0,5* fue la única del grupo que presentó un color azul macroscópicamente uniforme (Figura V.1 (a)). La probeta *Ai-T650-t2*, macroscópicamente presentó diferentes colores dando un efecto tornasolado, que también se observó a nivel microscópico (Figura V.1 (b)). La probeta oxidada en aire durante más tiempo (*Ai-T650-t24*) presentó macroscópicamente un color marrón, aunque al microscopio se observaron zonas de diferentes colores. Por otro lado, las muestras oxidadas en atmósfera enriquecida con oxígeno presentaron, en general, defectos superficiales más evidentes. Así, la probeta *Ox-T650-t0,5* presentó defectos superficiales en forma de puntos más intensos de color azul sobre el fondo celeste (Figura V.1 (d)) y la probeta *Ox-T650-t2* presentó manchas oscuras aisladas (Figura V.1 (e)).

En la Figura V.2 se presentan comparativamente las superficies observadas en los bordes de las probetas. La probeta oxidada en aire durante 0,5 h no presentó efecto de borde (Figura V.2 (a)). Sin embargo, las oxidaciones con tratamientos más prolongados en aire (2 h y 24 h) produjeron efectos de borde, que se hicieron evidentes por un cambio de coloración del óxido en los extremos de las probetas (Figura V.2 (b) y (c)). Resultados similares, aunque de mayor efecto de borde para tiempos de oxidación más prolongados se obtuvieron con la oxidación en atmósfera enriquecida con oxígeno, como puede observarse en la Figura V.2 (e), mientras que se observa sólo un pequeño cambio de coloración en el borde de la probeta *Ox-T650-t0,5* (Figura

V.2 (d)).

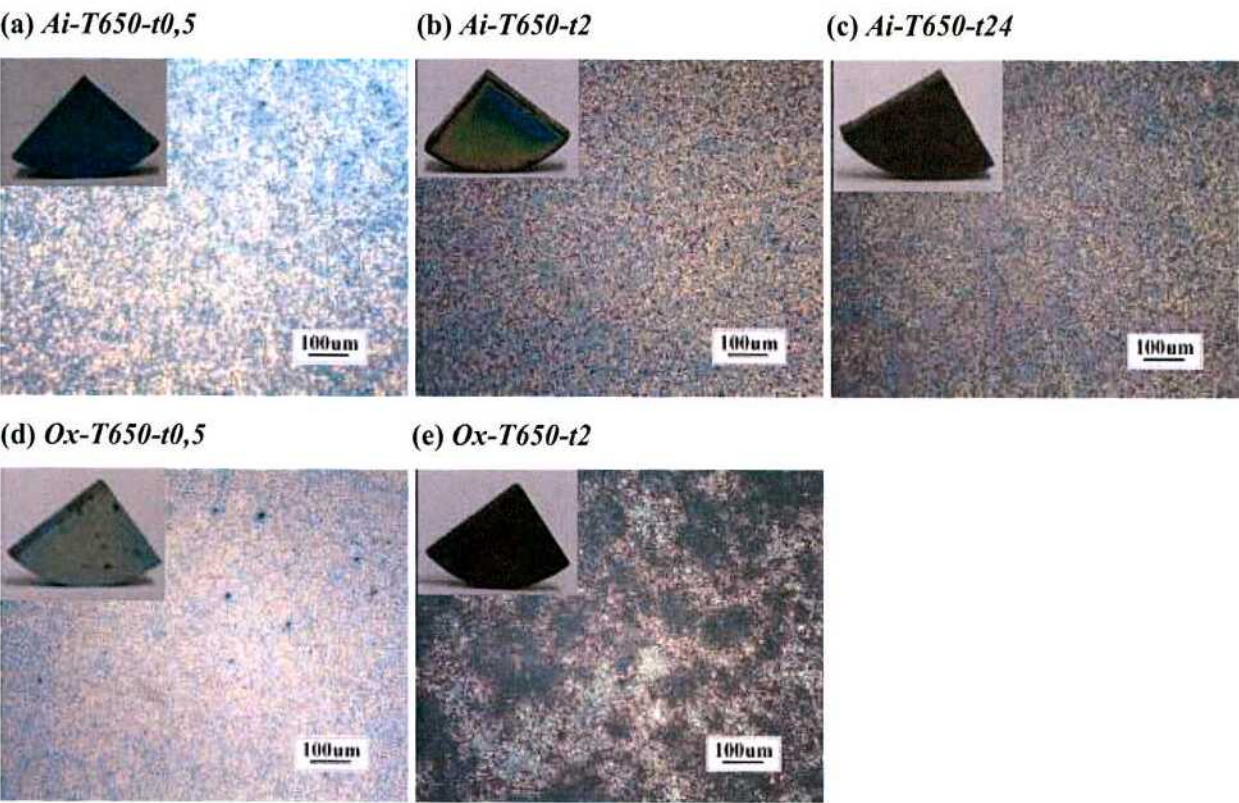


Figura V.1. Macrografías y micrografías ópticas de las probetas oxidadas en atmósfera de aire y de aire enriquecido con oxígeno a 650 °C durante diferentes intervalos de tiempo.

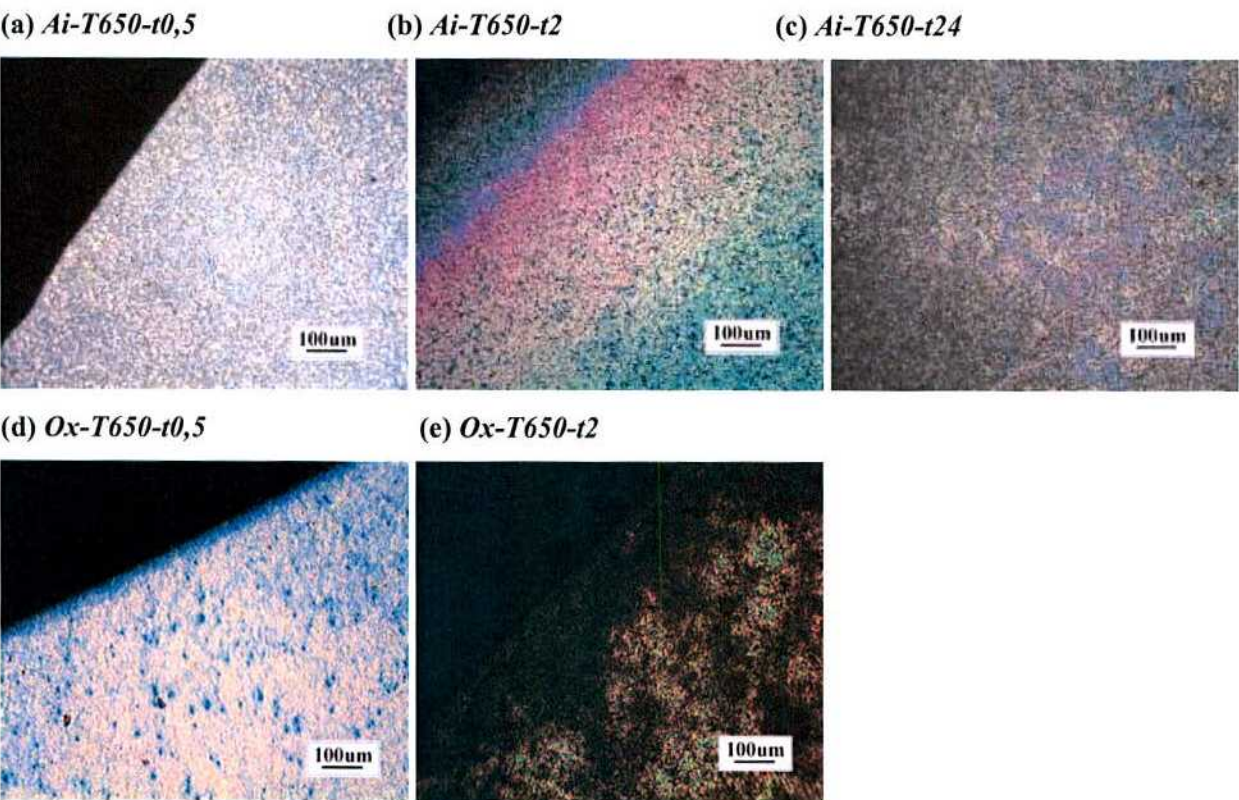


Figura V.2. Micrografías ópticas de los bordes de las probetas oxidadas en atmósfera de aire y de aire enriquecido con oxígeno a 650 °C durante diferentes intervalos de tiempo.

1.2. Evaluación de la influencia del tiempo y la atmósfera oxidante en la morfología y la rugosidad de los recubrimientos

En la Figura V.3 se presentan micrografías MEB de los recubrimientos oxidados en diferentes atmósferas durante distintos tiempos.

Al comparar la morfología de las superficies oxidadas en aire (Figura V.3 (a)-(c)), con la estructura de granos α y β presentada en el Capítulo IV, Sección 3, puede notarse una gran similitud que permite inducir la oxidación selectiva de una fase respecto a la otra. Una explicación posible sería que, como el oxígeno es más soluble en la fase α (*hcp*) que en la fase β (*bcc*) [7], esta última se saturaría más rápidamente de oxígeno, produciéndose un mayor crecimiento superficial del óxido sobre β , mientras que hay una mayor difusión del oxígeno en la fase α [2].

En las Figura V.3 (a)-(c) puede observarse, además, que hubo un aumento de la mencionada oxidación selectiva con el tiempo de exposición de las probetas oxidadas en aire a 650 °C.

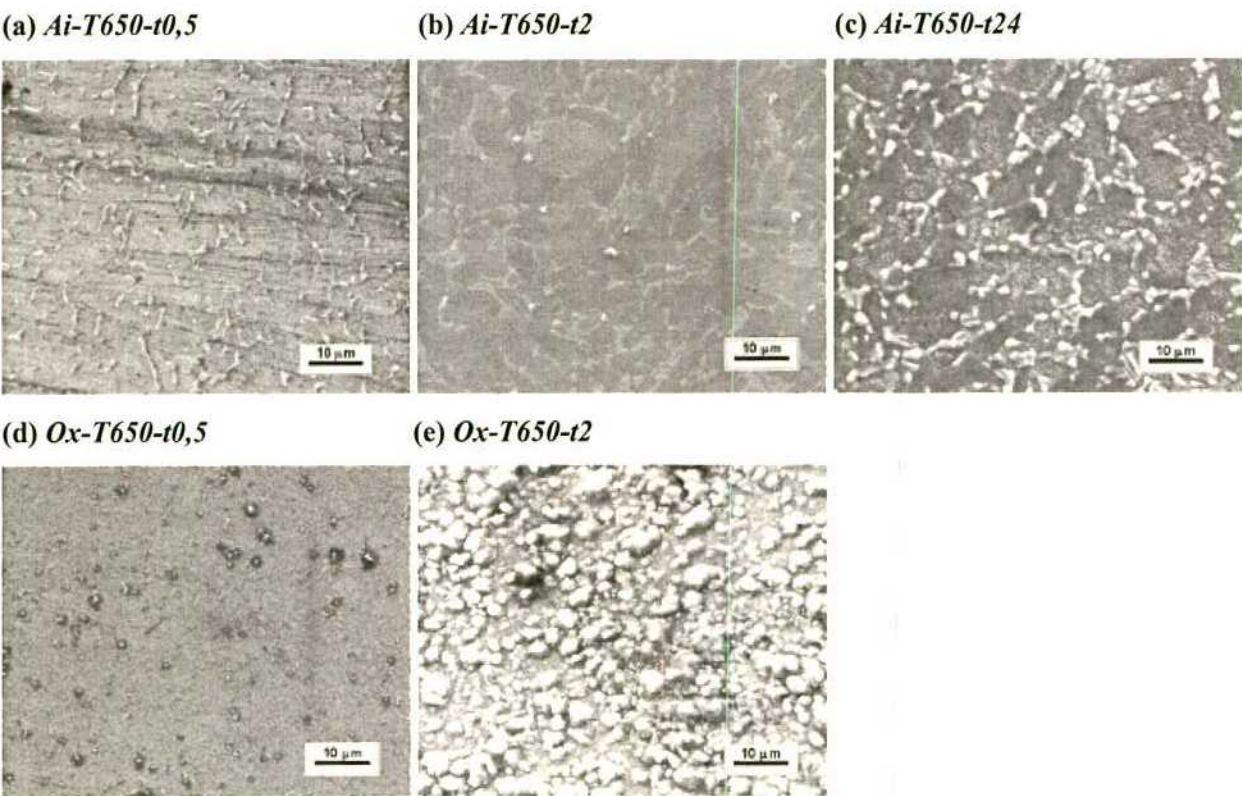


Figura V.3. Micrografías MEB de las probetas oxidadas en atmósfera de aire y de aire enriquecido con oxígeno a 650 °C durante diferentes intervalos de tiempo.

Del mismo modo, García-Alonso y col. [8] al oxidar térmicamente en aire la aleación

TiG5 a 700 °C durante 1 h encontraron pequeñas zonas aisladas de óxido, cuya morfología, tamaño y distribución coincidían con las fases α y β del sustrato.

Güçlü y col. [9] reportaron que el límite de saturación de 34 % at. de oxígeno en Ti α se alcanza inmediatamente en la interfaz óxido/sustrato y a partir de allí la disolución de oxígeno en la red cristalina del sustrato disminuye gradualmente. Según García-Alonso y col. [8] durante la oxidación, el oxígeno avanza por difusión endureciendo la superficie inmediata del sustrato mediante su incorporación en la interfaz, creando una zona llamada “zona de difusión de oxígeno” [9].

En las muestras oxidadas en atmósfera enriquecida de oxígeno (Figura V.3 (d) y (e)) la morfología obtenida está formada por “aglomerados” de mayor uniformidad que los observados en las oxidaciones en aire, lo que puede deberse a la pureza del gas y al estado controlado de la atmósfera. En este caso, el límite de saturación de la fase α se alcanzaría más rápidamente debido al mayor contenido de oxígeno de la atmósfera. Resultados similares de crecimiento en forma de aglomerados fueron informados por De Las Heras y col. [6] para TiG2 oxidado en atmósfera de oxígeno.

Independientemente de la morfología de los óxidos, al comparar las muestras oxidadas en aire sólo y en aire enriquecido con oxígeno puede observarse que hay una aceleración de la oxidación en la atmósfera enriquecida con oxígeno respecto a la de aire sin enriquecimiento ya que se observa mayor crecimiento del óxido en oxígeno durante 2 h (Figura V.1 (e) y Figura V.3 (e)) que en aire durante 24 h (Figura V.1 (c) y Figura V.3 (c)).

Tabla V.1. Valores de rugosidad, R_a y R_z , del sustrato y de las probetas oxidadas térmicamente en atmósfera de aire y de aire enriquecido con oxígeno a 650 °C durante diferentes intervalos de tiempo.

Probetas	R_a [μm]	R_z [μm]
TiG5	0,020	0,100
Ai-T650-t0,5	0,008	0,089
Ai-T650-t2	0,013	0,164
Ai-T650-t24	0,081	0,662
Ox-T650-t0,5	0,007	0,068
Ox-T650-t2	0,174	1,357

En cuanto a la rugosidad de los recubrimientos, de acuerdo a los valores de R_a y R_z presentados en la Tabla V.1 y coincidiendo con lo observado en las micrografías de la Figura V.3, la oxidación en los dos tipos de atmósferas, provocó un aumento de la rugosidad de los

recubrimientos con el aumento del tiempo de tratamiento [10]. Estos resultados coinciden con los de Gülleryüz y col. [11] que realizaron tratamientos de oxidación térmica en aire, de la aleación TiG5 a 600 °C y a 650 °C durante tiempos prolongados, entre 12 y 60 h.

El hecho que las muestras *Ai-T650-t0,5*, *Ai-T650-t2* y *Ox-T650-t0,5* presenten valores de R_a inferiores a la rugosidad del sustrato sin recubrir (TiG5) se justificaría con lo reportado por Kumar y col. [5] quienes sugieren que ocurre un proceso de nucleación del óxido en toda la superficie de las muestras inmediatamente al ponerse en contacto con el oxígeno, formándose primero una fina capa de óxido, que equipara la rugosidad inicial del sustrato. Con el tiempo de tratamiento, seguiría la formación de los aglomerados, que luego cubren toda la superficie, aumentando la rugosidad superficial.

Como se evidencia en la Tabla V.1, al comparar los valores de R_a de *Ai-T650-t24* y *Ox-T650-t2*, el efecto del aumento de la rugosidad con el tiempo del tratamiento térmico es mayor en el caso de las muestras oxidadas en atmósfera enriquecida de oxígeno, tal como se ha mencionado al analizar las morfologías de los óxidos, presentadas en las micrografías de la Figura V.3.

1.3. Evaluación de la influencia del tiempo y la atmósfera oxidante en el espesor de los recubrimientos

Es preciso aclarar que en este grupo de probetas en particular, no se ha calculado el espesor de los recubrimientos, debido fundamentalmente a la geometría de las mismas, que no permitió el empleo de la técnica de reflectometría de rayos X (RRX) utilizada en esta Tesis para tal fin. Sin embargo a partir de la siguiente Sección (más precisamente en la Sección 2.3) se presentan valores de espesores calculados con esta técnica, descrita en el Capítulo II. A continuación se presentan estimaciones de los espesores de los recubrimientos a partir de valores de la literatura, para dar una idea de cómo influyeron las variables estudiadas en esta Sección (atmósfera y tiempo) en el espesor de los recubrimientos.

Velten y col. [12] que oxidaron la aleación TiG5 en aire a 600 °C informaron relaciones de color en función del espesor del óxido, a partir de las cuales, y por coincidencia con los colores obtenidos en el presente trabajo, se puede estimar que la muestra azul correspondiente a la oxidación en el aire durante 0,5 h (*Ai-T650-t0,5*) tiene un espesor entre 40 y 50 nm. En tanto la probeta de color celeste, correspondiente a la oxidación en atmósfera enriquecida con oxígeno durante el mismo tiempo (*Ox-T650-t0,5*) tendría entre 50 y 80 nm. Según estos autores, a espesores mayores de 80 nm no habría relación entre el color y el espesor del óxido obtenido

mediante oxidación térmica [12]. Los mismos autores [12] presentaron una curva de espesor en función del tiempo de oxidación de la aleación TiG5 a 600 °C, a partir de la cual podemos estimar que la muestra oxidada en aire durante 2 h (*Ai-T650-t2*) tendría un espesor superior a los 150 nm, debido a que en este trabajo se empleó una temperatura mayor (650 °C).

Por otro lado, la muestra oxidada en aire durante 24 h (*Ai-T650-t24*) daría un óxido de cerca de 5 μm de espesor, de acuerdo a Güleriyüz, y Çimenoglu [11] que oxidaron la misma aleación en similares condiciones. Como se ha mencionado previamente, en la Figura V.3 (e) correspondiente a la muestra *Ox-T650-t2*, hay evidencia de mayor oxidación que en la *Ai-T650-t24*, por lo que la primera tendría un espesor superior a los 5 μm .

En la Tabla V.2 se resumen los valores aproximados de los espesores de cada probeta, inducidos a partir de la literatura.

Tabla V.2. Colores y espesores de los recubrimientos de las probetas oxidadas en atmósfera de aire y de aire enriquecido con oxígeno a 650 °C durante diferentes intervalos de tiempo.

Probeta	color	e [nm]
<i>Ai-T650-t0,5</i>	azul	40 – 50 ^(a)
<i>Ai-T650-t2</i>	tornasolado	≥ 150 ^(a)
<i>Ai-T650-t24</i>	marrón	5000 ^(b)
<i>Ox-T650-t0,5</i>	celeste	50 – 80 ^(a)
<i>Ox-T650-t2</i>	negro	> 5000 ^(b)

^(a) Valores estimados usando la referencia [12]; ^(b) valores estimados usando la referencia [11].

1.4. Evaluación de la influencia del tiempo y la atmósfera oxidante en la estructura cristalina de los recubrimientos

En la Figura V.4 se presentan comparativamente los difractogramas del sustrato TiG5 y de las probetas recubiertas mediante oxidación térmica en atmósferas de aire con y sin enriquecimiento de oxígeno a diferentes tiempos. Puede observarse que en la totalidad de los difractogramas aparecen picos de las fases α y β de la aleación TiG5 [13], lo que estaría indicando que los rayos X atraviesan la capa de óxido y llegan al sustrato a pesar de la incidencia rasante de 1° utilizada en la DRX (ver Capítulo III, Sección 3.4), razón por la cual se colocó el espectro del sustrato para identificar y diferenciar sus picos de los del recubrimiento de óxido.

Es conveniente mencionar que los picos de Ti α están levemente desplazados hacia la izquierda de los picos patrones, es decir hacia valores menores del ángulo de difracción de Bragg

(2 θ). Esto podría deberse a que la disolución del oxígeno en el sustrato provoque un aumento en el parámetro de red de Ti α . Este resultado se corresponde con los hallados por Guleryuz y col. [2] en la misma aleación y por De Las Heras y col. [6] en TiG2.

Al respecto, Ting y col. [14] reportaron que el pico (002) correspondiente a Ti α se corre gradualmente a menores ángulos 2 θ (de 38,41° a 37,12°) al aumentar el tiempo de oxidación como resultado de la incorporación de átomos de oxígeno en la estructura del titanio. Como el proceso de oxidación del titanio está controlado por difusión, inicialmente se produce una rápida adsorción de oxígeno en la superficie del titanio, causando la formación de una capa de óxido, a través de la cual difunde oxígeno hacia la red de Ti α . Por lo tanto, la estructura del Ti pasa a estar enriquecida por oxígeno (Ti_2O) antes que se detecte por DRX la estructura del rutilo del TiO_2 , es decir que, antes de la transformación completa de Ti a TiO_2 , la fase Ti_2O , enriquecida en oxígeno, actúa como intermediario cristalográfico y produce energía de deformación debido a las diferencias entre los parámetros de red de los cristales de Ti_2O y TiO_2 . Kumar y col. [5] al oxidar Ti cp a 650 °C también encontraron picos correspondientes a oxígeno difundido en Ti (al que llamaron Ti(O)).

Los difractogramas de las muestras oxidadas durante 0,5 h, tanto en atmósfera de aire solo (*Ai-T650-t0,5*, en Figura V.4 (a)) como en la enriquecida con oxígeno (*Ox-T650-t0,5* en Figura V.4 (b)), presentan solamente pequeños picos de la fase rutilo, lo que podría deberse a un crecimiento de esta fase a partir del óxido natural preexistente.

En los difractogramas de las muestras oxidadas durante 2 h en ambos tipos de atmósferas (*Ai-T650-t2* y *Ox-T650-t2*) se presentan picos de anatasa y rutilo. También en la muestra tratada en aire durante 24 h (*Ai-T650-t24*) aparecen ambas fases, y puede observarse la mayor proporción de rutilo indicando la transformación de anatasa a rutilo (fase más estable) con el tiempo de tratamiento a 650 °C.

Güleriüz and Çimenoglu [2, 11] reportaron la presencia de la fase anatasa de TiO_2 en TiG5 oxidada a 600 °C durante 24 y 48 h, en tanto que con la oxidación a 650 °C durante 48 h sólo aparecen picos de la fase rutilo, indicando la transformación completa de anatasa en rutilo en esas condiciones de oxidación.

Es conveniente mencionar que los espectros de difracción de las muestras oxidadas durante mayor tiempo en ambas atmósferas (*Ai-T650-t24* y *Ox-T650-t2*) presentan dos picos a 2 θ 42,5° y 67,5° que no han podido ser identificados con certeza, pero podrían corresponder a Al_2TiO_5 y a Al_2O_3 respectivamente [15, 16]. Al respecto, algunos autores reportan que a mayores temperaturas y tiempos de exposición aumenta la probabilidad de que aparezcan especies de Al y

V en la composición del óxido [8]. De hecho, García-Alonso y col. [8], en óxidos obtenidos sobre TiG5 a 700 °C durante 1 h, detectaron en la superficie externa del óxido, una zona enriquecida de Al y una zona interior con concentraciones tanto de Al como de V.

La posibilidad de aparición de especies de Al y V, sumado al mencionado aumento de la rugosidad con el tiempo de tratamiento, limitan las condiciones en las que puede ser oxidado térmicamente el TiG5 para la aplicación deseada de construcción de una válvula cardíaca. Razón por la cual en la siguiente Sección se discuten los resultados de la oxidación térmica a menores temperaturas y tiempos (500 y 600 °C durante 0,5 y 1 h).

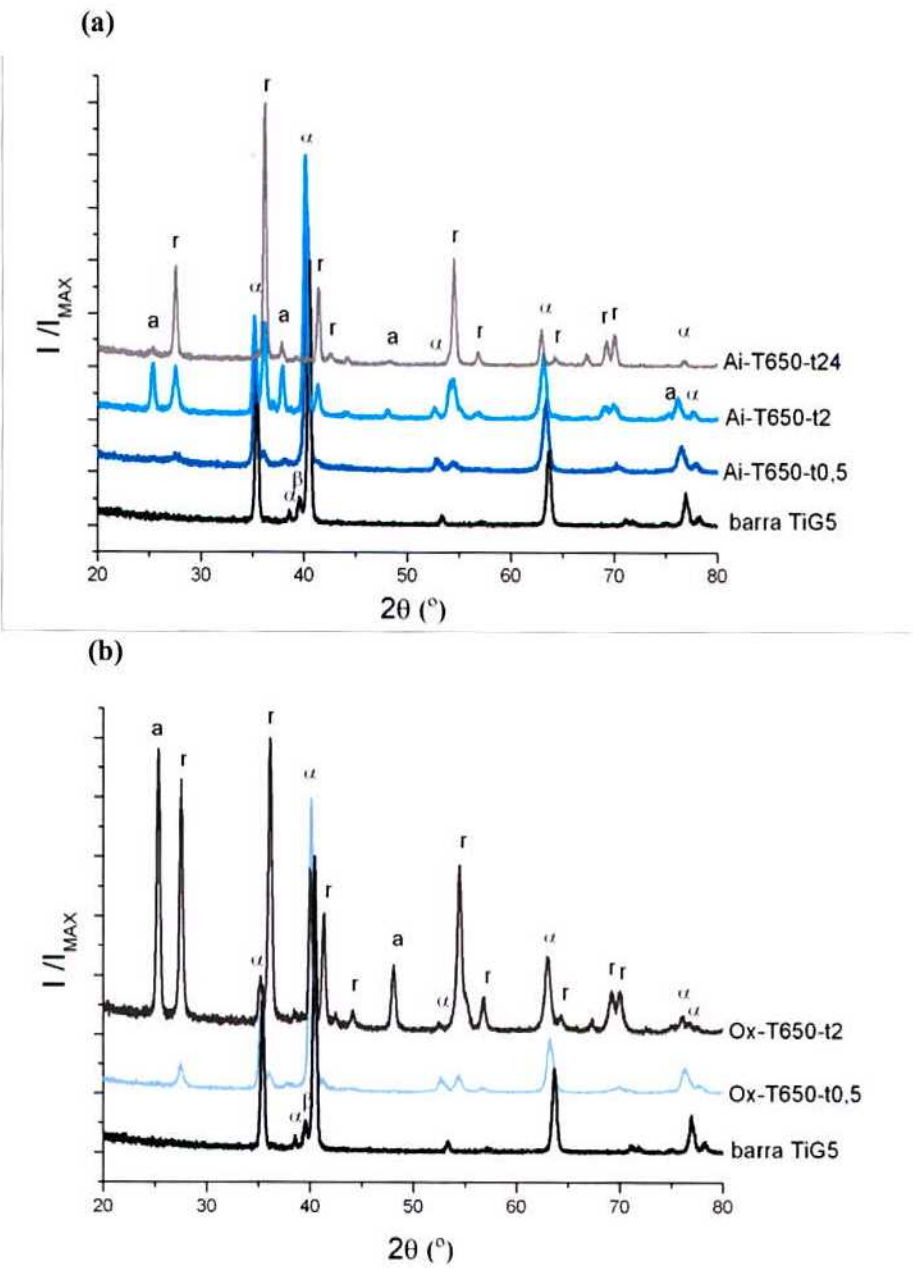


Figura V.4. Difractogramas del sustrato y de las probetas oxidadas térmicamente durante diferentes intervalos de tiempo en atmósfera de: a) aire; b) aire enriquecido con oxígeno. a = anatasa, r = rutilo, α = fase α de TiG5, β = fase β de TiG5.

2. Evaluación de la influencia del tiempo y la temperatura de oxidación en las características de los recubrimientos

El estudio se realizó en probetas obtenidas a partir de una plancha de la aleación TiG5. Se realizaron tratamientos isotérmicos a 500 °C y 600 °C durante 0,5 y 1 h en atmósfera de aire (Ai). También se realizó un tratamiento térmico (TT) con rampa de calentamiento de 10 °C/min hasta 500 °C, temperatura que se mantuvo constante durante 1 h. Tal como en la Sección anterior, las probetas se nombran con la atmósfera utilizada (Ai), seguida de la temperatura (T en °C) y el tiempo del tratamiento térmico (t en h), ej. *Ai-T600-t0,5*; *Ai-T500-t1*, etc. La probeta con rampa de calentamiento se nombra *TT-Ai-T500-t1*.

2.1. Evaluación de la influencia del tiempo y la temperatura de oxidación en el color de los recubrimientos

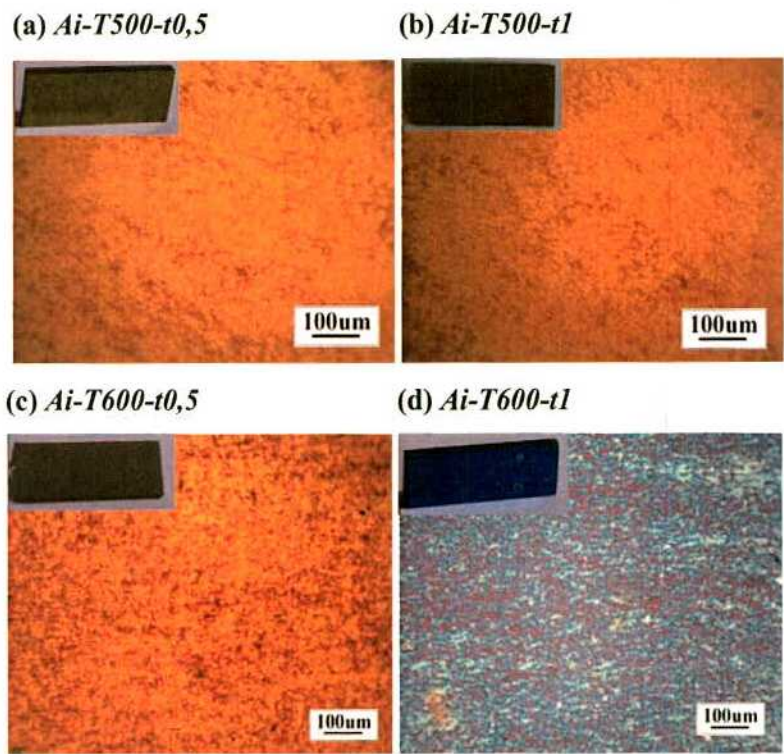


Figura V.5. Macrografías y micrografías ópticas de las probetas oxidadas en aire a distintas temperaturas y durante diferentes intervalos de tiempo.

En la Figura V.5 se presentan macrografías y micrografías ópticas de las probetas oxidadas en diferentes condiciones (temperaturas y tiempos). Puede observarse que tanto las probetas que fueron oxidadas a 500 °C, a diferentes tiempos, como la probeta que fue oxidada a 600 °C durante 0,5 h son doradas y muy similares entre sí (Figura V.5 (a) a (c)). Por otro lado, la muestra oxidada a 600 °C durante 1 h resultó de color azul (Figura V.5 (d)).

En la Figura V.6 se puede observar que no hay efecto de borde en las condiciones de oxidación utilizadas en esta Sección.

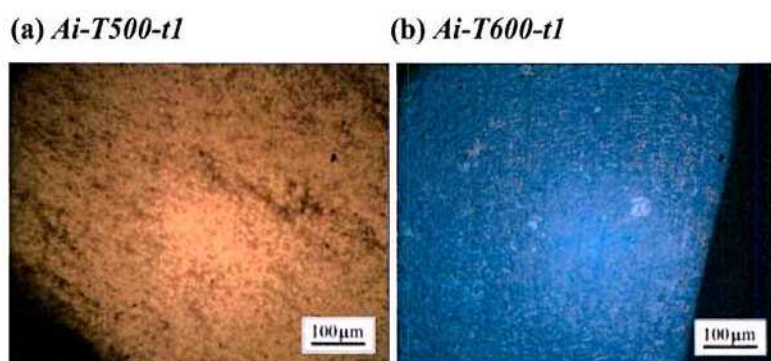


Figura V.6. Micrografías ópticas de los bordes de las probetas oxidadas en aire durante 1 h a 500 °C y a 600 °C.

2.2. Evaluación de la influencia del tiempo y la temperatura de oxidación en la morfología y rugosidad de los recubrimientos

En las micrografías MEB de la Figura V.7 no se observa diferencia apreciable entre las superficies de los óxidos obtenidos a 500 °C y 600 °C durante 1 h. La morfología observada corresponde a la de una capa superficial homogénea. Kumar y col. [5] también observaron homogeneidad en los óxidos crecidos a 500 °C pero durante 24 h, lo que indicaría que el tiempo a 500 °C no influye significativamente en la morfología de los óxidos.

En las micrografías MEB de la Figura V.7 (a) y (b) se observan, en color gris claro, estructuras similares a la fase β , lo que estaría de acuerdo con lo mencionado en la Sección anterior de este Capítulo (Sección 1) respecto al crecimiento selectivo del óxido sobre las diferentes fases del sustrato.

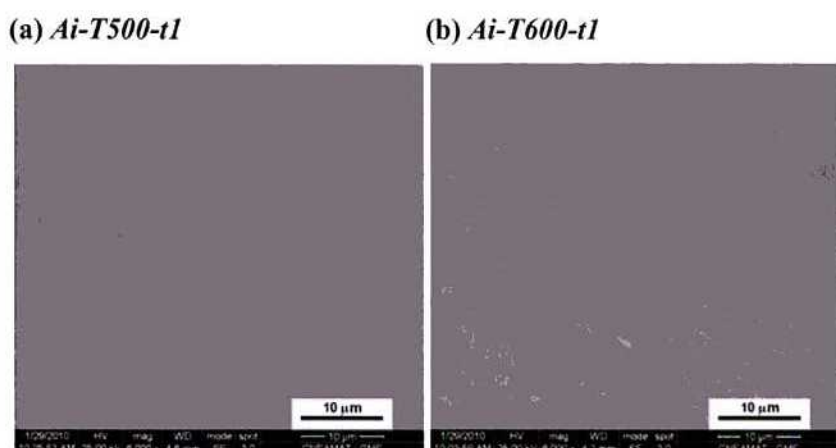


Figura V.7. Micrografías MEB de las probetas oxidadas en aire durante 1 h a 500 °C y a 600 °C.

En la Tabla V.3 se presentan los valores de rugosidad superficial, R_a y R_z . Puede observarse que los valores de rugosidad de los recubrimientos son ligeramente menores o del orden del valor correspondiente al sustrato y que no hay diferencias significativas entre los valores en función del tiempo y la temperatura de los tratamientos utilizados en la presente Sección. Como se ha mencionado previamente (Sección 1), la rugosidad de las superficies oxidadas aumenta al aumentar el tiempo y la temperatura de oxidación. Por ejemplo, Güleriyüz y col. [11] reportaron valores de rugosidad R_a 0,5 μm y 0,8 μm (medidos con perfilómetro) de muestras oxidadas a 600 °C durante 24 y 60 h respectivamente. A los mismos tiempos y a 650 °C, reportaron valores de rugosidad R_a 1,2 μm y 1,4 μm respectivamente.

Tabla V.3. Valores de rugosidad, R_a y R_z , del sustrato y de las probetas oxidadas térmicamente en aire a diferentes temperaturas y tiempos.

<i>Probetas</i>	<i>R_a [μm]</i>	<i>R_z [μm]</i>
<i>TiG5</i>	<i>0,020</i>	<i>0,100</i>
<i>Ai-T500-t0,5</i>	<i>0,013</i>	<i>0,091</i>
<i>Ai-T500-t1</i>	<i>0,023</i>	<i>0,118</i>
<i>TT-Ai-T500-t1</i>	<i>0,021</i>	<i>0,130</i>
<i>Ai-T600-t0,5</i>	<i>0,021</i>	<i>0,139</i>
<i>Ai-T600-t1</i>	<i>0,029</i>	<i>0,179</i>

2.3. Evaluación de la influencia del tiempo y la temperatura de oxidación en el espesor de los recubrimientos

En la Figura V.8 se presentan las curvas de RRX a partir de las cuales se determinó el espesor de los recubrimientos, siguiendo los cálculos descriptos en el Apéndice iii. Las curvas se grafican como intensidad de la radiación X en función del ángulo de incidencia (θ).

Como puede observarse en las curvas de la Figura V.8, la intensidad de la radiación X decrece desde un valor máximo a medida que aumenta el ángulo de incidencia pero no de una forma monotonica, sino que lo hace presentando oscilaciones, cuyo período se relaciona inversamente con el espesor de los recubrimientos, según se ha descripto en el Capítulo II, Sección 7.4; en el que también se ha señalado que de las diferentes partes de la curvas de RRX se puede obtener diferente información de la película y del sustrato, tales como la densidad y la rugosidad.

En la Figura V.8 puede observarse la similitud entre las curvas correspondientes a *Ai-*

$T500-t1$ y a $TT-Ai-T500-t1$. Ambas presentan oscilaciones con períodos grandes, indicando que el espesor es pequeño. Además, de acuerdo a lo detallado en el Capítulo II, la escasa amplitud de las oscilaciones indicaría un bajo contraste entre las densidades del sustrato y el recubrimiento [17, 18], y por otro lado, como las oscilaciones llegan hasta el final del barrido manteniendo una amplitud constante, se puede inducir que las rugosidades del sustrato y de la superficie son del mismo orden de magnitud, coincidiendo con los valores de rugosidad presentados en la Tabla V.3.

La curva correspondiente a la muestra $Ai-T600-t1$, no presenta oscilaciones, por lo que no se ha podido calcular el espesor, que se ha estimado a partir de la literatura, según se cita en la Tabla V.4.

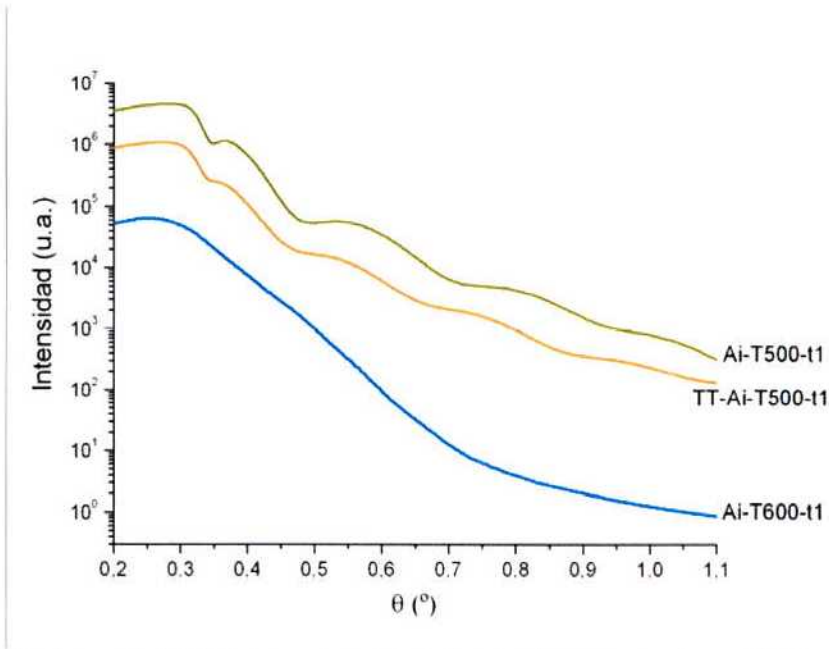


Figura V.8. Curvas de RRX de las probetas oxidadas térmicamente en aire a 500 °C y a 600 °C.

Tabla V.4. Colores y espesores de los recubrimientos de las probetas oxidadas en atmósfera de aire a diferentes temperaturas y tiempos.

Probeta	color	e [nm]
$Ai-T500-t0,5$	dorado	≤ 20 ^(a)
$Ai-T500-t1$	dorado	20 ^(b)
$TT-Ai-T500-t1$	dorado	23 ^(b)
$Ai-T600-t0,5$	dorado	≥ 20 ^(a)
$Ai-T600-t1$	azul	40 – 50 ^(c)

^(a) Valores calculados a partir de valores medidos y condiciones de oxidación; ^(b) valores medidos por RRX; ^(c) valor estimado usando la referencia [12].

En la Tabla V.4 se resumen los colores y los valores de espesores de los recubrimientos. Puede observarse que el tratamiento térmico que incluye una rampa de calentamiento (*TT-Ai-T500-t1*) provoca un aumento del 15% en el espesor con respecto al tratamiento isotérmico, a la misma temperatura (*Ai-T500-t1*), debido al mayor tiempo que estuvo la probeta a elevada temperatura durante la rampa de calentamiento.

2.4. Evaluación de la influencia del tiempo y la temperatura de oxidación en la estructura cristalina de los recubrimientos

En la Figura V.9 se muestran comparativamente los difractogramas del sustrato (plancha TiG5) y de los recubrimientos obtenidos en diferentes condiciones. En la totalidad de los difractogramas se observan los picos de las fases α y β de la aleación TiG5 [13], lo que indicaría, como se ha mencionado en la Sección 1.4 anterior, que los rayos X atraviesan la capa de óxido y llegan al sustrato a pesar de la incidencia rasante de 1° .

En los difractogramas de la Figura V.9 se puede observar que no aparecen los picos principales de anatasa ni de rutilo en las muestras oxidadas a 500°C (con y sin rampa de calentamiento). Esto podría deberse al escaso espesor de estos recubrimientos (Tabla V.3), de manera que la masa de óxido cristalino estaría por debajo del límite de detección por DRX.

Por otro lado, en el difractograma de la probeta *Ai-T600-t1* aparece el pico principal (110) del rutilo, dado que 600°C es la temperatura de la transformación anatasa-rutilo.

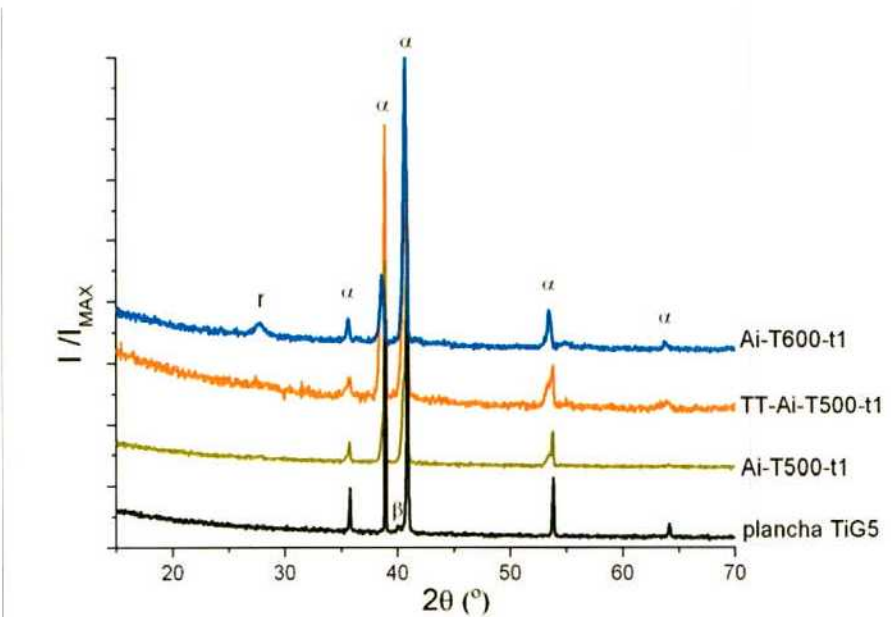


Figura V.9. Difractogramas del sustrato y de las probetas oxidadas térmicamente en aire a 500°C y a 600°C .
r = rutilo, a = fase a de TiG5, b = fase b de TiG5.

Como puede observarse, los picos de $Ti\alpha$ presentes en los difractogramas de las muestras con tratamientos térmicos presentan un ligero ensanchamiento hacia la izquierda, posiblemente debido a la incorporación del oxígeno en la red cristalina de $Ti\alpha$, que como se ha mencionado previamente, distorsiona la red y puede generar con el tiempo de tratamiento, compuestos que provoquen el corrimiento y/o desdoblamiento de los picos de $Ti\alpha$. Al respecto, Kumar y col. [5] detectaron picos de $Ti(O)$ y $Ti\alpha$ en los difractogramas de óxidos crecidos a 500 °C durante 24 h.

RESUMEN Y CONCLUSIONES

En este Capítulo se presentaron los resultados de la oxidación térmica de probetas tanto de la barra como de la plancha de TiG5. Se evaluó la influencia del enriquecimiento de la atmósfera con oxígeno y del tiempo y de la temperatura de los tratamientos térmicos en las características de los recubrimientos obtenidos (color, morfología, rugosidad, espesor y estructura cristalina). A continuación se resumen los resultados más relevantes y las conclusiones que se desprendieron de ellos:

- Las probetas oxidadas en atmósfera enriquecida con oxígeno presentaron heterogeneidad en el color y defectos superficiales más evidentes que las oxidadas en aire que resultaron más uniformes, durante los mismos tiempos de oxidación. Particularmente las oxidaciones realizadas en aire a 500 y 600 °C hasta 1 h presentaron uniformidad en el color sin evidencias de efectos de borde.
- La morfología de los óxidos fue diferente dependiendo del tipo de atmósfera utilizada, ya que en atmósfera de aire sin enriquecimiento se observó una capa de óxido que reproducía la microestructura del sustrato, debida a la mayor solubilidad del oxígeno en la fase α que en la fase β ; en cambio en la atmósfera con enriquecimiento de oxígeno se observaron aglomerados globulares que se formarían luego de la saturación de la fase α . En este sentido, el oxígeno aceleró el proceso de oxidación.
- En cuanto al tiempo de oxidación a 650 °C, tanto en atmósferas con y sin enriquecimiento de oxígeno, los óxidos obtenidos en cortos tiempos (0,5 h) dieron valores de rugosidad incluso inferiores a los del sustrato y con el aumento del tiempo aumentaron tanto la rugosidad superficial como los efectos de borde. En las oxidaciones realizadas en aire a 500 y 600 °C si bien se observó un ligero aumento de la rugosidad con el aumento del tiempo y de la temperatura, todos los valores se hallaron en el orden del valor de

rugosidad del sustrato.

- En los ensayos de DRX, en los recubrimientos obtenidos a 500 °C no se detectaron picos de las fases cristalinas del TiO_2 . En tanto que el pico principal de la fase rutilo sí apareció en el difractograma del recubrimiento obtenido a 600 °C. Con todos los tratamientos a 650 °C (en ambas atmósferas) se obtuvieron recubrimientos cristalinos en la fase anatasa y/o rutilo. La proporción de rutilo aumentó, en ambas atmósferas, con el tiempo de tratamiento a esa temperatura. También, con el tiempo y la aceleración provocada por el enriquecimiento de la atmósfera con oxígeno, aumentaría la probabilidad de aparición de especies de Al y V, que podrían ser tóxicas para la aplicación deseada.
- Asimismo en los difractogramas de RX se identificaron posibles distorsiones de la red de $\text{Ti } \alpha$ por incorporación de oxígeno en la misma, lo que influiría en las propiedades de estos recubrimientos.

Como se mencionó en el Capítulo II y en la Introducción de este Capítulo, para aplicaciones hemocompatibles son preferibles recubrimientos cristalinos de superficies suaves ($R_a < 0,05 \mu\text{m}$) y homogéneas. De acuerdo a los resultados obtenidos, esto limita las condiciones de oxidación que pueden utilizarse para obtener los recubrimientos para la aplicación deseada. En este sentido, en cuanto a la atmósfera, resultó preferible la atmósfera de aire solo frente a la enriquecida en oxígeno debido a que esta última acelera demasiado el crecimiento del óxido; y en relación a las temperaturas y tiempos son preferibles los tratamientos térmicos de 1 h a 500 °C y 600 °C, que produjeron óxidos que cumplen con las condiciones deseadas.

De todos modos, considerando las posibles aplicaciones biomédicas de los recubrimientos de TiO_2 obtenidos, los de mayor espesor y rugosidad (hallados desde 2 h en ambas atmósferas) podrían aplicarse para implantes de huesos debido a que el TiO_2 en esas condiciones favorecería la osteointegración.

REFERENCIAS del Capítulo V

- [1] G. Lütjering, J.C. Williams: Titanium, 1a. ed., Springer, Berlín, 2003.
- [2] H. Güleriyüz, H. Cimenoglu: Surface modification of a Ti-6Al-4V alloy by thermal oxidation; Surface and Coating Technology, 192 (2005) 164-170.
- [3] P.A. Dearnley, K.L. Dahm, H. Çimenoglu: The corrosion-wear behaviour of thermally oxidised CP-Ti and Ti-6Al-4V; Wear, 256 (2004) 469-479.
- [4] D. Siva Rama Krishna, Y. Sun: Thermally oxidised rutile-TiO₂ coating on stainless steel for tribological properties and corrosion resistance enhancement; Applied Surface Science, 252 (2005) 1107-1116.
- [5] S. Kumar, T.S.N. Sankara Narayanan, S. Ganesh Sundara Raman, S.K. Seshadri: Thermal oxidation of CP Ti - An electrochemical and structural characterization; Materials Characterization, 61 (2010) 589-597.
- [6] E. De Las Heras: Obtención de óxidos blancos para implantes dentales. Tesis presentada para optar al título de Magister en Ciencia y Tecnología, mención Materiales. Directores: Dra. Fanny Dymont, Dr. Manuel Iribarren. Universidad Nacional de General San Martín, Comisión Nacional de Energía Atómica, Instituto de Tecnología "Prof. Jorge A. Sabato", 2005.
- [7] C. Leyens, M. Peters: Titanium and Titanium Alloys; Fundamentals and Applications, 1a. ed., WILEY-VCH, Köln, 2003.
- [8] M.C. García-Alonso, L. Saldaña, G. Vallés, J.L. González-Carrasco, J. González-Cabrero, M.E. Martínez, E. Gil-Garay, L. Munuera: In vitro corrosion behaviour and osteoblast response of thermally oxidised Ti6Al4V alloy; Biomaterials, 24 (2003) 19-26.
- [9] F.M. Güçlü, H. Çimenoglu, E.S. Kayali: The recrystallization and thermal oxidation behavior of CP-titanium; Materials Science and Engineering C, 26 (2006) 1367-1372.
- [10] S. Kumar, T.S.N. Sankara Narayanan, S. Ganesh Sundara Raman, S.K. Seshadri: Thermal oxidation of CP-Ti: Evaluation of characteristics and corrosion resistance as a function of treatment time; Materials Science and Engineering C, 29 (2009) 1942-1949.
- [11] H. Güleriyüz, H. Cimenoglu: Effect of thermal oxidation on corrosion and corrosion-wear behaviour of a Ti-6Al-4V alloy; Biomaterials, 25 (2004) 3325-3333.
- [12] D. Velten, V. Biehl, F. Aubertin, B. Valeske, W. Possart J. Breme: Preparation of TiO₂ layers on cp-Ti and Ti-6Al-4V by thermal and anodic oxidation and by sol-gel coating techniques and their characterization; Journal of Biomedical Materials Research, 59 (2002) 18-28.
- [13] International Centre for Diffraction Data, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, JCPDS 44-1294.
- [14] C-C. Ting, S-Y. Chen, D-M. Liu: Preferential growth of thin rutile TiO₂ films upon thermal oxidation of sputtered Ti film; Thin Solid Films, 402 (2002) 290-295.
- [15] A.L. Yerokhin, A. Leyland, A. Matthews: Kinetic aspects of aluminium titanate layer formation on titanium alloys by plasma electrolytic oxidation; Applied Surface Science, 200 (2002) 172-184.
- [16] A.L. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland, A. Matthews: Characterisation of oxide films produced by plasma electrolytic oxidation of a Ti-6Al-4V alloy; Surface and Coatings Technology, 130 (2000) 195-206.
- [17] M. Yasaka: X-ray thin-film measurement techniques - X-ray reflectivity measurement; The Rigaku Journal, 26(2) (2010) 1-9.
- [18] A. Van der Lee: Grazing incidence specular reflectivity: theory, experiment and applications. Solid State Sciences, 2 (2000) 257-278.

Capítulo VI

OBTENCIÓN DE RECUBRIMIENTOS DE TiO_2 MEDIANTE OXIDACIÓN ANÓDICA DE Ti-6Al-4V (TiG5)

INTRODUCCIÓN

La oxidación anódica es una técnica simple y económica para producir óxidos sobre metales utilizándolos como ánodo en una celda electrolítica. Múltiples parámetros permiten obtener óxidos de gran variedad de características y propiedades. Por un lado se pueden agrupar los parámetros electroquímicos, como voltaje, densidad de corriente y características del electrolito, y por el otro, los parámetros de configuración de la celda, entre los que se halla la naturaleza del propio material empleado como ánodo (sustrato).

En el presente Capítulo se analiza la influencia de los parámetros del proceso de oxidación anódica en el color, la morfología, la rugosidad, el espesor y la estructura cristalina de los recubrimientos obtenidos. Los parámetros electroquímicos analizados fueron: el voltaje, la concentración y la naturaleza del electrolito. La influencia del material utilizado como sustrato en las oxidaciones se analiza en el Capítulo VII.

En todos los casos las oxidaciones se realizaron elevando el voltaje mediante una rampa en función del tiempo (V/s) hasta un valor determinado de voltaje que se mantuvo constante durante 1 min, que fue el tiempo necesario para que la corriente se estabilice (según se indica en la Sección 1.1). En las diferentes Secciones de este Capítulo, para el estudio de cada parámetro se analizan las curvas i vs. t correspondientes.

Según se ha mencionado en el Capítulo II, variando el voltaje (V) en la oxidación anódica se puede variar el espesor, la morfología y la estructura de las fases del óxido resultante. A bajos valores de V se obtienen recubrimientos delgados, homogéneos, de baja rugosidad y amorfos, mientras que por encima de un determinado valor de voltaje se obtienen recubrimientos más gruesos, porosos y cristalinos. Como se ha mencionado previamente, en este trabajo se buscan recubrimientos homogéneos y de baja rugosidad superficial ($R_a < 50$ nm) para aplicaciones hemocompatibles. En este sentido, estudios preliminares realizados en el grupo de trabajo indicaron que con electrolitos alcalinos (hidróxidos de sodio, de calcio y de potasio) el rango de voltajes para obtener los recubrimientos con las características deseadas de homogeneidad y baja rugosidad se acota de 10 a 40 V, razón por la cual en este trabajo de Tesis se utilizaron electrolitos ácidos. En la Sección 1 se analiza el barrido en voltajes de 10 a 100 V empleando ácido sulfúrico como electrolito a los efectos de encontrar el valor límite hasta el cual se cumple esa condición. La concentración del electrolito es otro parámetro que determina las propiedades de los recubrimientos, por lo que en la Sección 2 se evalúa su influencia en el rango de voltajes preestablecido. Por otro lado, en la Sección 3 se estudia la influencia de la utilización de diferentes electrolitos ácidos. Como se ha mencionado en el Capítulo I, los resultados están

encadenados, de manera que el rango de voltajes en el que se oxidaron con diferentes concentraciones y electrolitos (20 a 70 V) se preestableció siguiendo los resultados hallados con ácido sulfúrico 1 M.

Al inicio de cada Sección se especifican brevemente las condiciones en las cuales los recubrimientos fueron obtenidos, es decir, qué parámetros se mantuvieron constantes y el rango de variación de los parámetros involucrados. Más detalles de cada proceso se encuentran en el Capítulo III. Sección 2.2.

1. Evaluación de la influencia del voltaje de oxidación en las características de los recubrimientos

Para estudiar la influencia del voltaje se utilizó como electrolito H_2SO_4 1 M y se realizaron oxidaciones en un rango de 10 a 100 V, manteniendo constante cada voltaje durante 1 min. Como sustrato se utilizaron probetas de las dos geometrías de la aleación TiG5 (barra y plancha). Las probetas se nombran con la inicial del ácido utilizado, seguida de la concentración (en molar), la letra V y el voltaje correspondiente (en voltios), ej. *S1-V20*, *S1-V40*, etc.

1.1. Evaluación de la influencia del voltaje de oxidación en las curvas i vs. t

En la Figura VI.1 se muestra la variación de la densidad de corriente (i) y del voltaje (V) en función del tiempo, registrada durante una oxidación realizada en H_2SO_4 1 M a 40 V. El comportamiento de i es característico del crecimiento potencioestático de óxidos anódicos [1] y es representativo cualitativamente de lo sucedido en todas las oxidaciones realizadas hasta 60 V. En la curva de i puede observarse que desde el inicio de la oxidación, a medida que aumenta el voltaje, hay un incremento de i hasta un valor máximo, que luego de unos segundos disminuye rápidamente hasta un valor que se mantiene prácticamente constante hasta el final de la oxidación. Este valor constante de i se alcanzó aproximadamente cuando la curva de voltaje llegó al valor preestablecido de 40 V, razón por la cual se mantuvo el proceso en esas condiciones durante 1 min.

El aumento de i hasta un valor máximo coincide con la formación de la capa de óxido, cuyo engrosamiento eleva la resistencia al pasaje de corriente, lo que provoca que la densidad de corriente, i , disminuya hasta un valor constante pero distinto de cero [2, 3]. La circulación de corriente indica que siguen ocurriendo reacciones químicas. De acuerdo al modelo de defectos puntuales [4] en este momento se equilibrarían las reacciones de disolución y crecimiento de la

película anódica en el electrolito. La velocidad de crecimiento de óxido se reduce, probablemente porque la etapa controlante pasa a ser la difusión de titanio u oxígeno a través del recubrimiento. Como esta velocidad se torna tan pequeña, para efectos prácticos, el espesor del óxido alcanza un valor límite, indicando que depende del voltaje aplicado [1-5].

Entre las observaciones experimentales, y en relación con las reacciones descriptas, es preciso mencionar que, en todos los casos, desde el inicio de las oxidaciones el ánodo fue cambiando progresivamente de color a medida que se aumentó el voltaje. Cuando el voltaje se mantenía constante, los cambios de color cesaban inmediatamente, manteniéndose un solo color final. Ésta es una evidencia de la relación del color con el voltaje y el espesor de los óxidos anódicos, que se analiza más adelante.

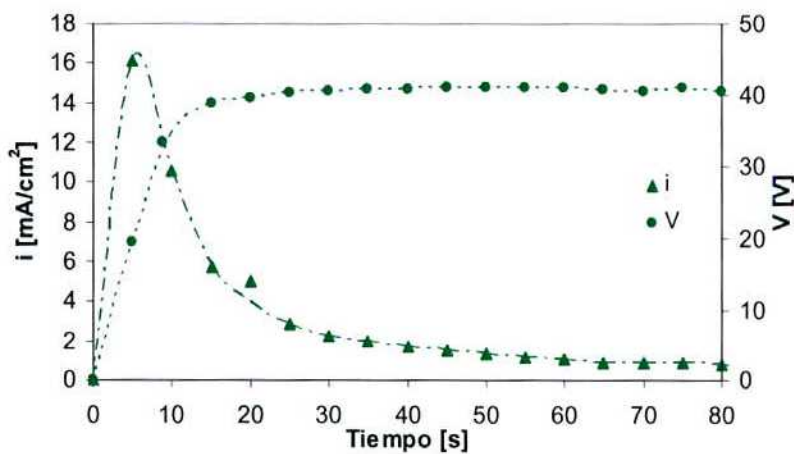


Figura VI.1. Variación de la densidad de corriente (i) y del voltaje (V) en función del tiempo (t) para H_2SO_4 1 M a 40 V, 1 min.

En la Figura VI.2 se presentan las curvas de variación de la densidad de corriente en función del tiempo, para diferentes voltajes aplicados utilizando un mismo electrolito (H_2SO_4 1 M). Como puede observarse, tanto los valores del pico inicial de i , como los valores a los que se estabilizan las curvas, se incrementa para mayores valores de voltaje aplicado. Esto coincide con lo reportado por Capek y col. [2], y Sharma y col. [5] para oxidaciones potenciostáticas empleando H_2SO_4 1 M y 1,68 M respectivamente.

En la Figura VI.2 puede observarse que el valor al que se estabiliza i aumenta en pequeñas proporciones hasta los 60 V. A partir de la curva de 70 V el aumento es más abrupto, y se acentúa aún más para 90 y 100 V. Esto se debe a que durante la oxidación anódica del titanio se dan simultáneamente numerosas reacciones, que se van sumando a medida que aumenta el voltaje aplicado.

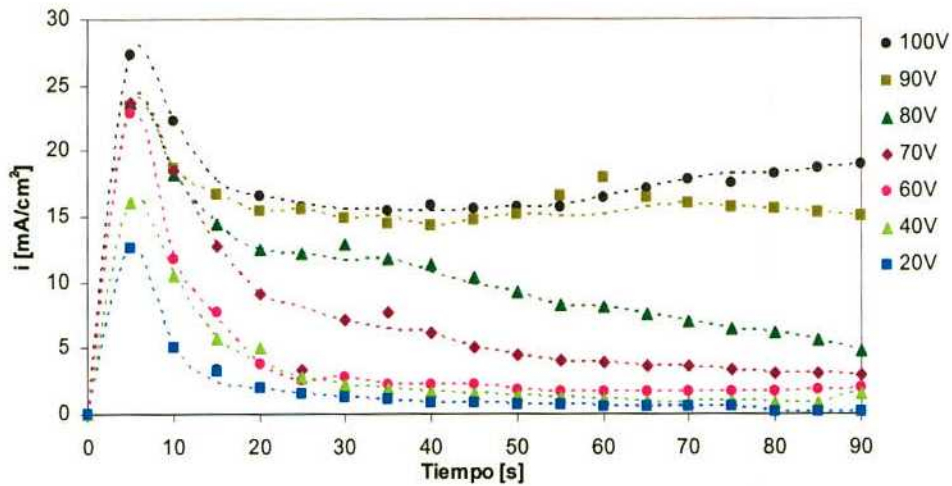


Figura VI.2. Variación de la densidad de corriente en función del tiempo para los ensayos realizados con H_2SO_4 1 M de 20 a 70 V durante 1 min.

En todas las experiencias se ha observado que desde el comienzo de la oxidación aparecen burbujas sobre el cátodo de platino, producto de la reacción de reducción de hidrógeno en medio acuoso [3, 6], que se acentúa a partir de determinado voltaje (1,23 V a 25°C), al que también comienza a observarse un burbujeo constante de oxígeno sobre la superficie del ánodo, debido a que el agua se torna inestable y se descompone dando lugar a la evolución de ambos gases, O_2 e H_2 , en el ánodo y el cátodo respectivamente [1, 6, 7]. El tamaño de las burbujas y la velocidad del burbujeo sobre el ánodo aumentaron con el aumento del voltaje de oxidación. Algunos autores afirman que la evolución del oxígeno a elevados voltajes se debe a la transformación del óxido del estado amorfo al cristalino [8]. La cristalización aumentaría la conductividad eléctrica del óxido favoreciendo la evolución de O_2 (g) [5], lo que produciría tensiones de compresión en el interior del recubrimiento provocando una ruptura dieléctrica (*breakdown*) aproximadamente a partir de los 50 V (con H_2SO_4 1 M), dando lugar a la formación de poros, que se pueden observar más adelante en las micrografías MEB de la Figura VI.8 (Sección 1.3). Por otro lado, Leach y col. [9] sostienen que las tensiones de compresión son las que promueven el ordenamiento cristalino del óxido. Independientemente del orden en los sucesos, el *breakdown* sería el punto en el cual el campo eléctrico (entre la interfaz interna y externa del óxido) es tan elevado que no puede ser soportado conjuntamente por todo el espesor, razón por la cual el óxido se rompe en algunos puntos dando lugar a poros y fisuras. Como la conducción se realiza por los defectos, el electrolito puede penetrar en los poros favoreciendo el pasaje de corriente, lo que justificaría el valor más elevado al que se estabiliza i a mayores voltajes aplicados [1]. Estas reacciones contribuyen a reducir la eficiencia en el crecimiento del óxido [1, 8].

Experimentalmente, en las oxidaciones realizadas con H_2SO_4 1 M a voltajes a partir de 70 V se observó una descarga con chispas (*spark discharge*) sobre el ánodo (visibles a ojo desnudo), que resultó más energética a mayores voltajes. Esto se debe a que por la ruptura dieléctrica del filme (*breakdown*) y la elevada diferencia de potencial entre el cátodo y el ánodo, se establecen arcos eléctricos entre las diferentes partes del recubrimiento, dando lugar a puntos localizados de microplasma que producen un aumento de la densidad de corriente [10], como puede observarse en la Figura VI.2 en las curvas de i correspondientes a $V \geq 70$ V, que incluso no se estabilizan como las obtenidas a menores voltajes. Esta intermitencia se daría por los ciclos ruptura - sustrato desnudo - oxidación.

Teh y col. [8] plantean que la evolución de las burbujas de oxígeno podrían ser las responsables de la generación de los sitios de falla, entre las que posteriormente se establecen los arcos eléctricos.

De acuerdo a la literatura, estos fenómenos (*breakdown* y *spark*) comienzan a producirse a partir de un determinado voltaje, que depende fundamentalmente del tipo y de la concentración del electrolito y también de la naturaleza de la aleación de titanio utilizada de ánodo [11]. Yang y col. [12] reportaron que para el titanio puro, utilizando H_2SO_4 1 M, el *spark* se da a partir de los 105 V.

Como se ha mencionado en el Capítulo II, a partir del fenómeno de *spark* se genera una variante de la técnica de oxidación anódica, denominada *anodic spark deposition (ASD)* que permite obtener recubrimientos porosos que pueden alcanzar espesores de varios micrones [1, 8, 11-29]. Los efectos estructurales que provoca este proceso de descargas en la superficie incluyen la formación de poros y una superficie irregular del óxido, un aumento considerable del espesor y la cristalización parcial o total del óxido a anatasa y/o rutilo [10]. Cada uno de estos efectos se irá desarrollando en detalle en las siguientes secciones de este Capítulo, ya que son los que limitaron el voltaje de oxidación utilizado en el presente trabajo, en el que, como se ha mencionado en el Capítulo II, se buscan recubrimientos homogéneos y de baja rugosidad para aplicaciones hemocompatibles.

1.2. Evaluación de la influencia del voltaje de oxidación en el color de los recubrimientos

Como se mencionó previamente, la primera observación visual durante el anodizado fue la coloración de las muestras. Se obtuvieron recubrimientos de diferentes colores según el voltaje aplicado, que pueden observarse en las macrografías y micrografías ópticas de la Figura VI.3 y de la Figura VI.4, correspondientes a las oxidaciones realizadas en las probetas de la barra y de

la plancha TiG5, respectivamente. Los colores obtenidos coinciden con los reportados en la literatura para la misma aleación y el mismo electrolito [2, 30].

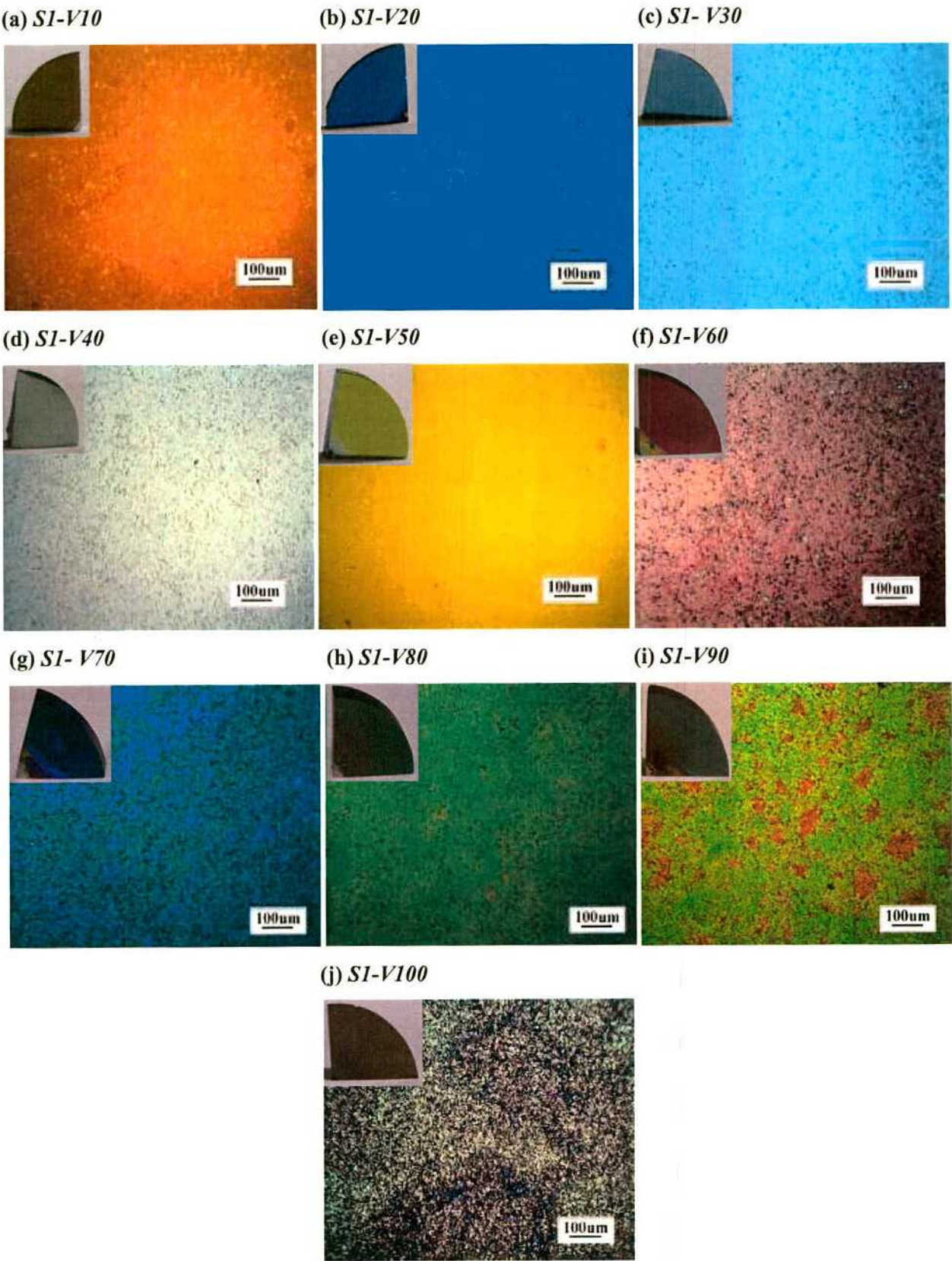


Figura VI.3. Macrografías y micrografías ópticas de las probetas de la barra de TiG5 oxidadas anódicamente con H_2SO_4 1 M a diferentes voltajes.

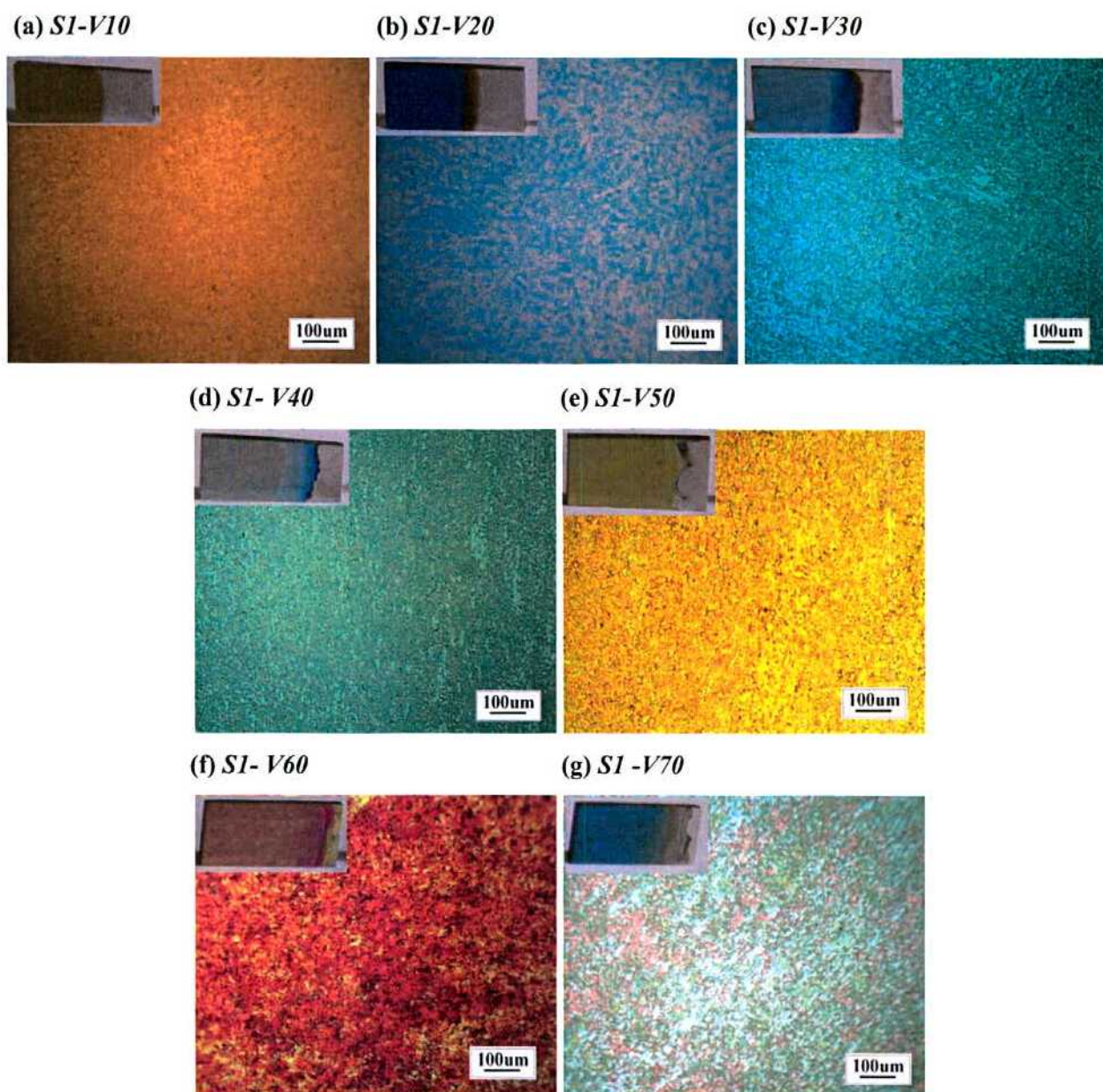


Figura VI.4. Macrografías y micrografías ópticas de las probetas de la plancha de TiG5 oxidadas anódicamente con H_2SO_4 1 M a diferentes voltajes.

Comparando las macrografías y micrografías de la Figura VI.3 y de la Figura VI.4, puede observarse que si bien cualitativamente los colores obtenidos a cada voltaje coinciden para ambas geometrías de probetas de la aleación TiG5, los recubrimientos obtenidos de 10 a 50 V, tanto en la barra como en la plancha de TiG5, presentan un color uniforme predominante con pequeñas porciones de una tonalidad diferente, distribuidas quasi-homogéneamente sobre la superficie. Este efecto es más notable en los recubrimientos sobre las probetas de la plancha, sobre todo en las probetas *S1-V60* (Figura VI.4 (f)) y *S1-V70* (Figura VI.4 (g)), en las que puede observarse que hay un mayor contraste y las zonas mencionadas son de diferentes tonos de color.

Como se ve a continuación en la Sección 1.4, el color está directamente relacionado con el espesor de los óxidos, por lo que este patrón de coloración puede atribuirse a que los óxidos

crecen hasta espesores diferentes sobre granos con diferentes orientaciones cristalinas de las fases de la aleación TiG5 empleada como sustrato. Más adelante, en el Capítulo VII, se trata específicamente el tema de la influencia de la microestructura y la textura del sustrato en las características de los recubrimientos.

Como se ha mencionado en el Capítulo III, se fabricó un soporte de acrílico que permitió la inmersión completa de la probeta en el electrolito ácido, lo que posibilitó recubrirlas completamente, como se observa en las macrografías de la Figura VI.5. Se destaca además, la reproducibilidad de la técnica de oxidación anódica en cuanto a que, oxidaciones realizadas con el mismo electrolito y empleando el mismo voltaje, pero en experiencias diferentes, dan óxidos del mismo color.

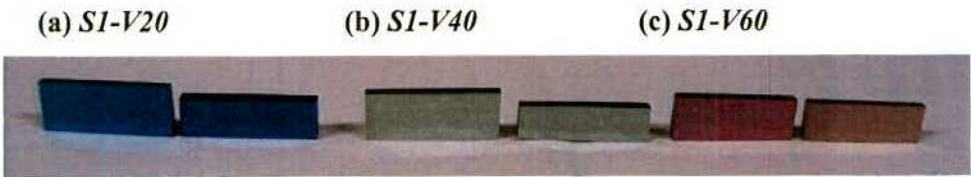


Figura VI.5. Macrografías de las probetas de la plancha oxidadas con H_2SO_4 1 M a 20, 40 y 60 V por duplicado.

Más allá de las pequeñas inhomogeneidades mencionadas previamente respecto a la diferencia de colores, relacionada con la textura del sustrato, conviene destacar la uniformidad del color de los recubrimientos sobre la totalidad de cada una de las probetas. Al respecto, en la Figura VI.6 (a) se observa que el color es uniforme, incluso en el borde de la probeta, por lo que se destaca la ausencia de variaciones en el espesor debidas a los efectos de borde. Esto se presenta como una ventaja frente a otras técnicas de síntesis de recubrimientos como la de sol-gel *dip-coating* [31], en la que, para minimizar los efectos de borde del recubrimiento se requiere por ejemplo de un *dip-coater* que permita girar la probeta durante su inmersión y/o emersión.

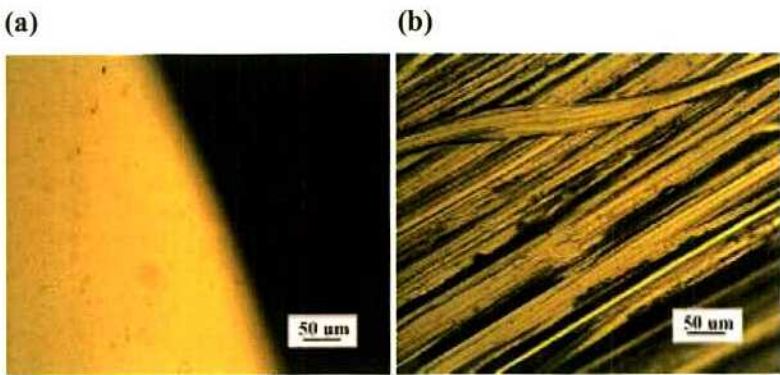


Figura VI.6. Micrografías ópticas de la probeta SI-V50, de: a) un borde; b) la cara no pulida.

En la Figura VI.6 (b) se muestra una micrografía óptica correspondiente a la cara no

pulida de la probeta oxidada a 50 V donde se puede observar la uniformidad en el color, lo que indica que el recubrimiento resulta uniforme independientemente del acabado de la superficie. La uniformidad en el color de toda el área de la probeta estaría indicando que la distancia entre electrodos y la geometría y disposición de los mismos en la celda electrolítica favorece el establecimiento de un campo eléctrico uniforme.

1.3. Evaluación de la influencia del voltaje de oxidación en la morfología y rugosidad de los recubrimientos

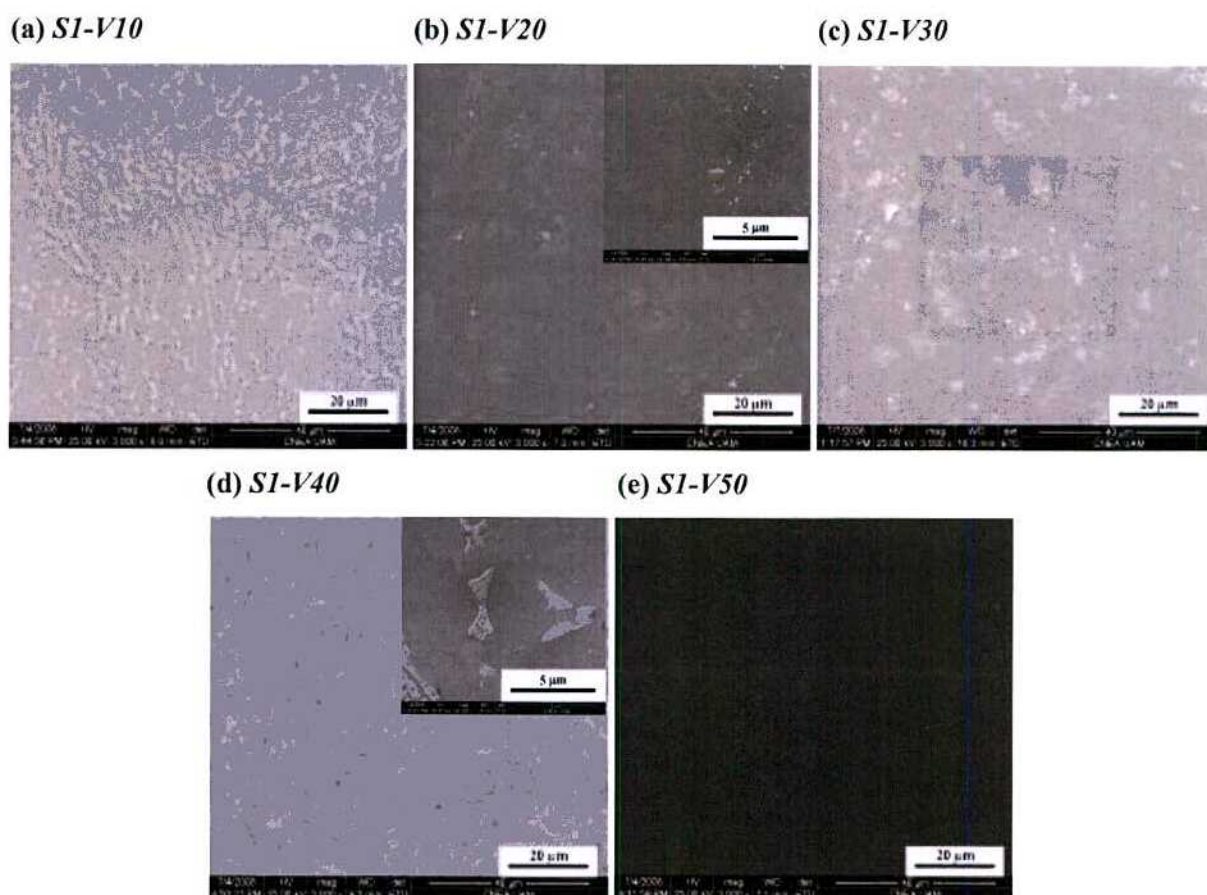


Figura VI.7. Micrografías MEB del sustrato y de las probetas de la barra de TiG5 oxidadas anódicamente con H_2SO_4 1 M a diferentes voltajes.

En la Figura VI.7 se presentan micrografías MEB de las probetas de la barra TiG5 recubiertas mediante oxidación anódica con H_2SO_4 1 M de 10 a 50 V (Figura VI.7 (a-e)). Comparando la morfología de las superficies oxidadas a 10 V, 40 V y 50 V (Figura VI.7 (a), (d) y (e)) con la distribución de fases α y β del sustrato descrita previamente en el Capítulo IV, Sección 3, puede notarse cierta similitud, lo que permite inducir la posibilidad de una oxidación selectiva de una fase respecto a la otra de manera similar a lo planteado en la oxidación térmica

en el Capítulo V, Sección 1.2. Por otro lado, a 20 V y a 30 V (Figura VI.7 (b) y (c)) no se observa la morfología descrita previamente, ya que se ven zonas donde el óxido creció en pequeños aglomerados ó nódulos aislados, rodeados de zonas con la superficie relativamente plana. Esto podría deberse a las diferentes morfologías que pueden presentar las superficies de los óxidos, debido a los diferentes mecanismos de formación sobre distintas orientaciones de granos del sustrato [29].

Al respecto, Aladjem [11] en una revisión de la oxidación anódica de titanio, menciona diferentes trabajos que informan que la composición, estructura y morfología de los óxidos anódicos dependen, tanto de las condiciones de oxidación, como de la composición e historia térmica del sustrato metálico. Es necesario un estudio más profundo para explicar estos resultados e identificar las variables que influyen en la morfología de los óxidos, que escapa al objetivo de esta Tesis.

Como se ha mencionado previamente, a medida que aumenta el voltaje, el filme se rompe localmente y comienzan a evidenciarse poros aislados, de hasta 2 μm aproximadamente, producto de la ruptura dieléctrica del filme a partir de los 50 V (Figura VI.8 (a)), que van aumentando en cantidad a los 60 V (Figura VI.8 (b)), para luego formar regiones de poros a los 70 V (Figura VI.8 (c)) [1, 8, 10]. A los 100 V la descarga resultó más enérgica sobre toda la probeta, por lo que se obtuvo una estructura de poros interconectados (de hasta 5 μm) ó cráteres distribuidos homogéneamente en toda la superficie, como puede observarse en las micrografías de la Figura VI.8 (d), a diferentes aumentos.

Diversos autores coinciden en que una vez que aparecen los poros, al aumentar el voltaje y la densidad de corriente, aumenta el tamaño y la densidad de los mismos [1, 22, 28, 29, 32]. Frauchiger y col. [28] argumentan que el aumento del tamaño se debe a que con el voltaje aumenta la energía de cada ruptura individual y consecuentemente más material se funde provocando el aumento del tamaño de los poros. Matykina y col. [29] sostienen que el aumento del tamaño de los poros se debe a la presión que ejerce el oxígeno gaseoso al generarse dentro de ellos luego del *breakdown*. Por otro lado, Yang y col. [12] encontraron que el tamaño de los poros aumenta a medida que aumenta el voltaje hasta 155 V, pero que la estructura de poros no cambia al aumentar el voltaje de 155 a 180 V. Además, Oh y col. [15] informan que el tamaño de los poros también aumenta al aumentar el tiempo que se mantiene la probeta a un dado voltaje.

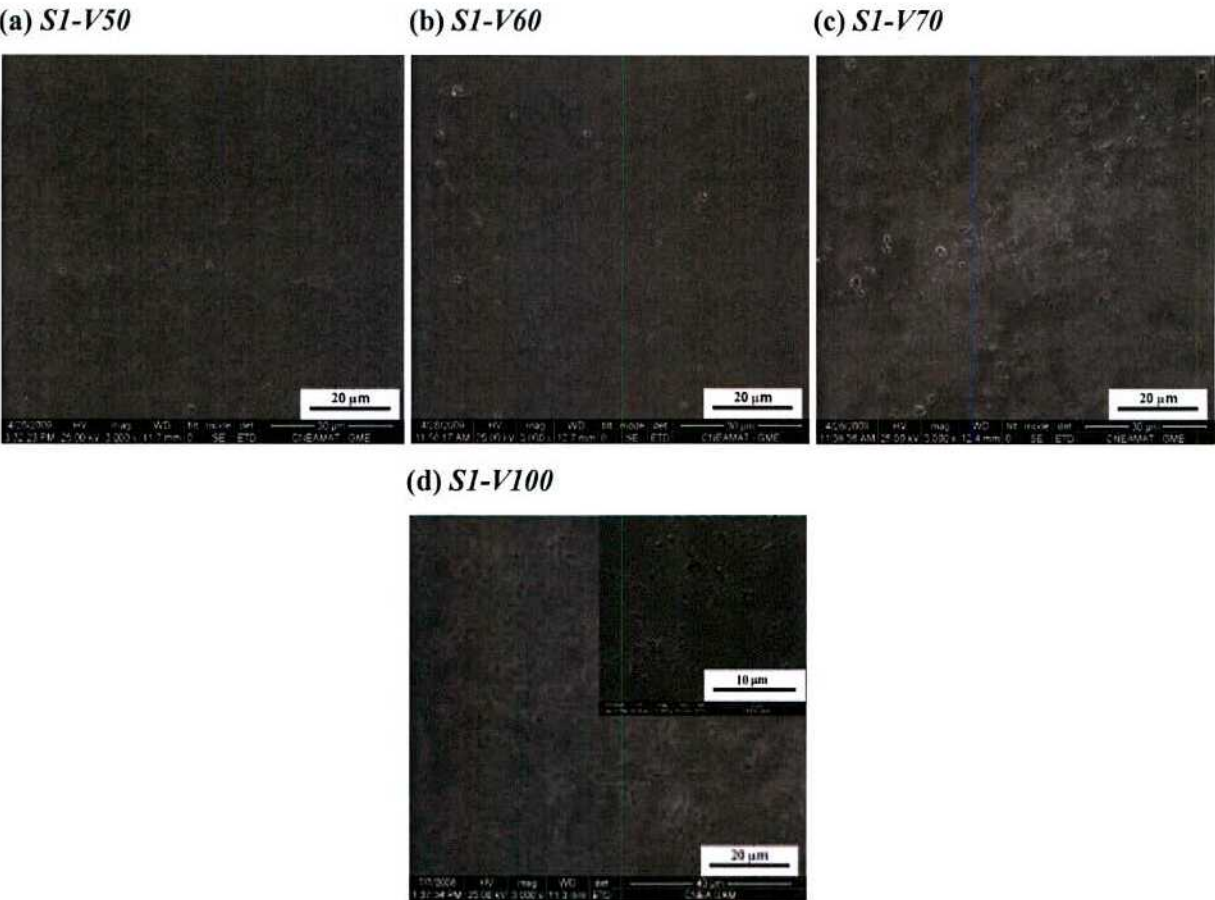


Figura VI.8. Micrografías MEB de las probetas de la plancha de TiG5 oxidadas anódicamente con H_2SO_4 1 M a diferentes voltajes.

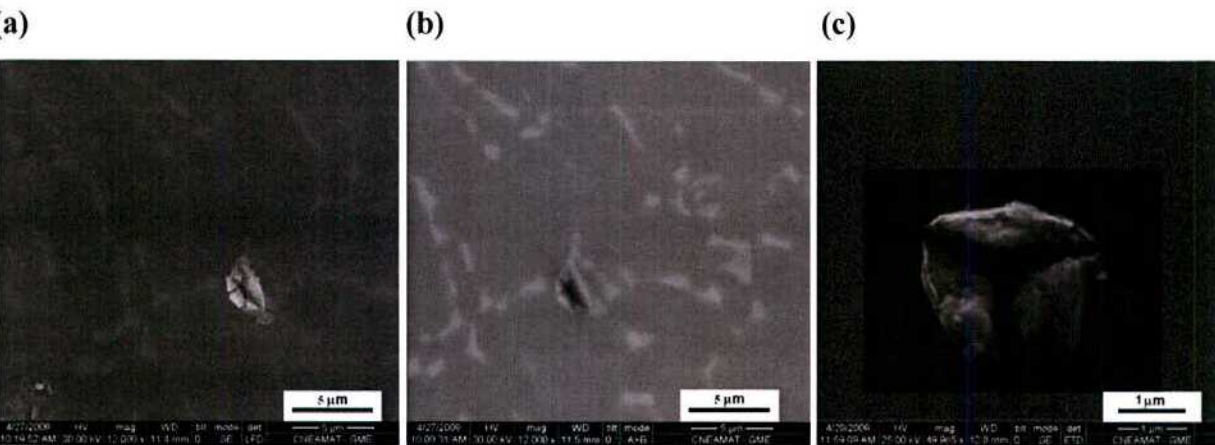


Figura VI.9. Micrografías MEB a diferentes aumentos y modos de la superficie de la probeta SI-V70 de la barra TiG5.

En la Figura VI.9 se observan micrografías MEB de un poro, tomadas en diferentes modos (Figura VI.9 (a) secundario y Figura VI.9 (b) retrodifundido) y con mayor aumento (Figura VI.9 (c)). Las manchas más claras, que se ven con mayor contraste en la imagen de electrones retrodifundidos, corresponden a la fase β de la aleación de TiG5, ya que esta fase es más rica en vanadio y los átomos más pesados reflejan más electrones que los más livianos. Las

imágenes producidas por electrones retrodifundidos muestran claramente zonas donde hay átomos pesados, aunque estén tapados por otros más livianos. En las imágenes tomadas con electrones secundarios, que dependen de la topografía de la muestra, puede verse que los bordes del poro están hacia afuera, lo que podría estar evidenciando que la formación se debió a la evolución de un gas. Imágenes de poros similares se presentan en la literatura como características de los poros que se dan producto del *breakdown* [12, 33].

En la morfología de los óxidos también influye la rugosidad inicial del sustrato, dado que, como se trata de una oxidación, el recubrimiento crece a partir de la superficie que le sirve de sustrato. Al respecto, Capek y col. [5] estudiaron el crecimiento de óxidos anódicos (con H_2SO_4 1 M a 10 y 15 V) sobre titanio de pureza comercial con diferentes terminaciones superficiales; por un lado, hasta papel de CSi #800 (R_a , medida con un profilómetro, de $0,4\text{ }\mu\text{m}$) y por otro lado, hasta terminación especular con suspensión de Al_2O_3 de $0,2\text{ }\mu\text{m}$. Encontraron que en ambos casos la estructura del filme era nodular, pero sobre la superficie más rugosa se distinguían pequeñas fisuras, que no se observaron sobre la superficie pulida.

Tabla VI.1. Valores de rugosidad, R_a y R_z , del sustrato y de las probetas anodizadas con H_2SO_4 1 M a diferentes voltajes.

Probeta	$R_a\text{ }[\mu\text{m}]$	$R_z\text{ }[\mu\text{m}]$
TiG5	0,020	0,100
S1-V20	0,019	0,131
S1-V40	0,006	0,061
S1-V60	0,013	0,132
S1-V70	0,032	0,307
S1-V80	0,045	0,215
S1-V90	0,034	0,213
S1-V100	0,034	0,261

En la Tabla VI.1 se muestran los valores de rugosidad, R_a y R_z , del sustrato y de las probetas oxidadas con H_2SO_4 1 M a diferentes voltajes. Puede observarse que los valores prácticamente coinciden para el sustrato y los recubrimientos obtenidos a 20, 40 y 60 V, lo que podría estar indicando que a estos voltajes la oxidación anódica copia la rugosidad del sustrato, sin embargo, los valores de rugosidad se duplican para el recubrimiento a 70 V, que coincide con el inicio del *spark-discharge*, proceso que aumenta la rugosidad del recubrimiento [20, 27, 34]. Si bien, como se ha visto previamente, a voltajes menores a 70 V se observan pequeños poros

aislados (Figura VI.8), éstos no influyeron en las mediciones globales de la rugosidad superficial.

Algunos ejemplos de valores de R_a presentados por otros autores, de óxidos realizados en condiciones similares a las de las probetas correspondientes a la Tabla VI.1 son los que presentan Pouilleau y col. [35], que reportan valores de R_a (medidos con MFA) de Ti-cp pulido (con alúmina de $0,3 \mu\text{m}$) de $0,0158 \mu\text{m}$ y de óxidos anódicos (crecidos con H_2SO_4 $0,5 \text{ M}$ a 20 V) de $0,0478 \mu\text{m}$. Por otro lado, Song y col. [27] presentan valores de Ti-cp pulido hasta papel de CSi #2000 de $0,197 \mu\text{m}$ y anodizado (con H_2SO_4 1 M , 20 mA/cm^2 , 120 s , $\sim 110 \text{ V}$) de $0,312 \mu\text{m}$, valor que corresponde a un óxido crecido *post-spark*. En ambos casos, los valores fueron superiores a los reportados aquí.

Al aumentar el voltaje, aumenta la rugosidad de la interfaz metal/recubrimiento y recubrimiento/electrolito [8, 36]. Por otro lado, diversos autores informaron que también al aumentar el tiempo de oxidación a un dado voltaje, aumenta la rugosidad superficial de los recubrimientos [5, 13, 37]. Soares y col. [38] reportaron que la rugosidad también aumenta con la densidad de corriente empleada en oxidaciones realizadas en modo galvanostático. Por otro lado, Maitz y col. [39] sostienen que los recubrimientos amorfos y nanocristalinos presentan superficies sustancialmente más suaves (hasta diez veces) que los recubrimientos cristalizados completamente, tanto en la fase anatasa, como en las fases rutilo o brookita.

1.4. Evaluación de la influencia del voltaje de oxidación en el espesor de los recubrimientos

Como se ha mencionado en el Capítulo II, diversos autores investigaron la dependencia de los colores de los recubrimientos anódicos con los espesores de los mismos, a fin de demostrar que la coloración se debe al fenómeno de interferencia [2, 14, 40-43]. Según los resultados de los estudios realizados en las mencionadas referencias, el fenómeno de interferencia sería el principal responsable de la coloración de los recubrimientos obtenidos a bajos voltajes de oxidación (*pre-spark*). Sin embargo, en los recubrimientos cristalinos más gruesos obtenidos en oxidaciones empleando elevados voltajes (*post-spark*) los colores pueden estar influenciados por defectos estequiométricos en la composición del óxido [40], y por la incorporación de iones provenientes del electrolito [8, 17].

En la Figura VI.10 se presentan las curvas de RRX, del sustrato (TiG5) y de las muestras oxidadas de 10 a 60 V , a partir de las cuales se calculó el espesor de los recubrimientos,

siguiendo los métodos descriptos en el Apéndice iii. Las curvas se grafican como intensidad de la radiación X en función del ángulo de incidencia (θ).

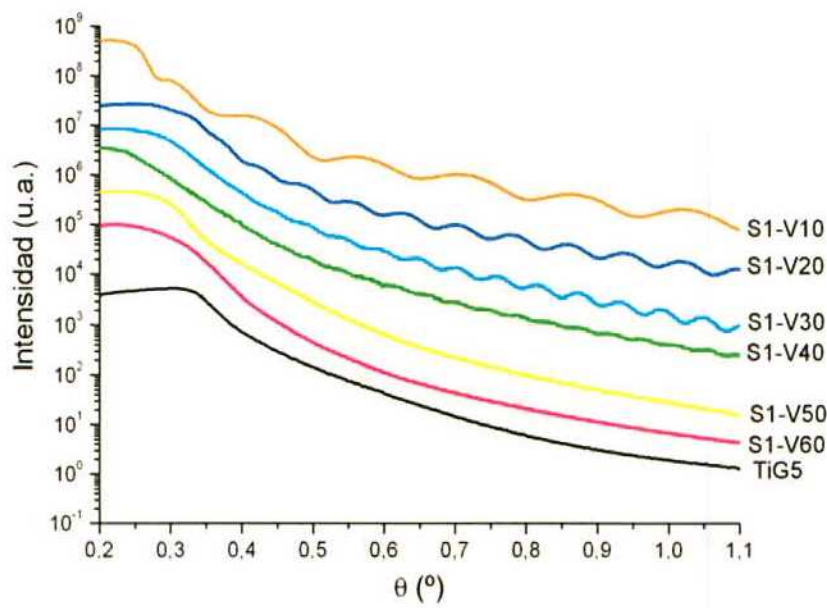


Figura VI.10. Curvas de RRX del sustrato TiG5 y de las probetas oxidadas anódicamente con H_2SO_4 1 M a diferentes voltajes.

En las curvas de la Figura VI.10 se observa que al aumentar el voltaje, aumenta la frecuencia de las oscilaciones lo que indica, según se ha descripto en el Capítulo II, que aumenta el espesor de los recubrimientos con el aumento del voltaje aplicado.

Para el cálculo del espesor de los recubrimientos a partir de los datos de RRX se utilizaron 3 tipos de métodos (cuyos fundamentos y detalles de cálculo se hallan en el Apéndice iii): 1) un método simple basado en la Ley Bragg; 2) un método combinado basado en una modificación de la Ley Bragg; 3) un software comercial que permitió el ajuste de los datos experimentales a partir del Método de Parrat.

Los valores de espesores calculados por los tres métodos fueron graficados en la Figura VI.11 en función del voltaje aplicado (V en [V]) para obtener los recubrimientos. Se observa una clara tendencia lineal entre espesor y voltaje, siguiendo las correlaciones que se presentan en el gráfico de la Figura VI.11, donde los valores de las pendientes de las rectas corresponden a nm/V.

En la curva del sustrato TiG5 de la Figura VI.10 no se distinguen oscilaciones por lo que no se pueden aplicar los métodos de cálculo del espesor para estimar el espesor del óxido natural que se forma por la exposición del material al aire, que de acuerdo a la literatura puede ser de 1,5 a 10 nm [7].

El cálculo del espesor del recubrimiento $SI-V60$ no pudo realizarse mediante los tres métodos mencionados previamente debido a que las oscilaciones son prácticamente imperceptibles, según se observa en la Figura VI.10, por lo que se calculó mediante el método de transformadas de Fourier discreta (ver Apéndice iii), que arrojó dos valores de espesores predominantes, 120 y 144 nm. Este resultado es consistente con los dos colores bien diferenciados que se observaron en esa probeta (amarillo y rosado) (Figura VI.4) y se analizan en el Capítulo VII.

Los espesores de los recubrimientos obtenidos a partir de 70 V no se determinaron debido a que superan la capacidad de detección de la técnica de RRX, ya que a medida que aumenta el espesor de los recubrimientos, la frecuencia de las oscilaciones también aumenta dificultando el análisis de los datos. Hay límites superior e inferior para los espesores que pueden ser medidos por RRX. Los factores que contribuyen al suavizado de las oscilaciones en función de la resolución experimental son: espesores fuera de los límites superior e inferior, bajo contraste de densidades entre sustrato y película, muestras no planas y alta rugosidad interfacial [44].

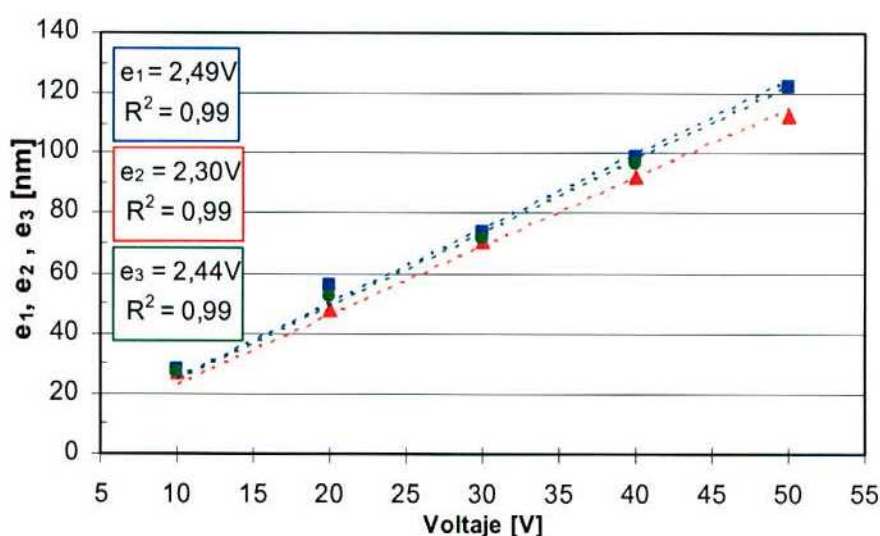


Figura VI.11. Valores de los espesores calculados por los tres métodos en función del voltaje aplicado.

Como hasta 50 V los valores de espesores obtenidos por los tres métodos fueron similares, se adoptó el valor promedio de 2,41 nm/V como constante de proporcionalidad con el voltaje con una indeterminación de $\pm 5\%$. Este resultado está de acuerdo con lo publicado en la literatura donde la constante de proporcionalidad toma valores entre 1,4 y 3 nm/V [2, 5, 30, 32, 45, 46]. El límite hasta el cual se cumple la relación lineal entre el espesor y voltaje estaría dado por el voltaje al cual comienza a producirse el *spark* [5, 7], a partir del cual el aumento del espesor seguiría una relación exponencial con el voltaje [7].

Tabla VI.2. Colores y espesores de los recubrimientos obtenidos por oxidación anódica a diferentes voltajes con H_2SO_4 1 M.

Muestra	V [V]	Color	e [nm]
S1- V10	10	dorado	27 ^(a)
S1- V20	20	azul	48 ^(a)
S1- V30	30	celeste	70 ^(a)
S1- V40	40	verde	92 ^(a)
S1- V50	50	amarillo	112 ^(a)
S1- V60	60	amarillo y rosado	120 y 144 ^(a)

^(a) Valores medidos por RRX.

En la Tabla VI.2 se presentan los colores y los espesores de los recubrimientos medidos por RRX (hasta 60 V). La escala de colores establecida para el proceso de oxidación anódica utilizando H_2SO_4 1 M como electrolito (Tabla VI.2), permite inducir el espesor de los recubrimientos a partir del color macroscópico de mayor intensidad que presentan y a partir del voltaje empleado para producirlas. En general, la escala de colores coincide con las reportadas en la literatura para esta aleación de Ti y utilizando el mismo electrolito [2, 30, 47]. Sin embargo, es conveniente aclarar que al cambiar el electrolito puede haber cambios de color para cada espesor [46-48], como se verá en las Secciones siguientes del presente Capítulo (Sección 2.2 y Sección 3.2).

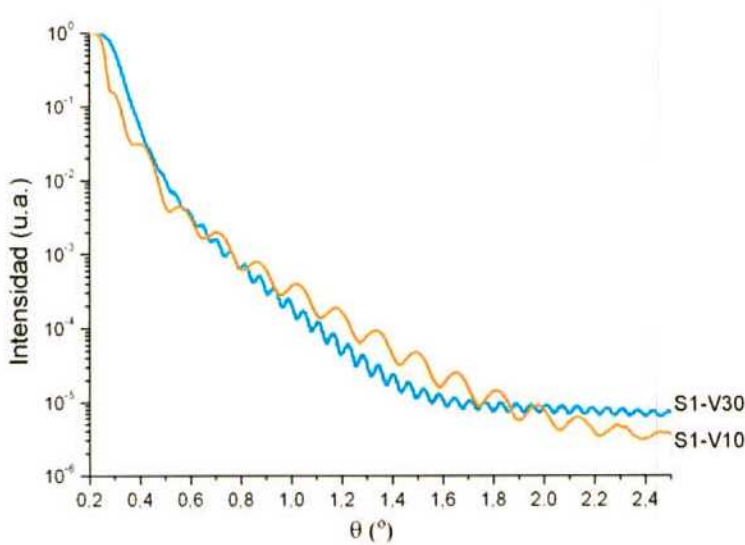


Figura VI.12. Curvas de RRX de probetas anodizadas en H_2SO_4 1 M a 10 y 30 V.

En cuanto a las rugosidades de los recubrimientos, de acuerdo a la Teoría de Parrat [44], éstas se pueden evaluar analizando el decaimiento de la intensidad y la amplitud de las oscilaciones de las curvas de RRX a elevados θ . En el caso de las curvas correspondientes a anodizados de 10 y 30 V, en la Figura VI.12 puede observarse que la amplitud de las oscilaciones es prácticamente constante hasta $\theta = 2,5^\circ$, indicando que no hay diferencia

significativa entre los valores de rugosidades del sustrato y de la superficie de las películas, es decir que el anodizado copia la rugosidad del sustrato. Como la caída de la intensidad es similar para ambas, se deduce que presentan similares rugosidades superficiales. Estas observaciones están de acuerdo con los resultados de las mediciones de rugosidad presentadas previamente en la Tabla VI.1 (Sección 1.3).

La relación directa entre el voltaje, el espesor y el color, sumado a lo descrito en la Sección 1.1, en la que se menciona que hay un aumento de la resistencia al pasaje de corriente a un dado voltaje debido al crecimiento del óxido hasta un determinado espesor, permiten explicar cómo mediante el anodizado se pueden obtener piezas de múltiples colores simplemente diseñando una secuencia de anodizado a diferentes voltajes sin necesidad de enmascarar zonas ya recubiertas.

En otras palabras, debido a la relación directa voltaje-espesor-resistencia, sobre el área de una pieza recubierta con óxido crecido a un voltaje específico no circula corriente a voltajes menores. Por ejemplo, un área anodizada a 50 V no necesita ser enmascarada para anodizar un área adyacente a 30 V. De acuerdo a esto, para obtener una pieza con múltiples colores mediante anodizado, éste debe realizarse con voltajes decrecientes sin necesidad de enmascarar las zonas previamente anodizadas con voltajes mayores [2, 49].

A continuación se detalla la secuencia de anodizado de una probeta a diferentes voltajes para obtener diferentes colores en una misma pieza. En la Figura VI.13 se esquematiza el proceso.

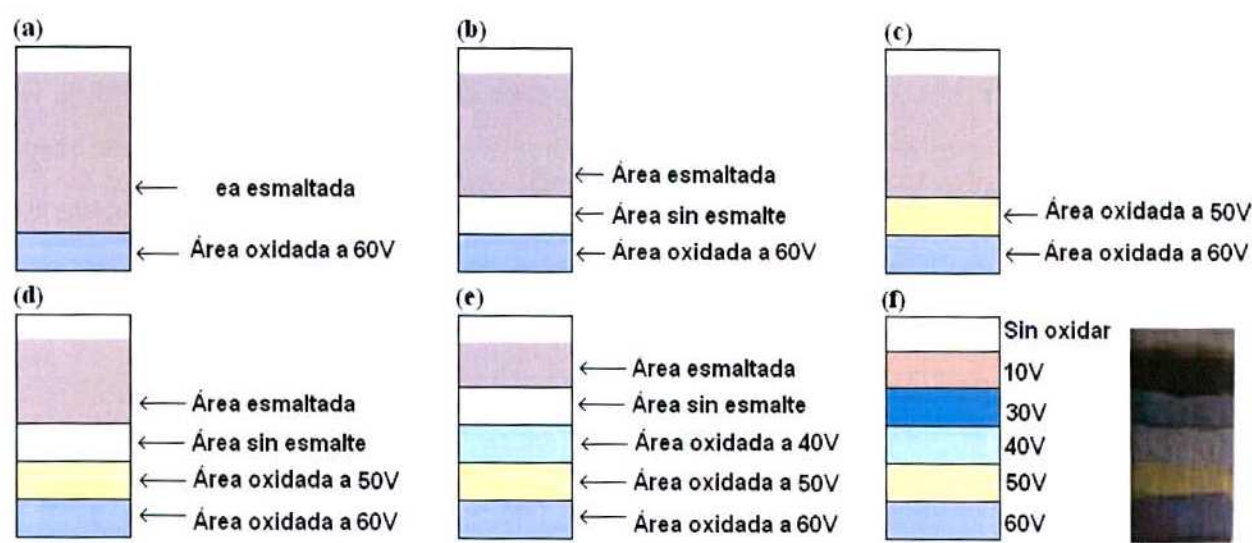


Figura VI.13. Esquema de la secuencia de anodizado a diferentes voltajes para obtener diferentes colores en una misma probeta.

- 1). la probeta fue enmascarada con dos capas de esmalte sintético transparente, dejando los extremos limpios, una para el contacto eléctrico y el otro para ser anodizado. Cabe mencionar que para enmascarar debe utilizarse un esmalte que no se disuelva en el electrolito que se utiliza para la oxidación, en este caso se utilizó un esmalte comercial transparente, que se probó que no se disuelve en H_2SO_4 1 M.
- 2). se sumergió la probeta en el electrolito y se oxidó a 60 V durante 1 min. De esta manera el óxido creció solamente en el extremo inferior (sin esmalte) de la probeta.
- 3). se quitó el esmalte de la zona contigua al área oxidada, utilizando un hisopo embebido en alcohol etílico y se realizó una nueva oxidación a 50 V, observándose que la zona recubierta a 60 V no resultó modificada por la oxidación posterior realizada a menor voltaje.

Se repitió la secuencia de quitar el esmalte de las zonas ha ser oxidadas en voltajes decrecientes de 40, 30 y 10 V. El aspecto final de la probeta se puede apreciar en la Figura VI.13 (f), que muestra lo enunciado previamente.

1.5. Evaluación de la influencia del voltaje de oxidación en la estructura cristalina de los recubrimientos

En la Figura VI.14 se muestran comparativamente los difractogramas del sustrato TiG5 y de los recubrimientos, todos obtenidos en las mismas condiciones de incidencia rasante. En la totalidad de los difractogramas se observan los picos de las fases α y β de la aleación de TiG5 [50] utilizada como sustrato.

Como se mencionó previamente en el Capítulo III, Sección 3.4 los difractogramas de las muestras TiG5, *S1-V20* y *S1-V40* se obtuvieron con una fuente de fotones diferente al de las demás muestras, y por tal motivo los picos presentan una forma ligeramente diferente, encontrándose desplazados hacia la derecha para las mismas fases. Por lo tanto, los difractogramas de la Figura VI.14 se utilizan para identificación de fases y no para determinaciones desprendidas de las desviaciones de los picos.

Puede observarse que en los difractogramas de los recubrimientos crecidos con voltajes de 10 a 60 V aparecen solamente los mismos picos que en el difractograma correspondiente al sustrato, es decir, los picos de las fases α y β de TiG5, y no aparecen picos de las fases cristalinas del óxido. Esto podría estar indicando que hasta los 60 V los recubrimientos son completamente amorfos o que las fracciones cristalinas son escasas para ser detectadas por la técnica de DRX, considerando que el espesor de los recubrimientos es muy pequeño y consecuentemente la masa también.

En el difractograma de *S1-V70* se observan picos correspondientes a la fase anatasa del TiO_2 y en los de *S1-V80*, *S1-V90* y *S1-V100* aparece el pico principal (110) de la fase rutilo a 2θ $27,46^\circ$ (que se observa con mayor claridad en el detalle de la Figura VI.14).

Dyer y col. [18] informaron que los óxidos anódicos son amorfos en las primeras etapas de su crecimiento, probando que son ópticamente isotrópicos y que tienen el índice de refracción y la densidad con valores inferiores a los correspondientes a las formas cristalinas del TiO_2 .

Numerosos trabajos están de acuerdo en que los recubrimientos anódicos de TiO_2 sobre titanio formados a bajos voltajes son amorfos y los formados a altos voltajes son cristalinos. Sin embargo, no hay un acuerdo en la literatura con respecto a qué valores de voltajes son “bajos” y cuáles son “altos”. Xia y col. [36] hicieron una pequeña revisión de diversos trabajos que dan diferentes valores de voltajes de cristalización, en un rango de 1,5 a 50 V. Estas diferencias están directamente relacionadas con la controversia que existe respecto a los mecanismos de cristalización involucrados, ya que algunos autores sostienen que los recubrimientos crecen amorfos y a partir de un valor de voltaje umbral, asociado a un espesor crítico, comienzan a cristalizar, primero en fase anatasa y luego rutilo [1, 7, 10, 11, 41, 45]; otros autores indican que la cristalización es gradual desde muy bajos voltajes de oxidación. Es decir, que la fracción cristalina que se forma en la matriz amorfa, va aumentando con el voltaje [19, 30, 51]. En general, las discrepancias pueden deberse fundamentalmente a las distintas técnicas de caracterización utilizadas, entre las que se pueden mencionar la Espectroscopía Raman, la Espectroscopía Infrarroja (IR), la Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) y la Difracción de Rayos X (DRX) [35].

Por otro lado, diversos autores sostienen que el proceso de cristalización se da desde el interior del recubrimiento (en la interfaz metal/óxido) hacia la interfaz óxido/electrolito, es decir, que los recubrimientos están compuestos por al menos dos capas, una interior cristalina y una exterior amorfa [1, 8, 19, 35, 52]. En este sentido, Habazaki y col. [19] atribuyen el proceso de transformación amorfo/anatasa a la migración hacia la interfaz óxido/metal de especies oxigenadas (O_2/OH).

La incorporación al óxido de algunas especies extrañas, tanto desde la aleación que se utiliza como sustrato como desde el electrolito dificultaría la cristalización del óxido. Velten y col. [30] informaron que el Al y el V presentes en la aleación Ti-6Al-4V provocan que la cristalización del TiO_2 se produzca a mayor voltaje que en el caso de Titanio puro. También, Habazaki y col. [19] indicaron que la adición de aleantes como el Si y el Al suprime la nucleación y crecimiento de los óxidos cristalinos, favoreciendo el crecimiento de los óxidos amorfos y uniformes, libres de burbujas de oxígeno hasta voltajes relativamente elevados [19].

Asimismo, las especies incorporadas a partir de los electrolitos, en la capa externa del óxido anódico, podrían estabilizar la estructura amorfa [19].

La aparición del pico correspondiente a la fase anatasa en el difractograma de S1-V70 en la Figura VI.14, podría estar relacionada con el inicio del *spark-discharge* [7, 10, 18]. Al respecto, Dyer y col. [18] muestran que el *breakdown* está acompañado por la cristalización localizada del óxido y que entre dichas zonas cristalinas se produce la evolución del oxígeno, responsable de la baja eficiencia en el crecimiento del óxido cuando se da este fenómeno.

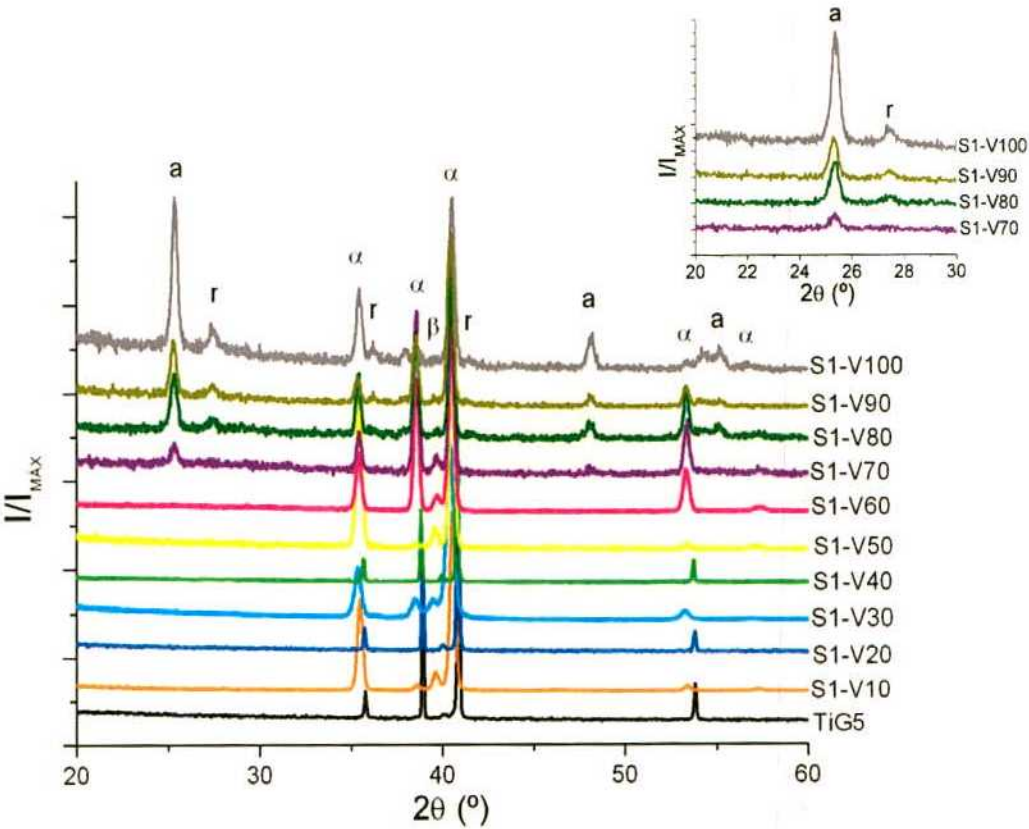


Figura VI.14. Difractograma del sustrato y de las probetas oxidadas anódicamente con H_2SO_4 1 M a diferentes voltajes. a = anatasa, r = rutilo, α = fase α de TiG5, β = fase β de TiG5.

Además del voltaje de anodizado, diversos factores pueden influir en la cristalización de los óxidos. Algunos autores sostienen que aumentando la densidad de corriente aumenta el voltaje límite a partir del cual el TiO_2 comienza a cristalizar [18, 30, 45]. Por otro lado, Diamanti y col. [45], informaron, que aumentando la concentración del ácido sulfúrico empleado como electrolito, disminuye el voltaje al cual ocurre la transformación de los recubrimientos de amorfos a cristalinos (tal como se analiza en la Sección 2 de este Capítulo). Por otro lado, Capek y col. [5] demostraron que a mayor temperatura y/o tiempo de anodizado, mayor es la tendencia a formar estructuras cristalinas.

Como ya se mencionó, durante el anodizado se dan condiciones de solidificación de no equilibrio, que promueven la transformación del óxido amorfo a anatasa, que es una fase termodinámicamente metaestable. Si bien el rutilo es la fase más estable, la anatasa y la brookita existen en forma metaestable como pequeñas partículas (nanocristalinas) en muestras sintéticas y naturales [53]. En estas condiciones la anatasa es más estable que el rutilo debido a la dependencia de la estabilidad termodinámica con el tamaño [25]. Sin embargo, la transformación anatasa-rutilo que se comienza a observar a partir de 80 V (Figura VI.14) puede atribuirse a la mayor estabilidad termodinámica del rutilo respecto a la anatasa cuando aumenta la energía, los espesores de los óxidos y los tamaños de las partículas [17].

2. Evaluación de la influencia de la concentración del electrolito (H_2SO_4) en las características de los recubrimientos

Para estudiar la influencia de la concentración del electrolito se utilizó H_2SO_4 0,1 M, 0,5 M, 1 M, 2 M y 4 M. Las oxidaciones se realizaron de 20 a 70 V, manteniendo constantes cada voltaje durante 1 min. Como sustrato se utilizaron probetas de la plancha de la aleación TiG5. Las probetas se nombran con la inicial del ácido utilizado, seguida de la concentración (en molar), la letra V y el voltaje correspondiente (en voltios), ej. S0,1-V20, S1-V40, etc.

2.1. Evaluación de la influencia de la concentración del electrolito (H_2SO_4) en las curvas i vs. t

Tabla VI.3. pH y conductividad de las soluciones de H_2SO_4 empleadas como electrolitos.

<i>C [M]</i>	<i>pH</i>	<i>Conductividad [mS/cm]</i>
0,1	1,60	52,6 (47,2 ^(a))
0,5	1,19	227,1 (223,2 ^(a))
1	1,13	433,5 ^(a)
2	0,84	731,5 ^(a)
4	0,70	778,5 ^(a)

^(a) Valores extraídos de la referencia [54].

En la Tabla VI.3 se muestran los valores del pH y la conductividad de las soluciones de H_2SO_4 de distintas concentraciones. Es conveniente mencionar que la conductividad se midió únicamente para las concentraciones 0,1 y 0,5 M, ya que los valores de conductividad correspondientes a las demás concentraciones excedían el rango de medición de los instrumentos

utilizados (199,9 mS/cm), por lo que los valores de conductividad de las soluciones de H_2SO_4 de concentraciones superiores a 0,5 M fueron extraídos de la referencia [54]. Los valores de conductividad medidos concuerdan con los reportados en la referencia mencionada, y figuran en la Tabla VI.3, entre paréntesis y junto a los valores medidos.

En una solución ideal de un electrolito fuerte la conductividad es directamente proporcional con la concentración. Sin embargo, en las soluciones reales la conductividad varía con la concentración del electrolito debido a que existen interacciones entre iones. El comportamiento general es el mismo para todos los electrolitos. Existe un aumento inicial de la conductividad a medida que aumenta la concentración hasta un valor máximo, porque existe un mayor número de iones dispuestos para la conducción. A partir de un determinado valor de concentración, la conductividad comienza a disminuir debido a que las interacciones asociativas entre los iones dificultan la conducción de la corriente [55].

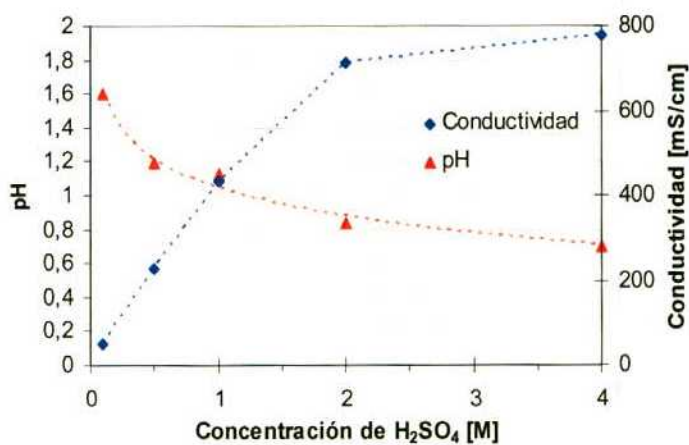


Figura VI.15. Variación del pH y la conductividad con la concentración de las soluciones de H_2SO_4 utilizadas como electrolito.

En la Figura VI.15 se observa que la conductividad aumenta rápidamente con la concentración, a razón de 350 mS/cmM hasta 2 M y luego la pendiente disminuye a aproximadamente 60 mS/cmM hasta 4 M. En este rango de concentraciones no aparece el máximo de conductividad mencionado previamente. Por otro lado, en la misma Figura VI.15 se observa que el pH de las soluciones disminuye logarítmicamente con el aumento de la concentración.

En la Figura VI.16 se presentan las curvas de variación de la densidad de corriente (i) en función del tiempo (t) de las oxidaciones realizadas a 60 V con los electrolitos de diferentes concentraciones ($S1-V60$, $S2-V60$, $S4-V60$). La descripción general de las curvas se presentó en la Sección 1.1 del presente Capítulo.

En las curvas i vs. t de la Figura VI.16 puede observarse que tanto el pico inicial como el

valor al que se estabiliza i aumentan con la concentración de los electrolitos, debido a un aumento de su conductividad (Tabla VI.3). Sharma [2], presenta resultados similares en un estudio potencioestático a 15 V (7 min) realizado sobre TiG2 con H_2SO_4 de 120 a 200 g/L.

En la misma Figura VI.16 puede observarse que los valores a los que se estabiliza i con 2 M y 4 M son en el orden de diez veces superiores al correspondientes a 1 M, lo que puede deberse a que a mayores concentraciones y conductividades del electrolito el *breakdown*, que luego provoca el *spark* se da a menores voltajes (en este caso 60 V) [12] generando reacciones que elevan la densidad de corriente, según se ha mencionado en la Sección 1.1.

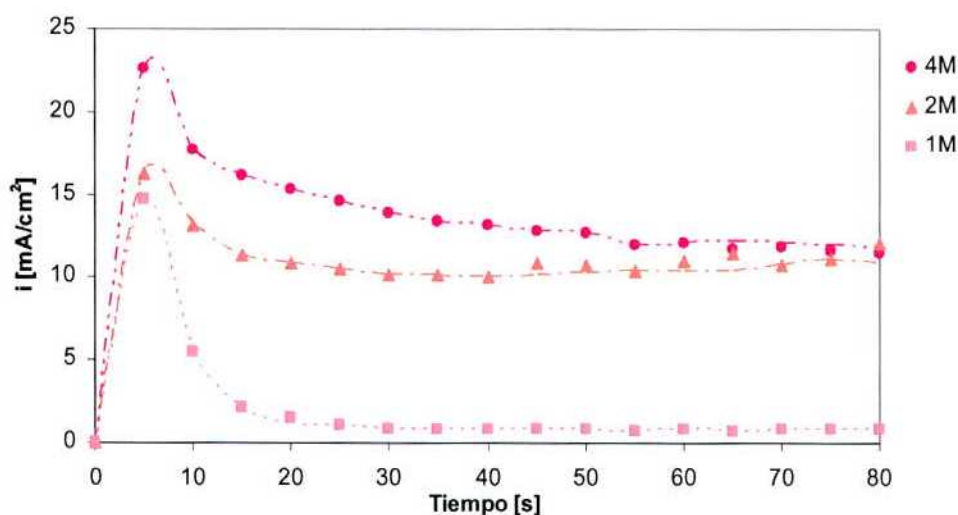


Figura VI.16. Variación de la densidad de corriente en función del tiempo para los ensayos realizados con H_2SO_4 1; 2 y 4 M a 60 V durante 1 min.

2.2. Evaluación de la influencia de la concentración del electrolito (H_2SO_4) en el color de los recubrimientos

En la Figura VI.17 se presentan las macrografías y micrografías ópticas de las probetas recubiertas mediante oxidación anódica, utilizando electrolitos de diferentes concentraciones de H_2SO_4 y distintos voltajes de oxidación. Las macrografías están ubicadas en el extremo superior izquierdo sobre las micrografías.

En las macrografías de la Figura VI.17 se observan los colores obtenidos para cada una de las probetas según el voltaje aplicado y la concentración del electrolito utilizado. Estos colores se corresponden con los que se observan a simple vista en cada probeta. La diferencia entre el color observado en las macrografías y en las micrografías se debe a que en el primer caso se iluminó con una luz blanca (fluorescente) y en el segundo con una luz incandescente con

espectro predominante amarillo. Es preciso aclarar que todas las micrografías fueron tomadas bajo las mismas condiciones de iluminación, debido a que es sumamente importante estandarizar la iluminación para poder comparar los efectos en el color, fundamentalmente cuando los cambios son muy sutiles.

En la macrografía de la Figura VI.17 (a) puede observarse que la probeta *S0,1-V20* presenta un color azul, uniforme en toda la superficie, y a medida que la concentración asciende de 0,1 M a 4 M en las micrografías correspondientes se observa una disminución en la tonalidad de este color. Por otro lado en las micrografías correspondientes a las probetas oxidadas a 20 V se observa que a medida que aumenta la concentración se presentan vetas más grandes y en tonos más claros.

En las macrografías de las probetas oxidadas a 40 V se observa un color verde agua independientemente de la concentración. En tanto en las micrografías se observa un color amarillo de un tono uniforme también independiente de la concentración.

En la misma Figura VI.17, en las macrografías de las probetas oxidadas a 60 V, se observan dos colores (rosado y amarillo). En este caso se observan variaciones a medida que aumenta la concentración. En *S0,1-V60* el color que predomina es el rosado, que con el aumento de la concentración disminuye paulatinamente hasta llegar a una coloración anaranjada uniforme y en *S4-V60* la tonalidad del color es más oscura. En las micrografías de 60 V se observan vetas rojas y naranjas hasta la probeta correspondiente a 1 M (Figura VI.17 (k)), luego los tonos de las vetas son más parecidos y se observa una mayor uniformidad en el color, aunque con un ligero predominio del rojo debido a la diferente iluminación utilizada.

En las macrografías de las probetas oxidadas a 70 V para bajas concentraciones, en *S0,1-V70* y *S0,5-V70*, se observa que predominan los colores azul y amarillo, en tanto que en *S1-V70* comienza un color uniforme violeta/azulado, que se intensifica a medida que la concentración aumenta. En las micrografías a partir de 1 M se observa el mismo cambio de colores observado en las macrografías.

Previamente en la Sección 1.4 se relacionó directamente el color y el espesor de los recubrimientos con el voltaje al cual fueron obtenidos utilizando como electrolito H_2SO_4 1 M. En esta Sección se ve que los colores no son exactamente iguales a cada voltaje, sino que varían con la concentración del mismo electrolito. Se podría suponer que el espesor es el mismo y que los colores de interferencia resultantes pueden variar dependiendo de la concentración del electrolito empleado, principalmente debido a las diferentes velocidades de formación del óxido, relacionadas quizás con la conductividad de las soluciones, que pueden provocar un cambio en su estequiometría. La formación de óxidos no estequiométricos puede ocasionar una variación en

los colores de interferencia observados para un mismo espesor de la capa de óxido [7]. Otra explicación para este fenómeno consiste en que pueden formarse diferentes fracciones de estructuras cristalinas, que provoquen cambios en la densidad y el índice de refracción de las películas de óxido [7].

Como se ha mencionado previamente en la Sección 1.2 de este Capítulo, en las micrografías ópticas de cada probeta pueden observarse colores con dos tonalidades diferentes, distribuidas uniformemente sobre la superficie. Dichas porciones con diferente tonalidad son de tamaño similar al tamaño de granos correspondiente a la microestructura del sustrato, por lo que este patrón de coloración puede atribuirse a un crecimiento diferente del óxido sobre las diferentes fases u orientaciones cristalinas de las fases de la aleación Ti-6Al-4V empleada como sustrato, que da lugar a óxidos con espesores ligeramente diferentes. Este efecto se evalúa en el Capítulo VII.

Tanto en las macrografías como en las micrografías de la Figura VI.17 puede observarse que el color de los óxidos se vuelve más uniforme cuando aumenta la concentración del H_2SO_4 fundamentalmente a partir de 1 M. Esto podría deberse a que, por el aumento de la concentración y conductividad del electrolito disminuyen las diferencias en el crecimiento de los óxidos sobre las distintas fases u orientaciones cristalinas de las fases del sustrato.

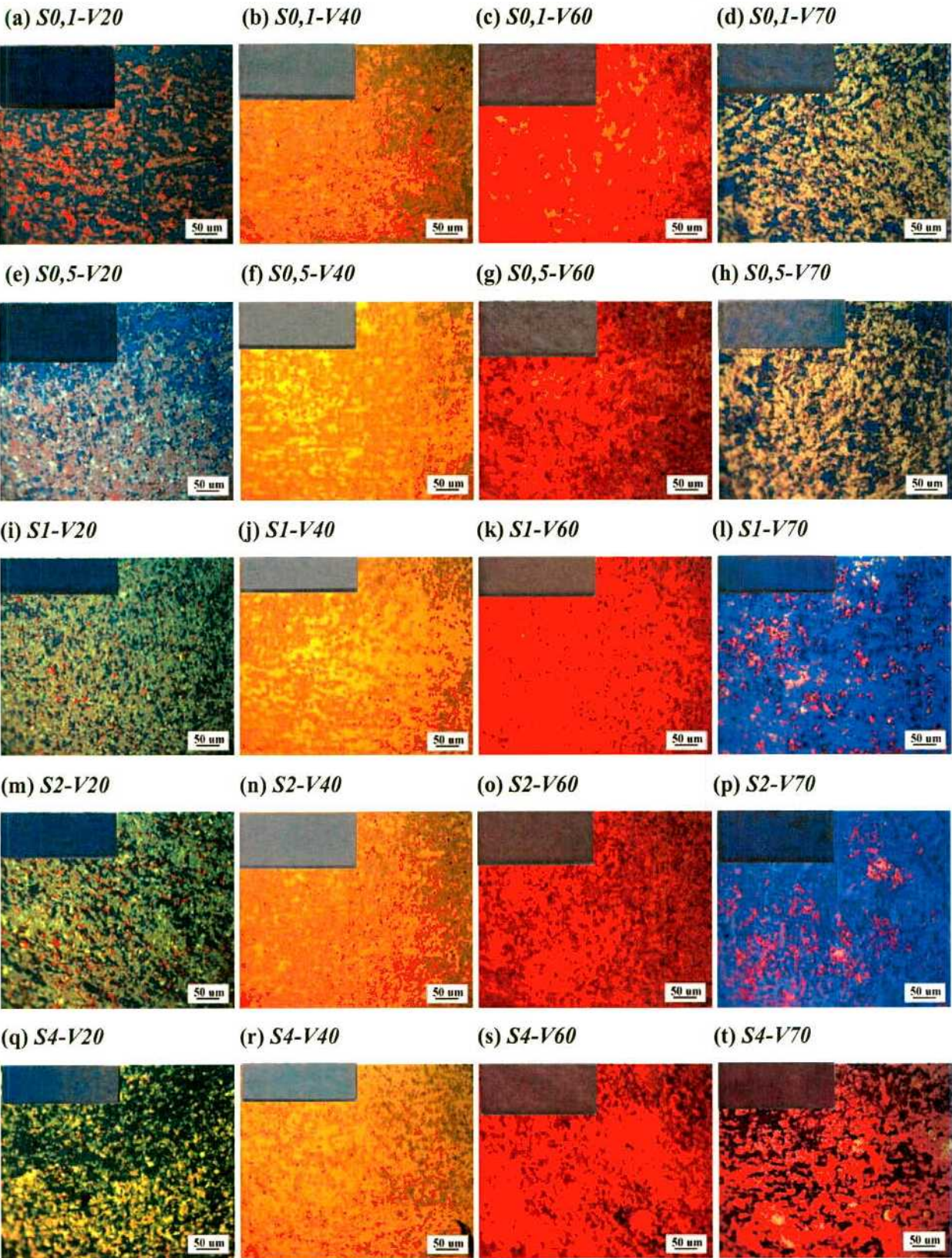


Figura VI.17. Macrografías y micrografías ópticas de las probetas oxidadas anódicamente a diferentes voltajes con H_2SO_4 a distintas concentraciones.

2.3. Evaluación de la influencia de la concentración del electrolito (H_2SO_4) en la morfología y rugosidad de los recubrimientos

En las micrografías MEB de la Figura VI.18 de las probetas oxidadas a 40 V con todas las concentraciones, se observan diferentes morfologías de la superficie de los óxidos, pero no se observan evidencias de poros. En las micrografías correspondientes a las probetas oxidadas a 60 V, desde 0,1 M se observan diferentes estructuras de poros aislados. En las probetas *S0,1-V70* y *S0,5-V70* se observa una superficie irregular y en *S1-V70* y *S2-V70* los poros son más grandes y se hallan aglomerados.

Como se ha mencionado previamente son muchos los factores que influyen en la morfología, Masahashi y col. [25] por ejemplo encontraron que tanto la rugosidad como el área superficial aumentan con la concentración del ácido sulfúrico, por otro lado Kim y Ramaswamy [22] observaron la aparición de microfisuras en las óxidos con el aumento de la concentración del electrolito. Sin embargo, en el presente trabajo, los cambios más significativos en cuanto a la morfología fueron observados con el aumento del voltaje con cada concentración de H_2SO_4 utilizada, pero no con el aumento de la concentración con independencia del voltaje.

En cuanto a la rugosidad de los recubrimientos, en la Tabla VI.4 puede observarse que no hay cambios apreciables de R_a con el aumento de la concentración de las soluciones H_2SO_4 empleadas como electrolitos. El aumento de la rugosidad con el voltaje de oxidación, mencionado previamente en la Sección 1.3, se observa sobre todo en los valores de R_z en las probetas obtenidas a 60 V y 70 V con las soluciones de H_2SO_4 de concentraciones de 1 M y 2 M.

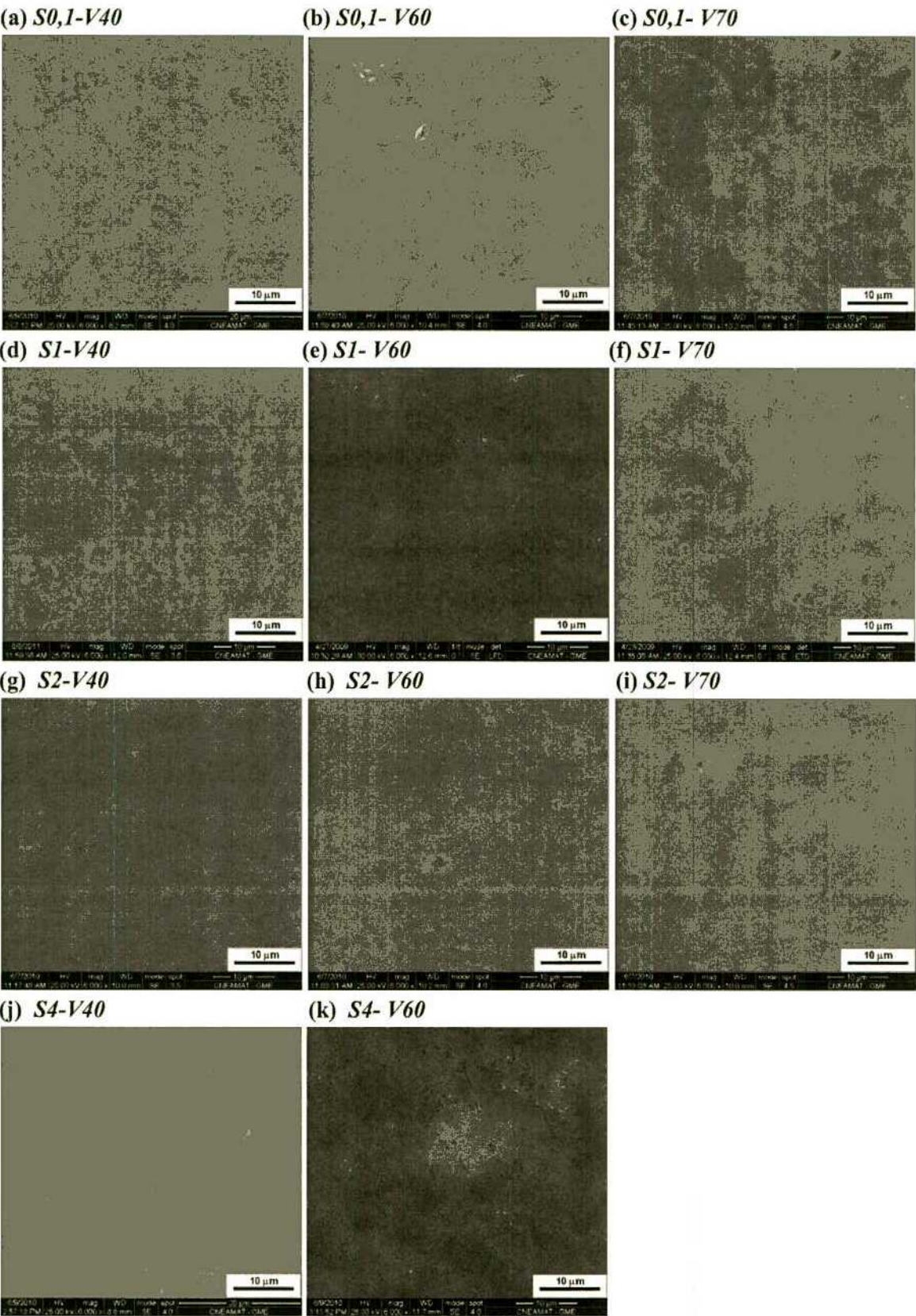


Figura VI.18. Micrografías MEB de las probetas de la plancha de TiG5 oxidadas anódicamente a diferentes voltajes con H_2SO_4 de diferentes concentraciones.

Tabla VI.4. Valores de rugosidad, R_a y R_z , de las probetas anodizadas con H_2SO_4 de distintas concentraciones y a diferentes voltajes.

<i>Probeta</i>	<i>R_a [μm]</i>	<i>R_z [μm]</i>
<i>S0,1-V20</i>	0,007	0,054
<i>S0,1-V40</i>	0,009	0,082
<i>S0,1-V60</i>	0,012	0,098
<i>S0,1-V70</i>	0,011	0,080
<i>S0,5-V20</i>	0,010	0,090
<i>S0,5-V40</i>	0,008	0,073
<i>S0,5-V60</i>	0,018	0,121
<i>S0,5-V70</i>	0,014	0,123
<i>S1-V20</i>	0,019	0,131
<i>S1-V40</i>	0,006	0,061
<i>S1-V60</i>	0,013	0,132
<i>S1-V70</i>	0,032	0,307
<i>S2-V20</i>	0,015	0,095
<i>S2-V40</i>	0,012	0,090
<i>S2-V60</i>	0,016	0,151
<i>S2-V70</i>	0,019	0,151
<i>S4-V20</i>	0,013	0,093
<i>S4-V40</i>	0,015	0,117
<i>S4-V60</i>	0,014	0,111

2.4. Evaluación de la influencia de la concentración del electrolito (H_2SO_4) en la estructura cristalina de los recubrimientos

En la Figura VI.19 se presentan los difractogramas de las probetas obtenidas con diferentes concentraciones de H_2SO_4 agrupados por voltaje. La Figura VI.19 (a) incluye los difractogramas de las muestras oxidadas a 40 V. Previamente en la Sección 1.5 ya se vio que la muestra *S1-V40* no contenía ni anatasa ni rutilo, y en esta Figura VI.19 (a) tampoco se observan los picos correspondientes a las fases cristalinas de TiO_2 en las películas obtenidas con electrolitos de mayores concentraciones, 2 y 4 M.

En la Figura VI.19 (b) se presentan los difractogramas de los recubrimientos obtenidos a 60 V. Previamente en la Sección 1.5 también ya se vio que la muestra *S1-V60* no contenía ni

anatasa ni rutilo, sin embargo, en este caso, en la Figura VI.19 (b), se observa que en el espectro correspondiente a *S4-V60* aparece el pico principal (101) de anatasa, que se presenta con mayor claridad en el detalle de la misma Figura en el que se ha realizado un barrido más corto (2θ desde 23° a 29°). En el mismo detalle se confirma que en el espectro correspondiente a *S2-V60* no aparece tal pico de la fase anatasa.

En la Figura VI.19 (c), que incluye los difractogramas correspondientes a las muestras oxidadas a 70 V, tal como se describió en la Sección 1.5, se observa que el pico principal de la fase anatasa aparece cuando se emplea H_2SO_4 1 M (*S1-V70*), y también aparece el mismo pico en el difractograma de la muestra obtenida con H_2SO_4 2 M (*S2-V70*), como puede observarse en el detalle de la Figura.

Resumiendo, los resultados referidos a la influencia de la concentración del H_2SO_4 en la estructura de los óxidos se puede mencionar que: con H_2SO_4 0,1 M y 0,5 M no se obtuvieron recubrimientos cristalinos en todo el rango de voltajes analizados (20 a 70 V). Con H_2SO_4 1 M y 2 M se obtuvieron recubrimientos cristalinos a partir de los 70 V, y con H_2SO_4 4 M la fase cristalina anatasa aparece a partir de los 60 V. Estos resultados indican que con un aumento de la concentración del ácido sulfúrico disminuye el voltaje al cual ocurre la transformación de los recubrimientos de amorfos a anatasa, lo que podría deberse al aumento de la conductividad con la concentración, que podría estar favoreciendo la cristalización de los óxidos a menor voltaje.

Diamanti y col. [17] hallaron resultados similares en estudios realizados sobre TiG2 y reportaron que con H_2SO_4 0,25 M la formación del pico (101) de anatasa comienza a observarse en los difractogramas a 90 V, en tanto que con H_2SO_4 0,5 M la formación de anatasa se puede observar a partir de los 70 V. En nuestro caso, como se ha observado en la Figura VI.19 (c) con H_2SO_4 0,5 M hasta 70 V no aparecen picos de anatasa. Esto puede deberse a que el sustrato utilizado es la aleación TiG5, y, como se ha mencionado previamente, de acuerdo a Velten y col. [30] los aleantes (en este caso Al y V) retrasan la aparición de las fases cristalinas respecto al Ti puro oxidado en las mismas condiciones.

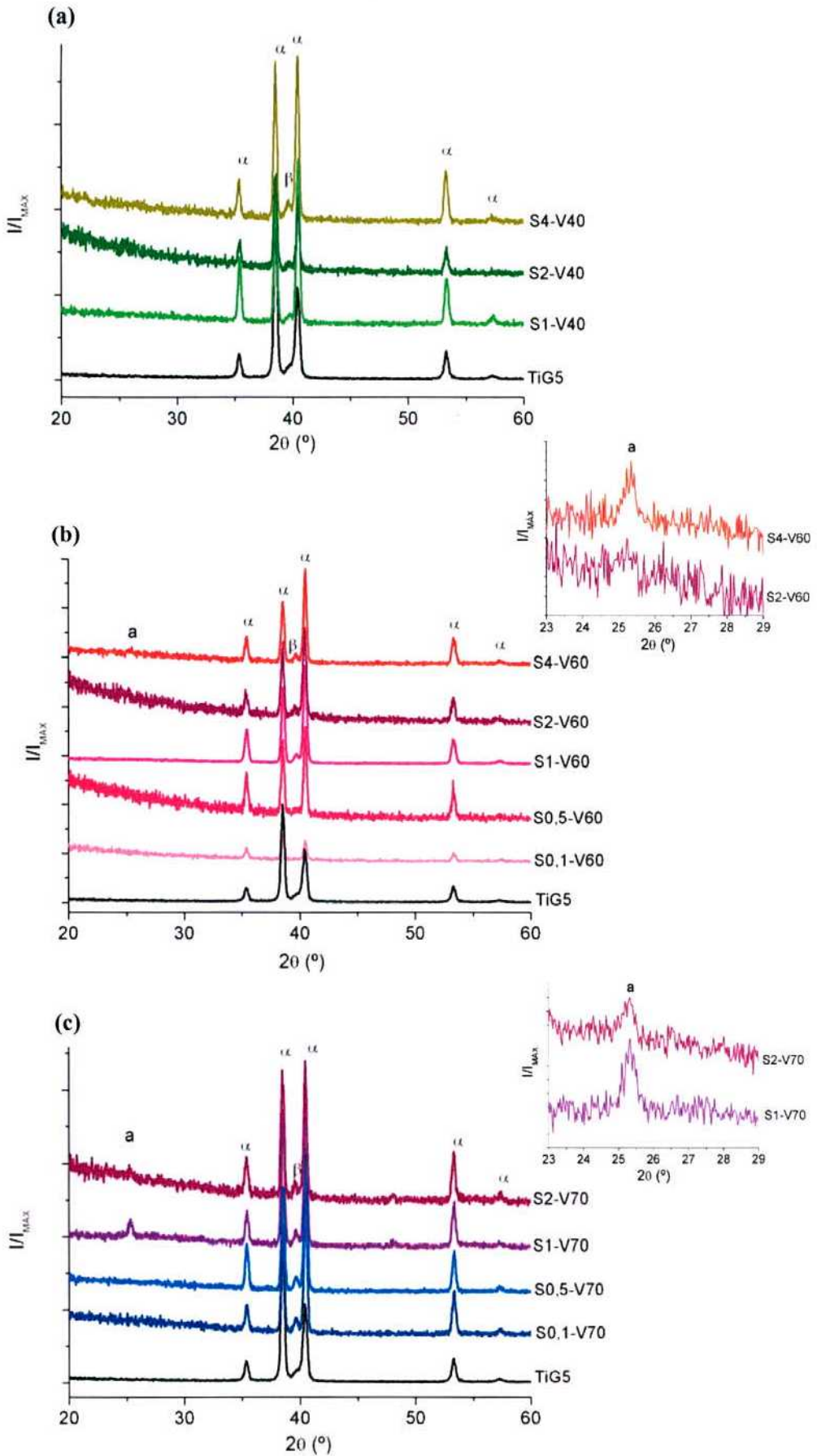


Figura VI.19. Difractogramas del sustrato y de las probetas oxidadas anódicamente con distintas concentraciones de H_2SO_4 a diferentes voltajes: a) 40 V; b) 60 V; c) 70 V. a = anatasa, α = fase α de TiG5, β = fase β de TiG5.

3. Evaluación de la influencia de la naturaleza del electrolito en las características de los recubrimientos

Para estudiar la influencia del electrolito se utilizaron soluciones 1 M de H_2SO_4 , H_3PO_4 y CH_3COOH . Las oxidaciones se realizaron de 20 a 70 V, manteniendo constantes cada voltaje durante 1 min. Como sustrato se utilizaron probetas de la plancha de la aleación TiG5. Las probetas se nombran con la inicial del ácido utilizado, seguida de la concentración (en molar), la letra V y el voltaje correspondiente (en voltios). Se utilizó la letra S para el ácido sulfúrico, la F para el ácido fosfórico y la A para el ácido acético; ej. S1-V20, F1-V40, A1-V60, etc.

3.1. Evaluación de la influencia de la naturaleza del electrolito en las curvas i vs. t

En la Tabla VI.5 pueden observarse los diferentes valores de conductividad para los tres ácidos utilizados, que decrecen de acuerdo al orden $\text{H}_2\text{SO}_4 \gg \text{H}_3\text{PO}_4 > \text{CH}_3\text{COOH}$. De la misma manera, puede observarse que la relación de pH es inversa, es decir, que aumenta en el orden $\text{H}_2\text{SO}_4 < \text{H}_3\text{PO}_4 < \text{CH}_3\text{COOH}$.

Tabla VI.5. pH y conductividad de las soluciones empleadas como electrolitos.

Ácidos [1 M]	pH	Conductividad [mS/cm]
H_2SO_4	1,13	433,5 ^(a)
H_3PO_4	1,79	58,1
CH_3COOH	2,2	1,738

^(a) Valor extraído de la referencia [54].

En la Figura VI.20 se presentan las curvas i vs. t de las oxidaciones realizadas con los tres ácidos a 40 V (Figura VI.20 (a)) y a 70 V (Figura VI.20 (b)).

La comparación de las curvas i vs t que se muestra en la Figura VI.20 (a) correspondiente a oxidaciones realizadas con cada uno de los tres ácidos a 40 V, es representativa también de lo que ocurrió a 20 V. En dicha Figura puede observarse que con ácido acético 1 M la curva no presenta el pico de i al inicio de la oxidación y que el valor de i se mantiene prácticamente estable hasta el final de la oxidación. El pico de i sí se observa en las curvas correspondientes a los ácidos fosfórico y sulfúrico. En la Figura VI.20 (b) que presenta las curvas de 70 V se observa que la curva de i correspondiente al acético sí presenta el pico inicial y que la curva del sulfúrico se estabiliza a valores más elevados que a 40 V, similares a los del acético. Por otro lado la curva correspondiente al fosfórico se estabiliza a menores valores de i que las de los

demás ácidos. En relación a los valores de voltaje a los cuales se producen los fenómenos de *breakdown* y *spark* que producen reacciones que elevan la densidad de corriente no se alcanzaron en este caso para los ácidos acético y fosfórico. Al respecto, Song y col. [27, 56] reportaron que sobre TiG2 el *spark* ocurre aproximadamente a 200 V para el ácido fosfórico 1 M y a 350 V para el ácido acético 1 M, lo que estaría de acuerdo con el hecho de que no se observó un aumento significativo de i hasta los 70 V analizados en este trabajo.

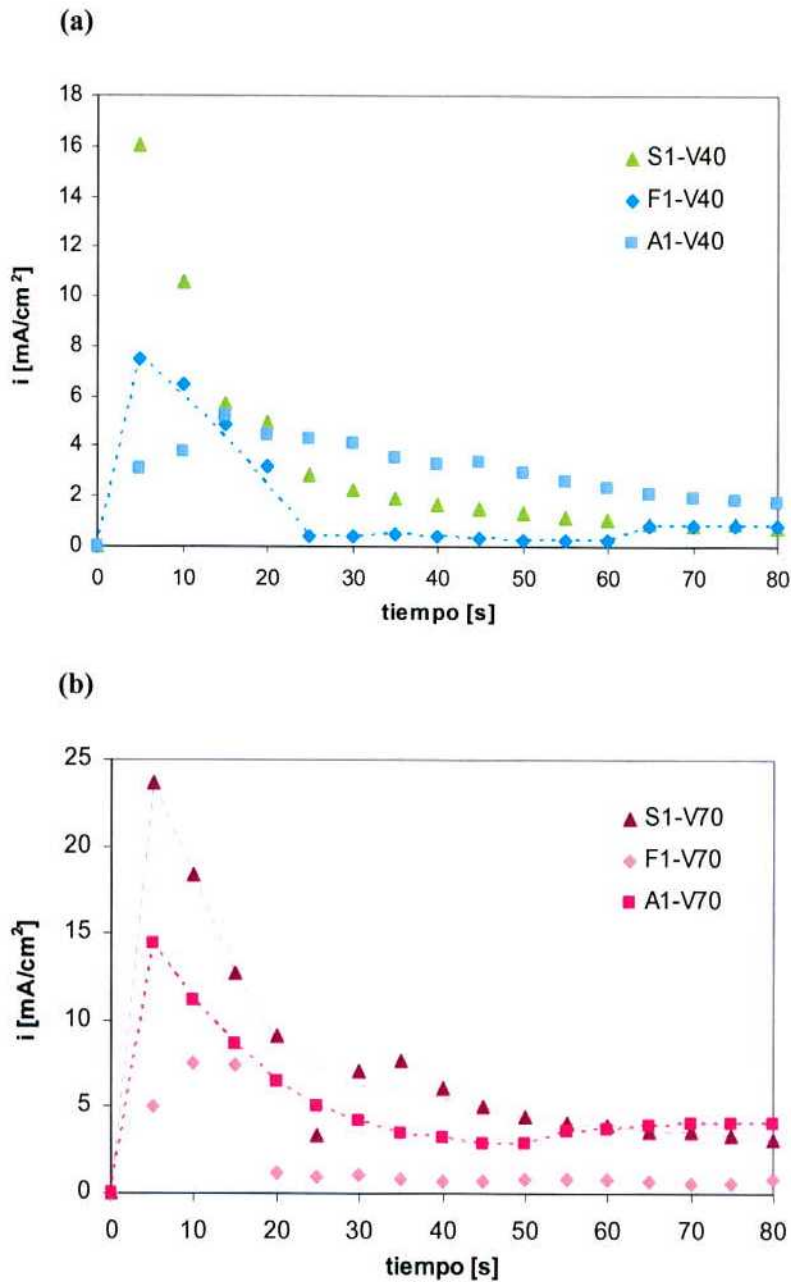


Figura VI.20. Variación de la densidad de corriente en función del tiempo para los ensayos realizados con H_2SO_4 1 M, H_3PO_4 1 M y CH_3COOH 1 M a: a) 40 V; b) 70 V, durante 1 min.

3.2. Evaluación de la influencia de la naturaleza del electrolito en el color de los recubrimientos

Al realizar las oxidaciones utilizando H_3PO_4 1 M y CH_3COOH 1 M los colores obtenidos para cada voltaje se observan en las macrografías y micrografías de la Figura VI.21, en la que se repiten las macrografías y micrografías de las probetas anodizadas utilizando H_2SO_4 1 M. Podemos observar que los colores de interferencia difieren para cada uno de los voltajes aplicados, como también se observa en la Tabla VI.6, en la que se comparan con los colores obtenidos con H_2SO_4 1 M.

Tabla VI.6. Colores de los recubrimientos obtenidos según el electrolito empleado y el voltaje aplicado.

<i>V [V]</i>	<i>H₂SO₄ 1M</i>	<i>H₃PO₄ 1M</i>	<i>CH₃COOH 1M</i>
10	dorado		
15	violeta		
20	azul	violeta	violeta
30	celeste		
40	verde agua	celeste	celeste
50	amarillo		
60	rosado/amarillo	amarillo	dorado
70	violeta azulado	rosado/amarillo	rosado/amarillo

Como se viene mencionando, la relación entre el color y el espesor de los recubrimientos obtenidos por oxidación anódica depende fuertemente de las condiciones del proceso de anodizado y de la naturaleza del electrolito [1]. Fadl-allah y Mohsen [57] reportaron colores similares a los de la Tabla VI.6 con el ácido fosfórico sobre Ti cp y en el trabajo de Pérez del Pino y col. [42] realizado con ácido acético también sobre Ti cp los colores coinciden con los de la Tabla VI.6.

Como se puede apreciar en la Figura VI.21, mediante la oxidación anódica de TiG5 se obtuvieron recubrimientos de diferentes colores de interferencia, según el voltaje aplicado y el electrolito utilizado. En la Sección 1.4 se ha presentado una escala de voltaje-espesor-color para recubrimientos obtenidos con H_2SO_4 1 M que presentaron una relación de crecimiento de 2,41 nm/V. Comparando esa escala con los colores obtenidos con H_3PO_4 y CH_3COOH , resumidos en la Tabla VI.6, puede observarse que hay un corrimiento, respecto a que para el mismo voltaje de oxidación se obtuvieron colores correspondientes a menor espesor de la mencionada escala. Por ejemplo, a 40 V, *F1-V40* y *A1-V40* tienen un color celeste, que es el color obtenido a 30 V por *S1-V30*. Del mismo modo, a 60 V, *F1-V60* y *A1-V60*, son de color amarillo, correspondiente a

los 50 V de *S1-V50*. Esto podría estar relacionado con la menor conductividad de los electrolitos (Tabla VI.5), con los que se obtendrían menores relaciones de crecimiento de los óxidos (alrededor de 1,9 nm/V), que la correspondiente al sulfúrico 1 M (2,41 nm/V). Lo que resulta consistente con el valor de 1,6 nm/V reportado por Diamanti y col. [43] para oxidaciones con fosfórico en TiG2 y con el valor de de 2,2 nm/V para oxidaciones con acético, reportado por Pérez del Pino y col. [42].

La mayor relación de crecimiento obtenida con el ácido sulfúrico, sería la causa de que éste sea el electrolito más frecuentemente utilizado, debido a que los óxidos anódicos obtenidos en ácido sulfúrico tienen los mayores espesores respecto a los obtenidos con otros electrolitos en voltajes hasta 100 V [7]. Esto puede deberse a que el proceso de formación de óxidos anódicos resulta de una competencia entre la formación y la disolución de la película en el electrolito, y en el caso del ácido sulfúrico, la velocidad de formación es mucho mayor que la de disolución [5].

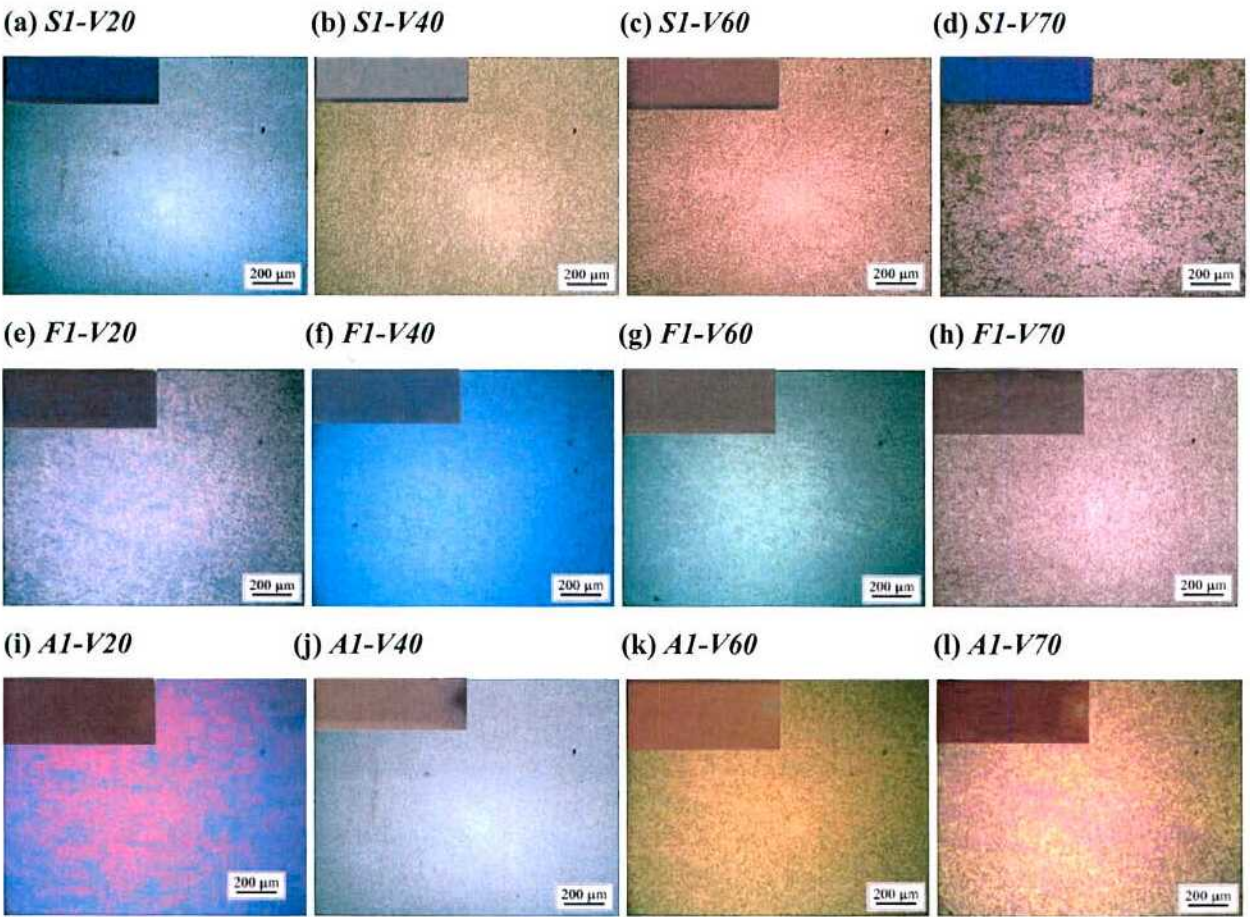


Figura VI.21. Macrografías y micrografías ópticas de probetas oxidadas anódicamente con distintos electrolitos y a diferentes voltajes.

Se hace notar que en la Figura VI.21, al igual que en las micrografías correspondientes a los recubrimientos obtenidos con ácido sulfúrico en las Secciones 1 y 2 anteriores, también se

observan dos colores de diferentes tonalidades sobre las probetas. Como se ha mencionado previamente, este efecto, que se estudia en el Capítulo VII, podría reducirse, aunque no eliminarse, utilizando soluciones de ácidos de mayor concentración y consecuentemente con mayor conductividad.

3.3. Evaluación de la influencia de la naturaleza del electrolito en la morfología y rugosidad de los recubrimientos

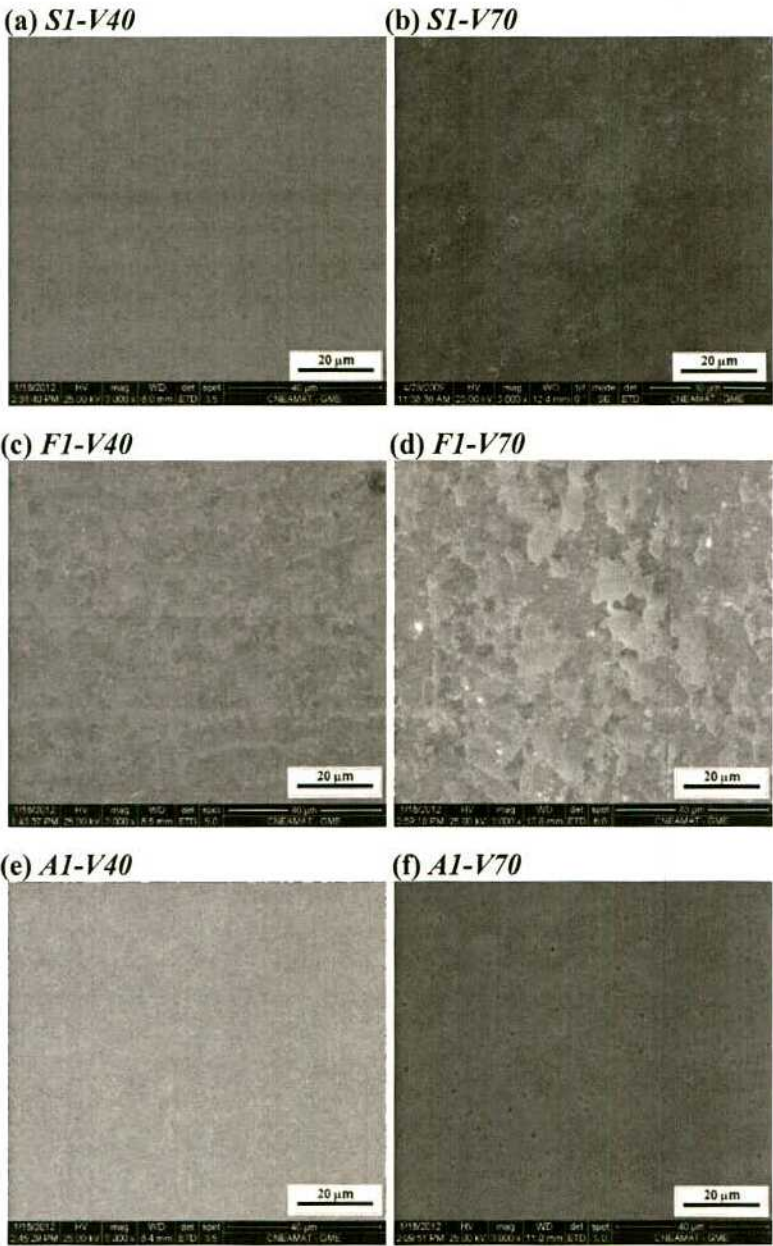


Figura VI.22. Micrografías MEB de probetas oxidadas anódicamente con distintos electrolitos y a diferentes voltajes.

En las Figura VI.22 (a), (c) y (d) se presentan micrografías MEB correspondientes a muestras anodizadas a 40 V, que son representativas de lo que ocurre a bajos voltajes para los tres ácidos. Y las Figura VI.22 (b), (d) y (f) presentan micrografías MEB correspondientes a muestras anodizadas a 70 V.

La morfología de los recubrimientos realizados con ácido sulfúrico a diferentes voltajes ha sido descrita previamente en la Sección 1.3, en la que se ha demostrado que a bajos voltajes de oxidación los óxidos son homogéneos y compactos (Figura VI.22 (a)), y a partir del inicio de los fenómenos de *breakdown* y *spark* la morfología va cambiando a medida que aumenta el voltaje debido a un aumento de la rugosidad y a la aparición de poros producto de la evolución de oxígeno que se produce por los fenómenos mencionados (Figura VI.22 (b)).

En la Figura VI.22 (c) se observa que la probeta *F1-V40* presenta un relieve suave homogéneamente distribuido en la superficie, que podría deberse a la competencia entre la formación y la disolución del óxido en el ácido fosfórico empleado como electrolito. Esta morfología es más pronunciada en la probeta *F1-V70* (Figura VI.22 (d)). Morfologías similares a las obtenidas en *F1-V40* y *F1-V70* fueron presentadas por otros autores que trabajaron utilizando ácido fosfórico como electrolito [1, 24]. Al respecto, Frauchinger y col. [28] demostraron que hay una fuerte dependencia de la composición química del electrolito en la morfología de los recubrimientos. Reportaron que a bajas concentraciones de ácido fosfórico (0,01 M) se produce una superficie de estructura muy fina sobre el titanio, con pequeños poros que no se pueden detectar por MEB. A una baja concentración de electrolito le corresponde una baja conductividad eléctrica, que aumenta la caída del voltaje en el electrolito y consecuentemente genera pequeños sitios de *breakdown*. Las bajas concentraciones favorecen *breakdowns* más localizados. Por otro lado, si los recubrimientos se realizan con concentraciones elevadas de ácido fosfórico se produce una estructura de poros típica y visible [28]. Park y col. [56] reportan tamaños de poros entre $0,5\ \mu m$ - $1\ \mu m$ en recubrimientos obtenidos con H_3PO_4 1 M con diferentes densidades de corrientes en condiciones *post-spark*.

Gomez Sanchez y col. [3] reportan imágenes de recubrimientos realizados con ácido fosfórico sobre TiG2 para implantes dentales, en las que puede observarse que en las muestras anodizadas a potenciales bajos (6 y 12 V) apenas se puede apreciar que se cubre la superficie con pequeños glóbulos de óxido uniformemente distribuidos. A mayores potenciales (18 y 30 V) el efecto es más evidente, aunque en todas de las condiciones de crecimiento estudiadas se observa el relieve correspondiente al sustrato, indicando que también influye en la morfología final de los recubrimientos la preparación superficial de los sustratos, previa a la oxidación.

En cuanto a los recubrimientos obtenidos con ácido acético, en la Figura VI.22 (e) se

observa que la morfología de la probeta $AI-V40$ es muy suave y homogénea, mientras que en la probeta $AI-V70$ (Figura VI.22 (f)) se observan pequeños poros, que podrían ser producto de procesos de *breakdowns* localizados, los que según Frauchiger y col. [28] son favorecidos al utilizar electrolitos de baja conductividad como el ácido acético 1 M utilizado en este caso.

En la Tabla VI.7 se presentan los valores de rugosidad R_a y R_z de los recubrimientos obtenidos con diferentes electrolitos. Como se ha descrito previamente, en los recubrimientos obtenidos con H_2SO_4 la rugosidad se duplicó al inicio del *spark* a los 70 V. Como puede observarse en la Tabla VI.7, en los recubrimientos obtenidos con H_3PO_4 , a 60 V ya se observa un aumento de la rugosidad, que se incrementa aún más a los 70 V. Finalmente en los recubrimientos obtenidos con CH_3COOH , ya a los 40 V es evidente el aumento de la rugosidad.

Tabla VI.7. Valores de rugosidad, R_a y R_z , de las probetas anodizadas con distintos electrolitos de concentración 1 M y a diferentes voltajes.

Probeta	$R_a [\mu\text{m}]$	$R_z [\mu\text{m}]$
<i>SI-V20</i>	0,019	0,131
<i>SI-V40</i>	0,006	0,061
<i>SI-V60</i>	0,013	0,132
<i>SI-V70</i>	0,032	0,307
<i>FI-V20</i>	0,013	0,091
<i>FI-V40</i>	0,015	0,106
<i>FI-V60</i>	0,025	0,153
<i>FI-V70</i>	0,038	0,207
<i>AI-V20</i>	0,017	0,135
<i>AI-V40</i>	0,037	0,211
<i>AI-V60</i>	0,036	0,295
<i>AI-V70</i>	0,031	0,184

3.4. Evaluación de la influencia de la naturaleza del electrolito en la estructura cristalina de los recubrimientos

A los efectos de efectuar comparaciones, en la Figura VI.23 (a) se repiten algunos difractogramas de las probetas oxidadas con H_2SO_4 1 M. Como se mencionó previamente, con este ácido aparece la fase anatasa a partir de los 70 V. En las Figura VI.23 (b) y (c), correspondientes a los recubrimientos obtenidos con H_3PO_4 y CH_3COOH 1 M, puede observarse

que hasta los 70 V no aparecen picos de las fases cristalinas del TiO_2 . Solamente se observan los picos correspondientes a las fases del sustrato.

Diversos autores reportaron resultados de DRX de recubrimientos realizados con ácido fosfórico en modo galvanostático en los que no aparecieron picos de las fases cristalinas de TiO_2 [43, 58, 59]. También Afshar y Vaezi [24] sostienen que los óxidos crecidos con fosfórico 0,5 M son amorfos antes del *breakdown*, que para esa concentración se produjo a los 178 V con Ti cp.

Como ya se ha mencionado, algunos autores identificaron picos de óxidos anódicos cristalinos de titanio haciendo DRX con incidencia entre 1° y 5° , aunque en general en muestras anodizadas a mayores potenciales que los utilizados en este trabajo [12, 34, 42]. La dificultad en la identificación de fases cristalinas en películas delgadas de óxidos ha sido reportada previamente en trabajos de otros autores [3].

Mediante Espectroscopía Raman, Gomez Sanchez y col. [3] encontraron picos (anchos y de poca intensidad) correspondientes a la anatasa en muestras anodizadas a 30 V con H_3PO_4 1 M, por lo que concluyen que películas anodizadas a 30 V poseen cierto grado de cristalinidad.

Teh y col. [8] informaron que en películas examinadas mediante espectroscopía de energía dispersiva (EDS) se detectaron señales correspondientes a fosfuros provenientes del electrolito, cuya proporción aumenta con el aumento del voltaje, debido por un lado, al aumento del espesor de las películas, y por otro a la mayor incorporación de especies a voltajes superiores al voltaje del *spark*. Fadl-allah y Mohsenb [57] mediante la misma técnica también hallaron pequeñas cantidades de P y S en recubrimientos de TiO_2 crecidos con ácido fosfórico y ácido sulfúrico respectivamente.

Diamanti y Pedferri [17] sostienen que la incorporación de iones provenientes del electrolito durante el *spark* se debe a la fusión localizada del óxido, lo que permite que los iones penetren en el óxido durante su formación, modificando su composición química y estructural.

La incorporación de especies como el Ca y el P durante la formación del filme es beneficiosa en el caso de aplicaciones biomédicas osteointegrables [1, 28, 37].

El ácido sulfúrico es un electrolito óptimo cuando el objetivo del proceso de anodizado es la obtención de anatasa a voltajes relativamente bajos sin tratamientos superficiales preliminares, ni tratamientos térmicos posteriores para convertir los óxidos amorfos, por lo que la oxidación con este electrolito constituye un método simple de obtener anatasa [17].

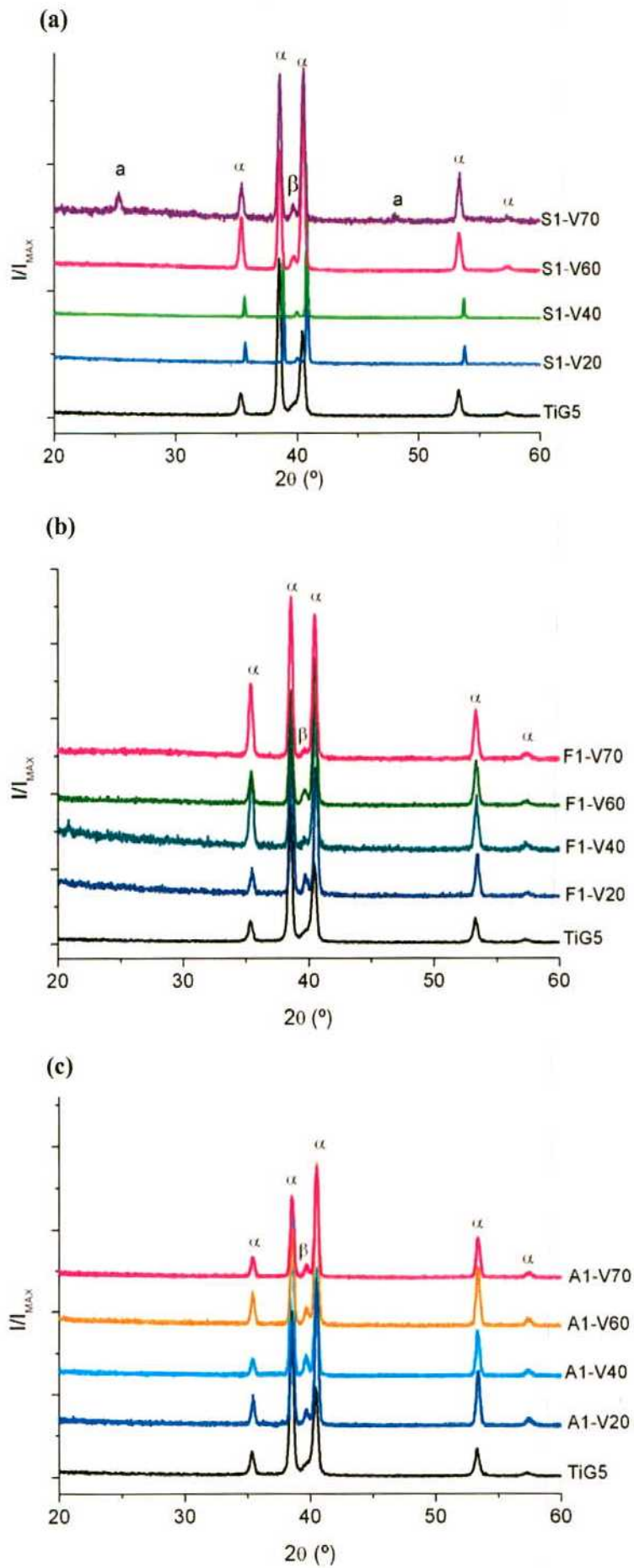


Figura VI.23. Difractograma del sustrato y de las muestras oxidadas anódicamente a diferentes voltajes con: a) H_2SO_4 1 M; b) H_3PO_4 1 M; c) CH_3COOH 1M. a = anatasa, α = fase α de TiG5, β = fase β de TiG5.

RESUMEN Y CONCLUSIONES

En el este Capítulo se presentaron los resultados de la oxidación anódica de probetas tanto de la barra como de la plancha TiG5. Se evaluó la influencia del voltaje y de la concentración y naturaleza del electrolito en las características de los recubrimientos obtenidos (color, morfología, rugosidad, espesor y estructura cristalina). A continuación se resumen los resultados más relevantes y las conclusiones que se desprendieron de ellos:

- Las probetas anodizadas se recubrieron completa y uniformemente sin evidencias de efectos de borde, incluso independientemente del acabado superficial de los sustratos.
- A determinados voltajes, dependiendo del electrolito, se produjeron dos fenómenos sucesivos, *breakdown* y *spark*, asociados a la evolución de oxígeno y a la cristalización de los óxidos que condicionaron la morfología, el espesor y la estructura cristalina de los mismos. Con ácido sulfúrico 1 M, el *spark* se produjo a 70 V. Con ácido acético y ácido fosfórico (de menores conductividades que el sulfúrico) hasta los 70 V analizados no se produjo *spark*, pero hubieron evidencias de *breakdowns* localizados.
- Se obtuvieron recubrimientos de diferentes colores de interferencia, dependiendo del electrolito y del voltaje de oxidación utilizados. Los recubrimientos obtenidos de 10 a 50 V, tanto en la barra como en la plancha de TiG5, presentaron un color uniforme predominante con pequeñas porciones de una tonalidad diferente (del mismo color), distribuidas quasi-homogéneamente sobre la superficie. Este efecto fue más notable en los recubrimientos sobre las probetas de la plancha TiG5, sobre todo a partir de 60 V, en las que pudo observarse mayor contraste ya que las zonas mencionadas eran de diferentes tonos de color. Se observó mayor uniformidad en el color al aumentar la concentración del sulfúrico desde 1 M. También se observaron las mencionadas vetas de colores en los recubrimientos realizados con ácido acético y ácido fosfórico, que fueron más notables a 70 V.
- Utilizando ácido sulfúrico 1 M de 10 a 50 V, se obtuvieron recubrimientos de 27 nm a 112 nm de espesores respectivamente, para los cuales se halló una relación lineal de crecimiento de 2,41 nm/V y se estableció una relación directa voltaje-color-espesor. Con ácido fosfórico y ácido acético, la relación de crecimiento estimada fue menor (1,9 nm/V).
- La probeta de la plancha TiG5 oxidada con ácido sulfúrico a 60 V dio dos valores de espesores (120 nm y 144 nm) asociados a los dos colores observados (amarillo y rosado respectivamente), razón por la cual se estudia en profundidad en el Capítulo VII.

- En cuanto a la morfología de los óxidos, a voltajes de oxidación *pre-spark* fueron homogéneos y compactos, con una rugosidad R_a de $0,02 \mu\text{m}$ que reproducía la rugosidad del sustrato. El *breakdown* se asoció a la formación de poros que crecieron en tamaño y densidad con el aumento del voltaje y a voltajes *post-spark* con ácido sulfúrico 1 M la rugosidad se duplicó. El aumento de la concentración de este electrolito no influyó significativamente en la rugosidad de los recubrimientos. En cuanto a la naturaleza de los electrolitos, se midieron mayores valores de rugosidad desde 40 V en ácido acético y desde 60 V en ácido fosfórico, quizás por la mayor disolución del óxido en estos electrolitos.
- En cuanto a la estructura cristalina, con ácido sulfúrico 1 M a 70 V se detectó la fase anatasa, asociada al *spark* y a 80 V se produjo la fase rutilo. El voltaje de detección de la fase anatasa disminuyó a 60 V al aumentar la concentración del ácido sulfúrico a 4 M. Con los otros ácidos (acético y fosfórico 1 M) no se detectaron fases cristalinas hasta los 70 V analizados.

Por los resultados obtenidos, en los Capítulos siguientes se considerará “amorfa” a la estructura de los recubrimientos en los cuales no aparecieron picos de óxidos en los espectros de DRX, aunque se reconoce que el hecho de que no aparezcan picos no implica la ausencia de las mismas, sino que puede ser que la fracción cristalina se encuentre debajo del límite de detección de esta técnica.

- El ácido sulfúrico se seleccionó como el más adecuado para realizar los recubrimientos debido a la homogeneidad de los mismos a bajos voltajes (hasta 60 V), a la relación de crecimiento de óxido de $2,41 \text{ nm/V}$ (superior a la de los otros electrolitos evaluados) y a que a 70 V ya se obtienen recubrimientos cristalinos en la fase anatasa.

Como se mencionó en el Capítulo II y en la Introducción de este Capítulo, para aplicaciones hemocompatibles son preferibles recubrimientos cristalinos de superficies suaves ($R_a < 0,05 \mu\text{m}$) y homogéneas. De acuerdo a los resultados obtenidos, esto limita las condiciones de oxidación que pueden utilizarse para obtener los recubrimientos para la aplicación deseada. En este sentido, en cuanto al voltaje de oxidación anódica, resultaron preferibles los recubrimientos obtenidos a voltajes inferiores al *spark* (de 10 a 60 V), aunque el de 70 V también será evaluado debido a su carácter de cristalino en la fase anatasa y a que su rugosidad es aceptable; en relación a la concentración del electrolito utilizado, la de 1 M resulta la más adecuada debido a que a menores concentraciones se acentuó el efecto vetado de las oxidaciones sobre la plancha TiG5 y a mayores concentraciones, debido a la mayor conductividad se aceleraron los procesos de *breakdown* y *spark*.

Los recubrimientos obtenidos con ácido sulfúrico 1 M de 10 a 70 V producen óxidos que cumplen con las condiciones deseadas de rugosidad, y sólo el de 70 V con la de cristalinidad, por lo que a los más homogéneos (hasta 60 V) se le realizaron tratamientos térmicos (los que dieron mejores resultados en el Capítulo V anterior, 1 h a 500 °C y 600 °C) y los resultados obtenidos se describen en el Capítulo VIII.

De todos modos, considerando las posibles aplicaciones biomédicas de los recubrimientos de TiO_2 obtenidos, los de mayor espesor y rugosidad (hallados *post-spark* y con acético y fosfórico) podrían aplicarse para implantes de huesos debido a que el TiO_2 en esas condiciones favorecería la osteointegración.

REFERENCIAS del Capítulo VI

- [1] N.K. Kuromoto, R.A. Simao, G.A. Soares: Titanium oxide films produced on commercially pure titanium by anodic oxidation with different voltages; *Materials Characterization*, 58 (2007) 114-121.
- [2] A.K. Sharma: Anodizing titanium for space applications; *Thin Solid Films*, 208 (1992) 48-54.
- [3] A. Gomez Sanchez: Evaluación in-vitro e in-vivo de la factibilidad del empleo del circonio como material para la fabricación de implantes oseointegrables. Tesis de Doctorado en Ciencia y Tecnología, mención Materiales. Instituto De Tecnología "Prof. Jorge A. Sabato" Universidad Nacional de General San Martín - Comisión Nacional de Energía Atómica. Directores: Dr. Gustavo S. Duffó y Dra. Silvia M. Ceré, 2011.
- [4] D.D. Macdonald: The history of the point defect model for the passive state: A brief review of film growth aspects; *Electrochimica Acta*, 56 (2011) 1761-1772.
- [5] D. Capek, M-P. Gigandet, M. Masmoudi, M. Wery, O. Banakh: Long-time anodisation of titanium in sulphuric acid; *Surface & Coatings Technology*, 202 (2008) 1379-1384.
- [6] H.E. Avery: Cálculos superiores en química física. Reverte, 1981 - 208 p.
- [7] Y-T. Sul, C.B. Johansson, Y. Jeong, T. Albrektsson: The electrochemical oxide growth behaviour on titanium in acid and alkaline electrolytes; *Medical Engineering & Physics*, 23 (2001) 329-346.
- [8] T.H. Teh, A. Berkani, S. Mato, P. Skeldon, G.E. Thompson, H. Habazaki, K. Shimizu: Initial stages of plasma electrolytic oxidation of titanium; *Corrosion Science*, 45 (2003) 2757-2768.
- [9] J.S.L. Leach, B.R. Pearson: Crystallization in anodic oxide films; *Corrosion Science*, 28(1) (1988) 43-56.
- [10] M.V. Diamanti, F. Bolzoni, M. Ormellese, E.A. Pérez-Rosales, M.P. Pedferri: Characterisation of titanium oxide films by potentiodynamic polarisation and electrochemical impedance spectroscopy; *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 45 (6) (2010) 428-434.
- [11] A. Alajdem: Review - Anodic oxidation of titanium and its alloys; *Journal of Materials Science*, 8 (1973) 688-704.
- [12] B. Yang, M. Uchida, H-M. Kim, X. Zhang, T. Kokubo: Preparation of bioactive titanium metal via anodic oxidation treatment; *Biomaterials*, 25 (2004) 1003-1010.
- [13] S.K. Poznyak, D.V. Talapin, A.I. Kulak: Electrochemical oxidation of titanium by pulsed discharge in electrolyte; *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 579 (2005) 299-310.
- [14] S. Hrapovic, B. L. Luan, M. D'Amours, G. Vatankhah, G. Jerkiewicz: Morphology, chemical composition, and electrochemical characteristics of colored titanium passive layers; *Langmuir*, 17 (2001) 3051-3060.
- [15] Han-Jun Oh, Jong-Ho Lee, Yongsoo Jeong, Young-Jig Kim, Choong-Soo Chi: Microstructural characterization of biomedical titanium oxide film fabricated by electrochemical method; *Surface & Coatings Technology*, 198 (2005) 247- 252.
- [16] R. Palombari, M. Ranchella, C. Rol, G. V. Sebastiani: Oxidative photoelectrochemical technology with Ti/TiO₂ anodes; *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 71 (2002) 359-368.
- [17] M.V. Diamanti, M.P. Pedferri: Effect of anodic oxidation parameters on the titanium oxides formation; *Corrosion Science*, 49 (2007) 939-948.
- [18] C.K. Dyer, J.S.L. Leach: Breakdown and efficiency of anodic oxide growth on titanium; *Journal of Electrochemical Society*, 125 (7) (1978) 1032-1038.
- [19] H. Habazaki, M. Uozumi, H. Konno, K. Shimizu, P. Skeldon, G.E. Thompson: Crystallization of anodic titania on titanium and its alloys; *Corrosion Science*, 45 (2003) 2063-2073.

- [20] Y-T Sul, C. B. Johansson, S. Petronis, A. Krozer, Y. Jeong, A. Wennerberg, T. Albrektsson: Characteristics of the surface oxides on turned and electrochemically oxidized pure titanium implants up to dielectric breakdown: the oxide thickness, micropore configurations, surface roughness, crystal structure and chemical composition; *Biomaterials*, 23 (2002) 491-501.
- [21] X. Cui, H.-M. Kim, M. Kawashita, L. Wang, T. Xiong, T. Kokubo, T. Nakamura: Preparation of bioactive titania films on titanium metal via anodic oxidation; *Dental Materials*, 25 (2009) 80-86.
- [22] K-H. Kim, N. Ramaswamy: Electrochemical surface modification of titanium in dentistry; *Dental Materials Journal*, 28(1) (2009) 20-36.
- [23] M.J. Lindsay, M. Skyllas-Kazacos, V. Luca: Anodically synthesized titania films for lithium batteries: Effect of titanium substrate and surface treatment; *Electrochimica Acta*, 54 (2009) 3501-3509.
- [24] A. Afshar, M.R. Vaezi: Evaluation of electrical breakdown of anodic films on titanium in phosphate-base solutions; *Surface & Coatings Technology*, 186 (2004) 398-404.
- [25] N. Masahashi, Y. Mizukoshi, S. Semboshi, N. Ohtsu: Enhanced photocatalytic activity of rutile TiO₂ prepared by anodic oxidation in a high concentration sulfuric acid electrolyte; *Applied Catalysis B: Environmental*, 90 (2009) 255-261.
- [26] M.V. Diamanti, M. Ormellese, E. Marin, A. Lanzutti, A. Mele, M.P. Pedferri: Anodic titanium oxide as immobilized photocatalyst in UV or visible light devices; *Journal of Hazardous Materials*, 186 (2011) 2103-2109.
- [27] H-J. Song, S-H. Park, S-H. Jeong, Y-J. Park: Surface characteristics and bioactivity of oxide films formed by anodic spark oxidation on titanium in different electrolytes; *Journal of Materials Processing Technology*, 209 (2009) 864-870.
- [28] V.M. Frauchiger, F. Schlottig, B. Gasser, M. Textor: Anodic plasma-chemical treatment of CP titanium surfaces for biomedical applications; *Biomaterials*, 25 (2004) 593-606.
- [29] E. Matykina, R. Arrabal, P. Skeldon, G.E. Thompson, H. Habazaki: Influence of grain orientation on oxygen generation in anodic titania; *Thin Solid Films*, 516 (2008) 2296-2305.
- [30] D. Velten, V. Biehl, F. Aubertin, B. Valeske, W. Possart J. Breme: Preparation of TiO₂ layers on cp-Ti and Ti-6Al-4V by thermal and anodic oxidation and by sol-gel coating techniques and their characterization; *Journal of Biomedical Materials Research*, 59 (2002) 18-28.
- [31] C.E. Schvezov, M.A. Alterach, M.L. Vera, M.R. Rosenberger, A.E. Ares: Characteristics of haemocompatible TiO₂ nano-films produced by the sol-gel and anodic oxidation techniques; *JOM*, 62 (2010) 84-87.
- [32] N. Masahashi, S. Semboshi, N. Ohtsu, M. Oku: Microstructure and superhydrophilicity of anodic TiO₂ films on pure titanium; *Thin Solid Films*, 516 (2008) 7488-7496.
- [33] V. Zwillig, M. Aucouturier, E. Darque-Ceretti: Anodic oxidation of titanium and TA6V alloy in chromic media. An electrochemical approach; *Electrochimica Acta*, 45 (1999) 921-929.
- [34] X. Cui, H.-M. Kim, M. Kawashita, L. Wang, T. Xiong, T. Kokubo, T. Nakamura: Preparation of bioactive titania films on titanium metal via anodic oxidation; *Dental Materials*, 25 (2009) 80-86.
- [35] J. Pouilleau, D. Devilliers, F. Garrido, S. Durand-Vidal, E. Mahé: Structure and composition of passive titanium oxide films; *Materials Science and Engineering*, B47 (1997) 235-243.
- [36] Z. Xia, H. Nanjo, H. Tetsuka, T. Ebina, M. Izumisawa, M. Fujimura, J. Onagawa: Crystallization of the anodic oxide on titanium in sulphuric acids solution at a very low potential; *Electrochemistry Communications*, 9 (2007) 850-856.

- [37] S-J. Park: Chemical observation of anodic TiO₂ for biomaterial application; *Metals and Materials International*, 14 (4) (2008) 449-455.
- [38] P. Soares, A. Mikowski, C.M. Lepienski, E. Santos, Jr., G.A. Soares, V. Swinka Filho, N.K. Kuromoto: Hardness and elastic modulus of TiO₂ anodic films measured by instrumented indentation; *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 84B (2008) 524-530.
- [39] M.F. Maitz, M-T. Pham, E. Wieser: Blood compatibility of titanium oxides with various crystal structure and element doping; *Journal of Biomaterials Applications*, 17 (2003) 303-319.
- [40] J.-L. Delplancke, M. Degrez, A. Fontana, R. Winand: self-colour anodizing of titanium; *Surface Technology*, 16 (1982) 153-162.
- [41] S. Van Gils, P. Mast, E. Stijns, H. Terryn: Colour properties of barrier anodic oxide films on aluminium and titanium studied with total reflectance and spectroscopic ellipsometry; *Surface & Coating Technology*, 185 (2004) 303-310.
- [42] A. Pérez del Pino, J.M. Fernández-Pradas, P. Serra, J.L. Morenza: Coloring of titanium through laser oxidation: comparative study with anodizing; *Surface & Coatings Technology*, 187 (2004) 106-112.
- [43] M.V. Diamanti, B. Del Curto, M.P. Pedferri: Interference colors of thin oxide layers on titanium; *Color Research and Application*, 33(3) (2008) 221-228.
- [44] A. van der Lee: Grazing incidence specular reflectivity: theory, experiment, and applications; *Solid State Sciences*, 2 (2000) 257-278.
- [45] M.V. Diamanti, M.P. Pedferri, C.A. Schuh: Thickness of anodic titanium oxides as a function of crystallographic orientation of the substrate; *Metallurgical and Materials Transactions A*, 39A (2008) 2143-2147.
- [46] Y-T Sul, C.B. Johansson, Y. Jeong, T. Albrektsson: The electrochemical oxide growth behaviour on titanium in acid and alkaline electrolytes; *Medical Engineering & Physics*, 23 (2001) 329-346.
- [47] E. Gaul: Coloring titanium and related metals by electrochemical oxidation; *Journal of Chemical Education*, 70 (1993) 176-178.
- [48] C-L. Yang, F-L. Chen, S-W. Chen: Anodization of the dental arch wires; *Materials Chemistry and Physics*, 100 (2006) 268-274.
- [49] R.M. Carranza, G. Duffó, S. Farina: Nada es para siempre, *Química de la degradación de los materiales. Las Ciencias Naturales y la Matemática*, J.M. Kirschenbaum (Director), Bs. As., 2009.
- [50] International Centre for Diffraction Data, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, JCPDS 44-1294.
- [51] T. Shibata, Y.-C. Zhu: The effect of film formation conditions on the structure and composition of anodic oxide films on titanium; *Corrosion Science*, 37 (1995) 253-270.
- [52] H. Habazaki, K. Shimizu, S. Nagata, P. Skeldon, G.E. Thompson, G.C. Wood: Ionic transport in amorphous anodic titania stabilised by incorporation of silicon species; *Corrosion Science*, 44 (2002) 1047-1055.
- [53] U. Diebold: The surface science of titanium dioxide; *Surface Science Reports*, 48 (2003) 53-229.
- [54] H.E. Darling: Conductivity of Sulfuric Acid Solutions; *Journal of Chemical and Engineering*, 9 (3) (1964) 421-426.
- [55] Conductimetría. Cátedra de Fisicoquímica, Departamento de Ingeniería Química. Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional La Plata. <http://www.frlp.utn.edu.ar/materias/fiquimica/conductividad.pdf>, 07-10-2009.
- [56] Y-J. Park, K-H. Shin, H-J. Song: Effects of anodizing conditions on bond strength of anodically oxidized film to titanium substrate *Applied Surface Science*, 253 (2007) 6013-6018.

[57] S.A. Fadl-allah, Q. Mohsen: Characterization of native and anodic oxide films formed on commercial pure titanium using electrochemical properties and morphology techniques; *Applied Surface Science*, 256 (2010) 5849-5855.

[58] Y-T. Sul, C.B. Johansson, Y. Kang, D-G. Jeon, T. Albrektsson: Bone reactions to oxidized titanium implants with electrochemical anion sulphuric acid and phosphoric acid incorporation; *Clinical Implant Dentistry and Related Research*; 4 (2) (2002) 78-87.

[59] Y-T. Sul: The significance of the surface properties of oxidized titanium to the bone response: special emphasis on potential biochemical bonding of oxidized titanium implant; *Biomaterials*, 24 (2003) 3893-3907.

Capítulo VII

EVALUACIÓN DE LA INFLUENCIA DE LA TEXTURA Y MICROESTRUCTURA DEL SUSTRATO EN RECUBRIMIENTOS ANÓDICOS DE TiO_2

INTRODUCCIÓN

En el Capítulo VI, en las micrografías ópticas de los recubrimientos obtenidos mediante oxidación anódica se observó que éstos presentaron un patrón de coloración compuesto por un color uniforme predominante con pequeñas porciones de una tonalidad o color diferente, distribuidas cuasi-homogéneamente sobre la superficie. Este efecto se acentuó al recubrir probetas de la plancha TiG5 y el patrón se repitió al utilizar electrolitos de diferentes concentraciones y de diferentes ácidos, e incluso se mantuvo luego de los tratamientos térmicos realizados posteriormente a la oxidación anódica, cuyos resultados se analizan en el Capítulo siguiente (Capítulo VIII).

Como el color está directamente relacionado con el espesor, según se ha descrito previamente en el Capítulo VI, Sección 1.4, el recubrimiento de las probetas estaría compuesto por zonas de diferentes espesores, cuya diferencia se acentuó con el aumento del voltaje, dado que en la probeta anodizada a 60 V (*S1-V60*) se midieron dos valores de espesores que se asociarían a las zonas de color amarillo y rosado que se observan en la probeta. Razón por la cual para estudiar este efecto se han elegido los recubrimientos obtenidos con ácido sulfúrico 1 M a 60 V, debido al mayor contraste en el patrón de coloración (rosado y amarillo). A menores voltajes la diferencia de colores (y de espesores) también estuvo presente, pero fue menos notable, pues solo se observaron diferentes tonos del mismo color que dieron sólo un valor global de espesor en las mediciones por RRX.

La diferencia de espesores de los óxidos anódicos sobre la orientación cristalina del sustrato fue observada por diversos autores en titanio cp [1-6]. De acuerdo a esto, la diferencia de colores de los óxidos crecidos sobre piezas laminadas de TiG5 podría deberse también a la influencia del sustrato.

A los efectos de determinar las orientaciones de los cristales de las planchas de TiG5 y si hay relación con los colores de la superficie luego de la oxidación anódica se efectuaron medidas por difracción de electrones retrodifundidos (*EBDS*), (ver Capítulo II, Sección 4.1). Si bien la diferencia de colores en los recubrimientos fue más evidente en los recubrimientos sobre TiG5, debido a la fina microestructura de esta aleación primero fue necesario optimizar la técnica de observación mediante *EBSD* en una probeta de TiG2, que, como se ha visto previamente, en el Capítulo IV, presenta una estructura de granos de mayor tamaño.

En el presente Capítulo se presentan las evidencias experimentales que motivaron este estudio, luego la caracterización mediante *EBSD* de las probetas de la plancha TiG2 y su

correlación con el recubrimiento sobre esa probeta, luego el mismo estudio sobre la plancha TiG5 y finalmente se enumeran las diferentes alternativas ensayadas para eliminar el efecto.

1. Observaciones experimentales de recubrimientos obtenidos a 60 V con H_2SO_4 1 M sobre TiG5 y TiG2

En la Figura VII.1 se muestran tres probetas de la aleación de TiG5 usadas como sustrato donde se observan diferentes microestructuras. La manera de efectuar los cortes para obtener cada una de las secciones se detalló en el Capítulo III, Sección 1.2.1.

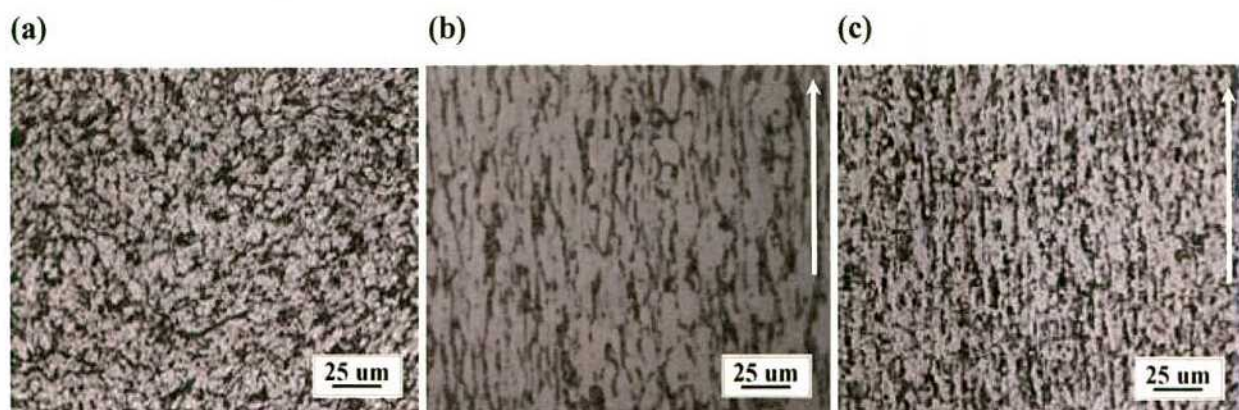


Figura VII.1. Micrografías ópticas de la microestructura de los sustratos de aleación TiG5: a) sección transversal de la barra; b) sección longitudinal de la barra; c) plancha. La flecha blanca indica la dirección de laminación.

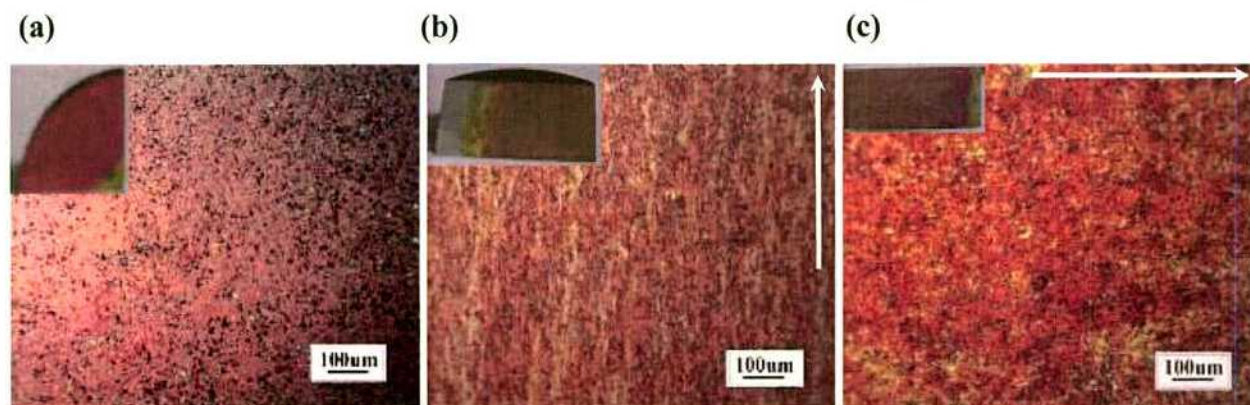


Figura VII.2. Macrografías y micrografías ópticas de la superficie oxidada de probetas TiG5: a) sección transversal de la barra; b) sección longitudinal de la barra; c) plancha. La flecha blanca indica la dirección de laminación.

La Figura VII.1 (a) corresponde a la sección transversal de la barra de TiG5, que presenta una estructura de granos α equiaxiales rodeados de granos de fase β . En la Figura VII.1 (b) se presenta la microestructura de la sección longitudinal de la barra, que presenta una estructura de

granos bi-modales alargados de aproximadamente 12 μm de ancho. La Figura VII.1 (c) corresponde a la plancha de TiG5, que también presenta granos bi-modales alargados aunque de menor tamaño (8 μm) que los de la barra longitudinal. Las micrografías de las Figura VII.1 (a) y (c), ya han sido presentadas previamente en el Capítulo IV, y son las más utilizadas a lo largo de toda la Tesis.

Tanto la barra como la plancha de TiG5 son piezas obtenidas por laminación en caliente, a temperatura menor a 900 °C. Este proceso, como se ha mencionado en el Capítulo II introduce cierto grado de deformación y lleva a la formación de la textura en el material.

La comparación de las secciones transversales y longitudinales de la barra, Figura VII.1 (a) y Figura VII.1 (b), muestra el grado de deformación durante el proceso de laminado. En la sección transversal las fases son equiaxiales y en la longitudinal están alargadas en la dirección axial, que corresponde a la dirección de laminación. También, la Figura VII.1 (c), correspondiente a la plancha, muestra granos alargados en la dirección de laminación.

En la Figura VII.2 se muestran micrografías de las diferentes probetas de TiG5 recubiertas con TiO₂ luego de la oxidación anódica con H₂SO₄ 1 M a 60 V. En la Figura VII.2 (a) se muestra la superficie recubierta del corte transversal de la barra, donde se observa un color rosado con variaciones en el tono y puntos oscuros. Los puntos oscuros son poros en el recubrimiento, que se vieron con claridad en las observaciones al MEB (mostradas previamente en el Capítulo VI, Sección 1.3). También, se pueden observar algunas pequeñas zonas dispersas de color amarillo. En la Figura VII.2 (b) se muestra la superficie recubierta del corte longitudinal de la barra, donde se observan regiones de dos colores diferentes, amarillas y rosadas, dispuestas en forma alternada y orientadas de manera vertical paralelas al eje de la barra. En la Figura VII.2 (c) se muestra la superficie recubierta de la plancha de TiG5, en la que también se observan regiones de dos colores (rosado y amarillo) dispuestas en forma alternada sobre la superficie.

Comparando las micrografías de la Figura VII.2 con las de la Figura VII.1 puede observarse que es más notable la diferencia de colores en las probetas con granos más grandes y alargados, como en la barra longitudinal y en la plancha, que en la barra transversal que presenta granos más pequeños y equiaxiales, en la que el color es más homogéneo.

Por otro lado, en la Figura VII.3 (a) se muestra la microestructura de la plancha TiG2 y en la Figura VII.3 (b) el resultado de la oxidación anódica a 60 V donde se observa un recubrimiento completamente amarillo, con algunos tonos diferentes del mismo color.

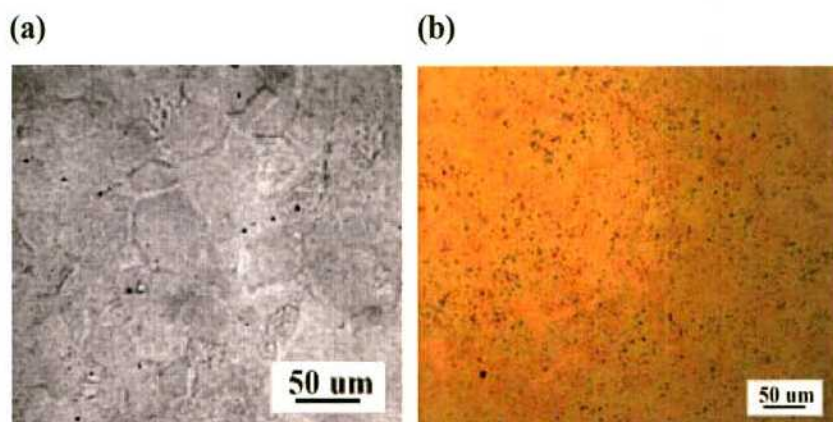


Figura VII.3. Micrografías ópticas de: a) microestructura de la plancha TiG2; b) recubrimiento anódico de la plancha de TiG2.

En el Capítulo VI, Sección 1.2, se probó la reproducibilidad de la técnica de oxidación anódica mostrando que probetas de la misma aleación y origen anodizadas en idénticas condiciones dieron recubrimientos del mismo color. Por lo que la obtención de diferentes colores de recubrimientos sobre sustratos (de titanio) de distintos orígenes, empleando las mismas condiciones de oxidación, sería evidencia de la influencia del sustrato en el crecimiento del óxido. Esta premisa da lugar a las siguientes Secciones, en las que se evalúan las correlaciones entre óxidos y las orientaciones de granos en las probetas de las planchas de TiG2 y TiG5.

2. Orientaciones cristalinas de TiG2 y su relación con los colores de los recubrimientos

En la Figura VII.4 se presentan los resultados de *EBSD* obtenidos en la plancha de TiG2. La Figura VII.4 (a) muestra la estructura de granos α de esta aleación y la Figura VII.4 (b) es una figura de polos inversa (imagen *IPF*, siglas del inglés *Inverse Pole Figure*), que indica mediante una escala de colores las diferentes orientaciones cristalinas de los cristales *hcp*. En la Figura VII.5 se presenta la escala de colores y direcciones cristalinas y se detalla esquemáticamente cómo varían las orientaciones con los colores.

En las Figura VII.4 (a) y (b) los óvalos permiten correlacionar los granos con sus correspondientes orientaciones cristalinas. Puede observarse que en algunos casos, los granos adyacentes presentan la misma orientación cristalina, por lo que presentan el mismo color en la imagen *IPF* de la Figura VII.4 (b).

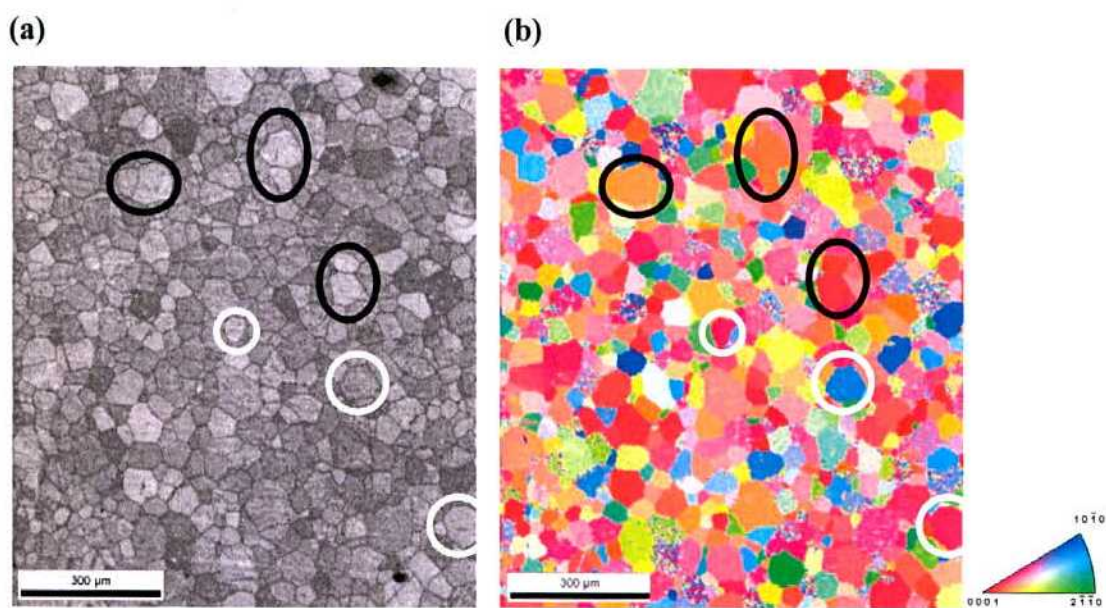


Figura VII.4. Imágenes *EBDS* de la Zona 1 de la plancha de TiG2: a) Microestructura de granos α ; b) Imagen *IPF* (*Inverse Pole Figure*).

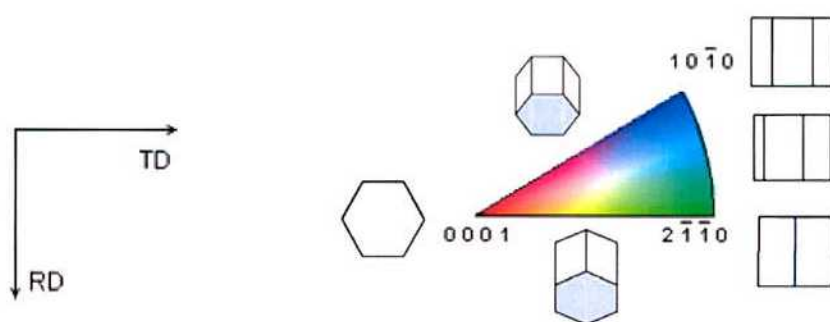


Figura VII.5. Detalle de la escala de colores de las imágenes *IPF* de la fase α (*hcp*) en función de las orientaciones cristalinas correspondientes.

En la Figura VII.6 se presentan los histogramas de frecuencias correspondientes a cada una de las zonas de la plancha de TiG2 analizadas. Los histogramas fueron obtenidos a partir de las imágenes *IPF* empleando un programa de cálculo (ver Apéndice v). Los histogramas presentan en el eje de ordenadas el porcentaje de área correspondiente a 8 grupos de colores que corresponden a diferentes orientaciones cristalinas, según la escala de la Figura VII.5. Cada color en los histogramas es representativo de los tonos similares del mismo color que aparecen en el *IPF*. Es preciso aclarar que en el grupo de los colores “pasteles” se incluyeron los tonos más claros de cada uno de los 6 grupos de colores principales (verde, rojo, amarillo, rosado, azul y celeste). Por otro lado, en el grupo correspondiente al gris se incluyeron todos los demás colores (“otros”) que no fueron contemplados en la selección de 7 colores principales y que corresponden a colores intermedios que no se incluyeron en el rango asociado a cada grupo.

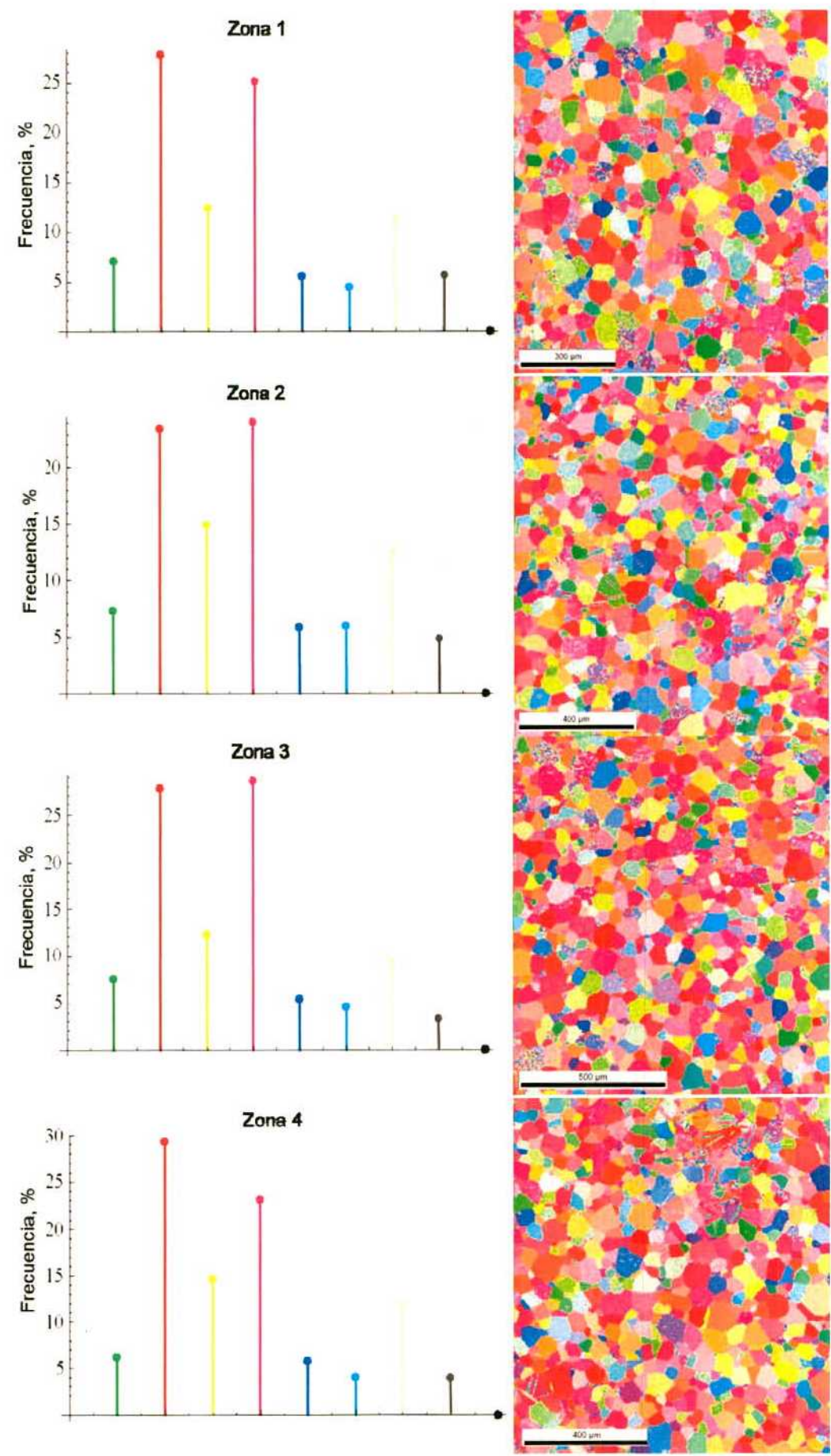


Figura VII.6. Histogramas de frecuencias de áreas correspondientes a cada orientación cristalina de la plancha de TiG2, a partir del código de colores de la imagen IPF.

Tabla VII.1. Área promedio (%) de las imágenes *IPF* de TiG2 con diferentes colores que se corresponden a orientaciones según la escala de la Figura VII.5, y color del óxido luego de la oxidación anódica.

Colores <i>IPF</i>	% área	Color óxido
rojos	27	amarillo
rosados	25	amarillo
amarillos	14	amarillo
verdes	7	amarillo
azules	6	amarillo
celestes	5	amarillo
pasteles	11	amarillo
otros	5	amarillo

En la Tabla VII.1 se promediaron los valores de áreas de cada tipo de color de las cuatro zonas analizadas en la probeta TiG2.

En la Tabla VII.1 se observa que un 27% del área de la probeta TiG2 tiene una orientación basal (0001), correspondiente al color rojo y similares en las imágenes *IPF*. Además entre las orientaciones correspondientes a los colores rosado y amarillo se distribuye un 39% del área de las imágenes *IPF*. Esos colores corresponden a los planos orientados con cierta inclinación (de aproximadamente hasta 45°) con respecto a la normal a la cara (0001) de la estructura *hcp*. Por otro lado, puede observarse que solamente el 18% corresponde a las orientaciones completamente transversales, que serían las correspondientes a los colores verde ($2\bar{1}\bar{1}0$), azul ($10\bar{1}0$) y celeste en las imágenes *IPF*.

La distribución de orientaciones halladas en la plancha TiG2, en la que el 66% del área corresponde a planos basales e inclinados hasta 45° con respecto a estos, coincide con lo reportado en la literatura para Ti cp fabricadas por laminación en caliente, con una textura cristalina donde los planos basales (0001) están inclinados aproximadamente 30° desde la normal hacia la dirección transversal de laminación [7].

Luego de identificar los granos con las orientaciones cristalinas en la probeta de sustrato TiG2 se la recubrió por oxidación anódica utilizando H_2SO_4 1 M a 60 V durante 1 min.

En la Figura VII.7 se presentan comparativamente las imágenes *IPF* de las Zonas 1 y 2 (Figura VII.7 (a)) y del recubrimiento en las mismas Zonas (Figura VII.7 (b)). Las indentaciones realizadas en el sustrato previamente a la observación en *EBSD* (ver Capítulo III, Sección 2.2.7) permitieron identificar las zonas analizadas una vez recubiertas, para poder correlacionarlas.

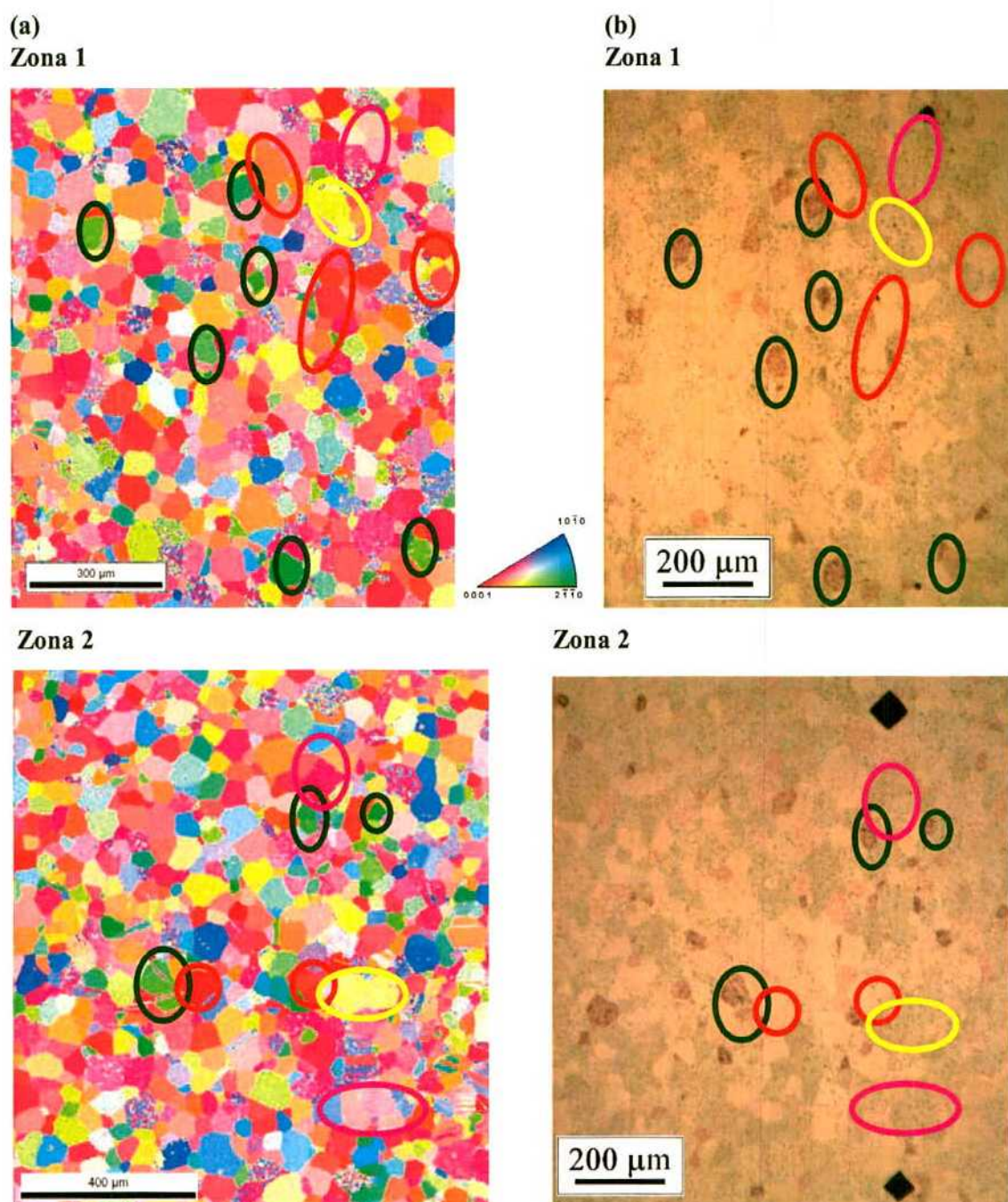


Figura VII.7. Comparación entre: a) Imágenes IPF de las Zonas 1 y 2; b) Micrografías ópticas del recubrimiento crecido sobre las Zona 1 y 2. Los óvalos de colores indican coincidencias entre ambas imágenes.

Como se ha mencionado previamente en la Sección 1 de este Capítulo, macroscópicamente los recubrimientos sobre TiG2 fueron de coloración amarilla con algunas zonas de un tono de color ligeramente más intenso. Relacionando las Figura VII.7 (a) y (b) puede observarse que los tonos de colores del recubrimiento están asociados a las mismas orientaciones cristalinas, y los diferentes tonos corresponden a diferentes orientaciones. Así, por ejemplo los óvalos rojos señalan los granos con orientaciones cercanas a la basal (0001), coloreados de rojo y naranja oscuro en la Figura VII.7 (a) sobre los cuales se observa un óxido

de color amarillo claro homogéneo en la Figura VII.7 (b). Por otro lado, los óvalos verdes señalan los granos con orientación cercana a la transversal ($2\bar{1}\bar{1}0$), coloreados en verde en la Figura VII.7 (a), sobre los cuales creció un óxido de color naranja oscuro. También, dentro de los óvalos rosados, que señalan los granos con orientaciones cercanas a 45° desde la orientación basal, y que están coloreados de: rosa y lila en la Figura VII.7 (a) se observa que el óxido es de color amarillo verdoso. De la misma forma, se señalan los granos de color amarillo en la Figura VII.7 (a), encerrados en los óvalos amarillos, sobre los cuales creció un óxido también de color amarillo verdoso en la Figura VII.7 (b). Estas variaciones que fueron identificadas se aclararon con colores en la Tabla VII.1.

3. Orientaciones cristalinas de TiG5 y su relación con los colores de los recubrimientos

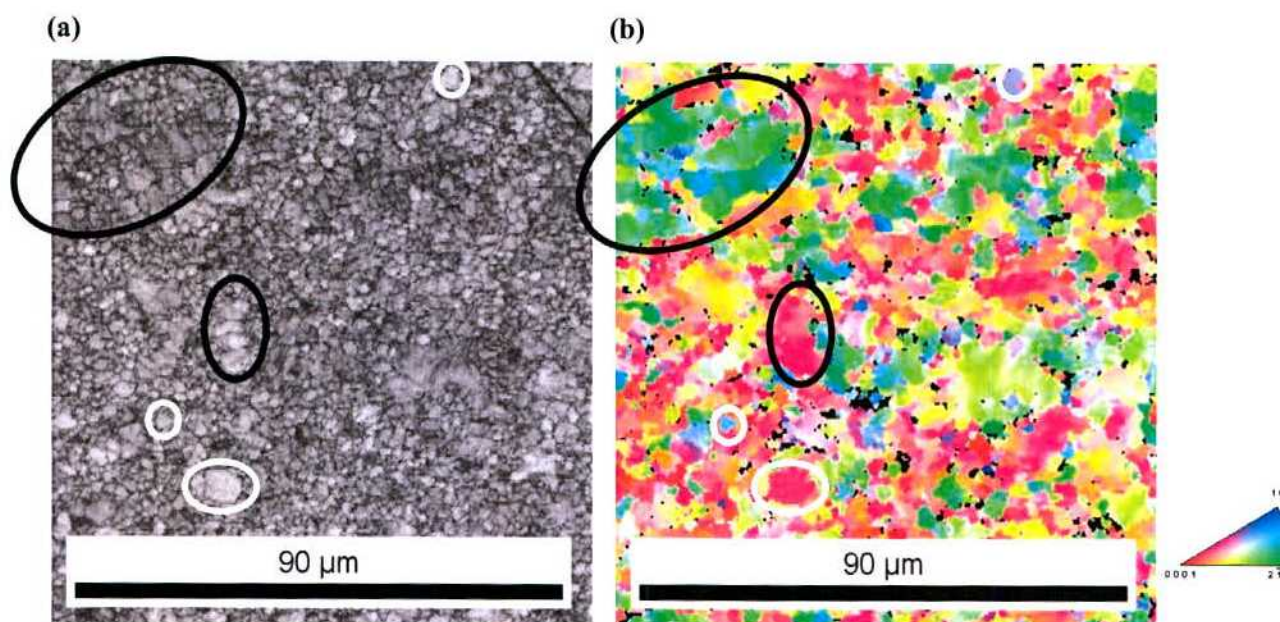


Figura VII.8. Imágenes *EBDS* de un sector amplificado de la Zona 1 de plancha de TiG5: a) Microestructura de granos MEB; b) *Inverse Pole Figure (IPF)*.

El mismo estudio fue realizado en la plancha de TiG5. De manera similar a la empleada anteriormente, se señalan en la Figura VII.8 mediante óvalos la semejanza entre la estructura de granos vistas al MEB (Figura VII.8 (a)) con la imagen *IPF* (Figura VII.8 (b)) correspondiente a la misma zona de la probeta de TiG5. En la Figura VII.8 (b) se observan zonas grandes de un mismo color que en la Figura VII.8 (a) corresponden a diferentes granos, lo que estaría indicando que hay zonas en las que granos adyacentes poseen orientaciones cristalinas similares.

Como se ha mencionado previamente en el Capítulo IV, Sección 2, al comparar la

microestructura de la probeta de la plancha TiG2 (Figura VII.4 (a)) con la de la plancha TiG5 (Figura VII.8 (a)) se observa que los granos α de la aleación TiG5 son 5 veces menores a los de la aleación α TiG2.

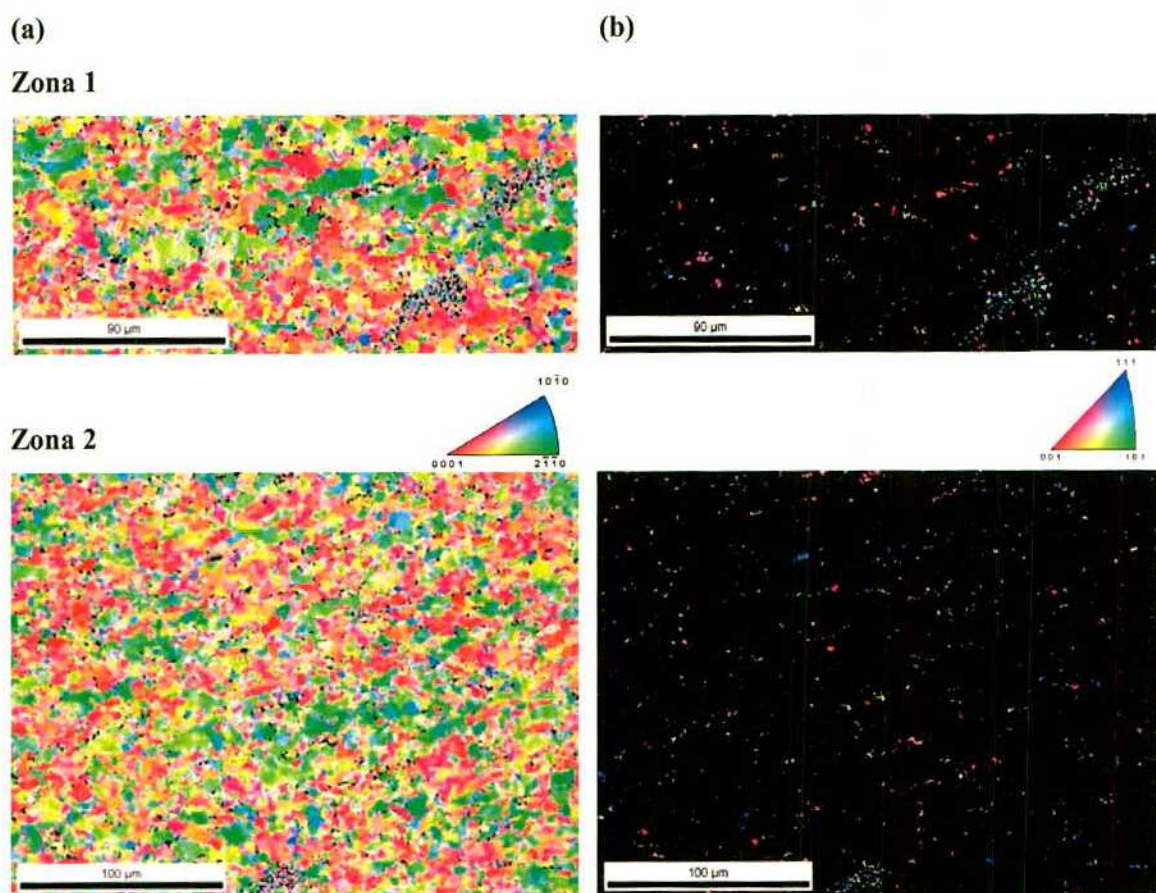


Figura VII.9. *Inverse Pole Figure (IPF)* obtenidas por *EBDS* de: a) fase α de la plancha de TiG5 en la que aparecen coloreados los granos α y en negro los granos β ; b) fase β de la plancha de TiG5 en la que aparecen coloreados los granos β y en negro los granos α .

En la Figura VII.9 se presentan las imágenes *IPF* de las fases α y β de las dos zonas analizadas en la plancha de TiG5. En la Figura VII.9 (a) se analizó la fase α y se dejó en negro el área correspondiente a la fase β y en la Figura VII.9 (b) se analizó la fase β y se dejó en negro el área correspondiente a la fase α . Tal como se ha observado previamente en la Figura VII.8, en las imágenes correspondientes a la fase α de la Figura VII.9 (a) se pueden identificar claramente áreas de color verde rodeadas de áreas en las que se distribuyen pequeñas áreas de color amarillo, rojo y rosado. En la Figura VII.9 (b) puede observarse que la fase β es minoritaria, tiene un tamaño promedio de 1 μm y se halla rodeando determinadas zonas de granos α .

En la Figura VII.10 se presenta la distribución de frecuencia de las orientaciones

crystalinas en función del área calculada a partir de las imágenes *IPF* de TiG5 de la fase α (ver Apéndice v) y los promedios de las áreas correspondientes a los grupos de colores se presentan en la Tabla VII.2.

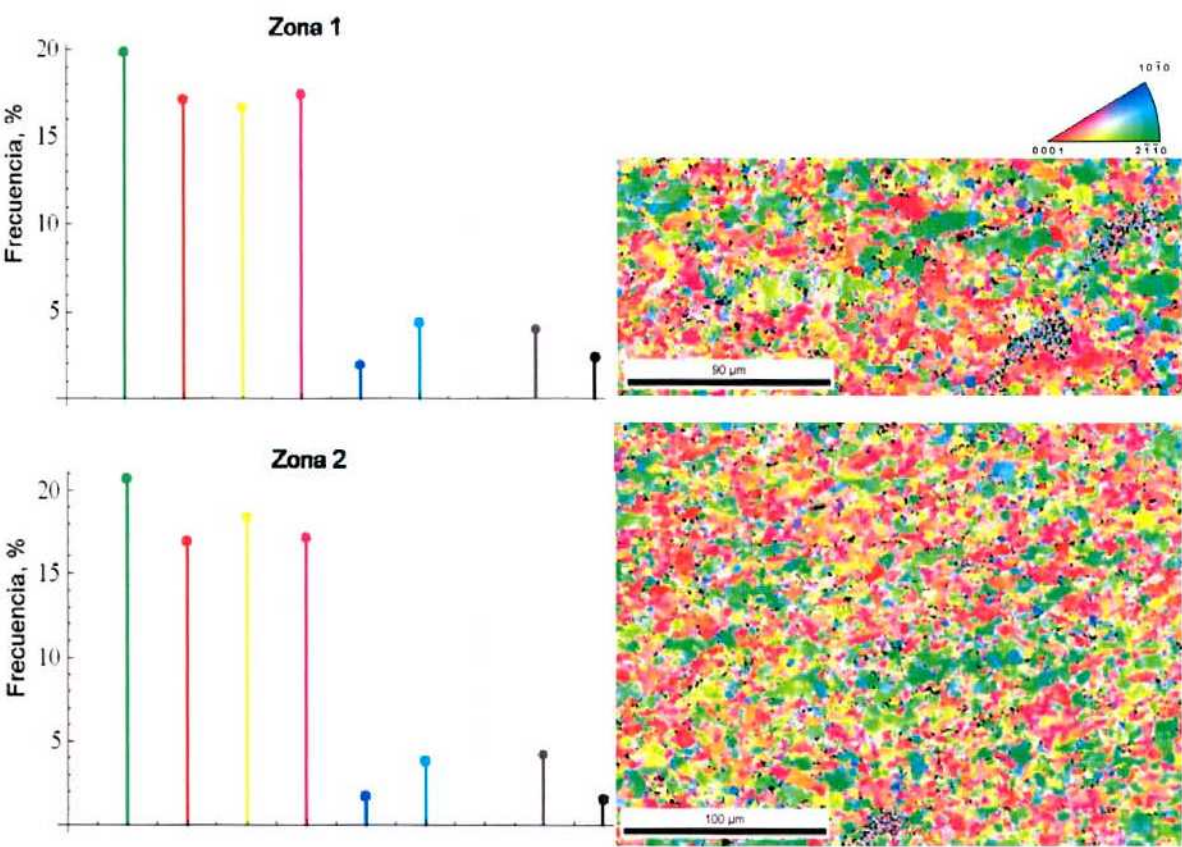


Figura VII.10. Histogramas de frecuencias de áreas correspondientes a cada orientación cristalina de la plancha de TiG5, a partir del código de colores de la imagen *IPF*.

Tabla VII.2. Área promedio (%) de las imágenes *IPF* de TiG5 con diferentes colores que se corresponden a orientaciones según la escala de la Figura VII.5, y color del óxido luego de la oxidación anódica.

Colores <i>IPF</i>	% área	Color óxido
verdes	20	rosado
rojos	17	amarillo
amarillos	18	rosado
rosados	17	amarillo
azules	2	rosado
celestes	4	rosado
pasteles	11	rosado
negro	2	-
otros	8	-

En los histogramas de la Figura VII.10 se observa que aparecen con mayores porcentajes de frecuencia cuatro colores (aproximadamente 20% cada uno), el verde que corresponde a la orientación transversal ($2\bar{1}\bar{1}0$), el rojo a la basal (0001), y el rosado y el amarillo, correspondientes a orientaciones intermedias entre basal y transversales [8]. Además, en la Tabla VII.2 puede observarse que el color azul correspondiente a la orientación ($10\bar{1}0$) se halla solamente en un 2%. En la Figura VII.11 se esquematiza la ubicación de tres de los principales planos cristalinos de la estructura *hcp* y los colores asociados en la imagen *IPF*.

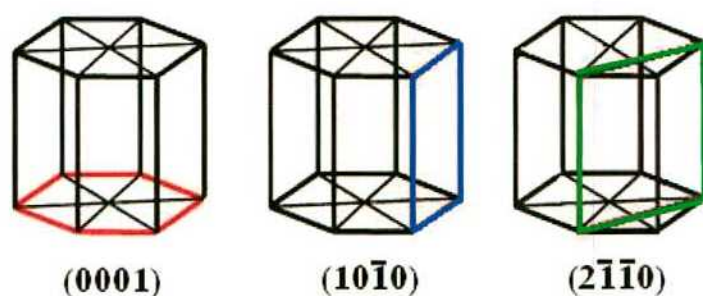


Figura VII.11. Esquema de ubicación de planos característicos en la estructura *hcp*. Adaptación de [9].

Los resultados de las distribuciones de las orientaciones cristalinas en las planchas TiG5 encontrados experimentalmente están en acuerdo con la bibliografía, ya que, tal como se ha mencionado previamente en el Capítulo II y al describir la Figura VII.1 (c), las planchas de TiG5 fueron fabricadas por laminación en caliente, a temperatura menor a 900 °C, por lo que se encuentran en el rango en el que se produce textura basal/transversal correspondiente a planos (0001) y ($2\bar{1}\bar{1}0$) [7, 10].

En la Figura VII.12 se comparan las imágenes *IPF* del sustrato (Figura VII.12 (a)), con la imagen del recubrimiento *SI-V60* de la zona correspondiente (Figura VII.12 (b)). Se ha señalado mediante óvalos diversas regiones de ambas imágenes. Así, las regiones de óxido de color amarillo (Figura VII.12 (b)) corresponden al recubrimiento crecido sobre granos α de orientación cercana a (0001), es decir a las correspondiente a rojo (y similares) y rosado (y similares) en la imagen *IPF*. Por otro lado, las regiones de óxido de color rosado (Figura VII.12 (b)) corresponden al recubrimiento crecido sobre granos α de orientación cercana a la ($2\bar{1}\bar{1}0$), que corresponde al color verde en la imagen *IPF* y también a las zonas amarillas de dicha imagen. Debido al pequeño tamaño de los granos no se pudo determinar con precisión el color del óxido sobre cada orientación específica, sobre todo las correspondientes a las orientaciones intermedias entre las basales y transversales a las que le corresponden colores similares sin

mucho contraste. Estos resultados se resumen en la Tabla VII.2, de la que puede concluirse que el 55% del área de las zonas analizadas se cubrió con óxido rosado y el 34% con óxido amarillo.

Por otro lado, se realizó un análisis global con un software, de la imagen de la superficie oxidada, que determinó que aproximadamente el 60% del área presenta un óxido de color rosado y el 40% amarillo, coincidiendo con los resultados de asociación de color de imagen *IPF* e imagen del óxido. Considerando que el 10% corresponde a orientaciones asociadas a otros colores en la imagen *IPF*.

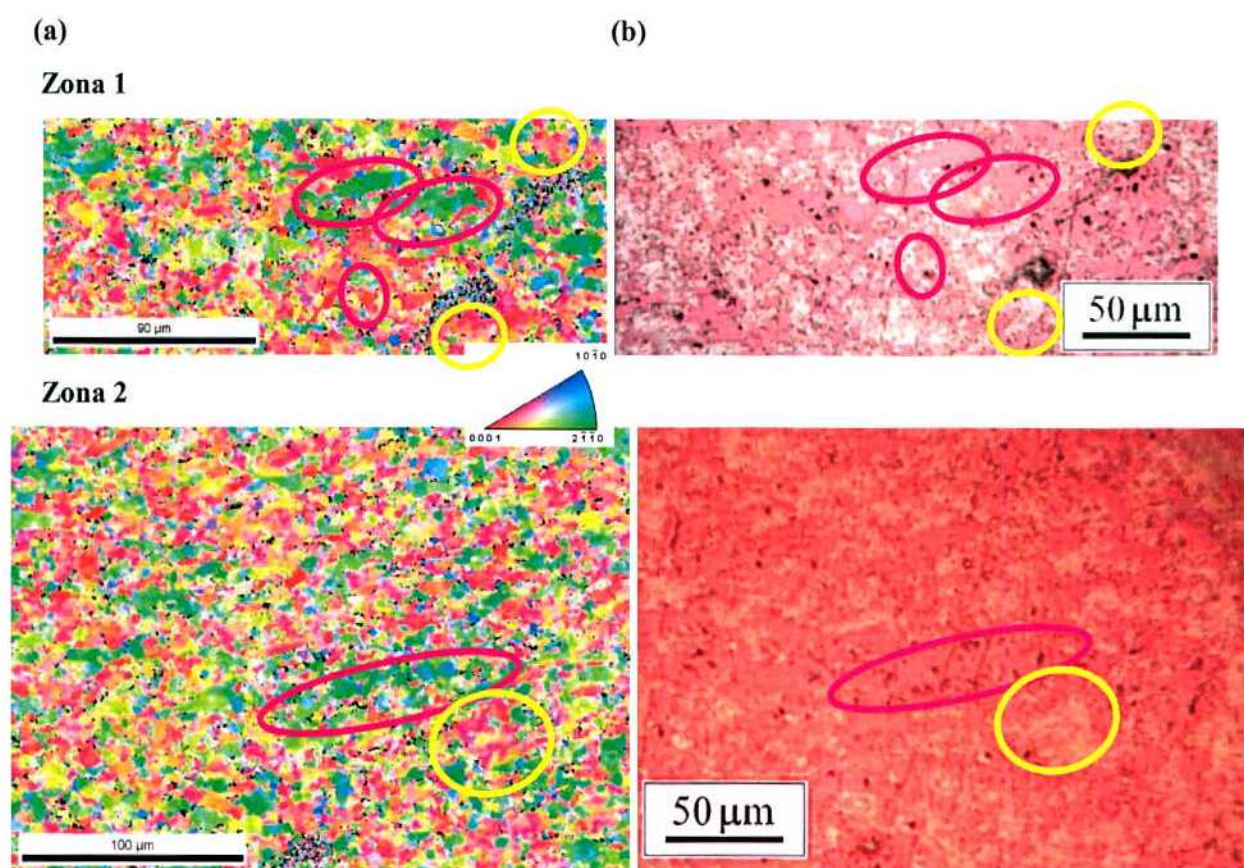


Figura VII.12. Comparación entre a) Micrografías ópticas de los recubrimientos crecidos sobre las Zonas 1 y 2; b) Imágenes IPF de las Zonas 1 y 2. Con óvalos verdes y rojos se indican coincidencias entre ambas imágenes.

La diferencia en el color del óxido según la orientación del grano, se traduce también en una diferencia en el espesor del mismo, ya que los resultados mostrados en el Capítulo VI, Sección 1.4, dieron dos colores para esta probeta, 120 nm y 144 nm. El espesor de 120 nm, de acuerdo a la escala del mencionado Capítulo corresponde al recubrimiento de color amarillo, por lo que el color rosado se relaciona a un recubrimiento de 144 nm de espesor. De acuerdo a esto se puede decir que sobre los granos orientados con el plano basal paralelo a la superficie de la probeta el óxido crecido fue de menor espesor (120 nm) que el crecido sobre los granos con

diferente orientación. Los granos con orientaciones del tipo $(2\bar{1}\bar{1}0)$, correspondientes a los planos laterales, presentan los óxidos con mayores espesores (144 nm) asociados al color rosado.

Este resultado es consistente con lo detallado para TiG2 en la Sección 2, en la que un predominio de planos basales se corresponde con un color global amarillo del óxido.

Algunos autores plantean que el espesor del óxido anódico sería inversamente proporcional a la densidad de empaquetamiento del plano cristalino sobre el cual crece [1, 2], que se calcula como el número de átomos en el plano / área del plano. El plano (0001) en la estructura *hcp* posee una mayor densidad de empaquetamiento, $1,154.a^{-2}$, frente a los planos laterales, que van desde $0,63.a^{-2}$ (en $(10\bar{1}0)$) a $0,73.a^{-2}$ (en $(11\bar{2}0)$), donde a es el parámetro de red de la celda *hcp* [1]. Esto es consistente con los resultados detallados previamente, dado que, sobre el plano basal, que es el más compacto, el espesor de óxido de color amarillo es de 120 nm, siendo entonces menor que sobre el plano transversal $(11\bar{2}0)$ al que le corresponde el color rosado de 144 nm de espesor. De acuerdo a esto, los planos asociados al color amarillo en la imagen *IPF*, y que se recubren de óxido rosado tendrían una densidad de empaquetamiento similar a la de los planos transversales y, del mismo modo, los planos asociados al rosado en la imagen *IPF* y que se recubren de óxido amarillo, tendrían una densidad de empaquetamiento similar a la de los planos basales de la estructura *hcp*.

Kudelka y col. [1], explicaron mediante estudios electroquímicos, que cuando la cantidad de carga eléctrica por unidad de superficie en el metal es mayor (como ocurre en los planos compactos) se produce un efecto del campo eléctrico formado entre el titanio metálico, el óxido y el electrolito que disminuye la velocidad de crecimiento del óxido y produce un óxido de menor espesor.

Si bien en el presente trabajo, el estudio con *EBSD* se realizó en la plancha TiG5, también la barra fue laminada en caliente a una temperatura menor a 900 °C, por lo que se esperaría también una textura basal/transversal. En estas condiciones, la sección longitudinal de la barra debe presentar fase α con dos orientaciones preferenciales, una correspondiente al plano basal (0001) y similares y la otra a los planos perpendiculares al plano (0001), que podrían ser planos $(2\bar{1}\bar{1}0)$ ó algún otro plano (xxx0) de densidad de empaquetamiento similar, debido a que los colores de óxidos observados también fueron amarillo y rosado. En el caso de la barra longitudinal, como se ha observado previamente el efecto de la diferencia de colores (rosado y amarillo) sobre granos con distintas orientaciones es más notable debido a que el tamaño de los granos es mayor en la barra longitudinal que en la plancha de TiG5.

4. Evaluación de alternativas del proceso de oxidación anódica para minimizar el efecto de la textura en los recubrimientos

Como se ha mencionado en la Introducción del presente Capítulo, la diferencia de espesores según la orientación cristalina fue observada por otros autores, que sostienen que la textura del titanio cp influye en la coloración del óxido debido a que óxidos formados sobre planos cristalinos diferentes tienen distinto espesor [1-6]. En esos trabajos también se han propuesto acciones para alcanzar un color uniforme del óxido, siempre relacionado a la diferencia de espesores asociados a zonas en la superficie del material con distinta orientación cristalina de $\text{Ti } \alpha$. Todas las acciones propuestas se basaron en cambios de los parámetros físicos y electroquímicos del proceso de oxidación anódica, tales como, el aumento de la velocidad de crecimiento [1, 6], el aumento del tiempo de anodizado [12], el uso de agitación [13] y el aumento de la temperatura del electrolito [13, 14].

Es preciso recordar que en el Capítulo VI, Sección 2.2, al analizar la influencia de la concentración del electrolito en la coloración de los óxidos se encontró que las diferencias entre las zonas de distinto color se reducían con el aumento de la concentración, debido probablemente al aumento de la conductividad, pero sin embargo no se homogenizaba completamente el color.

En este Capítulo se tomaron las propuestas encontradas en la literatura para minimizar la diferencia de colores en Ti cp y se realizaron sobre las probetas de la plancha de TiG5 en las oxidaciones realizadas con ácido sulfúrico a 60 V (*S1-V60*) para evaluar su efecto. A continuación se detallan las variaciones realizadas, los resultados obtenidos en cada caso y su comparación con lo encontrado en la literatura.

a) velocidad con la que se llega al voltaje constante de 60 V, usando:

- rampa de 1,2 V/s
- rampa de 5,8 V/s

Como se ha descrito en el Capítulo III, en general, todas las oxidaciones (a voltaje constante) de este trabajo, se realizaron con una velocidad de aumento del mismo de 1,2 V/s hasta el valor de voltaje deseado, que se mantuvo constante durante 1 min. Sin embargo, en la plancha de TiG5 incluso casi quintuplicando la velocidad de aumento del voltaje no se han hallado diferencias significativas en la distribución de colores/espesores de los recubrimientos, observándose las mismas “franjas” amarillas y rosadas que se presentaron en la Figura VII.2 (c).

Al respecto, Kozlowski y col. [6] habían encontrado sobre Ti grado 2 que cuando la velocidad de crecimiento del óxido es baja (0,0001 V/s), la diferencia de espesor es mayor entre los granos con diferente orientación en sustratos policristalinos, y cuando la velocidad de crecimiento es alta (0,001 V/s) la diferencia es menor y el recubrimiento es más homogéneo. También Kudelka y col. [1] encontraron que a velocidades mayores a 0,05 V/s el espesor del óxido resulta homogéneo sobre granos con diferente orientación. Es preciso mencionar que ambos trabajos fueron realizados con Ti grado 2. Estos valores estarían de acuerdo con lo sucedido en la plancha de TiG2 en la que no son apreciables a simple vista las diferencias de colores/espesores sobre granos con diferente orientación, que se evidencian mediante microscopía como pequeños cambios de tono en el color (Figura VII.3 y Figura VII.7). Sin embargo, el hecho de que la velocidad de oxidación no influya en la homogeneidad del recubrimiento en la plancha TiG5 podría relacionarse con la presencia de la fase β , la cual se observó que rodea a los granos de la fase α restando continuidad al crecimiento del óxido.

b) tiempo al que se mantuvo el voltaje de 60 V constante:

- durante 15 min (rampa de 5,8 V/s)
- durante 1 min (rampa de 5,8 V/s)

Tampoco se obtuvieron cambios apreciables al mantener el voltaje constante durante más tiempo para que se homogenicen las zonas de diferente espesor manteniendo la misma fuerza impulsora. Con respecto al tiempo, diversos reportes indican que lo que aumenta al aumentar el tiempo es la rugosidad del recubrimiento [12, 14]. A este efecto, Poznyak y col. [12] lo relacionan con una posible cristalización gradual del recubrimiento. Sin embargo, según lo que se ilustra y se explica más adelante en la Figura VII.14 esto no se detectó mediante DRX.

c) agitación del electrolito:

- rampa de 5,8 V/s, 1 min, con agitación
- rampa de 5,8 V/s, 1 min, sin agitación

Tampoco la agitación cambió el aspecto de las zonas de diferente color-espesor de los recubrimientos sobre TiG5. Contrariamente a lo propuesto por Sharma [13], quien sostuvo que para minimizar la no uniformidad en la composición de la capa de óxido, tanto el electrolito como la muestra deben agitarse continuamente durante el proceso de anodizado. De acuerdo a

esta referencia, la agitación prevendría la estratificación de la temperatura en la interfaz ánodo-electrolito, la cual sería la responsable de la no uniformidad en el crecimiento del óxido. Además, contribuiría a la disipación de los átomos de hidrógeno adsorbidos en la capa externa de la película de óxido.

d) temperatura del electrolito y tiempo de oxidación a elevada temperatura:

- rampa de 5,8 V/s, 1 min, sin agitación, 25 °C
- rampa de 5,8 V/s, 1 min, sin agitación, 40 °C
- rampa de 5,8 V/s, 10 min, sin agitación, 40 °C

Al realizar las oxidaciones utilizando una temperatura de 40 °C durante 10 min, sí se observaron diferencias apreciables como puede observarse en la Figura VII.13. Sin embargo, si bien se observó un cambio de coloración, ésta se produjo siguiendo la misma distribución de zonas de dos colores diferentes. El cambio de coloración se debió probablemente a un aumento del espesor debido a que al aumentar la temperatura aumenta la densidad de corriente por la mayor conductividad del electrolito [13] que incrementaría la movilidad de las cargas, acelerando la cinética de oxidación y dando lugar a óxidos de mayor espesor al mismo voltaje de oxidación [14].

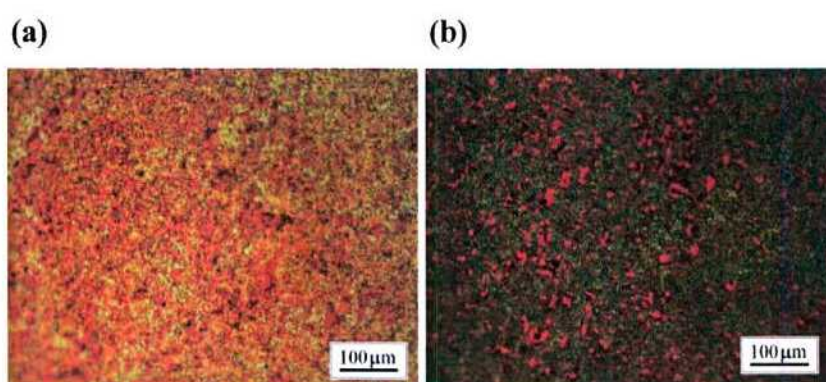


Figura VII.13. Micrografías ópticas de probetas SI-V60 obtenidas a 40 °C durante: a) 1 min; b) 10 min.

Adicionalmente, se realizaron ensayos de DRX de las probetas SI-V60 obtenidas a 25 °C durante 15 min (ítem b) y de las obtenidas con electrolitos a 40 °C durante 1 min y 10 min (ítem d), debidos a que 60 V era un voltaje límite en la oxidación con ácido sulfúrico antes del inicio del *spark*, ya que a 70 V se obtuvo anatasa al oxidar TiG5 a temperatura ambiente durante 1 min (Capítulo VI, Sección 1.5), razón por la cual se requería probar si el tiempo y/o la temperatura

favorecían o aceleraban la cristalización de los recubrimientos. Sin embargo, como se observa en la Figura VII.14, en ninguno de los difractogramas aparecieron picos de las fases del TiO_2 . Esto indicaría que ni el tiempo de oxidación, ni la temperatura del electrolito alteran significativamente la estructura de los recubrimientos.

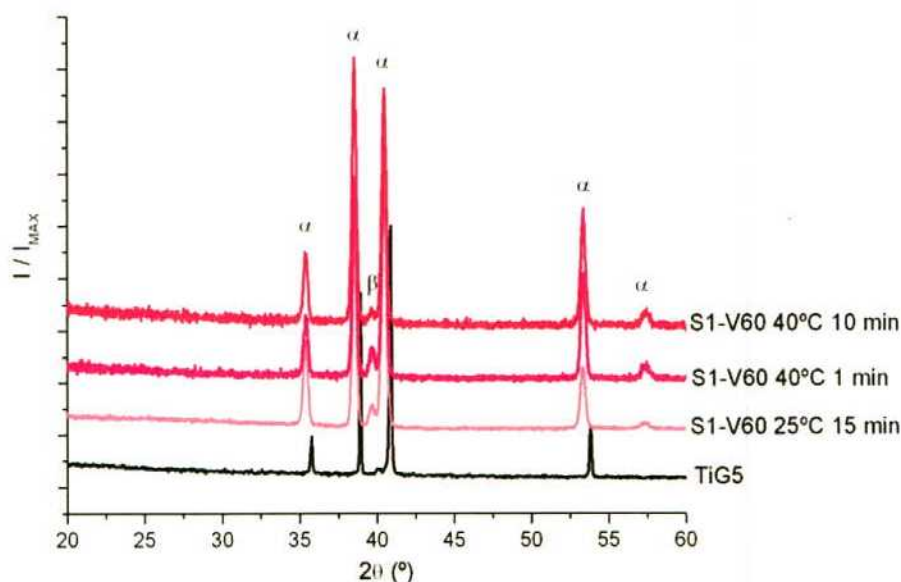


Figura VII.14. Difractogramas de probetas S1-V60 oxidadas a diferentes temperaturas y tiempos. a = anatasa, α = fase α de TiG5, β = fase β de TiG5.

5. Evaluación de alternativas para modificar el sustrato y minimizar el efecto de la textura en los recubrimientos

Como se ha observado en la Sección anterior, los resultados obtenidos luego de modificar las variables en el proceso de oxidación anódica no fueron suficientes para eliminar la heterogeneidad de colores de las probetas. Por lo tanto, se propuso un cambio del sustrato a través de modificar la estructura y la microestructura del mismo. Para ello se realizaron tratamientos térmicos a las planchas de TiG5, previos a la oxidación. Los tratamientos fueron descriptos en el Capítulo III, Sección 2.2.7, pero se listan en forma sintética a continuación:

- TT1: tratamiento isotérmico durante 1 h a 850 °C, enfriamiento lento en horno;
- TT2: tratamiento isotérmico durante 3 h a 850 °C, enfriamiento lento en horno;
- TT3: tratamiento isotérmico durante 4 h a 950 °C, enfriamiento a 1 °C/min hasta 760 °C y enfriamiento en aire.

En la Figura VII.15 se presentan las microestructuras de las planchas TiG5 luego de cada

tratamiento térmico. Puede observarse que van desde bi-modal de granos alargados (Figura VII.15 (a)) hasta equiaxial (Figura VII.15 (c)).

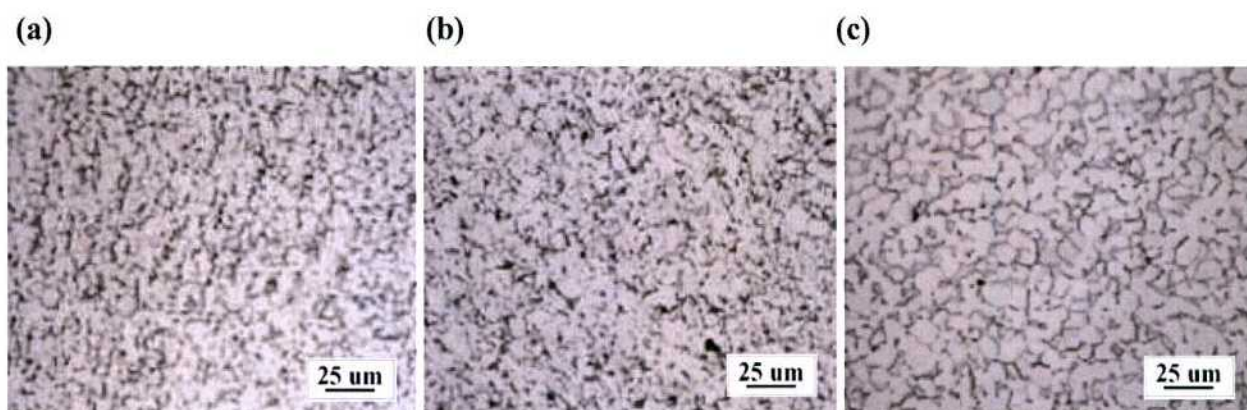


Figura VII.15. Micrografías ópticas de la microestructura de las planchas con diferentes tratamientos térmicos: a) TT1; b) TT2; c) TT3.

Estas probetas fueron posteriormente oxidadas anódicamente utilizando una rampa de 5,8 V/s con H_2SO_4 1 M a 25 °C hasta 60 V, la que se mantuvo constante durante 1 min, sin agitación, (ver detalles en el Capítulo III, Sección 2.2).

Como resultado de la oxidación se obtuvieron distribuciones de colores de óxidos más homogéneas sin la presencia de bandas de colores alternadas, como puede observarse en la Figura VII.16.

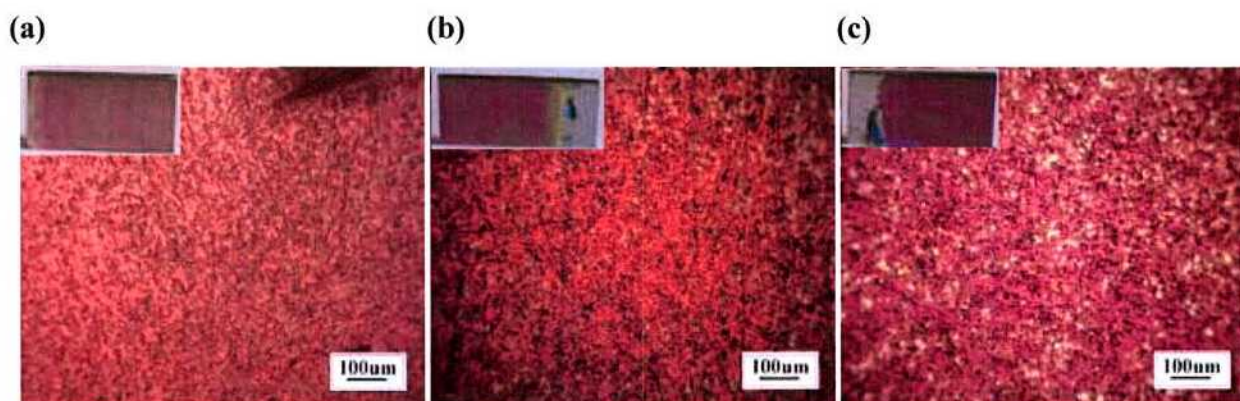


Figura VII.16. Macro y micrografías ópticas de las probetas obtenidas a partir de las planchas con tratamientos térmicos: a) TT1; b) TT2; c) TT3, todas recubiertas anódicamente a 60 V.

Si la textura fue eliminada totalmente se esperaría encontrar una distribución homogénea de las orientaciones cristalinas en toda la superficie de la probeta, es decir, una baja probabilidad de encontrar grandes zonas de granos orientados en la misma dirección. Por lo tanto, en toda la

superficie se esperaría una coloración más homogéneamente distribuida sin la estructura en bandas observada antes. Las micrografías de la Figura VII.16 están mostrando ese tipo de patrón de colores. Se observa una coloración mayoritariamente rosada de la superficie y una baja proporción de zonas amarillas. Los tratamientos térmicos habrían cambiado la microestructura de tal forma de permitir una mayor homogeneidad y como esta está asociada a la textura entonces se podría concluir que el tratamiento térmico alteró la textura en las planchas TiG5.

La asociación realizada anteriormente de zonas rosadas con planos (xxx0) y amarillas con planos basales o similares explicaría la coloración rosa-amarilla de la superficie de la probeta oxidada luego del tratamiento térmico de recrystalización, donde se habría eliminado la textura y habría una distribución aleatoria de orientaciones de granos α . En esas condiciones habría una mayor frecuencia de planos (xxx0) que planos (0001) o similares, lo que se corresponde con una mayor proporción de zonas rosadas frente a las zonas amarillas en el recubrimiento.

Analizar mediante *EBSD* las orientaciones de granos de la barra transversal TiG5 y de las planchas con los diferentes tratamientos térmicos se incluyen entre las tareas futuras para continuar este estudio.

RESUMEN Y CONCLUSIONES

En este Capítulo se analizaron las causas de la coloración en diferentes tonos de color observadas en las micrografías ópticas de los recubrimientos de TiO_2 obtenidos mediante oxidación anódica. Las diferencias observadas en la coloración de los óxidos al recubrir los sustratos de las aleaciones de titanio de distintos orígenes (barra longitudinal y transversal de TiG5, plancha TiG5, plancha TiG2), con las mismas condiciones de oxidación (H_2SO_4 1 M a 60 V durante 1 min), hicieron suponer una posible influencia del sustrato en el crecimiento de los óxidos.

Mediante *EBSD* se analizaron diferentes zonas de las probetas de las planchas de TiG2 y TiG5 para determinar la distribución de las orientaciones cristalinas de las mismas. Analizando las figuras inversas de polos (*IPF*) se encontró que la plancha TiG2 presentaba el 66% del área entre la orientaciones basal y con cierta inclinación (menos de 45°) con respecto a la normal a ésta, y el 34% restante se distribuyó entre las demás orientaciones, incluidas las transversales, ninguna de las cuales superó el 12%. La distribución de las orientaciones fue heterogénea en este caso. Por otro lado, la plancha TiG5 presentó el 52% del área con las mencionadas orientaciones (distribuidas equitativamente entre basal y otras con menos de 45° de inclinación), a lo que debe

sumarse un 20% correspondiente a la orientación transversal $(2\bar{1}\bar{1}0)$. Los granos con esta orientación se distribuyeron formando zonas alargadas de la misma orientación, rodeadas de pequeños granos de las otras orientaciones mayoritarias, que también se agruparon entre sí.

Al oxidar anódicamente estas probetas de sustrato previamente caracterizadas se confirmó la influencia del sustrato en la coloración de los recubrimientos. En el caso de la plancha TiG2, si bien el recubrimiento resultó macroscópicamente homogéneo de color amarillo, correspondiente a 120 nm, al observarlo en el microscopio se identificaron granos con tonos diferentes según la orientación de los mismos. En el caso de la plancha TiG5, macroscópicamente se identificaron zonas de color rosado y amarillo, que al observar al microscopio se identificaron, las zonas amarillas de 120 nm de espesor sobre los granos con orientaciones basal (0001) e intermedias entre (0001) y $(10\bar{1}0)$; y las zonas rosadas de 144 nm de espesor sobre los granos con orientación transversal $(2\bar{1}\bar{1}0)$ e intermedias entre (0001) y $(2\bar{1}\bar{1}0)$. Se asoció esta distribución de espesores a la densidad de empaquetamiento de los diferentes planos cristalinos, de manera que sobre planos más densos crecen recubrimientos más lentamente que sobre planos menos densos.

Los métodos para eliminar las diferencias de colores basados en modificar los parámetros del proceso de oxidación anódica tuvieron poco o nulo efecto en la coloración del recubrimiento y, por lo tanto, no son recomendados. El método de tratar térmicamente al sustrato de TiG5 se vislumbra como el único método efectivo para lograr un espesor y un color más uniforme en los recubrimientos.

REFERENCIAS del Capítulo VII

- [1] S. Kudelka, A. Michaelis, J.W. Schultze: Effect of texture and formation rate on ionic and electronic properties of passive layers on Ti single crystals; *Electrochimica Acta*, 41 (1996) 863-870.
- [2] M.V. Diamanti, M.P. Pedferri, C.A. Schuh: Thickness of anodic titanium oxides as a function of crystallographic orientation of the substrate; *Metallurgical and Materials Transactions A*, 39 (2008) 2143-2147.
- [3] E. Matykina, R. Arrabal, P. Skeldon, G.E. Thompson, H. Habazaki: Influence of grain orientation on oxygen generation in anodic titania; *Thin Solid Films*, 516 (2008) 2296-2305.
- [4] S. Kudelka, J.W. Schultze: Photoelectrochemical imaging and microscopic reactivity of oxidised Ti; *Electrochimica Acta*, 42(18) (1997) 2817-2825.
- [5] A. Michaelis, J.W. Schultze: Anisotropy micro-ellipsometry for in-situ determination of optical and crystallographic properties of anisotropic solids and layers with Ti/TiO₂ as an example; *Thin Solid Films*, 274 (1996) 82-94.
- [6] M.R. Kozlowski, P.S. Tyler, W.H. Smyrl, R.T. Atanasoski: Photoelectrochemical microscopy of oxide films on metals: Ti/TiO₂ interface; *Surface Science*, 194 (1988) 505-530.
- [7] G. Lütjering, J.C. Williams: *Titanium*, Springer, 2003.
- [8] W. Kanitpanyacharoen, S. Merkel, L. Miyagi, P. Kaercher, C.N. Tomé, Y. Wang, H.-R. Wenk: Significance of mechanical twinning in hexagonal metals at high pressure; *Acta Materialia*, 60 (2012) 430-442.
- [9] S.-H. Choi, D.H. Kim, H.W. Lee, B.S. Seong, K. Piao, R. Wagoner: Evolution of the deformation texture and yield locus shape in an AZ31 Mg alloy sheet under uniaxial loading; *Materials Science and Engineering A*, 526 (2009) 38-49.
- [10] C. Leyens, M. Peters: *Titanium and Titanium Alloys; Fundamentals and Applications*, 1^a ed., WILEY-VCH, Köln, 2003.
- [11] M.R. Bache, W.J. Evans: Impact of texture on mechanical properties in an advanced titanium alloy; *Materials Science and Engineering A*, 319-321 (2001) 409-414.
- [12] S.K. Poznyak, D.V. Talapin, A.I. Kulak: Electrochemical oxidation of titanium by pulsed discharge in electrolyte; *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 579 (2005) 299-310.
- [13] A. K. Sharma: Anodizing titanium for space applications; *Thin Solid Films*, 208 (1992) 48-54.
- [14] D. Capek, M.-P. Gigandet, M. Masmoudi, M. Wery, O. Banakh: Long-time anodisation of titanium in sulphuric acid; *Surface & Coatings Technology*, 202 (2008) 1379-1384.

Capítulo VIII

OBTENCIÓN DE RECUBRIMIENTOS DE TiO_2 MEDIANTE OXIDACIÓN ANÓDICA DE Ti-6Al-4V (TiG5) COMBINADA CON TRATAMIENTOS TÉRMICOS

INTRODUCCIÓN

Como se ha detallado previamente en el Capítulo VI a bajos voltajes de oxidación anódica (cuyo valor límite dependió del electrolito utilizado) se obtuvieron recubrimientos de TiO₂ homogéneos y de la rugosidad requerida para aplicaciones hemocompatibles ($R_a < 50$ nm). Sin embargo, al analizar la estructura de estos recubrimientos mediante DRX no se detectaron las fases cristalinas del TiO₂ (anatasa, rutilo ni brookita).

Según diversos reportes, las fases cristalinas del TiO₂ serían más biocompatibles que la fase amorfa [1-3]. Por lo que para obtener recubrimientos homogéneos y cristalinos se realizaron tratamientos térmicos posteriores a la oxidación anódica. Para ello se seleccionaron las condiciones de oxidación anódica que dieron los recubrimientos homogéneos y de baja rugosidad en el Capítulo VI (ácido sulfúrico 1 M como electrolito y voltajes 20 V, 40 V y 60 V) y se utilizaron tratamientos térmicos en atmósfera de aire a 500 °C y a 600 °C, que dieron los mejores resultados en el Capítulo V, en el que se los utilizó para realizar la oxidación térmica sobre sustratos desnudos de TiG5.

En el presente Capítulo se evalúa comparativamente la combinación de la oxidación anódica con los tratamientos térmicos y se analiza su influencia en las características superficiales de los recubrimientos, como color, espesor, morfología y estructura cristalina.

Al inicio de la siguiente Sección se especifican brevemente las condiciones en las cuales se obtuvieron los recubrimientos, es decir, qué parámetros se mantuvieron constantes y el rango de variación de los parámetros involucrados. Más detalles de cada proceso se encuentran en el Capítulo III, Sección 2.3.

1. Evaluación de la influencia de los tratamientos térmicos en las características de los recubrimientos

El estudio se realizó en probetas obtenidas a partir de la plancha de la aleación TiG5. Para la oxidación anódica se utilizó H_2SO_4 1 M como electrolito y se realizaron oxidaciones a 20, 40 y 60 V, manteniendo constante cada voltaje durante 1 min. Luego, se realizaron los tratamientos térmicos a 500 °C y 600 °C durante 1 h, con una rampa de calentamiento de 10 °C/min. Las probetas se nombran con la misma designación utilizada en el Capítulo VI para los recubrimientos anódicos, seguida de la temperatura a la cual se realizó el tratamiento térmico. Es decir, con la inicial del ácido utilizado, seguida de la concentración (en molar), luego la letra V y el voltaje correspondiente (en voltios) y finalmente la letra T y la temperatura (en °C), ej. *SI-V20-T500*, *SI-V40-T600*, etc. Para analizar los efectos de los tratamientos térmicos, los resultados se comparan con las probetas obtenidas por oxidación térmica: *AI-T500-t1* y *AI-T600-t1*, descriptas en el Capítulo V y las probetas obtenidas por oxidación anódica: *SI-V20*, *SI-V40* y *SI-V60*, descriptas en el Capítulo VI.

1.1. Evaluación de la influencia de los tratamientos térmicos en el color de los recubrimientos anódicos

En las macrografías y micrografías ópticas de la Figura VIII.1 se observa que se obtuvieron recubrimientos de diferentes colores dependiendo del voltaje aplicado en la oxidación anódica y de la temperatura del tratamiento térmico posterior. Puede observarse que los colores de las muestras sin tratamiento térmico y de las muestras tratadas a 500 °C son uniformes, mientras que las muestras tratadas a 600 °C presentan manchas, probablemente debido a que, a esa temperatura, se produjo la oxidación térmica que no fue uniforme en toda la probeta.

Como se ha observado previamente en los recubrimientos anódicos descriptos en el Capítulo VI, en las micrografías ópticas de la Figura VIII.1 se observa que, incluso después de los tratamientos térmicos, los recubrimientos presentan un color predominante con pequeñas porciones de otro color diferente, distribuidas cuasi-homogéneamente sobre la superficie. De acuerdo a lo analizado en el Capítulo VII, este patrón de coloración se atribuye a que sobre diferentes orientaciones cristalinas de las fases de la aleación TiG5 crecen óxidos de diferentes espesores.

En la segunda columna de micrografías de la Figura VIII.1 puede observarse que luego del tratamiento a 500 °C los colores se intensificaron, en cambio luego del tratamiento a 600 °C (tercera columna) se observa un cambio de color producto de la oxidación térmica. En la

literatura no se han encontrado referencias de lo que ocurre con el color de los recubrimientos anódicos luego de realizarle los tratamientos térmicos.

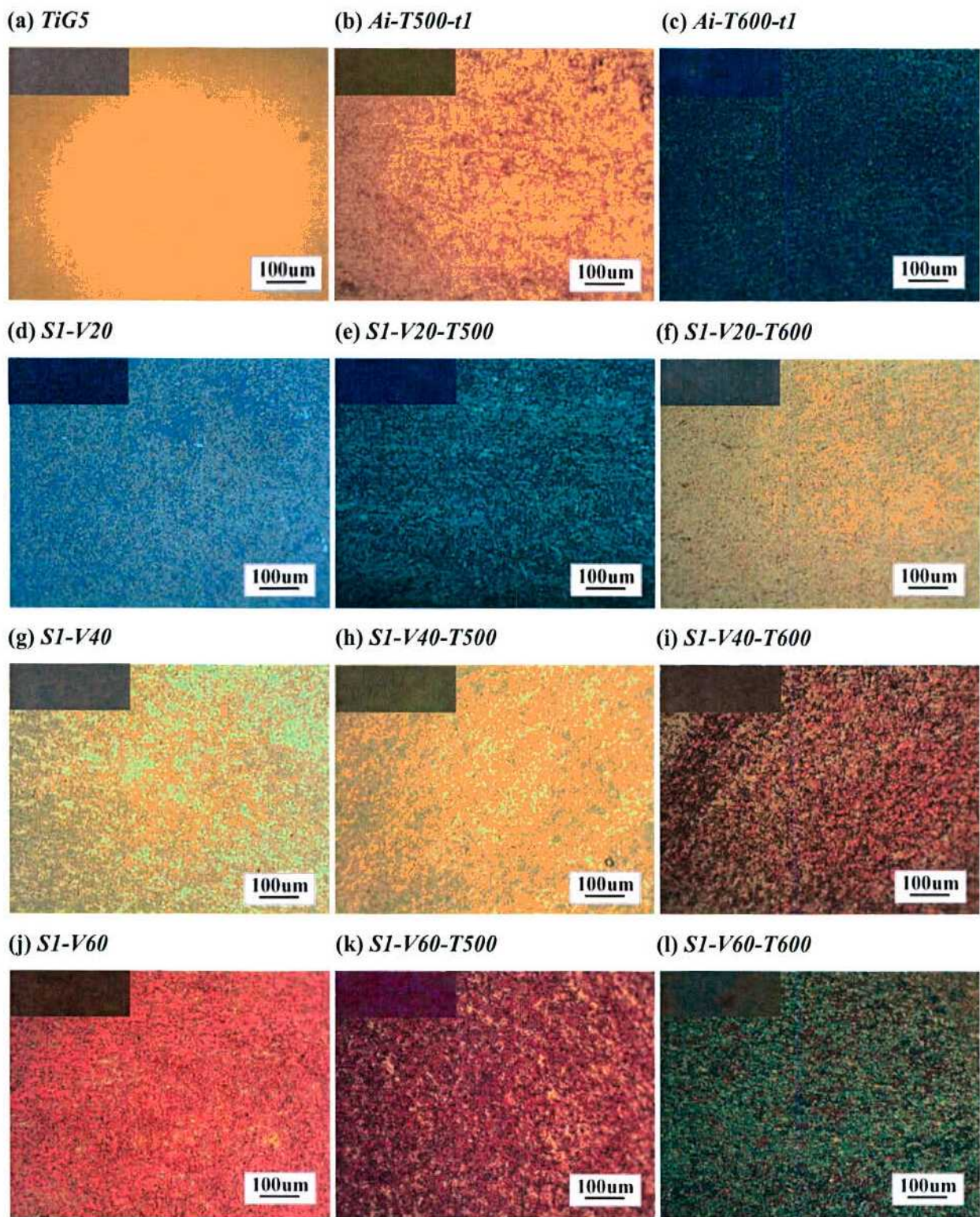


Figura VIII.1. Macrográficas y micrográficas ópticas del sustrato y de las probetas oxidadas térmicamente a 500 °C y 600°C, anódicamente a 20, 40 y 60V, sin y con tratamiento térmico posterior de 1 h a 500 °C y 600°C.

1.2. Evaluación de la influencia de los tratamientos térmicos en la morfología y rugosidad de los recubrimientos anódicos

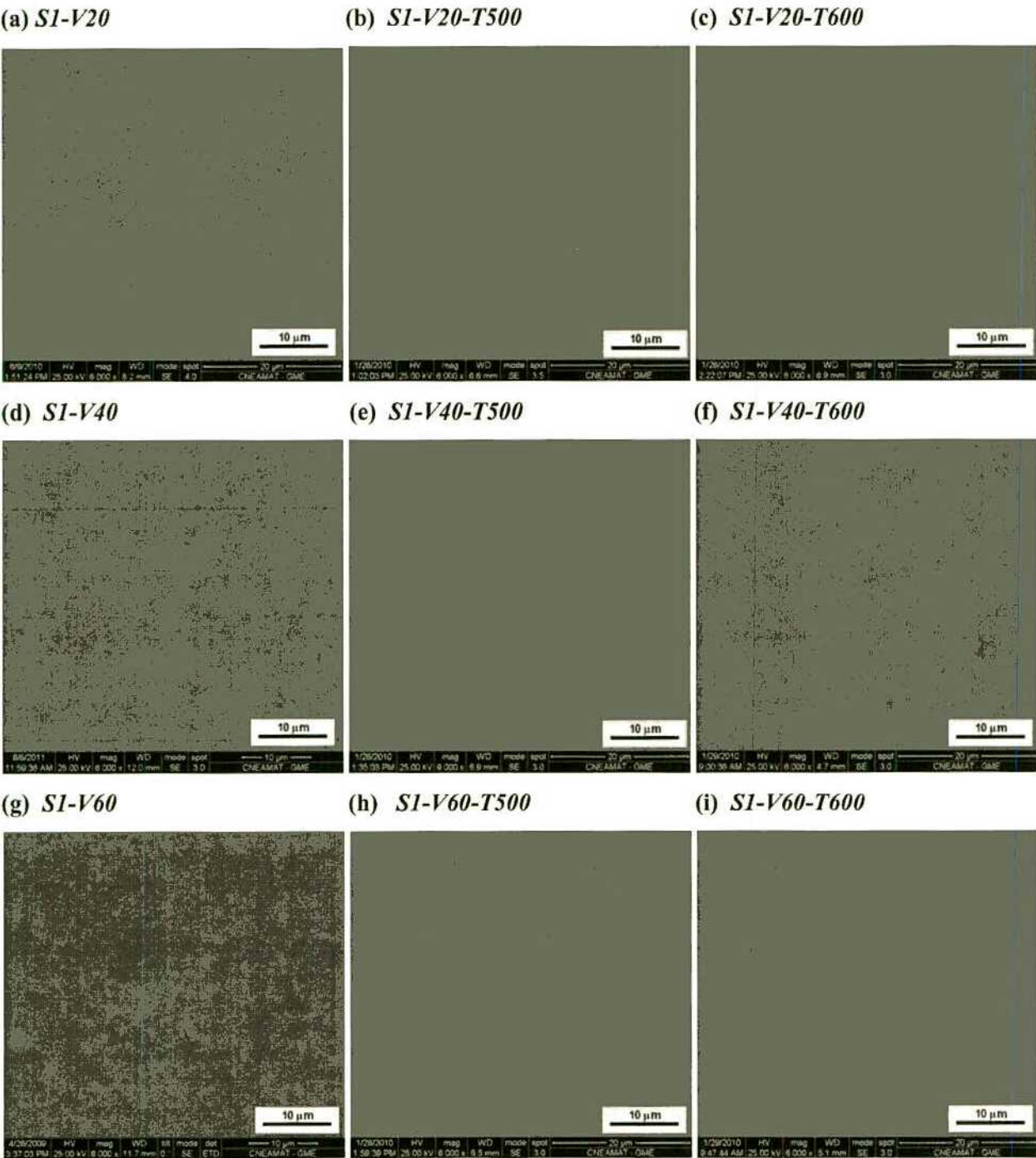


Figura VIII.2. Micrografías MEB de las probetas oxidadas anódicamente a 20, 40 y 60 V, sin y con tratamientos térmicos de 1 h a 500 y 600 °C.

En la Figura VIII.2 se presentan micrografías MEB de las muestras anodizadas y con tratamientos térmicos a 500 °C y 600 °C. En las muestras con tratamientos térmicos a 500 °C se observa muy poca variación en la imagen en cuanto al relieve con respecto a la probeta

anodizada al mismo voltaje y sin tratamiento térmico, lo que indicaría que el tratamiento térmico a 500 °C no produce cambios significativos en la superficie de las probetas con respecto a las muestras sólo anodizadas, de superficies homogéneas y suaves. Excepto en la muestra *SI-V60*, que, tal como se ha descrito en el Capítulo VI presentó algunos poros, que no se observaron en la muestra con el tratamiento a 500 °C (*SI-V60-T500*). Esto está de acuerdo con lo informado por Masahashi y col. [4] respecto a que los tratamientos térmicos realizados a una temperatura similar, de 450 °C, sobre recubrimientos anódicos promovieron la coalescencia de los poros submicrométricos produciendo superficies más suaves.

Con respecto a las muestras con tratamientos térmicos a 600 °C, en la Figura VIII.2 se observa que las superficies presentan un mayor relieve en todos los casos analizados, evidenciando que este tratamiento tiene mayor efecto y se puede suponer que ocurre la oxidación térmica en alguna magnitud, incluso cuando la muestra tiene un recubrimiento anódico. Por otro lado, diversos autores informaron que observaron mayor cantidad de óxido en la superficie, aunque sin cambios de la morfología, en imágenes MEB de recubrimientos obtenidos mediante anodizado luego de someterlos a tratamientos térmicos de 1 h a 600 °C [5, 6].

Tabla VIII.1. Valores de rugosidad, R_a y R_z , del sustrato y de las probetas anodizadas con H₂SO₄ 1 M a diferentes voltajes, con y sin tratamientos térmicos a diferentes temperaturas.

<i>Probeta</i>	<i>R_a [μm]</i>	<i>R_z [μm]</i>
<i>TiG5</i>	0,020	0,100
<i>SI-V20</i>	0,019	0,131
<i>SI-V40</i>	0,006	0,061
<i>SI-V60</i>	0,013	0,132
<i>A-T500-t1</i>	0,023	0,118
<i>SI-V20-T500</i>	0,030	0,200
<i>SI-V40-T500</i>	0,040	0,200
<i>SI-V60-T500</i>	0,030	0,200
<i>A-T600-t1</i>	0,029	0,179
<i>SI-V20-T600</i>	0,030	0,200
<i>SI-V40-T600</i>	0,030	0,200
<i>SI-V60-T600</i>	0,040	0,300

En la Tabla VIII.1 se presentan los valores de la rugosidad (R_a y R_z) de las probetas

anodizadas sin y con tratamientos térmicos. Puede observarse un ligero aumento de los valores de R_a en las muestras con tratamientos térmicos, que dan un promedio de $0,03 \mu\text{m}$. Este valor es ligeramente superior al de las muestras sólo anodizadas ($0,02 \mu\text{m}$). No se observaron diferencias significativas entre los valores de rugosidad de las muestras tratadas a diferentes temperaturas.

1.3. Evaluación de la influencia de los tratamientos térmicos en el espesor de los recubrimientos anódicos

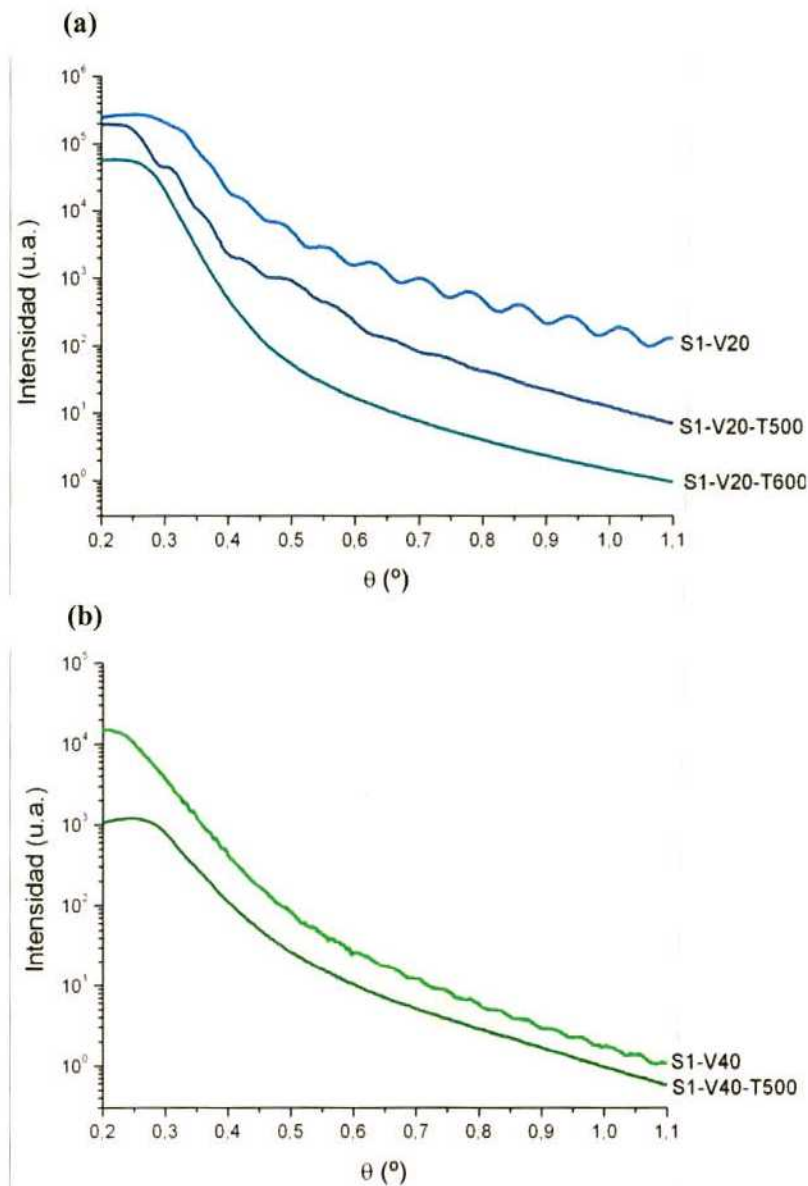


Figura VIII.3. Curvas de RRX de las probetas anodizadas a: a) 20 V; b) 40 V, sin y con tratamientos térmicos.

Como se ha demostrado previamente en el Capítulo VI, Sección 1.4, los colores de las probetas están directamente asociados al espesor de los recubrimientos que fueron calculados a partir de las mediciones de RRX, siguiendo los cálculos que se describen en el Apéndice iii.

En las Figura VIII.3 (a) y (b) se presentan las curvas de RRX de las probetas sin y con tratamientos térmicos, previamente anodizadas a 20 V y 40 V, respectivamente.

Como puede observarse en la Figura VIII.3 (b) la curva correspondiente a la muestra *S1-V40-T500*, no presenta oscilaciones nítidas, por lo que el espesor se calculó mediante el método de transformadas de Fourier discreta (ver Apéndice iii).

De las probetas tratadas a 600 °C, se presenta la curva correspondiente a la muestra *S1-V20-T600* (Figura VIII.3 (a)) cuyo espesor no se ha podido calcular debido a que las oscilaciones en la curva son prácticamente imperceptibles. Como se ha mencionado previamente, algunos factores que podrían contribuir al suavizado de las oscilaciones son el espesor de los recubrimientos que aumenta la frecuencia de las oscilaciones, o bien, al aumento en la densidad óptica de los recubrimientos debida a la cristalización por el tratamiento térmico, que por el bajo contraste con el sustrato, atenúa la amplitud de las oscilaciones. Diamanti y col. [7] también reportaron la ausencia de oscilaciones en curvas de reflectancia correspondientes a recubrimientos anódicos con tratamientos térmicos a 600 °C.

Los valores de los espesores calculados y estimados a partir de las mediciones de RRX y de las referencias se presentan en la Tabla VIII.2.

Tabla VIII.2. Colores y espesores de los recubrimientos obtenidos por oxidación térmica, oxidación anódica y oxidación anódica con tratamientos térmicos.

<i>Muestra</i>	<i>Color</i>	<i>e [nm]</i>
<i>Ai-T500-t1</i>	<i>dorado</i>	20 ^(b)
<i>Ai-T600-t1</i>	<i>azul</i>	40 – 50 ^(c)
<i>S1-V20</i>	<i>azul</i>	48 ^(b)
<i>S1-V20-T500</i>	<i>azul</i>	48 ^(b)
<i>S1-V20-T600</i>	<i>verde</i>	~92 ^(a)
<i>S1-V40</i>	<i>verde</i>	92 ^(b)
<i>S1-V40-T500</i>	<i>verde</i>	100 ^(b)
<i>S1-V40-T600</i>	<i>amarillo y rosado</i>	~120 y 144 ^(a)
<i>S1-V60</i>	<i>amarillo y rosado</i>	~120 y 144 ^(a)
<i>S1-V60-T500</i>	<i>amarillo y rosado</i>	~120 y 144 ^(a)
<i>S1-V60-T600</i>	<i>rosado y verde</i>	> 140 y 192 ^(a)

^(a) Valores calculados a partir de valores medidos y condiciones de oxidación; ^(b) valores medidos por RRX;

^(c) valor estimado usando la referencia [8].

El efecto cuantitativo del tratamiento térmico en el espesor de los recubrimientos se

analiza a partir de los valores de la Tabla VIII.2. Las muestras *SI-V20* y *SI-V20-T500* tienen 48 nm. Por otro lado, la muestra *SI-V40* tiene un espesor de 92 nm, en tanto que el espesor de la muestra *SI-V40-T500* es de 100 nm, indicando que en este caso con el tratamiento térmico a 500 °C el espesor aumentó en un 9%. Estos resultados estarían indicando que el tratamiento térmico a 500 °C no influye significativamente en el espesor de los recubrimientos. Esto está en acuerdo con la observación de que las muestras sin y con tratamientos térmicos a 500 °C presentan colores similares. Sin embargo, los colores presentan una ligera diferencia, la cual podría deberse a un cambio en las propiedades ópticas de las películas debido al cambio de la estructura cristalina como consecuencia del tratamiento térmico, que se trata más adelante en la Sección 1.5.

Como se ha mencionado en el Capítulo V, Sección 2.3, la muestra *Ai-T500-t1*, sin oxidación anódica y sólo tratada térmicamente a 500 °C durante 1 h, muestra un recubrimiento con un espesor de 20 nm (y de 23 nm si se considera la rampa de calentamiento, *TT-Ai-T500-t1*). Teniendo en cuenta este resultado y considerando que no se observó tal aumento en los espesores de las muestras anodizadas y luego tratadas térmicamente a 500 °C se puede concluir que los recubrimientos anódicos actuarían como barreras que previenen la oxidación durante los tratamientos térmicos a 500 °C. Al respecto, Diamanti y col. [7] reportaron un aumento del 10% en el espesor de los recubrimientos anódicos al realizarle tratamientos térmicos durante 1 h a 500 °C. Un aumento no lineal del espesor con el aumento de la temperatura de los tratamientos térmicos, es atribuido por los mismos autores, a un efecto de barrera de los recubrimientos anódicos [7]. Masahashi y col. [4] también reportaron un aumento del 10% en el espesor de los recubrimientos anódicos realizados a 220 V, luego de un tratamiento de 5 h a 450 °C.

Con respecto al efecto de los tratamientos térmicos realizados a 600 °C se observó un incremento en el espesor de los recubrimientos evidenciado por los cambios de color, que se corresponden, luego del tratamiento térmico, con los de probetas anodizadas a mayores voltajes que los utilizados en cada caso. Por ejemplo, el color verde claro de la muestra *SI-V20-T600* es similar al de la muestra *SI-V40*, cuyo espesor es de 92 nm (ver Tabla VIII.2). El efecto es similar en la muestra *SI-V40-T600* cuya coloración amarilla y rosada se corresponde con el de la muestra *SI-V60*. Del mismo modo, la muestra *SI-V60-T600* presentó una coloración similar a la *SI-V80* presentada en el Capítulo VI. Diamanti y col. [7] reportaron que con tratamientos térmicos a 600 °C el aumento del espesor de los óxidos fue mucho más evidente que con los realizados a menores temperaturas.

Analizando la forma de las curvas de RRX de la Figura VIII.3 (a) se observa que la curva

correspondiente a la muestra *S1-V20-T500* tiene oscilaciones irregulares, lo que podría deberse a un gradiente de densidades dentro de la monocapa, debido al tratamiento térmico, que hizo que se comporte como una multicapa desde el punto de vista de la reflexión de rayos X y probablemente el mismo gradiente de densidades en el recubrimiento sea el responsable de la atenuación de las oscilaciones de las curvas correspondientes a las muestras *S1-V40-T500* y *S1-V20-T600* [9].

1.4. Evaluación de la influencia de los tratamientos térmicos en la estructura cristalina de los recubrimientos anódicos

En la Figura VIII.4 se presentan los difractogramas de las muestras, obtenidos en condiciones de incidencia rasante de 1° . Como se mencionó previamente en el Capítulo III, los difractogramas de las muestras *TiG5*, *Ai-T500-t1* y *Ai-T600-t1* se obtuvieron con un equipo diferente al de las demás muestras cuyos difractogramas se muestran en la Figura VIII.4, y por tal motivo los picos presentan una forma ligeramente diferente y desplazados hacia la derecha para las mismas fases. Sin embargo esto no afecta el uso de los mismos para la identificación de las fases.

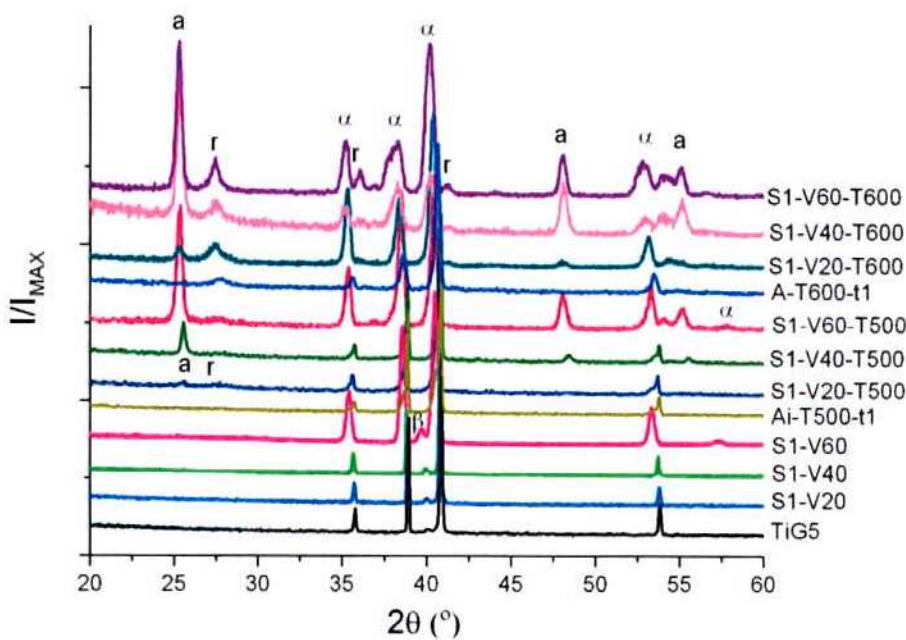


Figura VIII.4. Difractogramas del sustrato y de las probetas oxidadas con diferentes procesos. a = anatasa, r = rutilo, α = fase α de TiG5, β = fase β de TiG5.

Como se observa en la Figura VIII.4, y según se ha detallado en Capítulos anteriores

(Capítulo V, Sección 2.4 y Capítulo VI, Sección 1.5), en los espectros de las probetas *SI-V20*, *SI-V40* y *SI-V60*, correspondientes a recubrimientos anódicos (sin tratamientos térmicos) y de la muestra *Ai-T500-t1* no presentan picos de anatasa ni rutilo. Solamente se observan los picos correspondientes a las fases α y β de la aleación TiG5, indicando que los recubrimientos son amorfos ó que las fracciones cristalinas son muy pequeñas para ser detectadas por DRX.

En la misma Figura VIII.4 se observa que todos los recubrimientos anodizados y con tratamiento térmico a 500 °C presentan los picos principales de las fases anatasa y rutilo. Puede observarse que la intensidad del pico principal de anatasa aumenta con el voltaje del anodizado. El incremento puede explicarse considerando que al aumentar el voltaje aumenta el espesor del recubrimiento y por lo tanto la masa de anatasa. Masahashi y col. [4] también reportaron un aumento de la proporción de anatasa con el voltaje del anodizado en muestras tratadas térmicamente a 450 °C.

Por otro lado, Diamanti y col. [7] detectaron la presencia de anatasa luego de los tratamientos a 500 °C en recubrimientos delgados y amorfos obtenidos por anodizado a 10 V, en tanto que la temperatura de transformación amorfo-anatasa decayó a 400 °C con el aumento del espesor de los recubrimientos. Lo que también podría relacionarse con el aumento de la cantidad de fase cristalina detectable por DRX.

La anatasa es una fase metaestable, cuya estabilidad termodinámica es dependiente del tamaño de los cristales, y es más estable que el rutilo cuando los cristales son menores a 15 nm [7]. La presencia de rutilo en las muestras tratadas a 500 °C podría estar relacionada con la formación sobre la interfaz metal-óxido amorfo, de cristales superiores a 15 nm debida a los efectos superficiales de cristalización bidimensional. Esto favorecería la presencia del rutilo a menor temperatura que los 600 °C propuestos en la literatura [7, 10, 11]. Como puede observarse, la proporción de esta fase no aumenta con el espesor del óxido anódico inicial. Sin embargo, la proporción de anatasa sí aumenta debido a que en el volumen del recubrimiento con el tratamiento a 500 °C, los cristales no superarían los 15 nm, necesarios para la estabilidad de esta fase. Chen y col. [12] sostienen que el tamaño de los cristales de anatasa aumenta con la temperatura del tratamiento térmico, hasta la temperatura de transformación anatasa-rutilo.

En cuanto a los difractogramas de las muestras con tratamientos térmicos a 600 °C, en la Figura VIII.4 se observa en todos los casos la presencia de la fase rutilo. Los recubrimientos obtenidos por anodizado seguido del tratamiento térmico a 600 °C presentan picos de anatasa y rutilo, donde la proporción de anatasa también aumenta con el voltaje del anodizado. La presencia de ambas fases observada en estas muestras, estaría indicando que el recubrimiento

anódico cristaliza en fase anatasa y, a 500 °C, como se observó previamente, ya se inicia la transformación anatasa-rutilo.

RESUMEN Y CONCLUSIONES

En este Capítulo se presentaron los resultados de la combinación de las técnicas de oxidación anódica y oxidación térmica de la plancha TiG5. Se evaluó la influencia de los tratamientos térmicos a 500 °C y 600 °C en las características de los recubrimientos obtenidos mediante la técnica de oxidación anódica (color, morfología, rugosidad, espesor y estructura cristalina). A continuación se resumen los resultados más relevantes y las conclusiones que se desprendieron de ellos:

- Se obtuvieron recubrimientos de diferentes colores dependiendo del voltaje aplicado en la oxidación anódica y de la temperatura del tratamiento térmico posterior. Con el tratamiento a 500 °C se intensificó el color del óxido anódico y con el tratamiento a 600 °C hubo un cambio de color, correspondiente a un color de mayor voltaje en la escala de colores establecida para la oxidación anódica con ácido sulfúrico 1 M, lo que indicaría que los óxidos anódicos tienen un efecto de barrera frente al tratamiento hasta 500 °C y no así con el de mayor temperatura. Además del cambio de color, en algunos casos se observaron manchas en los recubrimientos tratados a 600 °C, indicando que éste sería un tratamiento muy agresivo.
- En cuanto a la morfología de los recubrimientos, luego del tratamiento térmico a 500 °C se observaron superficies suaves similares a la de los recubrimientos anódicos obtenidos a bajos voltajes e incluso más homogéneas en aquellas que previamente presentaron poros. Sin embargo, con el tratamiento a 600 °C sí hubo evidencia del aumento del relieve por la oxidación térmica.
- En cuanto a la rugosidad, se notó un ligero aumento de los valores de R_a en las muestras con tratamientos térmicos (a ambas temperaturas), que dieron un promedio de 0,03 μm , valor ligeramente superior al de las muestras sólo anodizadas (0,02 μm), aunque todavía dentro de los límites deseables ($R_a < 0,05 \mu m$).
- En relación a los espesores, hubo un aumento promedio de alrededor del 9% con el tratamiento térmico a 500 °C que no se tradujo en un cambio del color del recubrimiento. Sin embargo, el aumento fue más notable con el tratamiento a 600 °C ya que se observó un cambio de color correspondiente a 20 V en la escala de voltajes-colores-espesores

establecida para el anodizado con ácido sulfúrico 1 M sin tratamiento térmico.

- Todos los recubrimientos con tratamientos térmicos resultaron cristalinos, con presencia de las fases anatasa y rutilo en diferente proporción que dependió fundamentalmente del espesor del óxido anódico crecido a diferentes voltajes y de la temperatura del tratamiento térmico.
- La presencia de las fases cristalinas modificó las curvas de RRX, con respecto a las muestras monocapas sólo oxidadas anódica o térmicamente, indicando que corresponden a una estructura de multicapas con diferentes densidades.

Para las aplicaciones hemocompatibles, las condiciones óptimas de procesos son aquellas que dan un recubrimiento de TiO_2 cristalino, de espesor homogéneo y baja rugosidad ($R_a < 0,05 \mu\text{m}$). En este sentido, se ha visto en el Capítulo VI que el proceso de oxidación anódica a bajos voltajes y sin tratamiento térmico produjo una superficie homogénea y suave pero no reunía la combinación de fases cristalinas buscadas. Y los procesos de oxidación anódica a voltajes elevados (*post-spark*) y/o seguidos de tratamientos térmicos a 600°C si bien fueron cristalinos, presentaron superficies rugosas, con relieve y presencia de poros.

Entre los resultados de ensayos presentados en este Capítulo, las condiciones que dieron mejores resultados fueron las oxidaciones anódicas realizadas de 20 V a 60 V con espesores de 48 a 144 nm seguidas del tratamiento térmico de 1 h a 500°C ; tratamiento con el que se obtuvieron recubrimientos cristalinos sin afectar significativamente el espesor ni la morfología de los recubrimientos.

En los siguientes tres capítulos (Capítulos IX a XI) se evalúan las propiedades mecánicas, de resistencia a la corrosión y de hemocompatibilidad, respectivamente, de los recubrimientos fabricados por las tres técnicas descriptas hasta aquí. Esto es, recubrimientos anódicos (A), recubrimientos térmicos (T) y recubrimientos anódicos con tratamientos térmicos (AT).

REFERENCIAS del Capítulo VIII

- [1] N. Huang, P. Yang, Y.X. Leng, J.Y. Chen, H. Sun, J. Wang, G.J. Wang, P.D. Ding, T.F. Xi, Y. Leng: Hemocompatibility of titanium oxide films; *Biomaterials*, 24 (2003) 2177-2187.
- [2] C.E. Schvezov, M.A. Alterach, M.L. Vera, M.R. Rosenberger, A.E. Ares: Characteristics of haemocompatible TiO₂ nano-films produced by the sol-gel and anodic oxidation techniques; *JOM*, a publication of The Minerals, Metals & Materials Society (2010) 84-87.
- [3] M. Schaldach, Germany, *Electrotherapy of the Heart*, Springer -Verlag, 1993.
- [4] N. Masahashi, S. Semboshi, N. Ohtsu, M. Oku: Microstructure and superhydrophilicity of anodic TiO₂ films on pure titanium; *Thin Solid Films*, 516 (2008) 7488-7496.
- [5] B. Yang, M. Uchida, H-M. Kim, X. Zhang, T. Kokubo: Preparation of bioactive titanium metal via anodic oxidation treatment; *Biomaterials*, 25 (2004) 1003-1010.
- [6] Y. Zhao, T. Xiong, W. Huang: Effect of heat treatment on bioactivity of anodic titania films; *Applied Surface Science*, 256 (2010) 3073-3076.
- [7] M.V. Diamanti, S. Codeluppi, A. Cordioli, M.P. Pedferri: Effect of thermal oxidation on titanium oxides characteristics; *Journal of Experimental Nanoscience*, 4 (4) (2009) 365-372.
- [8] D. Velten, V. Biehl, F. Aubertin, B. Valeske, W. Possart J. Breme: Preparation of TiO₂ layers on cp-Ti and Ti-6Al-4V by thermal and anodic oxidation and by sol-gel coating techniques and their characterization; *Journal of Biomedical Materials Research*, 59 (2002) 18-28.
- [9] A. van der Lee: Grazing incidence specular reflectivity: theory, experiment, and applications; *Solid State Sciences*, 2 (2000) 257-278.
- [10] R. Palombari, M. Ranchella, C. Rol, G.V. Sebastiani: Oxidative photoelectrochemical technology with Ti/TiO₂ anodes; *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 71 (2002) 359-368.
- [11] J.L. Murray: *Phase Diagrams of Binary Titanium Alloys*. J. L. Murray (Editor), ASM International, USA, (1990) 211-228.
- [12] Y-F. Chen, C-Y. Lee, M-Y. Yeng, H-T. Chiu: The effect of calcination temperature on the crystallinity of TiO₂ nanopowders; *Journal of Crystal Growth*, 247 (2003) 363-370.

Capítulo IX

EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE LOS RECUBRIMIENTOS

INTRODUCCIÓN

Como se ha mencionado previamente en los Capítulos I y II, entre los requisitos que deben cumplir los recubrimientos de materiales para ser empleados en dispositivos cardiovasculares se halla la resistencia mecánica, fundamentalmente la adherencia y la resistencia al desgaste, ambas en estrecha relación con la dureza del sistema sustrato-recubrimiento.

Numerosos reportes presentan a la oxidación anódica y a la oxidación térmica como técnicas adecuadas para incrementar la dureza y consecuentemente las propiedades mecánicas de las aleaciones de titanio [1-6], pero gran parte de ellos se refieren a recubrimientos obtenidos a elevados voltajes de oxidación anódica (*post-spark*) ó elevadas temperaturas de oxidación térmica que producen recubrimientos cristalinos y porosos de espesores del orden de los micrómetros [7-9]. Sin embargo, se ha encontrado escasa información sobre la resistencia mecánica de recubrimientos anódicos y térmicos de espesores nanométricos debido fundamentalmente a que el bajo espesor dificulta el uso de las técnicas convencionales de medición de estas propiedades, más aún considerando las bajas sollicitaciones en válvulas cardiacas.

En este Capítulo se presentan los resultados de ultra-micro-dureza combinada del sistema tribológico sustrato-recubrimiento como un todo y se los relaciona con mediciones de adherencia del recubrimiento realizadas mediante ensayos de rayado con cargas variables, y con los resultados de resistencia al desgaste obtenidos con un equipo *Ball-on-flat* reciprocante que permitió trabajar con bajas cargas (de 1 a 5 gr).

Se evaluaron estas propiedades mecánicas en los recubrimientos producidos con las técnicas de oxidación presentadas en los Capítulos previos. Los recubrimientos seleccionados se clasificaron en grupos según el proceso de oxidación utilizado. Entre los recubrimientos anódicos (Capítulo VI), se seleccionaron los realizados con H_2SO_4 1 M a diferentes voltajes *pre-spark* (20 V, 40 V y 60 V) y *post-spark* (70 V), que se incluyeron en el Grupo A. Entre los obtenidos mediante oxidación térmica (Capítulo V) se seleccionaron los correspondientes a los tratamientos térmicos de 1 h a 500 °C y a 600 °C (Grupo T), y entre los obtenidos mediante oxidación anódica seguida de tratamientos térmicos (Capítulo VIII) se seleccionaron los correspondientes a los mismos voltajes *pre-spark* del Grupo A con tratamientos de 1 h a 500 °C y a 600 °C (Grupos AT500 y AT600 respectivamente).

En la Tabla IX.1 se resumen los grupos y las características (espesor y estructura) de las probetas seleccionadas para evaluar sus propiedades mecánicas de microdureza, adherencia y

resistencia al desgaste en función de las características superficiales de los recubrimientos.

Tabla IX.1. Espesor y estructura cristalina de los recubrimientos de las probetas evaluadas en este Capítulo, agrupadas según el proceso de fabricación de los recubrimientos utilizado.

Grupo	Probeta	Espesor [nm]	Estructura
	TiG5	-	α/β
A (pre-spark)	S1-V20	48 ^(a)	amorfa
	S1-V40	92 ^(a)	amorfa
	S1-V60	120 y 144 ^(a)	amorfa
	S1-V70	> 168 ^(b)	a
T	Ai-T500-t1	20 ^(a)	amorfa
	Ai-T600-t1	40 – 50 ^(c)	r
AT500	S1-V20-T500	48 ^(a)	a + r
	S1-V40-T500	100 ^(a)	a + r
	S1-V60-T500	~120 y 144 ^(b)	a + r
AT600	S1-V20-T600	~92 ^(b)	a + r
	S1-V40-T600	~120 y 144 ^(b)	a + r
	S1-V60-T600	> 140 y 192 ^(b)	a + r

^(a) Valores medidos por RRX; ^(b) valores calculados a partir de valores medidos y condiciones de oxidación^{*}; ^(c) valor estimado usando la referencia [10]. En la columna de Estructura, las letras indican presencia de las fases: a = anatasa; r = rutilo; a + r = anatasa y rutilo.

1. Microdureza

Los valores de ultra-micro-dureza Vickers promedio de las probetas ensayadas se muestran en la Figura IX.1. En el eje de las abscisas, luego del sustrato sin recubrimiento (TiG5), las probetas se ordenaron según el proceso de producción de recubrimientos, y los valores de dureza fueron agrupados y etiquetados con el mismo criterio de la Tabla IX.1. En cada uno de los grupos, las probetas fueron ordenadas, de izquierda a derecha, de menor a mayor espesor del recubrimiento.

El valor medido de microdureza del sustrato TiG5 fue 408 HV_{0,005}[†]. Este valor se

^{*} Estimación de los espesores mínimos de los recubrimientos obtenidos con H₂SO₄ 1 M a voltajes mayores de 60 V, a partir de la relación establecida de 2,41 nm/V (Capítulo VI), considerando que para los voltajes *post-spark* se acelera la oxidación y ya no se cumple la misma relación lineal.
[†] El subíndice que acompaña a los valores de dureza corresponde a la carga con la que fue medida expresada en kilogramos fuerza [Kg_f].

encuentra en el rango de los valores hallados en la literatura para la misma aleación, que va de 320 HV a 454 HV [5-7, 11-15]. Como se ha mencionado previamente en el Capítulo IV, las probetas del sustrato TiG5 se obtuvieron a partir de una plancha obtenida por laminación en caliente y fueron preparadas metalográficamente hasta terminación especular mediante un tratamiento mecánico-químico. Como es conocido, en la dureza de un material influyen los parámetros de los tratamientos térmicos posteriores a la fundición y colada (temperatura de recocido y velocidad de enfriamiento) [16], como así también el trabajado mecánico de las piezas. Estos factores modifican la textura y la microestructura de la aleación y finalmente determinan su dureza [17]. Por otro lado, la preparación superficial también influye en la dureza de las piezas [18].

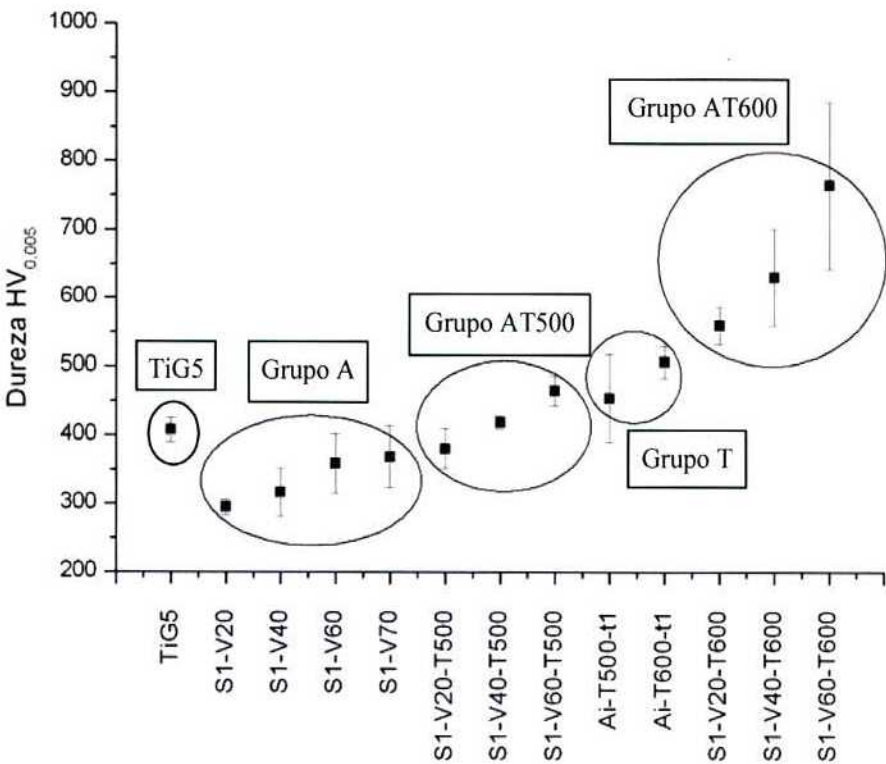


Figura IX.1. Valores de ultra-micro-dureza Vickers promedio (con carga de 5 gr) para las diferentes probetas. Los círculos agrupan los resultados por proceso de fabricación de los recubrimientos, de acuerdo a la Tabla IX.1.

Hablando de sustratos, si bien la dureza de TiG2 no se ha medido en este trabajo, es preciso mencionar que los valores de dureza de Ti cp reportados en la literatura van de 163 HV a 265 HV [6, 19-23], que son inferiores a los de TiG5. En general, la mayor dureza de la aleación TiG5 con respecto a la de TiG2 (Ti cp) la hace cada vez más apreciada para ser utilizada en aplicaciones estructurales y biomédicas.

La indentación producida en una medición de dureza en una muestra con recubrimiento

tiene un efecto perturbador tanto en el propio recubrimiento como en el material del sustrato, que se extiende a profundidades del orden de 10 veces la profundidad de la impronta [24]. Para el caso de la indentación Vickers, la profundidad de la impronta δ es $D/7$, siendo D la diagonal de la impronta, por lo que la profundidad total afectada es del orden de $1,4.D$. Esto significa que a menos que el espesor del recubrimiento sea mayor a $1,4.D$, la medida de la dureza estará afectada por las propiedades de la dureza del sustrato y no representará la verdadera dureza del recubrimiento [24].

En las medidas de ultra-micro-dureza realizadas en el presente trabajo, se obtuvieron valores de profundidad de la impronta, δ , entre 0,53 y 0,83 μm . Los espesores de los recubrimientos representan entre el 2% y el 14% de esos valores. De acuerdo a lo dicho previamente el efecto perturbador se extiende a $10.\delta$, que en nuestro caso correspondería a un valor promedio de 7 μm . Estos valores indican que claramente las medidas obtenidas corresponden a la dureza compuesta del sistema recubrimiento-sustrato.

Como lo que interesa es analizar la resistencia al desgaste del mencionado sistema como un todo, en este trabajo no se ha abordado el cálculo de los valores reales de dureza de los recubrimientos. Tarea que se plantea como trabajo futuro.

A continuación los resultados presentados en la Figura IX.1 se analizan mediante comparaciones entre probetas intra e inter grupos, en relación a las características de los recubrimientos según el proceso de fabricación de los mismos, en el orden de aumento de la dureza en la mencionada Figura.

Grupo A

En la Figura IX.1 puede observarse que los valores de microdureza del Grupo A son menores al valor correspondiente al sustrato TiG5 sin recubrir. Esto podría deberse a que los óxidos obtenidos a bajos voltajes (*pre-spark*) de oxidación anódica son amorfos (Tabla IX.1), por lo que considerando que los óxidos amorfos tienen baja dureza, la dureza combinada que se midió, resultó inferior a la del sustrato solo (TiG5). Con respecto a los recubrimientos amorfos, Kern y col. [25] reportaron valores de 143-163 HV para los recubrimientos de peroxotitanio hidratado amorfo ($\text{TiO}_3(\text{H}_2\text{O})_x$) obtenido mediante deposición electrolítica sobre TiG5 utilizando electrolitos que contienen TiCl_4 y H_2O_2 . Por otro lado, Olofinjana y col. [26] reportaron valores de dureza de 122 HV para recubrimientos amorfos de TiO_2 depositados mediante la técnica de sol-gel sobre vidrio. Los valores encontrados en la literatura concuerdan con un valor de microdureza combinada del orden del valor medido.

Siguiendo con el análisis de los resultados de dureza del Grupo A, en la Figura IX.1 se observa que los valores entre sustrato solo y recubierto comienzan a igualarse en la probeta *SI-V70*, debido probablemente a que este recubrimiento *post-spark* es cristalino en fase anatasa (Tabla IX.1), de mayor dureza que la fase amorfa, lo que hizo que la dureza combinada medida aumente. Como se ha mencionado previamente, no se han encontrado en la literatura valores de microdureza de este tipo de recubrimiento (anódicos con fracciones amorfas y microcristalinas de anatasa).

Sobre el Ti cp, a voltajes de oxidación superiores a los utilizados en este trabajo, Santos Jr. y col. [18], reportaron que al oxidar anódicamente con H_2SO_4 hasta 100 V tampoco encontraron diferencias entre la dureza del Ti cp sin oxidar y con el recubrimiento, debido al bajo espesor de éste último. Sin embargo, con 150 V, en condiciones *post-spark* el aumento de la dureza sí resultó apreciable. A mayores voltajes de oxidación anódica, Wang y col. [7] reportaron valores de microdureza de 520-561 HV correspondientes a recubrimientos cristalinos de anatasa-rutilo obtenidos mediante *anodic-spark-deposition* de TiG5.

Grupo AT500

En la Figura IX.1 se observa que las probetas del Grupo AT500 de recubrimientos cristalinos, producto del tratamiento térmico a 500 °C, presentan mayores valores de microdureza que las correspondientes amorfas del Grupo A obtenidas al mismo voltaje de oxidación anódica.

En general, la dureza de los materiales policristalinos aumenta con la disminución del tamaño de los cristales de acuerdo a la ley de Hall-Petch [27, 28]. Una relación similar sería válida para los recubrimientos delgados nanocristalinos, en los que la formación de pequeños cristales por el tratamiento térmico en la matriz amorfa de los recubrimientos anódicos, explicaría el aumento de la dureza de los recubrimientos con tratamiento respecto de los que no los tienen.

La probeta *SI-V20-T500*, del Grupo AT500, presenta una dureza similar a la *SI-V70* (Grupo A), a pesar de que esta última tiene 3,5 veces un mayor espesor de recubrimiento. Esto podría deberse a que, si bien ambas son cristalinas, *SI-V20-T500* contiene rutilo, de mayor dureza que la anatasa, que es la estructura que presenta *SI-V70*. Algunos valores de dureza reportados en la literatura para la fase rutilo son de 1000 HV [29], 1122 HV [30] y hasta de 1300 HV [15], dependiendo de la técnica de fabricación de la misma.

En la literatura también se reporta que al cristalizar los recubrimientos mediante tratamientos térmicos se obtuvieron mayores valores de dureza. Al respecto Kern y col. [25] al

realizar tratamientos a 450 °C obtuvieron valores de dureza de 673 HV. Por otro lado, Olofinjana y col. [26] reportaron valores de 153 HV al tratar térmicamente a 550 °C sus recubrimientos amorfos, que recordamos que tenían un valor original de 122 HV.

Grupo T

En la Figura IX.1, la dureza de los recubrimientos del Grupo T (*Ai-T500-t1* y *Ai-T600-t1*) es superior a la de los recubrimientos del Grupo A y del Grupo AT500, indicando que el tratamiento térmico realizado sobre el sustrato desnudo produce endurecimiento de la superficie. Este endurecimiento podría deberse a la naturaleza y al espesor del óxido formado o a efectos de cambios de fase o difusión de oxígeno en la sub-superficie. Según las mediciones realizadas, el endurecimiento podría deberse a la difusión de oxígeno en el sustrato y no tanto al crecimiento de óxidos cristalinos (ya que *Ai-T500-t1* tiene 20 nm y es amorfo, según la Tabla IX.1). En la literatura, numerosos reportes dan cuenta del aumento de la dureza superficial producida por los tratamientos térmicos que producen recubrimientos de óxidos cristalinos que endurecen la sub-superficie del material por difusión de oxígeno [12, 15, 21, 22]. En todos estos reportes, la dureza fue disminuyendo desde la superficie del óxido hacia el interior del material tratado térmicamente hasta llegar al valor de dureza correspondiente al material base [15, 31-36].

Grupo AT600

En cuanto a los recubrimientos anódicos tratados térmicamente, en el Capítulo VIII se mencionó que el tratamiento a 600 °C tuvo un mayor efecto en las características de los recubrimientos que el tratamiento a 500 °C, lo que se hizo evidente por cambios en el color y la morfología de los recubrimientos y que se refuerza en el presente Capítulo con las medidas de microdureza. Los valores superiores de dureza en las probetas de este Grupo AT600 (Figura IX.1) se deberían a la cristalización de una mayor proporción del recubrimiento, fundamentalmente, a la fase rutilo y/o a un efecto de barrera insuficiente de los recubrimientos anódicos para este tratamiento, lo que permite la difusión del oxígeno hasta el sustrato, lo que provoca el aumento de la dureza combinada y el crecimiento del óxido durante el tratamiento, que se observó con el cambio de color.

Comparando la dureza combinada de los recubrimientos dentro de cada uno de los cuatro grupos de probetas de la Figura IX.1, se observa que el aumento de microdureza está asociado a un aumento en el espesor. En todos los casos podría explicarse con el aumento de la fracción cristalina, de mayor dureza que la fase amorfa. En el caso de los recubrimientos anódicos sin

tratamiento térmico, en el Capítulo VI, Sección 1.5, se ha mencionado que si bien no se detectan fases cristalinas por DRX, no se puede descartar la presencia de fracciones microcristalinas desde muy bajos voltajes y que aumentarían con el aumento del mismo, por lo que la explicación de aumento de la dureza con el espesor podría ser la misma en este caso. Para otros materiales, como alúmina sobre el aluminio se reportaron similares comportamientos de aumento de la dureza con el espesor de la película anódica [37].

También comparaciones extra grupos entre probetas de espesores semejantes dan cuenta de diferentes valores de durezas. Esta diferencia extra grupo estaría indicando que hay otras variables, además del espesor, que contribuyen a la dureza combinada, que podrían ser diferencias entre la fracción cristalina del recubrimiento y el endurecimiento del sustrato.

Comparando los grupos de probetas recubiertas con tratamientos térmicos, se observa que hay un aumento de la microdureza con la temperatura del tratamiento térmico, tanto para los recubrimientos sólo térmicos del Grupo T como para los anódicos con tratamiento térmico posterior (de los Grupos AT500 y AT600). Un efecto similar fue citado en la literatura [20, 27] para tratamientos sólo térmicos, sin embargo no se encontraron citas en la literatura que hubieran comparado el efecto en la dureza de diferentes tratamientos sobre los recubrimientos anódicos.

Resumiendo, en la microdureza combinada intervendrían tres características del sistema recubrimiento-sustrato: el espesor del recubrimiento, la fracción cristalina y el endurecimiento del sustrato. El espesor y la fracción cristalina aumentan con el incremento del voltaje de oxidación anódica y de la temperatura del tratamiento térmico, y el endurecimiento del sustrato con el aumento de la temperatura del tratamiento térmico. Por lo tanto, conjugando los tres factores a la vez se puede ver que los mismos son aditivos, por lo que se podría lograr un sistema recubrimiento-sustrato más duro con la combinación de mayores voltajes, y mayores temperaturas de tratamientos.

2. Adherencia

La adherencia de un recubrimiento es una de las propiedades más importantes desde el punto de vista funcional, porque determina la capacidad del recubrimiento para permanecer unido al sustrato en condiciones de servicio.

En la práctica los modos de falla son más complejos que la simple falla adhesiva a nivel de la interfaz, por lo que no existen técnicas universalmente aceptadas para la determinación cuantitativa de las propiedades de unión del recubrimiento-sustrato en condiciones de funcionamiento reales [24]. En vista de esto y que no se han encontrado reportes de ensayos de

adherencia por rayado de los recubrimientos aquí estudiados, se debieron adoptar criterios de falla particulares para la determinación de la carga crítica. Estos criterios se basaron en que una falla de la unión recubrimiento-sustrato puede resultar tanto de fallas cohesivas del recubrimiento o del sustrato, como de fallas de adherencia a nivel de la interfaz [29]. Por lo tanto, se utilizaron dos criterios de falla para determinar la carga crítica de adherencia:

I) cuando aparecen fallas (fisura, delaminación, o ampollamiento) del recubrimiento en el borde o en el interior de la raya;

II) cuando comienza a observarse el sustrato metálico indicando desprendimiento del recubrimiento.

Como ejemplo, en la Figura IX.2 se ilustran los criterios de falla en una raya realizada en una probeta anodizada a 40 V con tratamiento térmico a 500 °C (*SI-V40-T500*). Tal como se observa en la Figura IX.2, en todos los casos la falla en el borde se da a un valor de carga inferior que la falla en el interior de la raya que deja al sustrato desnudo.

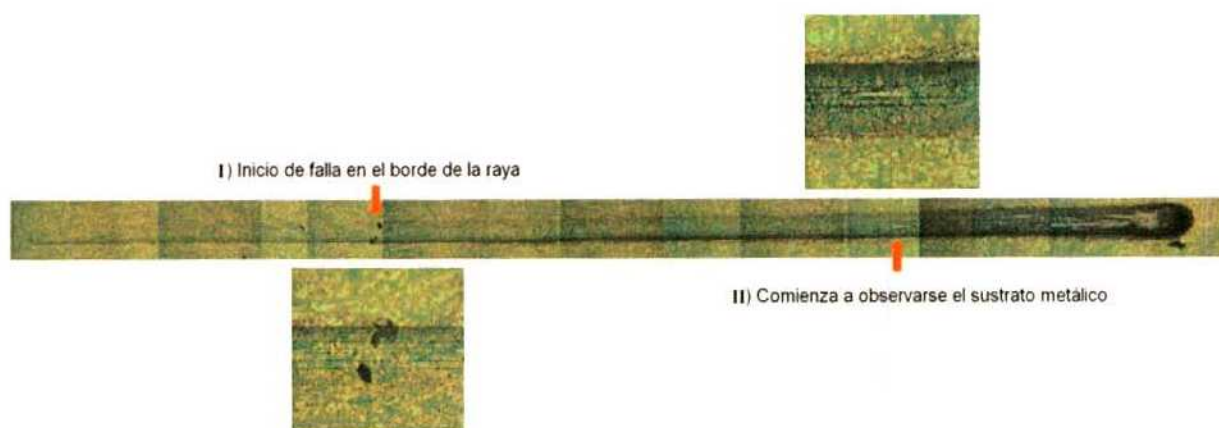


Figura IX.2. Micrografía óptica posterior al ensayo de rayado de la probeta *SI-V40-T500*. Se indican las fallas a partir de las cuales se determinó la carga crítica en el ensayo realizado a 4 N/mm.

En las macrografías de la Figura IX.3, se muestran los recubrimientos en la zona donde se realizó la raya en cada probeta, y en la Tabla IX.2 se presentan los resultados de carga crítica de adherencia obtenidos para cada una.

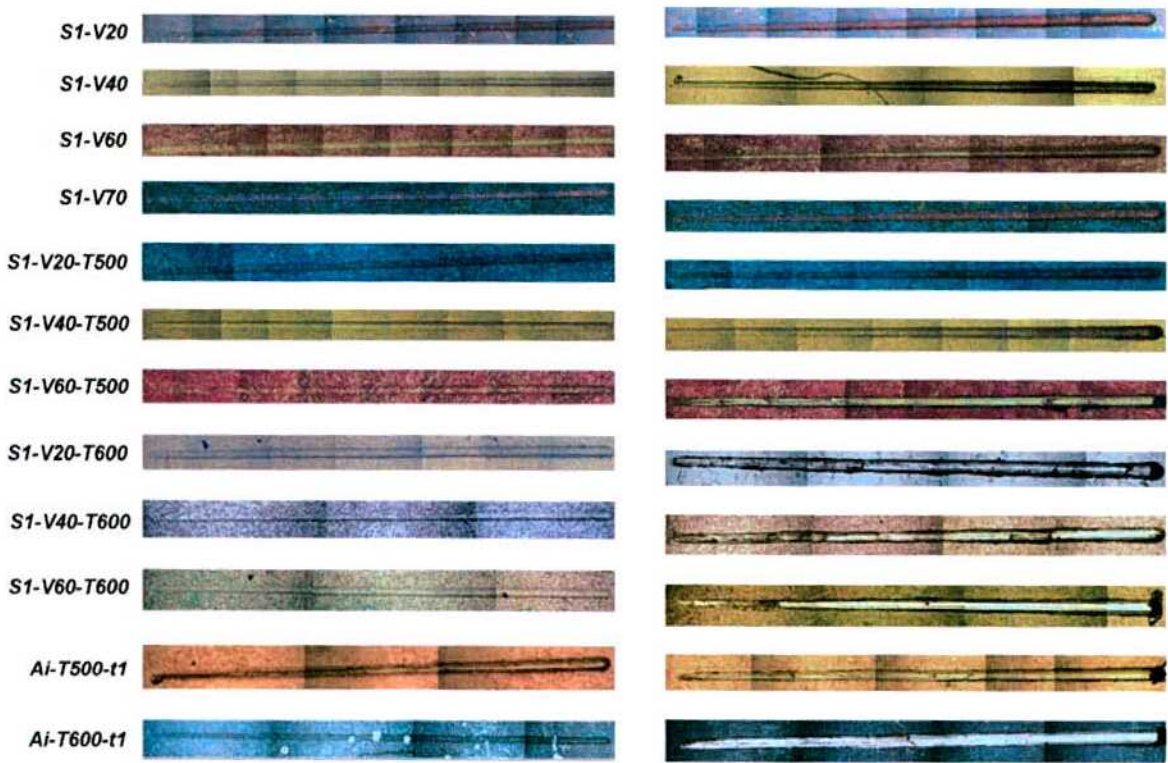


Figura IX.3. Micrografías ópticas de las rayas realizadas a: a) 2 N/mm hasta 10 N; b) 4 N/mm hasta 20 N. En ambos grupos de imágenes de las probetas ensayadas, la carga aumenta hacia la derecha (→).

Tabla IX.2. Cargas críticas de adherencia de cada probeta obtenidas en las dos condiciones de ensayo de rayado realizadas. Las probetas se agruparon según el proceso de fabricación de los recubrimientos.

Grupo	Probeta	Adherencia [N] 2 N/mm hasta 10 N	Adherencia [N] 4 N/mm hasta 20 N
A (pre- spark)	S1-V20	>10	9,65 – 16,66
	S1-V40	>10	7,08 – 20
	S1-V60	>10	10,42 – 20
	S1-V70	>10	>20
T	Ai-T500-t1	>10	0
	Ai-T600-t1	>10	0
AT500	S1-V20-T500	>10	7,94 – 11,86
	S1-V40-T500	>10	4,86 – 15,16
	S1-V60-T500	>10	0 – 0,6
AT600	S1-V20-T600	>10	0
	S1-V40-T600	>10	0 – 1,2
	S1-V60-T600	>10	0

Con respecto a los valores de carga crítica de la Tabla IX.2, puede observarse que en los ensayos realizados con el incremento de carga de 2 N/mm se presenta un solo valor (> 10 N) dado que los recubrimientos no fallaron bajo ninguno de los criterios definidos en este trabajo y se alcanzó la carga máxima de 10 N. Sin embargo, en la columna correspondiente a los ensayos con incrementos de carga de 4 N/mm se observan dos valores, el primero correspondiente al criterio de falla I, en los bordes, y el segundo correspondiente al criterio de falla II, de aparición del sustrato metálico, excepto en los casos en los cuales no se cumplió ninguno y se alcanzó la carga máxima (> 20 N) ó se cumplen ambos desde el principio de la raya (0 N).

También en la Figura IX.3 (a) puede observarse que todas las probetas ensayadas a 2 N/mm alcanzaron la carga máxima de 10 N. En cambio con el incremento de carga de 4 N/mm todas fallaron antes de alcanzar la carga máxima de 20 N (Figura IX.3 (b)), excepto la probeta *SI-V70*, que no falló en esas condiciones. En el caso de las probetas anodizadas sin tratamiento térmico posterior, los valores de carga crítica en el ensayo de 4 N/mm aumentaron con el aumento del espesor de los recubrimientos. Por otro lado, la probeta sólo con el tratamiento térmico a 500 °C y todas las que tienen tratamientos térmicos a 600 °C fallaron desde el inicio de la raya. De acuerdo a esto, en la mayoría de los casos, la carga crítica obtenida en los ensayos a mayor incremento de carga (4 N/mm) fue inferior a la obtenida a bajo incremento de carga (2 N/mm), lo que estaría indicando una dependencia con la velocidad de carga en las propiedades mecánicas, las cuales si bien no se exploraron en profundidad, sí permitieron determinar que es relevante y el límite crítico determinado fue de 40 N/min (0,66 N/s).

Indudablemente, al tratarse en todos los casos del mismo sustrato (TiG5), los resultados expuestos se relacionan con las propiedades de los recubrimientos, aunque, tanto la oxidación anódica como la oxidación térmica son procesos de crecimiento de óxidos por difusión, por lo que, el sustrato no se mantendría inalterado y sufriría modificaciones como por ejemplo, endurecimiento. De acuerdo a esto, en los resultados de adherencia influyen el tipo de proceso utilizado para el crecimiento del óxido, el espesor de recubrimiento resultante y la estructura cristalina del mismo. A continuación se hace un análisis involucrando estas variables y utilizando los resultados de dureza presentados en la Sección 1.

Tal como se ha realizado en la Sección 1, para el análisis, las probetas se dividieron en cinco grupos, que se ordenan en forma decreciente según los valores de adherencia obtenidos en el ensayo de rayado usando incrementos de carga de 4 N/mm: Grupo A (*post-spark*) $>$ Grupo A (*pre-spark*) $>$ Grupo AT500 $>$ Grupo AT600 $\approx$ Grupo T.

Grupo A (*post-spark*)

Según los resultados, la muestra *SI-V70 (post-spark)* presenta una mayor carga crítica de adherencia que las anódicas obtenidas a menores voltajes (*pre-spark*), esto podría deberse a su mayor espesor y a su estructura cristalina de anatasa (Tabla IX.2). En las micrografías de la Figura IX.4 se observa el aspecto poroso del recubrimiento descrito en el Capítulo IV, Sección 1.3 y a mayor aumento (Figura IX.3 (b)) puede observarse que en el surco hay estrías transversales a la raya de *scratch*, las cuales pueden ser producto de la compresión del recubrimiento sobre el sustrato. Sin embargo, no se observa ninguna falla en el borde ni llega a observarse el sustrato desnudo, que fueron los criterios de falla fijados previamente.

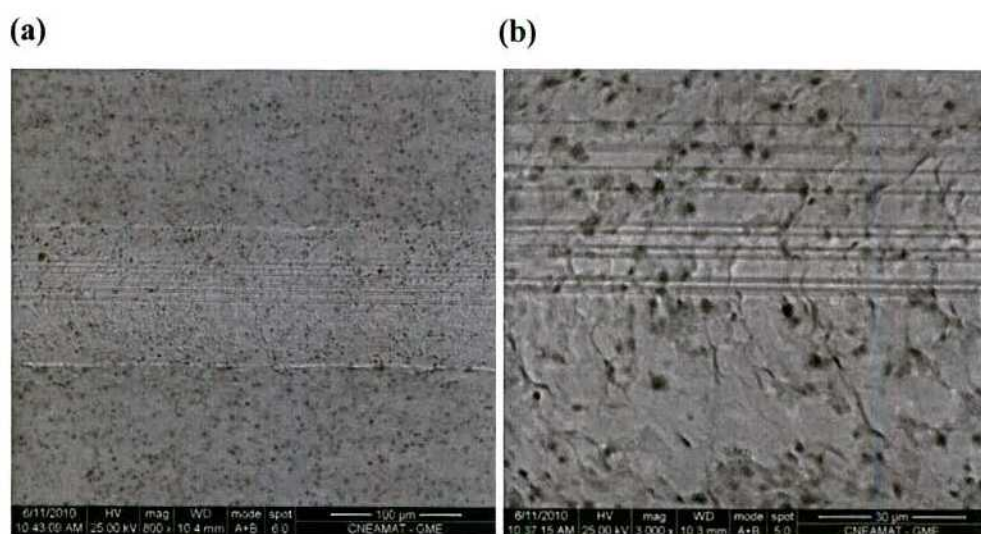


Figura IX.4. Micrografías MEB en diferentes aumentos de la raya correspondiente al ensayo de adherencia a 4 N/mm de 0 N hasta 20 N en *SI-V70*: a) 800X; b) 3000X.

En la literatura, gran parte de los autores que evaluaron la adherencia de los recubrimientos anódicos de TiO_2 mediante la técnica de rayado lo hicieron en recubrimientos cristalinos, porosos y de mayor espesor que la mayoría de los aquí evaluados, obtenidos luego del fenómeno de *spark* [7-9]. Sin embargo, Park y col. [38] determinaron comparativamente la adherencia de los recubrimientos anódicos de TiO_2 obtenidos en condiciones de *pre-* y *post-spark*, aunque utilizando un ensayo de adherencia diferente, que somete a esfuerzos de tracción dos placas de materiales adheridos por el recubrimiento. Sus resultados muestran que los recubrimientos amorfos obtenidos en condiciones *pre-spark* son menos adherentes. También, reportaron que la adherencia entre éstos fue mayor cuando se crecieron utilizando H_2SO_4 como electrolito frente a los crecidos en H_3PO_4 . En tanto que, en condiciones *post-spark* los valores de adherencia son máximos y se igualan para los recubrimientos obtenidos con ambos electrolitos, según sugieren los autores probablemente debido a la fusión del material producto de las

elevadas y localizadas temperaturas que se producen durante el fenómeno de *spark*. Los mismos autores reportan que la adherencia disminuye luego en los recubrimientos que se producen en condiciones que favorecen el avance del *spark* (a mayores voltajes), debido a la formación de óxidos con una mayor cantidad de defectos [38]. Con respecto a esto último, Souza y col. [9] reportaron bajos valores de carga crítica de adherencia del orden de 0,22 y 0,28 N en recubrimientos anódicos de TiO_2 obtenidos en condiciones *post-spark*, atribuyéndolos a un comportamiento frágil de los recubrimientos, con aparición de fisuras e intensa generación de fragmentos (*debris*) ante el avance del indentador, dejando al sustrato de Ti expuesto. Por otro lado, Yerokhin y col. [8] reportaron que, dependiendo del electrolito utilizado en el proceso de oxidación electrolítica por plasma se pueden obtener recubrimientos con valores de adherencia del orden de los 96 N. Hay reportes que indican que si bien se pueden obtener valores de adherencia recubrimiento-sustrato muy elevados, este incremento en la adherencia no aportaría mejoras en el sistema recubrimiento-sustrato pues se pueden presentar fallas de cohesión en el recubrimiento a menores valores de cargas [7].

Grupo A (*pre-spark*)

Volviendo a los resultados de este trabajo y respecto al grupo de los recubrimientos anódicos obtenidos en condiciones *pre-spark*, en las Tabla IX.1 y Tabla IX.2 puede observarse que aumentan los valores de carga crítica de adherencia con el aumento del espesor de los recubrimientos [37], lo que podría deberse a que una mayor cantidad de material soporta la carga aplicada por el indentador.

Grupo AT500

Dentro del grupo de muestras anódicas con tratamientos térmicos a 500 °C, disminuye la carga crítica determinada por las fisuras transversales en el borde de la raya (criterio de falla I) con el aumento del espesor y la fracción cristalina del recubrimiento y aumenta la carga crítica determinada por el desprendimiento del recubrimiento (criterio de falla II) también con el espesor y la fracción cristalina del recubrimiento, de acuerdo a los valores correspondientes a las probetas *SI-V20-T500* y *SI-V40-T500*. Sin embargo, la probeta *SI-V60-T500* tiene una carga crítica muy baja según el criterio de falla II, lo que podría explicarse si se considera que las fisuras transversales del criterio de falla I, son más decisivas en determinar la resistencia a la adherencia del recubrimiento. Este resultado estaría indicando la posibilidad de que exista un espesor crítico donde el recubrimiento alcance un valor máximo de la adherencia, según el criterio de falla II, y luego disminuya drásticamente a valores prácticamente nulos. Esto también

indicaría que el criterio de falla I sería el más relevante para determinar la adherencia del recubrimiento, o al menos la tendencia de su comportamiento y permitiría obtener predicciones más certeras.

Grupo AT600

En este grupo, por el tratamiento a 600 °C el endurecimiento del recubrimiento, (probablemente debido a la aparición de la fase rutilo), hizo que el recubrimiento pierda su ductilidad y siendo frágil no se adapte a las deformaciones del sustrato cuando éste se deforma bajo el indentador. Es decir, que el aumento de la dureza combinada probablemente aumenta la fragilidad de los recubrimientos traduciéndose en fallas de la adherencia [39].

Esta diferencia entre la ductilidad del sustrato y el recubrimiento a 600 °C se manifiesta en forma más clara cuando la tasa de incremento de la carga es alta (4 N/mm), en cambio cuando se ensaya a una tasa de carga baja (2 N/mm) el recubrimiento alcanza a deformarse acompañando al sustrato. Por lo tanto se hace patente una dependencia de la velocidad de la carga.

Grupo T

Las probetas que tienen solamente tratamientos térmicos, tanto a 500 °C como a 600 °C, presentaron valores de carga crítica mayores a 10 N cuando se ensayaron a 2 N/mm y valores nulos con el ensayo de 4 N/mm, lo que podría deberse a su cristalinidad y consecuentemente una mayor dureza, lo que sumado a su bajo espesor (Tabla IX.1) indicaría que el nivel de ductilidad estaría en los 2 N/mm, por lo tanto, al someterlo a valores de incrementos de la carga superiores, el comportamiento del recubrimiento sería de tipo frágil.

En los ensayos de *scratch* que fueron realizados con un incremento de carga de 2 N/mm se realizó un estudio de la raya dejada por el indentador. En este caso no se llegó a penetrar el recubrimiento en ningún caso, llegándose hasta la carga máxima aplicada de 10 N. En la Figura IX.3 (a) puede observarse que se produce un cambio de color en el interior de las rayas debido al hundimiento del recubrimiento que acompaña la deformación del sustrato producto del paso del indentador. En la Figura IX.6 (a) se muestra un perfil característico de la escara que produce este ensayo. Como se ha detallado en el Desarrollo Experimental (Capítulo III), en los diferentes perfiles obtenidos con perfilómetro, se midieron la profundidad y el área de las escaras en diferentes lugares de las mismas. En el caso de los ensayos hasta 10 N, que no rompieron, se han encontrado profundidades de escaras de 1 a 3 μm y áreas transversales de la escara de 42 a 156

μm^2 . Considerando que los espesores de los recubrimientos van de 20 a 168 nm, los valores mencionados dan idea de la ductilidad tanto de éstos como del sustrato. Tanto la ductilidad de los materiales, como la adherencia entre ellos les permiten como sistema tribológico, amortiguar la carga sin evidencias de fractura o delaminación como se observa en la Figura IX.5.

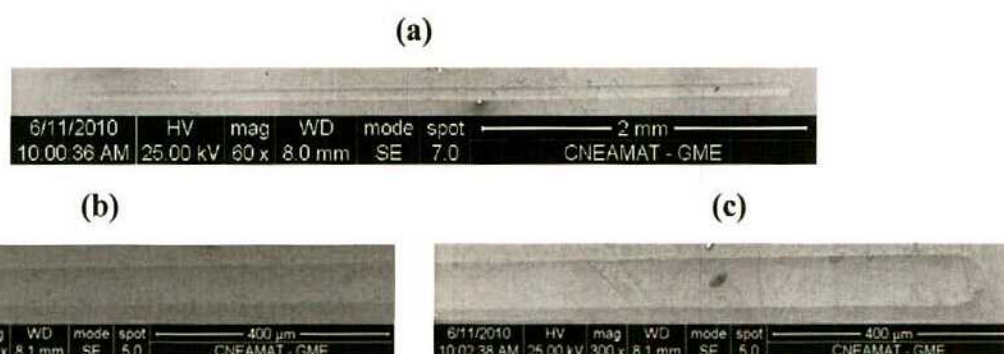


Figura IX.5. Micrografías MEB de la raya correspondiente al ensayo de 2 N/mm hasta 10 N en *SI-V20*. a) raya completa (60x); b) inicio de la raya con mayor aumento (300x); c) final de la raya con mayor aumento (300x).

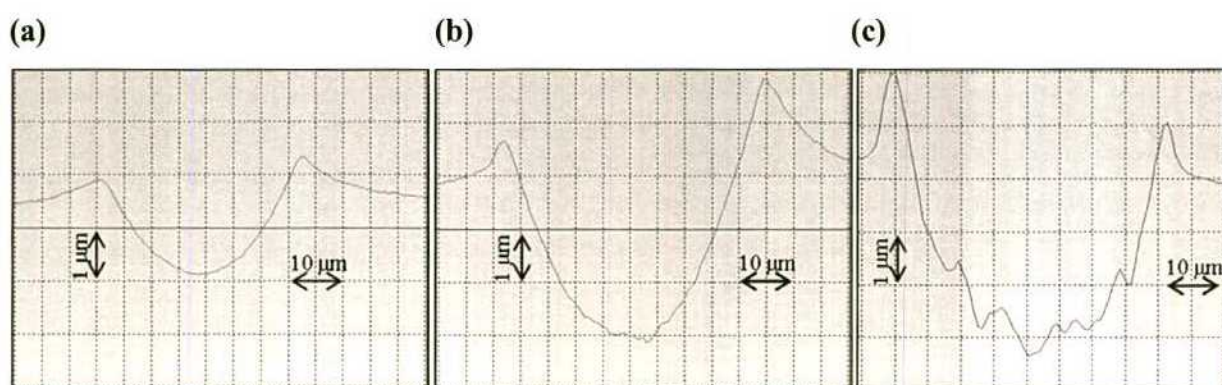


Figura IX.6. Perfiles de rayas correspondientes a: a) *SI-V40-T500* con carga de 2 N/mm (no rompió); b) *SI-V40-T500* con carga de 4 N/mm (no rompió); c) *SI-V40-T600* con carga de 4 N/mm (rompió).

Para materiales dúctiles se han distinguido tres mecanismos diferentes para modificar una superficie plana sometida a un proceso de abrasión por una punta dura en una sola pasada [40]:

- *Cutting* o corte: produce remoción de material en forma de viruta, la cual se separa de la punta que abrasiona.
- *Wedge* o cuña: remueve el material de la superficie acumulándolo en el frente de la punta que abrasiona.
- *Ploughing* o surcado: desplaza material hacia los costados y debajo del surco, sin provocar desprendimiento de material.

Los resultados en este trabajo muestran estos tres mecanismos; el mecanismo de *ploughing* o surcado es el observado en los ensayos de 2 N/mm, mientras que una combinación

de los tres mecanismos ocurre en los ensayos de 4 N/mm.

En los perfiles de la Figura IX.6 (a) y (b) se observa la acumulación de material en los bordes de las escaras cuando no rompen los recubrimientos. En las micrografías de la Figura IX.7 se observa la acumulación de material en los bordes (surcado) (Figura IX.7 (a)) y en la punta (cuña) de la raya (Figura IX.7 (b)).

Además, todos los perfiles de las rayas que rompieron desde el comienzo tienen una forma similar a la que se presenta en la Figura IX.6 (c), en la que puede observarse que hay acumulación de material en los bordes la raya y un perfil en forma de sierra en el fondo de la misma, lo que podría estar indicando un efecto abrasivo del indentador sobre el sustrato, que también se observa en el centro de la raya de la Figura IX.7 (b) [19]. Este efecto abrasivo puede ser incrementado por los fragmentos de recubrimiento que son transportados por el mismo indentador.

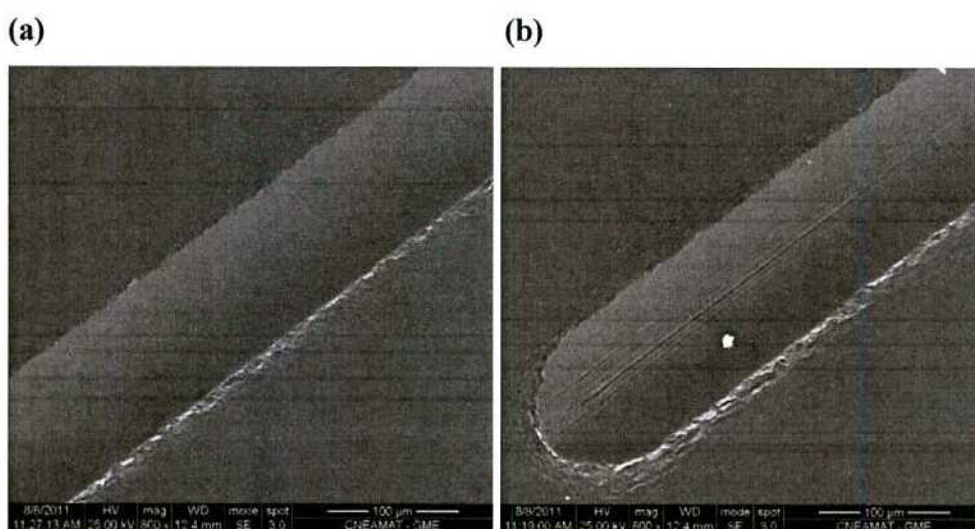


Figura IX.7. Micrografías MEB de dos partes de la raya de 4 N/mm en la probeta SI-V20: a) mitad de la raya; b) final de la raya.

Como parámetro adicional se analizó el ancho de las rayas y su relación con la penetración del indentador. En las probetas ensayadas a 2 N/mm, se observó que a igual voltaje de oxidación anódica el ancho de la raya (a un valor fijo de carga) aumenta con la temperatura; y a igual temperatura el ancho de la raya disminuye al aumentar el voltaje. Esto podría explicarse considerando que el tratamiento térmico disminuye la resistencia del sustrato, este efecto es mayor a 600 °C y menor a medida que el espesor de óxido anódico aumenta. Por lo tanto, la capa de óxido anódico anterior al tratamiento térmico actuaría como barrera para el proceso que afecta la resistencia del sustrato.

3. Resistencia al desgaste

Se ha estimado que las condiciones de régimen de desgaste del recubrimiento en servicio durante el funcionamiento real de la prótesis cardiaca corresponden a cargas en el orden de 1 gf.

Se realizaron ensayos de desgaste preliminares con un equipo *Ball on flat* reciprocante aplicando diferentes valores de cargas sobre el recubrimiento, barriendo el rango permitido por el equipo (1 a 50 gf) y utilizando como contraparte una bolilla de acero (ver Capítulo III).

Los ensayos preliminares permitieron identificar dos regímenes de desgaste diferentes, moderado y severo, con una carga de transición aproximadamente igual a 20 gf. A bajas cargas el régimen fue de desgaste moderado y altas cargas produjeron un desgaste severo. Esto indica que para estimar las velocidades de desgaste del material no sería posible utilizar ensayos acelerados con cargas superiores a la de transición ya que podría estar actuando otro mecanismo de desgaste que enmascararía los resultados.

Con los sucesivos ensayos la contraparte de acero se desgastó formándose zonas más angulosas que provocaron abrasión en los recubrimientos. Debido a esto se cambió la geometría y el material de la contraparte a una punta de diamante cónica con terminación semiesférica (descrita en el Capítulo III), de mayor dureza y geometría más angulosa y se repitieron los ensayos para identificar los regímenes de desgaste, cuyo valor de transición bajó a aproximadamente 5 gf.

En este nuevo rango de cargas, se evaluó la influencia del espesor (de 48 a 144 nm), de la morfología y rugosidad y de la estructura cristalina de los recubrimientos de TiO₂. Como en la Sección 2 anterior se observó la baja adherencia de los recubrimientos anódicos con tratamientos térmicos a 600 °C, sumado a los cambios de espesor y de la morfología que ocurrieron con dicho tratamiento térmico, descritos en el Capítulo VIII, se descartó este grupo de probetas para los ensayos de resistencia al desgaste.

Se destaca aquí que los espesores de los recubrimientos ensayados por otros autores encontrados en la literatura, son de mayor espesor que los obtenidos y ensayados en el presente trabajo [28, 37, 41-44], por lo que no se realiza una comparación con los resultados reportados.

Se analizan a continuación los resultados de variar la carga aplicada (de 1 a 5 gf) durante 60 s y luego de la variación del tiempo (de 30 a 1200 s) con una carga de 1 gf.

Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla IX.3.

Como se ha mencionado previamente en el Capítulo III, el desgaste se estima a partir del área en el perfil de rugosidad, como los que se ilustran en la Figura IX.8.



Figura IX.8. Perfiles de escaras de desgaste en la probeta *SI-V40-T500*, correspondientes a diferentes condiciones de ensayo: a) 3 gr, 60 s (no rompió); b) 4 gr, 60 s (rompió).

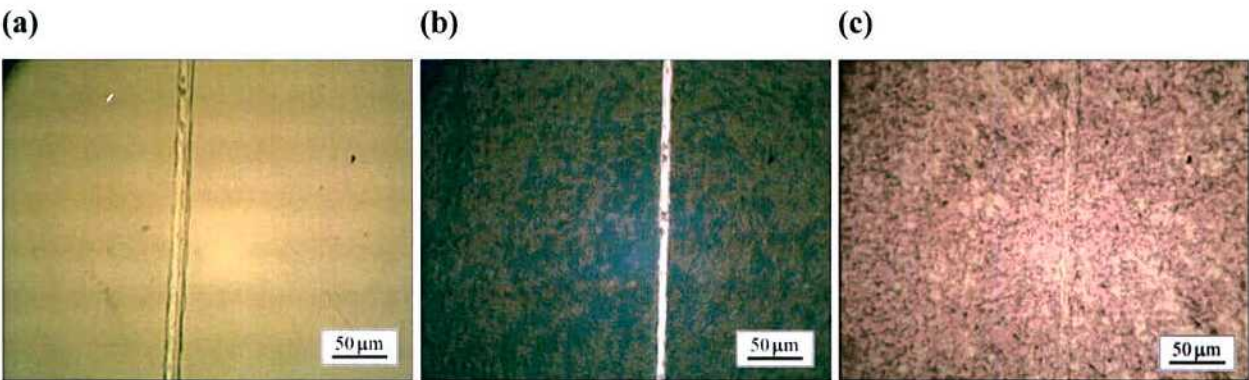


Figura IX.9. Micrografías ópticas de las escaras de desgaste, correspondientes a ensayos realizados con 2 gr durante 60 s en: (a) *TiG5*; (b) *SI-V20*; (c) *SI-V60-T500*.

En la Figura IX.9 se presentan ejemplos de las escaras de desgaste producidas en la misma condición de ensayo (carga de 2 gr durante 60 s) en el sustrato (Figura IX.9 (a)) y en dos probetas recubiertas. En la Figura IX.9 (b), se observa la superficie de una probeta anodizada sin tratamiento térmico posterior (*SI-V20*), con estructura amorfa y de 48 nm de espesor, en la que el recubrimiento se rompió dejando el sustrato al descubierto. En la Figura IX.9 (c) se observa la superficie de una probeta anodizada y tratada térmicamente, con estructura cristalina y de 120 y 144 nm de espesor (*SI-V60-T500*), en la que el recubrimiento se deformó en el surco de la escara, pero no hay evidencias de la rotura del mismo. Antes de fallar, el desgaste en los recubrimientos también forma una escara, producto de la deformación tanto del sustrato como del recubrimiento y la profundidad de dicha escara alcanzó valores de 7 a 20 veces el espesor de los recubrimientos, de acuerdo a los cálculos realizados al momento de la falla con la carga de 1

g_f (Tabla IX.3). Es preciso aclarar que el hundimiento sin eliminación de material es considerado como desgaste, debido a que se considera desgaste a la eliminación o desplazamiento de material de la zona útil, producida por el movimiento relativo entre dos cuerpos [45, 46].

En la Figura IX.10 se muestra el volumen desgastado en función de la carga aplicada durante 60 s. En esta Figura se observa que los recubrimientos cristalinos (de los Grupos A *post-spark*, T y AT500: *SI-V70*, *Ai-T500-t1*, *SI-V20-T500*, *SI-V40-T500* y *SI-V60-T500*) presentan mayor resistencia al desgaste y rompen a mayores cargas que los amorfos (del Grupo A *pre-spark*: *SI-V20*, *SI-V40*, *SI-V60*) (ver Tabla IX.3).

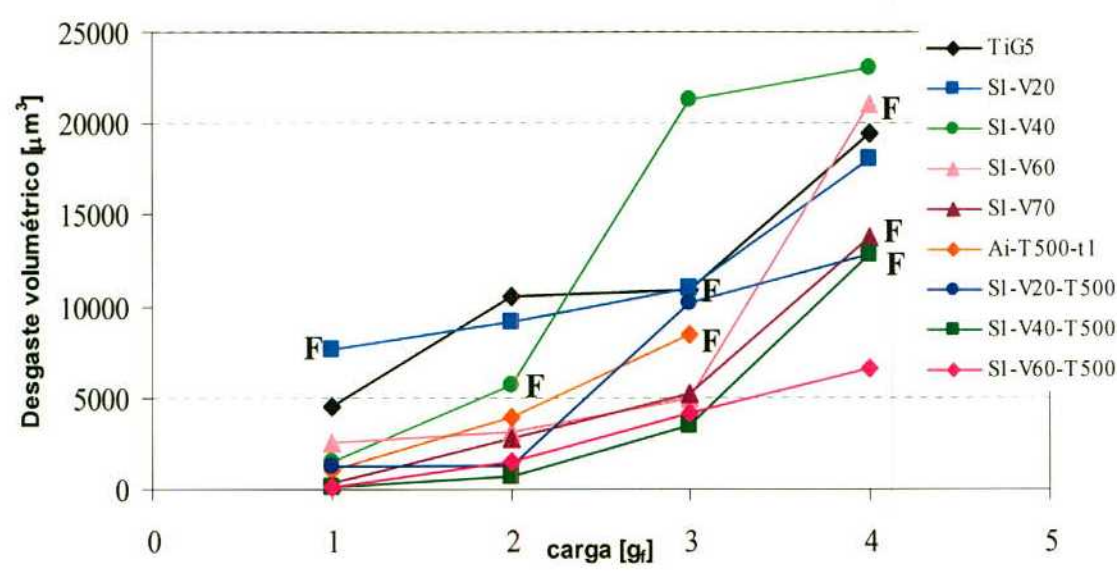


Figura IX.10. Mapa de desgaste en función de la carga de los recubrimientos y del sustrato TiG5, de ensayos realizados durante 60 s. La letra F indica la menor carga a la cual falló el recubrimiento.

Tabla IX.3. Resumen de los resultados de desgaste en función de la carga y del tiempo.

Probeta	Carga de falla a 60 s [gf]	Tiempo de falla con 1 gf [s]	Profundidad escara/espesor al tiempo de falla	Volumen desgastado del recubrimiento [μm³]	Volumen desgastado del sustrato [μm³]
SI-V20	1	30	7,25	947	16853
SI-V40	2	300	21	2322	32398
SI-V60	4	3950*			
SI-V70	4	3600*			
Ai-T500-t1	3	300	21	279	3681
SI-V20-T500	3	300	12	635	4685
SI-V40-T500	4	2800*			
SI-V60-T500	>4	8100*			

*Valores calculados extrapolando los resultados experimentales.

En todos los casos se ve que a medida que aumenta la carga, también aumenta el desgaste, y en los casos en que el recubrimiento no rompe el aumento del volumen desgastado es lineal con el aumento de la carga. Por otro lado, cuando el recubrimiento se rompe, hay un aumento abrupto del valor de desgaste.

En la misma Figura IX.10, entre las probetas del Grupo A *pre-spark* puede observarse que hay algunos casos (probetas *S1-V20* y *S1-V40*) en los cuales el desgaste de las probetas recubiertas resultó mayor al desgaste del sustrato sin recubrimiento (*TiG5*). También, el desgaste de la probeta *S1-V60* luego de romper a los 4 gr da un desgaste del orden del sustrato. Esto podría explicarse si se tiene en cuenta que la dureza del sustrato es de 408 HV_{0,005}, superior a la dureza combinada de las probetas *S1-V20*, *S1-V40* y *S1-V60*, que dieron valores de 295, 317 y 359 HV_{0,005}, respectivamente (Sección 1). De acuerdo a esto, cuando el recubrimiento se fractura y se rompe, se comienza a desgastar el sustrato y los fragmentos del desgaste del sustrato (*debris*, ilustrados en la Figura IX.11) actúan como abrasivo sobre el sustrato y sobre las porciones de recubrimiento aún adheridas, acelerando el desgaste.



Figura IX.11. Ejemplo de fragmentos de desgaste del sustrato (*debris*).

Para analizar el efecto de la duración del ensayo, se evaluaron diferentes tiempos de ensayo a carga constante de 1 gr. Los resultados se muestran en la Figura IX.12.

El efecto del tiempo permitió identificar dos tipos de comportamiento según si los recubrimientos se rompieron o no a los 300 s de ensayo a 1 gr. Por un lado, están las probetas que luego de 300 s de ensayo no rompieron. Esto ocurrió en las probetas con recubrimientos de mayor espesor, ≥ 144 nm, tanto amorfos como cristalinos. En estos casos, el desgaste se produce a una tasa baja y constante, según se observa en la Figura IX.12. Por otro lado, están las probetas cuyos recubrimientos rompieron a los 300 s. En estos casos, las probetas se desgastan a una tasa más alta, lo que se evidencia en la Figura IX.12 por la línea de tendencia con gran pendiente.

La menor tasa del desgaste observada cuando el recubrimiento no se rompe estaría indicando una mayor resistencia al desgaste del recubrimiento que el sustrato. Por lo tanto, a

bajas cargas de desgaste (1 gr) habría un efecto protector del recubrimiento controlado fundamentalmente por el espesor.

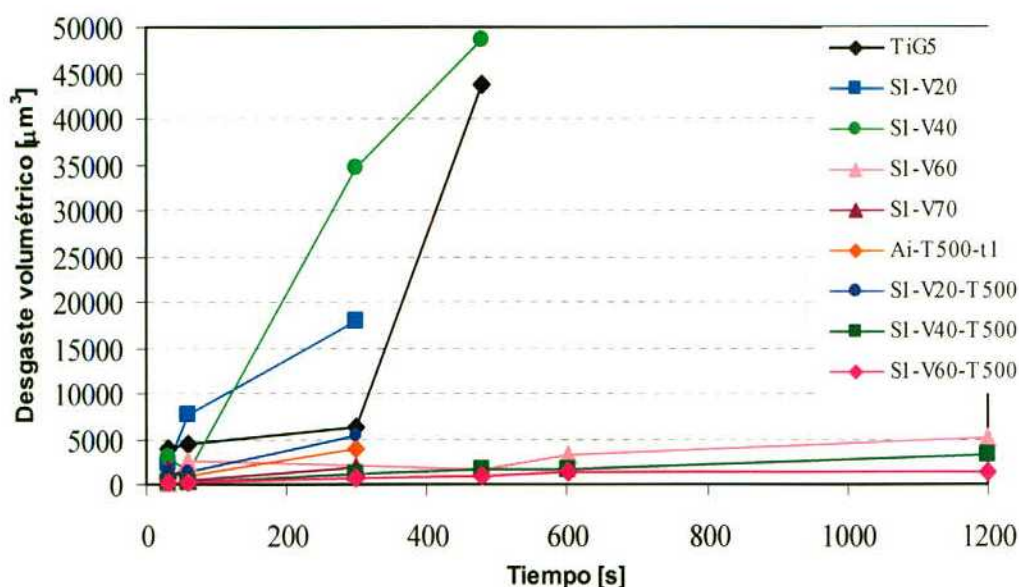


Figura IX.12. Mapa de desgaste en función del tiempo de los recubrimientos y del sustrato TiG5, de ensayos realizados con una carga de 1 gr.

El tiempo de protección o de vida del recubrimiento hasta la falla se calculó asumiendo por un lado, que los recubrimientos fallan cuando la escara de desgaste alcanza profundidades del orden de 10 veces el espesor del recubrimiento, tal como se ha observado en las muestras que fallaron *SI-V20*, *SI-V40*, *Ai-T500-t1* y *SI-V20-T500*, y por el otro, que hasta ese momento presentarían un comportamiento lineal frente al desgaste, tal como se observa en la Figura IX.12. Los valores de tiempo de vida estimados en los recubrimientos que no fallaron hasta los tiempos ensayados (300 s) se presentan en la Tabla IX.3 (señalados con un asterisco).

No hay una relación directa entre el espesor de los recubrimientos y el tiempo de falla, lo que se explicaría considerando que también influyen en la resistencia al desgaste las propiedades intrínsecas del recubrimiento, como su estructura cristalina, lo que es consistente con las observaciones realizadas previamente y en otros recubrimientos [47].

Los ensayos realizados permitieron identificar dos regímenes de desgaste diferentes, en un caso cuando el recubrimiento se preserva durante el ensayo, y en otro caso cuando el recubrimiento se rompe (Figura IX.13). La rotura del recubrimiento puede darse por una elevada sollicitación ejercida principalmente por la carga aplicada, por lo que podría aplicarse el concepto de carga crítica que ha sido observado en otros sistema tribológicos con recubrimiento [48, 49]. A bajas cargas el proceso de desgaste es de régimen moderado y cuando se supera la carga

crítica de rotura del recubrimiento el proceso cambia a un régimen severo.

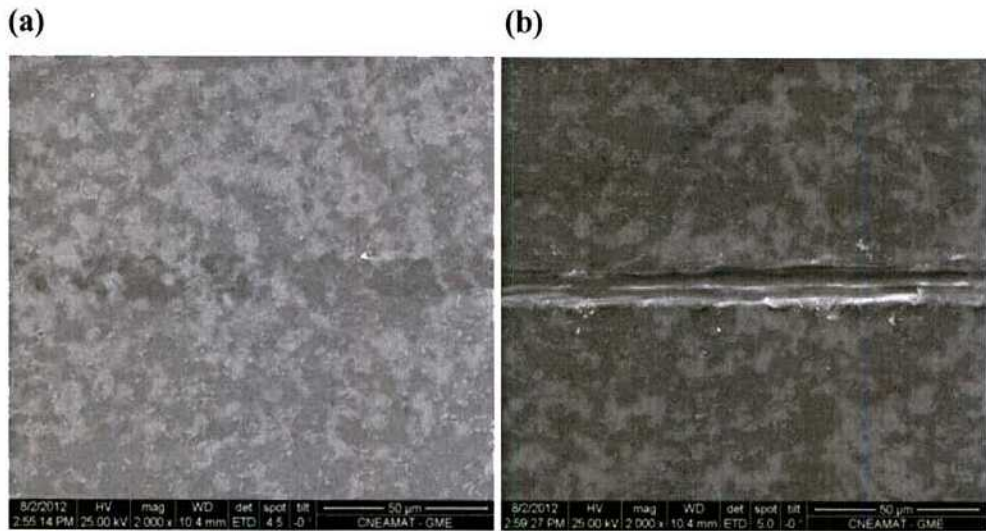


Figura IX.13. Micrografías MEB de escaras de desgaste en la probeta *SI-V40-T500* producidas en condiciones de carga y tiempo de ensayo de desgaste en las cuales: a) no se rompió el recubrimiento; b) rompió el recubrimiento.

Se ha visto de los resultados mostrados que el efecto del recubrimiento es protector frente al desgaste y los factores que dan resistencia al mismo son la característica cristalina del óxido y su espesor. Un recubrimiento cristalino tiene mayor dureza que uno amorfo, y eso daría mayor resistencia al mismo, aumentando la resistencia al desgaste de acuerdo a lo esperado según la ley de Archard [45].

De los resultados se extrae que para estimar las velocidades de desgaste del material no sería posible utilizar ensayos acelerados con cargas superiores a la crítica pues se incurriría en estimaciones erróneas debido a que puede estar actuando otro mecanismo de desgaste. Por lo tanto, para los ensayos acelerados a cargas inferiores a la carga crítica sería necesario modificar otras condiciones tales como la velocidad de ensayo.

La aleación Ti-6Al-4V es un material dúctil, que fue recubierto con un material frágil como el TiO_2 , por lo que al presionar con una punta de un material duro se deforma el recubrimiento y el sustrato. Al aumentar la presión se llega a un punto donde se produce la fractura del recubrimiento [46]. Si en un ensayo de desgaste la carga es menor que el valor de fractura del material de contacto, se pueden encontrar rasgos de mecanismos de desgaste por adhesión, abrasión o fatiga de contacto. En cambio si se ensaya a cargas superiores a la de fractura del recubrimiento el deterioro será más severo, pudiendo presentarse el desprendimiento de parte del recubrimiento, y por lo tanto es de esperar rasgos de mecanismos de delaminación y de abrasión.

Para seleccionar los recubrimientos más adecuados para la aplicación en una válvula

cardiaca habría que realizar experimentos en condiciones de desgaste lubricadas. Se debe hacer notar que los ensayos realizados fueron en las condiciones más severas y desfavorables, sin lubricación, por lo que es de esperar que con lubricación el comportamiento de estas películas mejore sustancialmente debido a que se modifican las condiciones de contacto entre los materiales, disminuyendo las concentraciones de tensiones y disipando los efectos térmicos localizados [50, 51].

RESUMEN Y CONCLUSIONES

En este Capítulo se presentaron los resultados de las mediciones de dureza, adherencia y resistencia al desgaste de los recubrimientos obtenidos mediante oxidación térmica, oxidación anódica y oxidación anódica seguida de tratamientos térmicos, que fueron caracterizadas superficialmente en los Capítulos previos (Capítulos V, VI y VIII respectivamente).

En cuanto a la dureza, por el bajo espesor de los recubrimientos (< 200 nm) se midió la dureza combinada del sustrato y recubrimiento y los valores resultaron de una combinación de espesor del recubrimiento, estructura del recubrimiento, y endurecimiento del sustrato (por solubilización de oxígeno).

Recubrimientos sólo anódicos presentaron menor dureza que el sustrato original sin ningún recubrimiento y los valores de la dureza combinada aumentaron con el aumento de la temperatura del tratamiento térmico, con o sin tratamiento anódico inicial.

En relación a la adherencia, se analizaron ensayos de rayado con carga variable realizados con dos valores de relaciones de incremento de carga hasta dos valores de carga máxima. Se encontró que las propiedades de los recubrimientos son sensibles a la relación de incremento de la carga. A menor relación de incremento (2 N/mm) el recubrimiento presentó comportamiento dúctil y no fallaron hasta la carga máxima de 10 N. A mayores incrementos de carga el comportamiento tiende a ser frágil y la carga crítica fue disminuyendo con la temperatura del tratamiento térmico.

En los recubrimientos sin tratamientos térmicos, la carga crítica de adherencia aumentó con el aumento del espesor de los recubrimientos.

En cuanto a la resistencia al desgaste, en un mapa de desgaste en función de la carga se han encontrado dos regímenes de desgaste, uno moderado a bajas cargas donde el recubrimiento se preserva y contribuye a la resistencia al desgaste, y otro severo a altas cargas cuando el recubrimiento se rompe y el sustrato queda descubierto siendo el actor principal en el proceso de desgaste. Como se ha mencionado en el Capítulo II, los fragmentos metálicos del desgaste del

sustrato pueden causar metalosis o ennegrecimiento del tejido adyacente al lugar donde se implante el dispositivo médico, razón por la cual es necesario el empleo de recubrimientos protectores.

En este sentido, los principales factores que intervienen en la resistencia al desgaste de los recubrimientos son el espesor y la cristalinidad. En régimen moderado, si aumenta el espesor aumenta el tiempo vida del recubrimiento, de una manera lineal. En el mismo régimen, un recubrimiento cristalino posee mayor resistencia que uno amorfo, condición que puede estar asociada a la mayor dureza del recubrimiento cristalino.

Cuando se realice un ensayo acelerado debe tenerse en cuenta el hecho de mantenerse en el régimen de desgaste correcto, pues un ensayo en condiciones diferentes puede conducir a errores en las predicciones de la resistencia al desgaste.

Como los resultados presentados corresponden a ensayos de desgaste en las condiciones más severas y desfavorables, sin lubricación, es de esperar que con lubricación el comportamiento de estos recubrimientos mejore, por lo que para seleccionar los recubrimientos más adecuados habría que realizar experimentos en condiciones de desgaste lubricadas.

REFERENCIAS del Capítulo IX

- [1] S. Van Gils, P. Mast, E. Stijns, H. Terryn: Colour properties of barrier anodic oxide films on aluminium and titanium studied with total reflectance and spectroscopic ellipsometry; *Surface & Coatings Technology*, 185 (2004) 303-310.
- [2] H-J. Song, S-H. Park, S-H. Jeong, Y-J. Park: Surface characteristics and bioactivity of oxide films formed by anodic spark oxidation on titanium in different electrolytes; *Journal of Materials Processing Technology*, 209 (2009) 864-870.
- [3] E. Matykina, R. Arrabal, P. Skeldon, G.E. Thompson, H. Habazaki: Influence of grain orientation on oxygen generation in anodic titania; *Thin Solid Films*, 516 (2008) 2296-2305.
- [4] A.L. Yerokhin, A. Leyland, A. Matthews: Kinetic aspects of aluminium titanate layer formation on titanium alloys by plasma electrolytic oxidation; *Applied Surface Science*, 200 (2002) 172-184.
- [5] X. Liu, P. K. Chu, Ch. Ding: Surface modification of titanium alloys and related materials for biomedical applications; *Materials Science and Engineering*, 49 (2004) 49-121.
- [6] P. Soares, A. Mikowski, C.M. Lepienski, E. Santos Jr., G.A. Soares, V. Swinka Filho, N.K. Kuromoto: Hardness and elastic modulus of TiO₂ anodic films measured by instrumented indentation; *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 84B (2008) 524-530.
- [7] Y. Wang, T. Lei, B. Jiang, L. Guo: Growth, microstructure and mechanical properties of microarc oxidation coatings on titanium alloy in phosphate-containing solution; *Applied Surface Science*, 233 (2004) 258-267.
- [8] A.L. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland, A. Matthews: Characterisation of oxide films produced by plasma electrolytic oxidation of a Ti-6Al-4V alloy; *Surface and Coatings Technology*, 130 (2000) 195-206.
- [9] G.B. de Souza, G.G. de Lima, N.K. Kuromoto, P. Soares, C.M. Lepienski, C.E. Foerster, A. Mikowski: Tribo-mechanical characterization of rough, porous and bioactive Ti anodic layers; *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 4 (2011) 796-806.
- [10] D. Velten, V. Biehl, F. Aubertin, B. Valeske, W. Possart J. Breme: Preparation of TiO₂ layers on cp-Ti and Ti-6Al-4V by thermal and anodic oxidation and by sol-gel coating techniques and their characterization; *Journal of Biomedical Materials Research*, 59 (2002) 18-28.
- [11] M. Niinomi: Recent research and development in titanium alloys for biomedical applications and healthcare goods; *Science and Technology of Advanced Materials*, 4 (5) (2003) 445-454.
- [12] H. Güleriyüz, H. Cimenoglu: Surface modification of a Ti-6Al-4V alloy by thermal oxidation. *Surface & Coating Technology*, 192 (2005) 164-170.
- [13] M.A. Khan, R.L. Williams, D.F. Williams: Conjoint corrosion and wear in titanium alloys; *Biomaterials*, 20 (1999) 765-772.
- [14] M.A. Khan, R.L. Williams, D.F. Williams: In-vitro corrosion and wear of titanium alloys in the biological environment; *Biomaterials*, 17 (1996) 2117-2126.
- [15] H. Guleryuz, H. Cimenoglu: Surface modification of a Ti-6Al-4V alloy by thermal oxidation; *Surface & Coatings Technology*, 192 (2005) 164-170.
- [16] M.T. Jovanovic', S. Tadic', S. Zec, Z. Mis'kovic', I. Bobic: The effect of annealing temperatures and cooling rates on microstructure and mechanical properties of investment cast Ti-6Al-4V alloy; *Materials and Design*, 27 (2006) 192-199.
- [17] E. Martin, M. Azzi, G. A. Salishchev, J.Szpunar: Influence of microstructure and texture on the corrosion and tribocorrosion behavior of Ti-6Al-4V; *Tribology International*, 43 (2010) 918-924.

- [18] E. Santos Jr., N.K. Kuromoto, G.A. Soares: Mechanical properties of titania films used as biomaterials; *Materials Chemistry and Physics*, 102 (2007) 92-97.
- [19] M. Seo, Y. Kurata: Nano-mechano-electrochemical properties of passive titanium surfaces evaluated by in-situ nano-indentation and nano-scratching; *Electrochimica Acta*, 48 (2003) 3221-3228.
- [20] S. Kumar, T.S.N. Sankara Narayanan, S. Ganesh Sundara Raman, S.K. Seshadri: Thermal oxidation of CP-Ti: Evaluation of characteristics and corrosion resistance as a function of treatment time; *Materials Science and Engineering C*, 29 (2009) 1942-1949.
- [21] S. Kumar, T.S.N. Sankara Narayanan, S. Ganesh Sundara Raman, S.K. Seshadri: Fretting corrosion behaviour of thermally oxidized CP-Ti in Ringer's solution; *Corrosion Science*, 52 (2010) 711-721.
- [22] S. Kumar, T.S.N. Sankara Narayanan, S. Ganesh Sundara Raman, S.K. Seshadri: Thermal oxidation of CP Ti - An electrochemical and structural characterization; *Materials Characterization*, 61 (2010) 589-597.
- [23] F.M. Güçlü, H. Çimenog˘lu, E.S. Kayali: The recrystallization and thermal oxidation behavior of CP-titanium; *Materials Science and Engineering C*, 26 (2006) 1367-1372.
- [24] A. Rodrigo: Caracterización de adherencia, dureza y espesor de recubrimientos duros; *Noveno Curso Latinoamericano. Procesamiento de Materiales por Plasma. CNEA-JICA, Bs. As., 2006*, 195-215.
- [25] P. Kern, P. Schwaller, J. Michler: Electrolytic deposition of titania films as interference coatings on biomedical implants: Microstructure, chemistry and nano-mechanical properties; *Thin Solid Films*, 494 (2006) 279-286.
- [26] A.O. Olofinjana, J.M. Bell, A.K. Jä˘mting: Evaluation of the mechanical properties of sol-gel-deposited titania films using ultra-micro-indentation method; *Wear*, 241 (2000) 174-179.
- [27] S. Hogmark, S. Jacobson, M. Larsson: Design and evaluation of tribological coatings; *Wear*, 246 (2000) 20-33.
- [28] A. Bendavida, P.J. Martina, H. Takikawa: Deposition and modification of titanium dioxide thin films by filtered arc deposition; *Thin Solid Films*, 360 (2000) 241-249.
- [29] P.A. Dearnley, K.L. Dahma, H. Çimenoglu: The corrosion-wear behaviour of thermally oxidised CP-Ti and Ti-6Al-4V; *Wear*, 256 (2004) 469-479.
- [30] Y. Sun: Tribological rutile-TiO₂ coating on aluminium alloy; *Applied Surface Science*, 233 (2004) 328-335.
- [31] D. Siva Rama Krishna, Y. Sun: Thermally oxidised rutile-TiO₂ coating on stainless steel for tribological properties and corrosion resistance enhancement; *Applied Surface Science*, 252 (2005) 1107-1116.
- [32] E. De Las Heras: Obtención de óxidos blancos para implantes dentales. Tesis presentada para optar al título de Magister en Ciencia y Tecnología, mención Materiales. Directores: Dra. Fanny Dymont, Dr. Manuel Iribarren. Universidad Nacional de General San Martín, Comisión Nacional de Energía Atómica, Instituto de Tecnología "Prof. Jorge A. Sabato "; 2005.
- [33] S. Król, L. Ptacek, Z. Zalisz, M. Hepner: Friction and wear properties of titanium and oxidised titanium in dry sliding against hardened C45 steel; *Journal of Materials Processing Technology*, 157-158 (2004) 364-369.
- [34] A. Bloyce, P.-Y. Qi, H. Dong, T. Bell: Surface modification of titanium alloys for combined improvements in corrosion and wear resistance; *Surface and Coatings Technology*, 107 (1998) 125-132.
- [35] J. Komotori, B.J. Lee, H. Dong, P.A. Dearnley: Corrosion response of surface engineered titanium alloys damaged by prior abrasion; *Wear*, 251 (2001) 1239-1249.
- [36] S. Zabler: Interstitial oxygen diffusion hardening - A practical route for the surface protection of titanium; *Materials Characterization*, 62 (2011) 1205-1213.

- [37] X. Nie, A. Leyland, H.W. Song, A.L. Yerokhin, S.J. Dowey, A. Matthews: Thickness effects on the mechanical properties of micro-arc discharge oxide coatings on aluminium alloys; *Surface and Coatings Technology*, 116-119 (1999) 1055-1060.
- [38] Y-J. Park, K-H. Shin, H-J. Song: Effects of anodizing conditions on bond strength of anodically oxidized film to titanium substrate; *Applied Surface Science*, 253 (2007) 6013-6018.
- [39] Oscar Borrero-López, Mark Hoffman, Avi Bendavid, Phil J. Martin: Mechanical properties and scratch resistance of filtered-arc-deposited titanium oxide thin films on glass; *Thin Solid Films*, 519 (2011) 7925-7931.
- [40] K. Kato: Micro-mechanism of wear – wear modes; *Wear*, 153 (1992) 277-295.
- [41] K. Holmberg, H. Ronkainen, A. Matthews: Review-Tribology of thin coatings; *Ceramics International*, 26 (2000) 787-795.
- [42] M.A. Alterach, P.C. Favilla, M.R. Rosenberger, A.E. Ares, C.E. Schvezov: Wear resistance and adherence of TiO₂ sol-gel thin films; TMS 2010 Annual Meeting & Exhibition. Seattle, WA, USA. February 14-18, 2010. Supplemental Proceedings, 2 (2010) 609-616.
- [43] G.B. de Souza, G.G. de Lima, N.K. Kuromoto, P. Soares, C.M. Lepienski, C.E. Foerster, A. Mikowski: Tribo-mechanical characterization of rough, porous and bioactive Ti anodic layers; *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 4 (2011) 796-806.
- [44] D.G. Bansal, O.L. Eryilmaz, P.J. Blau: Surface engineering to improve the durability and lubricity of Ti-6Al-4V alloy; *Wear*, 271 (2011) 2006- 2015.
- [45] E. Rabinowicz: *Friction and wear of materials*, 2da edición, John Wiley & Sons, NewYork, 1995.
- [46] G. Stachowiak: *Wear, materials mechanisms, practice*, John Wiley & Sons, NewYork, 2005.
- [47] M.R. Rosenberger, E. Forlerer, C.E. Schvezov: Wear behavior of AA1060 reinforced with alumina under different loads, *Wear* 266 (2009) 356-359.
- [48] D.A. Rigney: Transfer, mixing and associated chemical and mechanical processes during the sliding of ductile materials; *Wear*, 245 (2000) 1-9.
- [49] J. Zhang, A.T. Alpas: Transition between mild and severe wear in aluminium alloys; *Acta Materialia*, 45 (2) (1997) 513-528.
- [50] E. Forlerer: *Tribología y Recubrimientos, Noveno Curso Latinoamericano. Procesamiento de Materiales por Plasma*. CNEA-JICA, Bs. As., 2006, 277-295.
- [51] A.K. Sharma: Anodizing titanium for space applications; *Thin Solid Films*, 208 (1992) 48-54.

Capítulo X

EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS

INTRODUCCIÓN

Como se ha mencionado previamente en los Capítulos I y II, una de las propiedades que es necesario evaluar en los recubrimientos para utilizarlos en dispositivos cardiovasculares es la resistencia a la corrosión en fluidos biológicos, en los cuales el NaCl es uno de los principales componentes [1, 2]. El plasma sanguíneo contiene suficiente concentración de cloruros para corroer materiales metálicos, por lo que resulta necesario evaluar esta propiedad en ese medio [3]. Schaldach y col. [2] plantean que un buen método para evaluar el grado en que un material se ve afectado por el contacto con la sangre es midiendo electroquímicamente la corrosión mediante curvas de polarización.

Por otro lado, como también se ha mencionado en el Capítulo II, los procesos de oxidación son procesos de modificación superficial que poseen un importante efecto sobre las propiedades electroquímicas de metales y aleaciones, pudiendo alterar la resistencia a la corrosión de los materiales a ser utilizados como implantes, por lo que cobra importancia el estudio del comportamiento electroquímico de los óxidos formados.

La espectroscopía de impedancia electroquímica (*EIS*, de su nombre en inglés *Electrochemical Impedance Spectroscopy*) es una técnica no destructiva en la cual una muestra se sumerge en un electrolito y se la somete a una pequeña diferencia de potencial cíclico barriendo un amplio rango de frecuencias [4, 5]. La respuesta del material al potencial sinusoidal aplicado brinda información acerca de diferentes características del filme superficial [6].

A pesar de la abundante cantidad de resultados experimentales disponibles en la literatura tanto de ensayos de polarización en medios biológicos como de *EIS* en diferentes medios, la estrecha relación entre las condiciones de crecimiento de las películas superficiales y sus características estructurales y de resistencia a la corrosión hacen necesario un estudio del comportamiento de las películas anódicas, que permita relacionarlo posteriormente con su comportamiento en ensayos *in-vitro* e *in-vivo*.

En la Tabla X.1 se presentan los espesores y estructuras cristalinas de los recubrimientos de las probetas que fueron sometidas a ensayos electroquímicos. Los recubrimientos se agruparon, tal como en el Capítulo IX, según el proceso de oxidación utilizado, en: Grupo A (recubrimientos anódicos en condiciones *pre-spark* y *post-spark*), Grupo T (recubrimientos térmicos) y Grupo AT500 (recubrimientos anódicos seguidos de tratamiento térmico a 500 °C).

Tabla X.1. Espesor y estructura cristalina del recubrimiento de las probetas evaluadas en este Capítulo.

Grupos	Probeta	Espesor [nm]	Estructura
	TiG5	-	α/β
A (pre-spark)	S1-V10	27 ^(a)	amorfa
	S1-V20	48 ^(a)	amorfa
	S1-V30	70 ^(a)	amorfa
	S1-V40	92 ^(a)	amorfa
	S1-V50	112 ^(a)	amorfa
	S1-V60	120 y 144 ^(a)	amorfa
	S1-V70	> 168 ^(b)	a
	S1-V100	> 240 ^(b)	a + r
A (post-spark)			
T	Ai-T500-t1	20 ^(a)	amorfa
AT500	S1-V20-T500	48 ^(a)	a + r
	S1-V40-T500	100 ^(a)	a + r
	S1-V60-T500	~ 120 y 144 ^(b)	a + r

^(a) Valores medidos por RRX; ^(b) valores calculados a partir de valores medidos y condiciones de oxidación*. En la columna de Estructura, las letras indican presencia de las fases: a = anatasa; r = rutilo; a + r = anatasa y rutilo.

En este Capítulo, en la Sección 1 se presentan y analizan comparativamente las curvas de polarización en NaCl 0,9% del sustrato sin y con recubrimiento anódico (Grupo A) (Sección 1.1) y luego de éstos sin y con tratamientos térmicos (Grupo AT500) (Sección 1.2). En la Sección 2 se presentan y analizan resultados de EIS comparativamente entre sustrato desnudo y recubierto en diferentes medios: en H₂SO₄ 1M, que es el medio de crecimiento de los recubrimientos anódicos (Sección 2.1) y en NaCl 0,9% (Sección 2.2) que simula el medio al que estará expuesto en servicio.

1. Curvas de polarización

Como el NaCl es el principal constituyente del plasma sanguíneo, en el que se halla en una concentración de 0,9%, en este Capítulo se utiliza una solución fisiológica de NaCl 0,9 % para evaluar la resistencia a la corrosión mediante curvas polarización en ese medio. El pH en la

* Estimación de los espesores mínimos de los recubrimientos obtenidos con H₂SO₄ 1 M a voltajes mayores de 60 V, a partir de la relación establecida de 2,41 nm/V (Capítulo VI), considerando que para los voltajes *post-spark* se acelera la oxidación y ya no se cumple la misma relación lineal.

solución se mantuvo en 5,5 considerando el caso más desfavorable asociado a procesos inflamatorios en el cuerpo, durante los cuales el pH normal del cuerpo ($\text{pH} = 7$) puede disminuir a esos valores, provocando gradientes de potencial y densidad de corriente y por lo tanto posibilitando la aceleración de los procesos de corrosión [7].

Como se ha mencionado previamente, en esta Sección se presentan y analizan comparativamente las curvas de polarización en NaCl 0,9 % evaluando el comportamiento de los recubrimientos obtenidos a diferentes voltajes (Grupo A) (descritos en el Capítulo VI, Sección 1.2). En la Sección 2 se evalúa el efecto de los tratamientos térmicos a 500 °C realizados a los recubrimientos anódicos (Grupo AT500) (descritos en el Capítulo VIII, Sección 1), comparando las curvas de polarización de recubrimientos amorfos y cristalinos.

1.1. Curvas de polarización de TiG5 sin recubrir y recubierto con TiO_2 mediante oxidación anódica a diferentes voltajes

En la Figura X.1 se presentan las curvas de potencial de corrosión libre de la aleación de TiG5 utilizada como sustrato y las muestras recubiertas mediante oxidación anódica con H_2SO_4 1 M de 10 a 100 V descritas en el Capítulo VI, Sección 1, y cuyas propiedades se resumieron en la Tabla X.1. Se observa en la Figura X.1 que el potencial se estabiliza en todos los casos antes de los 1200 s, en diferentes valores que luego permanecen constantes. También puede observarse claramente la diferencia entre el valor de E_{corr} de la aleación TiG5 sin recubrimiento y los valores de E_{corr} de las probetas con recubrimiento desplazados hacia valores positivos (más nobles) de potencial.

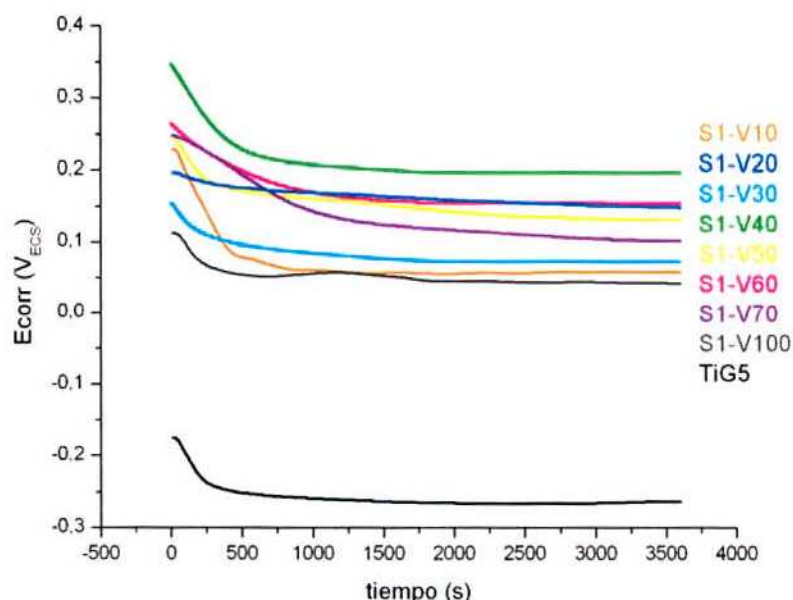


Figura X.1. Estabilización del potencial de corrosión.

En la Figura X.2 se presentan las curvas de polarización (rama anódica) correspondientes a las mismas probetas. Puede observarse que el E_{corr} de TiG5 es de $-263 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ similar a los reportados por Choubey y col. [8] de $-279 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, y por Alves y col. [9] de -270 mV vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}^\dagger$ de la misma aleación en solución de Hank.

Se observa en la Figura X.2 que la curva de polarización de la muestra TiG5 presenta ciertas irregularidades durante el aumento de i , inmediatamente después del E_{corr} , que podrían corresponder a la disolución de vanadio de acuerdo al diagrama de Pourbaix correspondiente a este elemento en las condiciones del ensayo [10]. Al respecto, Hukovic y col. [11] reportaron que el V se disuelve en iones vanadil (VO^{2+}) en solución fisiológica provocando aumento de la corriente a los 0 V_{ECS} , en tanto que el Al puede presentar corrosión por picado a $-0,5 \text{ V}_{\text{ECS}}$. Esto justificaría la necesidad de recubrimiento sobre la aleación [12, 13], considerando que, como se ha mencionado previamente en el Capítulo II, los iones con el tiempo pueden migrar a los tejidos adyacentes de donde se halle implantado el dispositivo.

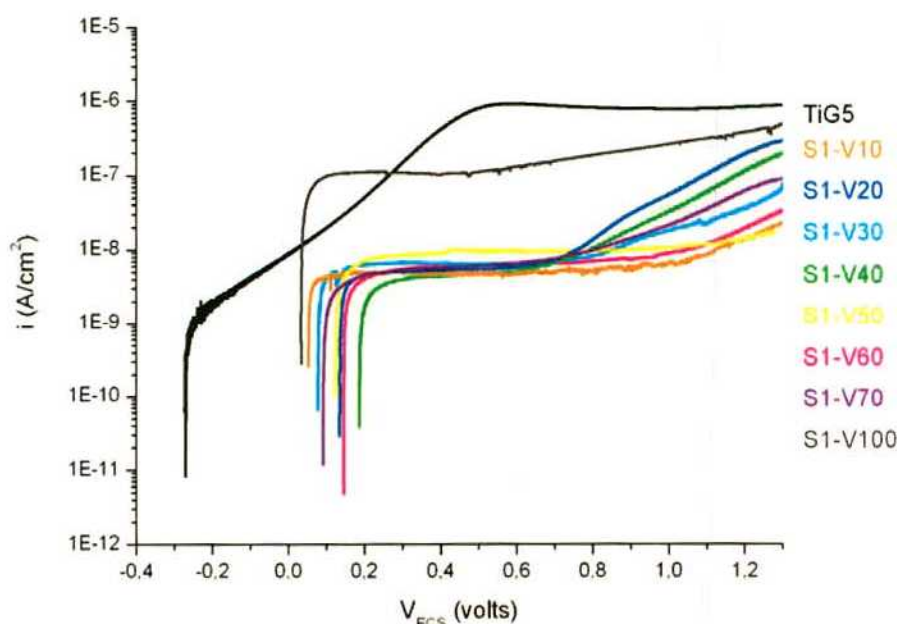


Figura X.2. Curvas de polarización potenciodinámicas en NaCl 0,9%, del sustrato (TiG5) y de las muestras anodizadas con H_2SO_4 1 M de 10 a 100 V.

Como ya se ha observado en la Figura X.1, también en la Figura X.2 puede observarse que los valores de potenciales de corrosión se corren hacia valores más nobles en los recubrimientos, que van desde 37 a $198 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ respecto a los del sustrato TiG5 ($-263 \text{ mV}_{\text{ECS}}$)

[†] Según norma ASTM G3, Apéndice X2, los potenciales medidos con electrodos de referencia de calomel saturado y cloruro de plata son similares, de acuerdo a la siguiente relación: $E_{\text{ECS}} = E_{\text{Ag}/\text{AgCl}} - 0,006 = (270 - 0,006) \text{ mV}_{\text{ECS}} = 269,994 \text{ mV}_{\text{ECS}}$.

[14-16].

En la Tabla X.2 se resumen los parámetros electroquímicos extraídos de las curvas de la Figura X.2 correspondientes a cada muestra.

Tabla X.2. Parámetros electroquímicos extraídos de las curvas de polarización de la Figura X.2.

Probeta	E_{corr} [mV _{ECS}]	i_{pas} [nAcm ⁻²]	E_{pas} [mV _{ECS}]	$E_{pas}-E_{corr}$ [mV _{ECS}]	E_{trans} [mV _{ECS}]	$E_{trans}-E_{pas}$ [mV _{ECS}]
TiG5	-263	880	500	763	-* ₁	-
S1-V10	58	4	58	0	917	858
S1-V20	150	5	150	0	620	470
S1-V30	74	6	74	0	680	606
S1-V40	198	4	198	0	620	422
S1-V50	132	10	132	0	960	827
S1-V60	156	5	156	0	960	804
S1-V70	102	5	102	0	650	547
S1-V100	37	105	37	0	-* ₁	-

*₁ Se mantiene pasivo, no vuelve a aumentar la densidad de corriente en el rango de potenciales medidos.

E_{pas} es el potencial al cual se inicia la pasividad. En la Tabla X.2, el valor de $E_{pas}-E_{corr}$ estaría indicando la zona activa de las curvas hasta alcanzar la zona pasiva. El sustrato TiG5 tiene una zona activa de 763 mV, es decir que se disuelve durante ese rango de potenciales hasta alcanzar la pasividad a los 500 mV. En cambio, en las muestras recubiertas $E_{pas}-E_{corr}$ es 0 mV (Tabla X.2) debido a que éstas se hallan pasivas por la presencia del recubrimiento.

Tanto en la Figura X.2 como en la Tabla X.2 puede observarse que en todas las muestras analizadas, las densidades de corrientes en el rango de potenciales medidos son menores a 1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Los valores de densidades de corriente en la zona pasiva de las muestras recubiertas empleando voltajes de 10 a 70 V son tres órdenes de magnitud menores ($i_{pas} = 4$ a $10 \text{ nA}/\text{cm}^2$) que el correspondiente a la aleación de TiG5 sin recubrir ($880 \text{ nA}/\text{cm}^2$). Estos valores de i_{pas} de las probetas recubiertas son incluso menores que los reportados por otros autores que ensayaron recubrimientos de TiO_2 sintetizados por diversas técnicas empleando el mismo electrolito [16, 17].

La curva correspondiente a la probeta S1-V100 (del Grupo A *post-spark*) presenta el valor más alto de i_{pas} entre las muestras anodizadas ($105 \text{ nA}/\text{cm}^2$), lo que podría relacionarse con su mayor espesor y su estructura cristalina de anatasa y rutilo (ver Tabla X.1) y también con la

presencia de poros en la superficie, según se ha observado en el Capítulo VI, Sección 1.2. Esto se debería a un aumento de la conductividad con el aumento del potencial de anodizado, que produjo un menor efecto de barrera del filme que el que se consiguió con los recubrimientos compactos obtenidos a voltajes inferiores al de formación de *spark*, en los que hubo una mayor resistencia al pasaje de corriente [16,18].

La probeta *S1-V70* que también pertenece al Grupo A *post-spark*, se ha obtenido al voltaje límite de *spark* (Capítulo VI), y es cristalina en fase anatasa según se observa en la Tabla X.1. Sin embargo presenta un comportamiento similar frente a la corrosión que las demás muestras obtenidas a menor voltaje del Grupo A *pre-spark*, es decir que el nivel de rugosidad, porosidad y cristalinidad que posee no afectó su comportamiento frente a la corrosión en el medio de estudio.

El valor de E_{trans} es el valor de potencial que indica el inicio de la transpasividad. En la Tabla X.2, el valor de $E_{trans}-E_{pas}$ indica el rango de potenciales en el que se llegó a la zona de transpasividad. En el sustrato TiG5, en el rango de potenciales medidos, no se produce aumento de la corriente por transpasividad. Sin embargo, excepto la muestra *S1-V100*, todas las demás muestras recubiertas, mostraron un aumento paulatino de i que se inició entre los 620 y 960 mV_{ECS}, indicando el inicio de una zona de transpasividad. Que en la curva de la probeta *S1-V100* en la Figura X.2 no se observe el aumento de i por transpasividad podría deberse a su mayor espesor (Tabla X.1).

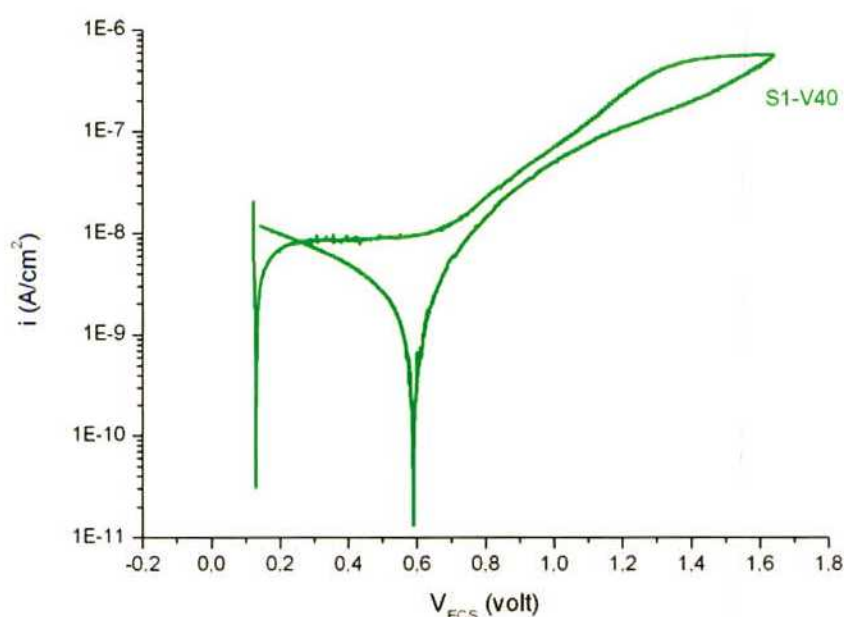


Figura X.3. Curva de polarización cíclica de *S1-V40* realizada en NaCl 0,9%.

Teniendo en cuenta los mencionados aumentos de i y considerando que el Cl^- es un anión agresivo que puede producir picado en las aleaciones de titanio [19], se realizó una polarización cíclica a una probeta con recubrimiento anódico (*S1-V40*) para evaluar la posibilidad de que el aumento de i se deba a corrosión localizada. La curva correspondiente se presenta en la Figura X.3.

En la Figura X.3 se puede observar que no hay picado porque la curva no presentó histéresis en su recorrido inverso de potencial [15, 20]. Este resultado coincide con el hecho de no haber observado evidencias de picado en los recubrimientos en el microscopio óptico y MEB luego de realizar los ensayos de polarización (Figura X.4). Al respecto, es preciso mencionar que con los ensayos realizados no varió el color de los recubrimientos, lo que indicaría que no varió el espesor de los mismos [14].

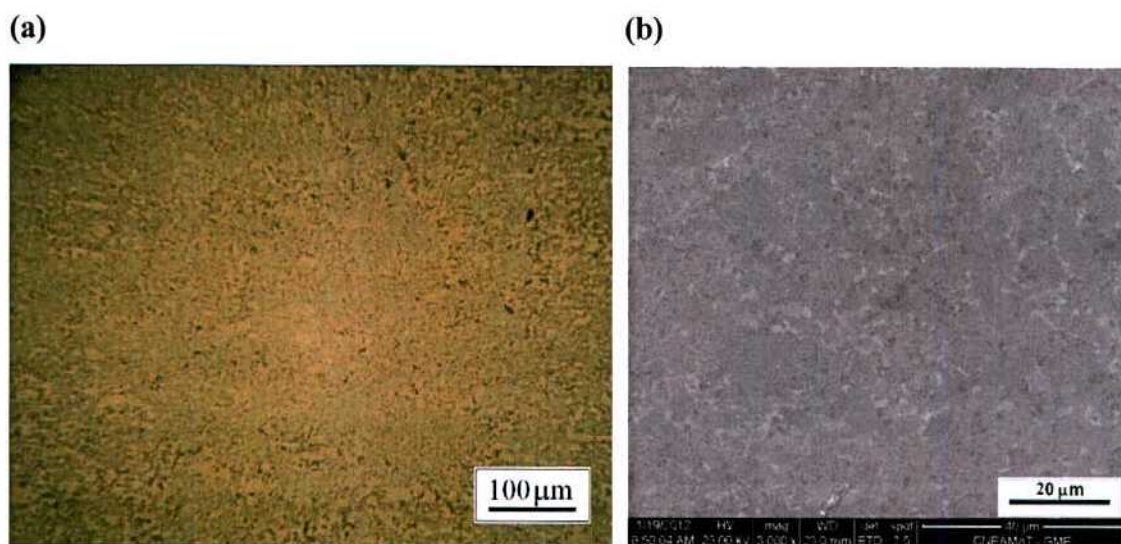


Figura X.4. Micrografías posteriores al ensayo de corrosión con NaCl 0,9% de la probeta *S1-V50*: a) óptica; b) MEB.

En la Figura X.3 el valor de $600 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, al que se inicia el aumento de i , coincide con el valor de potencial de evolución de oxígeno, por descomposición del agua, a pH 5,5 [10, 19]. Esto indicaría que el recubrimiento corresponde a un óxido conductor [19]. Diversos autores mostraron los mismos aumentos en las curvas de i para recubrimientos similares, algunos sin justificarlos [17, 18] y otros, atribuyendo el aumento de corriente a la evolución de la reacción de oxígeno [20, 21, 22].

Por otro lado, Bidhendi y Pouranvari [15] realizaron polarizaciones cíclicas comparativamente de Ti-6Al-4V, Ti cp y acero inoxidable 316L para evaluar la susceptibilidad de los mismos a la corrosión localizada, hallando que las aleaciones de Ti, que no presentaron

histéresis de las curvas, presentan mayor resistencia a este tipo de corrosión, que el acero, que sí presentó histéresis evidenciando su susceptibilidad a este tipo de corrosión.

La i_{corr} calculada a partir de las pendientes de Taffel [19] para TiG5 fue de 0,8 nA/cm², valor que coincide con el hallado por Bidhendi y Pouranvari [15] en la solución de Hank. A partir del valor de i_{corr} se determinó la velocidad de corrosión empleando la siguiente Ecuación 1 [19]:

$$v_{\text{corr}} = \frac{PE.i_{\text{corr}}}{F.\delta} \tag{1}$$

Donde F es la constante de Faraday, δ es la densidad de la aleación (4,46 g/cm³) y PE corresponde al peso equivalente electroquímico de la aleación, calculado según la Ecuación 2 [19]:

$$PE = \sum \frac{f_i.A_i}{n_i} \tag{2}$$

Donde f_i es la fracción atómica de cada elemento i en la aleación, A_i es la masa atómica de cada elemento y n_i es el número de electrones intercambiados por cada elemento. Los valores de cada elemento de la aleación TiG5, (Ti, Al y V) se detallan en la Tabla X.3. El PE_{TiG5} resultó 11,85 g/equiv.

Tabla X.3. Valores utilizados para el cálculo de fracciones atómicas de elementos de la aleación TiG5.

Elemento	% peso	A	n	f
Ti	90	47,9	4	0,861
Al	6	26,98	3	0,102
V	4	50,94	3	0,036

El valor calculado de v_{corr} para TiG5 fue de 7 nm/año. De acuerdo a este valor, por corrosión generalizada la parte más delgada de la válvula, de 1 mm (ubicada en la zona del pivote que permite abrir y cerrar las valvas) tendría una vida útil de 14400 años. Sin embargo, por la geometría y mecanismo de funcionamiento del dispositivo (ambos detallados en el Capítulo II) pueden suceder otros tipos de corrosión, como corrosión en rendijas o fenómenos de corrosión asociados al desgaste del material, cuyo estudio se plantean como tareas futuras a este

trabajo. Estos mecanismos podrían acelerar considerablemente los procesos de degradación, razón por la cual es necesario recubrir la pieza, ya que como se ha visto el recubrimiento mejora aún más los parámetros electroquímicos. En este sentido, lo más sobresaliente es el bajo valor de i_{pas} de los recubrimientos prácticamente desde el E_{corr} . Esto puede observarse en detalle en la Figura X.5, en la que se presentan las ramas catódica y anódica de la curva de polarización realizada en medio deaireado de la probeta recubierta *SI-V20*. Esto dificultó el cálculo de la i_{corr} de las probetas recubiertas mediante el método de las pendientes de Taffel, para el cual son necesarios 20 mV a derecha e izquierda del E_{corr} [23].

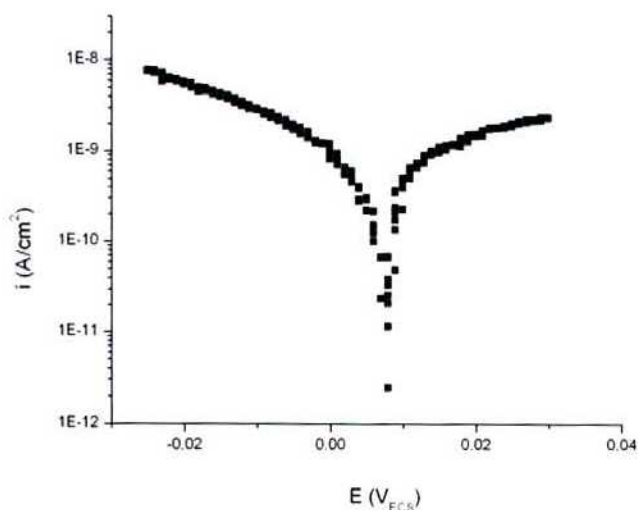


Figura X.5. Ejemplo de curva de polarización (ramas anódica y catódica) de *SI-V20* en NaCl 0,9% deaireado.

1.2. Curvas de polarización de *TiG5* recubierto con *TiO₂* mediante oxidación anódica sin y con tratamientos térmicos a 500 °C

En la Figura X.6 se presentan las curvas de polarización de muestras anodizadas a 20 V, 40 V y 60 V sin y con tratamiento térmico de 1 h a 500 °C, descritas previamente en el Capítulo VIII, que corresponden a los Grupos A y AT500, y cuyos espesores y estructuras se detallan en la Tabla X.1. Se incluyen, en la misma Figura X.6, las curvas correspondientes a *TiG5* y a la probeta con recubrimientos obtenidos por oxidación térmica *Ai-T500-t1* (del Grupo T), descrita en el Capítulo V y cuyas propiedades también se resumen en la Tabla X.1.

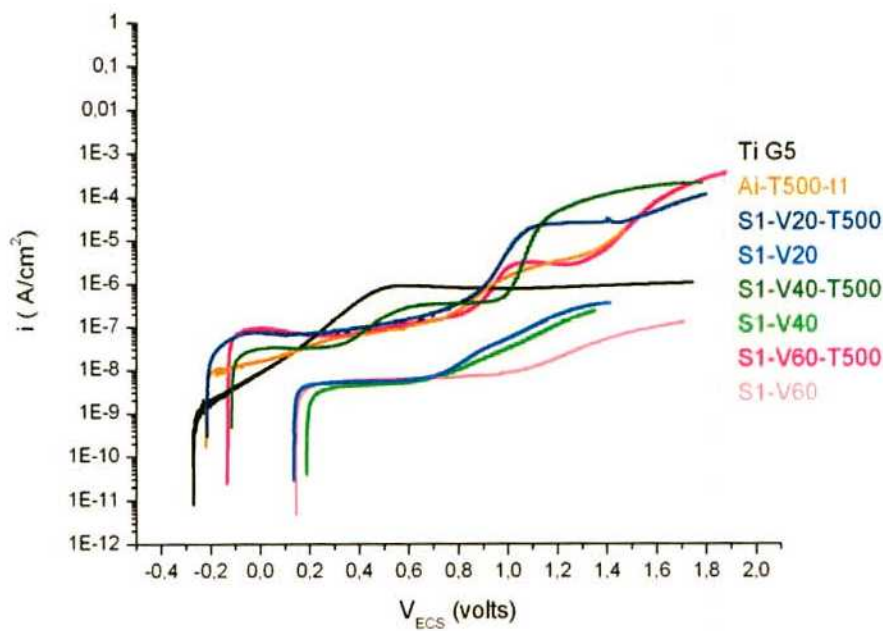


Figura X.6. Curvas de polarización potenciodinámicas de muestras anodizadas a 40 V sin y con tratamiento térmico de 1 h a 500 °C.

Tabla X.4. Parámetros electroquímicos extraídos de las curvas de polarización de la Figura X.6.

Probeta	E_{corr} [mV]	i_{pas} [nAcm ⁻²]	E_{pas} [mV]	$E_{pas}-E_{corr}$ [mV]	E_{trans} [mV]	$E_{trans}-E_{pas}$ [mV]
TiG5	-263	880	500	763	-* ₁	-
S1-V20	150	5	150	0	620	470
S1-V40	198	4	198	0	620	422
S1-V60	156	5	156	0	960	804
Al-T500-11	-205	73	-* ₂	-	-	-
S1-V20-T500	-214	74	-214	0	650	864
S1-V40-T500	-112	35	-112	0	275	387
S1-V60-T500	-130	75	-130	0	730	850

*₁ Se mantiene pasivo, no vuelve a aumentar la densidad de corriente en el rango de potenciales medidos.

*₂ No se estabiliza la corriente en el rango de potenciales medidos.

En cuanto a la forma de las curvas de polarización sin y con tratamientos térmicos, en la Figura X.6 puede observarse que las curvas de las probetas del Grupo AT500 son una combinación de las curvas correspondientes a las del Grupo A (*pre-spark*) y a la probeta del Grupo T. Los valores de E_{corr} de las muestras con tratamiento térmico se acercan a los del sustrato sin recubrimiento, en tanto que las muestras anodizadas del Grupo A presentan valores de E_{corr} más nobles (Sección 1). Del mismo modo los valores de i_{pas} son superiores para las

muestras con tratamiento térmico con respecto a las que no lo tienen. Esto se debería a que las probetas con tratamientos térmicos presentan recubrimientos cristalinos, según se resume en la Tabla X.1, y la cristalinidad de un óxido implica la presencia de defectos tales como bordes de grano, dislocaciones, fallas de apilamiento, segundas fases, etc, que pueden deteriorar la resistencia a la corrosión de la película [24]. Al respecto, Diamanti y col. [16] demostraron mediante estudios de espectroscopía de impedancia que la presencia de fases cristalinas en la superficie de los óxidos ofrece menor resistencia a la transferencia de carga que las superficies completamente amorfas.

Con respecto a la transpasividad, es preciso mencionar que en ambos grupos de probetas se da el aumento de i al potencial de evolución de oxígeno (entre 600 y 900 mV_{ECS}) [10, 19] y luego se estabiliza a un valor más elevado de i .

2. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

El comportamiento de las películas superficiales en *EIS* depende del electrolito utilizado en el estudio, ya que existen diversos tipos de alteraciones superficiales inducidas por el medio en el que se realiza la determinación, tales como adsorción de especies, engrosamiento, disolución, etc. En la presente Sección se presenta el estudio electroquímico *EIS* en diferentes medios, en la Sección 2.1, en el medio de anodizado (H₂SO₄ 1 M) que permite obtener información acerca de las características estructurales de la película en las condiciones de formación y brinda información complementaria a las técnicas de caracterización superficial [16, 25].

Existen diversos modelos de circuitos equivalentes propuestos, así como, interpretaciones de los mismos que correlacionan los resultados de *EIS* con las características superficiales de la película anódica. El análisis es complejo, y los resultados son a menudo contradictorios [6, 16, 25, 26-31]. Una explicación posible para la gran variedad de comportamientos y modelos propuestos radica en las diferencias en las condiciones de crecimiento y características estructurales de las películas anódicas.

En la Sección 2.2, el estudio *EIS* fue realizado en un medio que simula el correspondiente al cual estará expuesto el material cuando se halle en servicio (solución fisiológica de NaCl 0,9%), para analizar su comportamiento en el mismo.

Los estudios *EIS* se realizaron a probetas del Grupo A (*pre-spark*): S1-V20, S1-V40 y S1-V60, cuyas características se resumieron en la Tabla X.1.

2.1. Espectroscopía de impedancia electroquímica en H_2SO_4 1 M

En la Figura X.7 se presentan las curvas de polarización de las muestras TiG5, S1-V20 y S1-V40, realizadas en H_2SO_4 1 M, que es el medio utilizado como electrolito en la oxidación anódica para crecer los recubrimientos. En estas curvas se observa el potencial de corrosión de las tres muestras (cuando i tiende a 0) y el potencial de pasividad (0,6 V_{ECS}) al cual se realizaron los análisis de *EIS* en este medio. Tal como se ha observado en las curvas de polarización realizadas en NaCl 0,9% (Sección 1) el sustrato sin anodizar (TiG5) presenta una zona de aumento de la densidad de corriente desde el potencial de corrosión (-0,328 V_{ECS}) hasta que se pasiva con una densidad de corriente de pasividad del orden de 2 μA , mientras que las muestras recubiertas con óxidos anódicos se hallan pasivas desde el potencial de corrosión (ubicados aproximadamente a 0,2 V_{ECS}, valor más noble que el del TiG5) con densidades de corriente de pasividad de dos órdenes de magnitud menores (~ 10 nA).

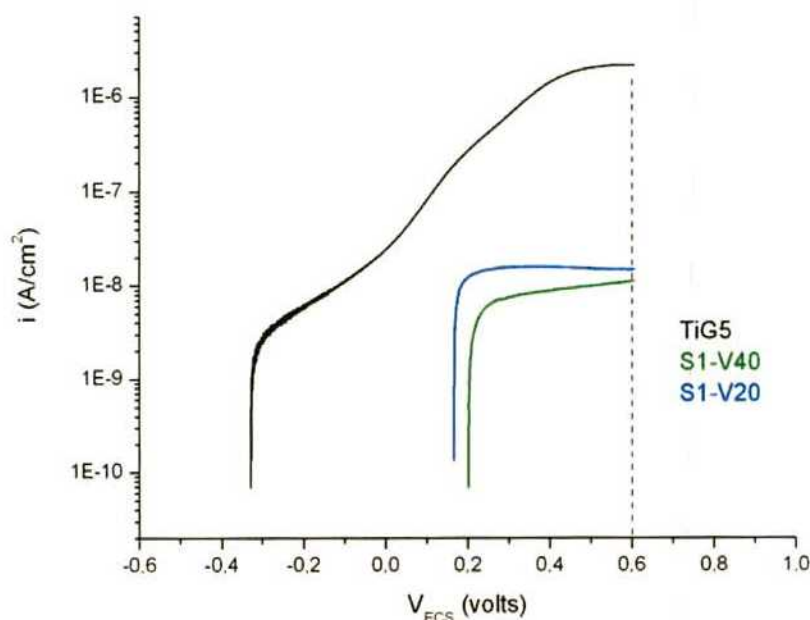


Figura X.7. Curvas de polarización en ácido sulfúrico 1 M.

En la Figura X.8 se presentan los resultados de los ensayos de *EIS* en las muestras mencionadas, en medio H_2SO_4 1 M, realizados al potencial de corrosión E_{corr} (Figura X.8 (a)) y a un potencial de pasividad (Figura X.8 (b)). En ambas Figuras las líneas de puntos pequeños y continuos corresponden a los resultados de los ajustes correspondientes a los circuitos equivalentes que se describirán a continuación en cada caso.

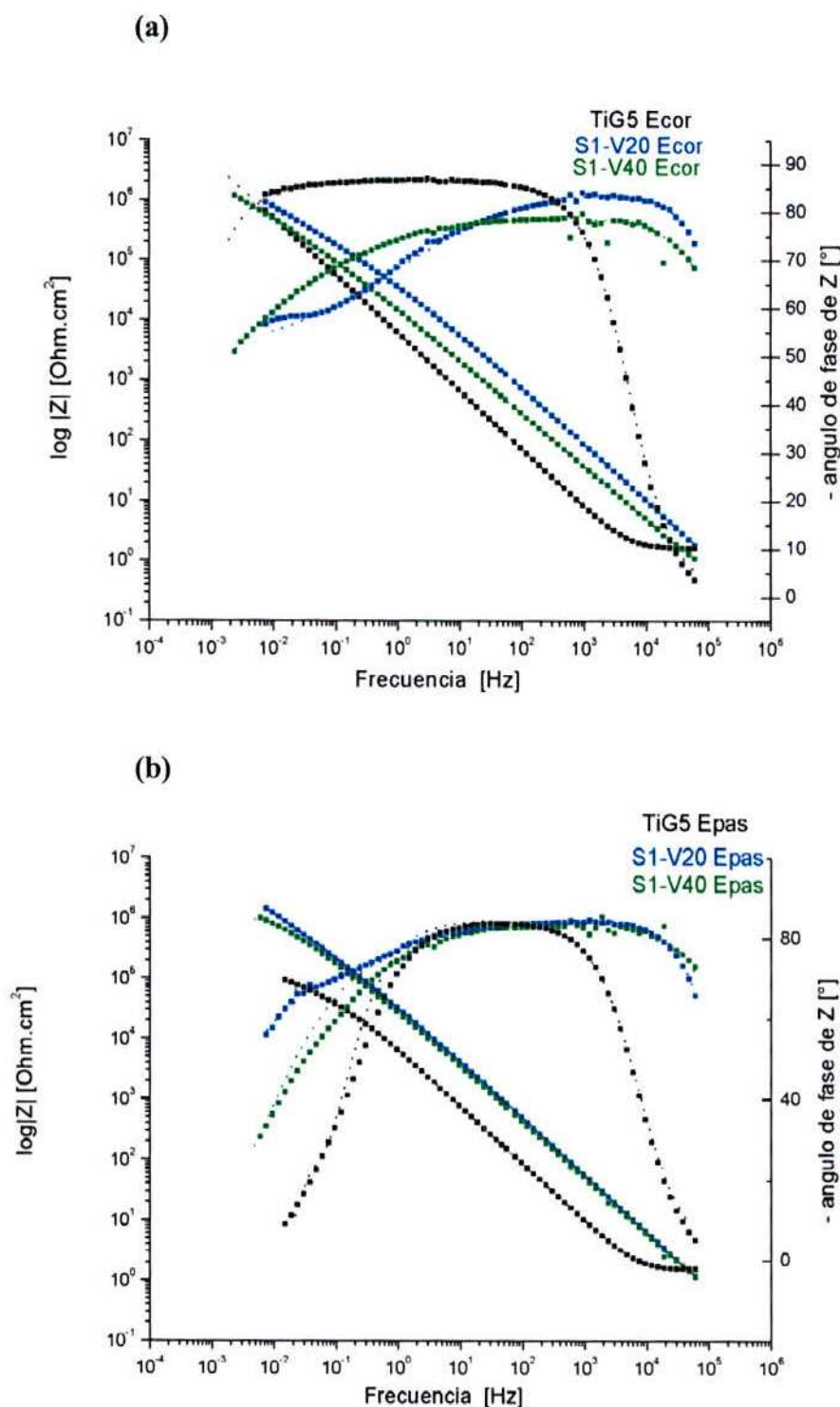


Figura X.8. Diagramas de Bode en H₂SO₄ 1 M: a) al E_{corr}; b) a un potencial de pasividad.

En la Figura X.8 (a), en el gráfico de Bode de la muestra TiG5 sin anodizar (al E_{corr}), se observan dos zonas: una zona a alta frecuencia, donde tanto el módulo de impedancia como el ángulo son cercanos a 0 y, otra zona, en un amplio rango de media y baja frecuencia (entre 0,01 y 100 Hz), con un módulo de impedancia con una pendiente cercana a -1 y el ángulo de fase cercano a -90°. La primera zona se relaciona con la resistencia de la solución y la segunda es

característica del comportamiento capacitivo de las películas de óxido de titanio formadas en aire [16, 28]. Por otro lado, en la Figura X.8 (b) en el gráfico de Bode de la muestra TiG5 sin anodizar (a E_{pas}), se observan tres zonas: las zonas de alta y media frecuencia son similares a las descritas previamente (a E_{corr}). Sin embargo, a baja frecuencia hay otra zona en la que se eliminó el *plateau* de ángulo de fase constante. Esta última zona podría relacionarse con la resistencia del filme formado por la polarización a bajos potenciales, que probablemente redujo su estabilidad [16].

En los diagramas de Bode correspondientes a las muestras anodizadas, de la Figura X.8 (a) y (b), se puede observar que con el anodizado disminuye el ángulo de fase respecto del material sin anodizar y se observa un corrimiento de la región de ángulo de fase casi constante hacia frecuencias mayores. También se observa un aumento del módulo de impedancia, de aproximadamente un orden de magnitud, con respecto al material sin anodizar. Ambos efectos inducen la aparición de una segunda constante de tiempo en la impedancia y se relacionarían con un aumento del espesor de la película pasivante producto del anodizado, dando cuenta de la mayor resistividad de las películas anódicas, de mayor espesor que la nativa, lo que se correlaciona con la menor i_{pas} observada en la Figura X.7 [25].

Los resultados de *EIS* del sustrato sin anodizar, TiG5, tanto a E_{corr} como a E_{pas} , pueden describirse empleando el circuito de Randles (Figura X.9), donde R_{sol} es la resistencia del electrolito, y R_1 y Q_1 en paralelo representan la resistencia y capacidad de la película pasiva. Debido al bajo espesor de la película nativa que se forma sobre el titanio sin anodizar (de 1,5 a 10 nm), algunos autores la consideran como incluida en la capacidad de la doble capa [16]. Se utilizó un elemento de fase constante (*CPE*, del inglés *constant phase element*) para representar los elementos de pseudocapacitancia (Q) en lugar de capacitores puros (C) para considerar posibles desviaciones de la idealidad en la respuesta capacitiva de los sistemas. Este elemento de impedancia se define según la siguiente Ecuación 3 [4]:

$$Z_{CPE} = [Q(2\pi f)^n]^{-1} \quad (3)$$

Donde $-1 \leq n \leq 1$ se relaciona con una distribución no uniforme de corriente debida a inhomogeneidades de las películas o rugosidad superficial. Cuando $n = 1$ el comportamiento es el de un capacitor ideal.

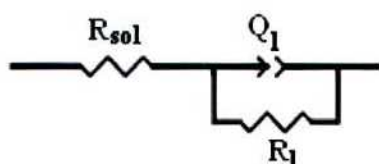


Figura X.9. Circuito de Randles propuesto para ajustar resultados de *EIS* de TiG5 a E_{corr} y E_{pas} de las Figura X.8 (a) y (b).

Como se ha observado en la Figura X.8, las películas anódicas presentan una respuesta *EIS* más compleja que la correspondiente al sustrato TiG5, caracterizadas por dos regiones de constantes de tiempo diferenciadas, que se asocian a una estructura compleja que puede describirse utilizando un modelo de dos capas, en la que la capa interna dominaría los resultados de impedancia a altas frecuencias, mientras que una capa externa porosa dominaría las curvas de impedancia a bajas frecuencias [16, 25]. En la literatura han sido propuestos diferentes circuitos equivalentes para reproducir los resultados de estructuras de películas anódicas bicapa, utilizándose diferentes configuraciones de pares *R/C* o *CPE* en paralelo, asociados en serie o en paralelo con o sin cascada [14, 16, 25, 26, 32-34]. Para el análisis de resultados *EIS* del presente trabajo, fueron planteados diversos circuitos equivalentes, hallándose el mejor ajuste a los resultados experimentales ($\chi^2 < 1.10^{-3}$) y concordancia con las características de los recubrimientos, con los circuitos que se describen a continuación correspondientes a los recubrimientos anódicos *SI-V20* y *SI-V40*.

Los resultados de *EIS* de la película *SI-V20* a E_{corr} y E_{pas} de la Figura X.8 se ajustaron con el circuito de la Figura X.10. En este circuito Q_1 corresponde a la pseudocapacitancia de la capa más densa, mientras que Q_2 con valores de n_2 de 0,56 está relacionado con la pseudocapacitancia debida a la dispersión de frecuencias en los poros y se usa para representar los procesos que ocurren en el interior de los poros [25, 35]. Esta configuración ha sido utilizada por Gomez Sanchez y col. [25] para describir recubrimientos anódicos de circonio obtenidos hasta 12 V y recubrimientos anódicos de titanio hasta 30 V.

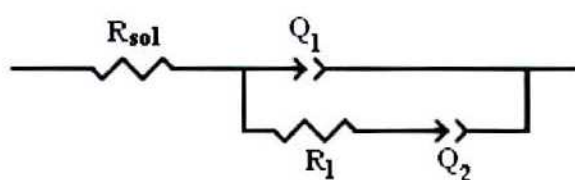


Figura X.10. Circuito equivalente propuesto para ajustar resultados de *EIS* de *SI-V20* a E_{corr} de la Figura X.8 (a).

Tabla X.5. Parámetros de ajuste de los circuitos equivalentes a los resultados de EIS en H₂SO₄ 1 M.

	Circuito Equivalente	R_{sol} [Ωcm^2]	Q_1 [F/cm ²]	n_1	R_1 [Ωcm^2]	Q_2 [F/cm ²]	n_2	R_2 [Ωcm^2]
TiG5 E_{corr}	Figura X.9	1,61	$2,85 \cdot 10^{-5}$	0,96	$1,10 \cdot 10^7$	-	-	-
S1-V20 E_{corr}	Figura X.10	0,38	$2,65 \cdot 10^{-6}$	0,95	$4,09 \cdot 10^2$	$5,27 \cdot 10^{-6}$	0,56	-
S1-V40 E_{corr}	Figura X.11	0,21	$1,18 \cdot 10^{-5}$	0,88	$1,13 \cdot 10^{-14}$	$4,22 \cdot 10^{-6}$	0,48	$1,28 \cdot 10^7$
TiG5 E_{pas}	Figura X.9	1,48	$2,66 \cdot 10^{-5}$	0,94	$4,45 \cdot 10^4$	-	-	-
S1-V20 E_{pas}	Figura X.10	0,42	$3,65 \cdot 10^{-6}$	0,97	$3,94 \cdot 10^2$	$3,29 \cdot 10^{-6}$	0,64	-
S1-V40 E_{pas}	Figura X.11	0,25	$5,07 \cdot 10^{-6}$	0,94	$1,14 \cdot 10^{-14}$	$3,03 \cdot 10^{-6}$	0,59	$1,6 \cdot 10^6$

Los resultados de EIS de la película S1-V40 a E_{corr} y E_{pas} Figura X.8 se ajustaron con el circuito de la Figura X.11. La hipótesis fundamental de esta descripción circuital radica en la presencia de una bicapa con defectos tanto en la capa externa como en la interna, lo cual produce un comportamiento capacitivo no ideal en ambas capas, que dan origen en conjunto a la transferencia de carga a lo largo del recubrimiento, permitiendo el transporte a lo largo del sistema metal/óxido/electrolito [25].

Comparando los circuitos propuestos para describir los resultados de EIS de S1-V20 y S1-V40 se observa que se agregó la componente resistiva (R_2). De acuerdo a la Tabla X.5 el valor de $n_1 = 0,88$ del recubrimiento S1-V40 a E_{corr} indicaría que esta capa sería menos densa y/o con mayores defectos que la correspondiente a S1-V20 ($n_1 = 0,95$). Los valores también indicaron que esta capa presentaría mayor capacidad (Q_1) y una resistencia (R_1) prácticamente despreciable, asociada esta última con la resistencia en los poros. La evolución del sistema bicapa con el aumento del voltaje de anodizado se relaciona con las características que fueron adquiriendo estos recubrimientos en los diferentes intervalos de voltaje, que se han descrito en el Capítulo VI.

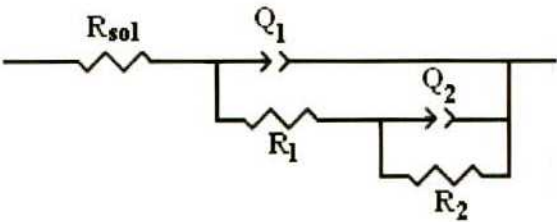


Figura X.11. Circuito equivalente propuesto para ajustar resultados de EIS de S1-V40 a E_{corr} de la Figura X.8 (a).

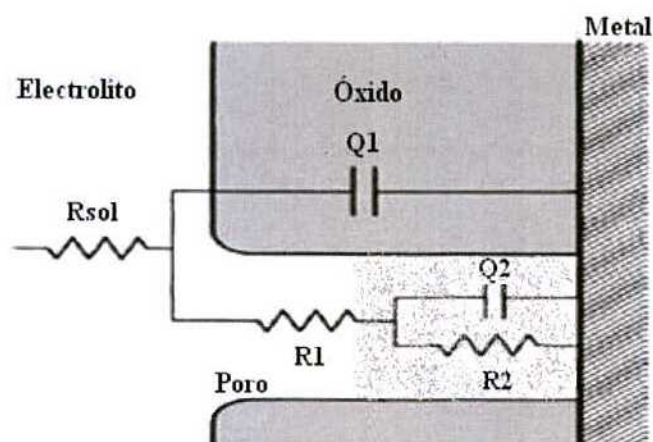


Figura X.12. Circuito equivalente para un electrodo cubierto por una capa porosa. Adaptación de [4].

El circuito de la Figura X.11 fue descrito por Orazem y Tribollet [4], quienes plantean que el sistema sustrato-óxido se comportaría como un electrodo parcialmente bloqueado por un recubrimiento que no cubre la totalidad de la superficie del metal, sino que posee un cierto “grado de cubrimiento” característico de las condiciones de crecimiento de la película, y que confiere protección en zonas aisladas a lo largo de la misma (Figura X.12). Esta descripción de la estructura es consistente con la morfología de crecimiento de la película anódica estudiada en los Capítulos VI y VII, en los que se ha expuesto que el crecimiento de las películas anódicas es dependiente de la estructura y orientación cristalina del material utilizado como sustrato, indicando que no se trata de una película completamente uniforme sobre toda la superficie del metal. También, en el Capítulo VI, se ha expuesto que dependiendo del voltaje al que se realiza el anodizado comienzan a formarse microporos producto del creciente campo eléctrico y de la evolución de oxígeno a través del filme, que dan lugar al *breakdown* y posteriormente al *spark* con el aumento del voltaje de anodizado.

De acuerdo a la Figura X.12, en la interfaz localizada al final de los poros la impedancia resulta de una combinación en paralelo. Dentro del poro la resistencia es R_1 y la parte aislante del recubrimiento se puede considerar como un pseudocapacitor Q_1 , que se halla en paralelo con la impedancia del poro [4].

Este arreglo de dos CPE en cascada, que dan cuenta de una capa con mayor densidad y poder aislante (Q_1 y R_1) y una más porosa (Q_2 y R_2) ha sido utilizado por otros autores para describir el comportamiento de películas anódicas sobre circonio hasta 24 V y sobre titanio hasta 30 V [14, 25].

Para los recubrimientos obtenidos a mayores voltajes, que serían más porosos y con mayor rugosidad superficial, de acuerdo a lo descrito en el Capítulo VI, se podría incorporar al circuito equivalente una resistencia no faradaica, representada por un elemento de Warburg, que

considere la tortuosidad o grado de interconectividad de los poros en la capa externa del óxido [25].

2.2. Espectroscopía de impedancia electroquímica en NaCl 0,9%

En la Figura X.13 se presentan los resultados de impedancia realizados en NaCl 0,9% al potencial de corrosión, de las muestras TiG5, S1-V40 y S1-V60. Las líneas de puntos pequeños y continuos corresponden a los resultados de los ajustes correspondientes a los circuitos equivalentes que se describen a continuación en cada caso.

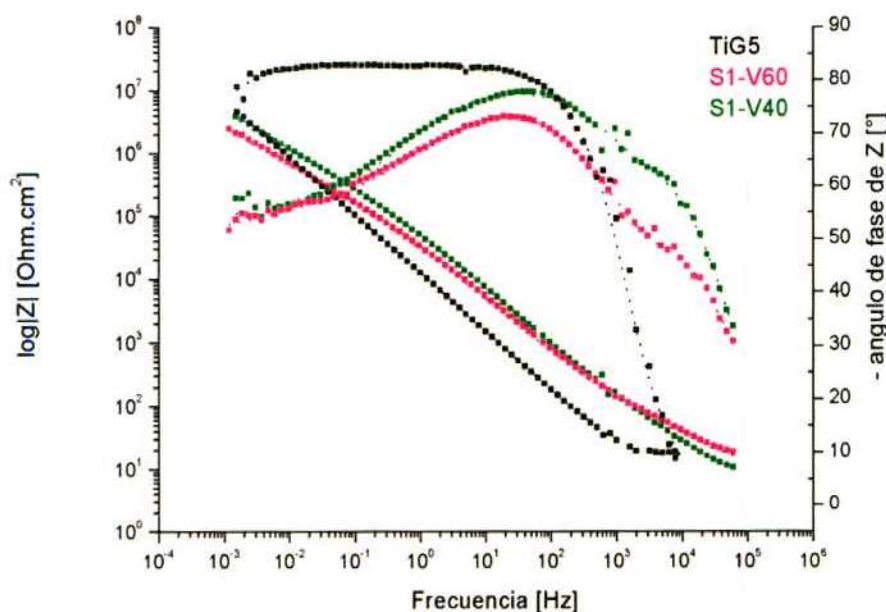


Figura X.13. Diagrama de Bode al E_{corr} en NaCl 0,9%.

En la Figura X.13 puede observarse un aumento en el módulo de impedancia del sistema entre las muestras anodizadas y la muestra sin anodizar, y un corrimiento del ángulo de fase en la zona de altas frecuencias hacia mayores frecuencias, que puede relacionarse con un aumento en el espesor de los óxidos con el anodizado, lo que está en acuerdo con la disminución de la densidad de corriente observada en las curvas de polarización anódica debido a un aumento del efecto barrera (Sección 1.1).

Los resultados de *EIS* para TiG5 sin anodizar se pueden describir con el circuito de Randles de la Figura X.14, el cual representa a una película de óxido protector densa que actúa como barrera entre el medio y el metal. Diferentes autores utilizaron este circuito para describir

el comportamiento del titanio sin anodizar en diversas soluciones que simulan fluido biológico [11, 36-38].

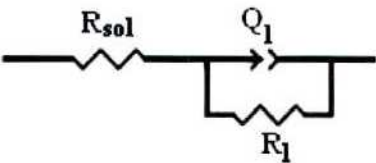


Figura X.14. Circuito de Randles propuesto para ajustar resultados de *EIS* de TiG5 a E_{corr} en NaCl 0,9% de la Figura X.13.

Los resultados *EIS* de los recubrimientos anódicos *SI-V40* y *SI-V60* en NaCl 0,9% se pueden describir con el circuito equivalente de la Figura X.15.

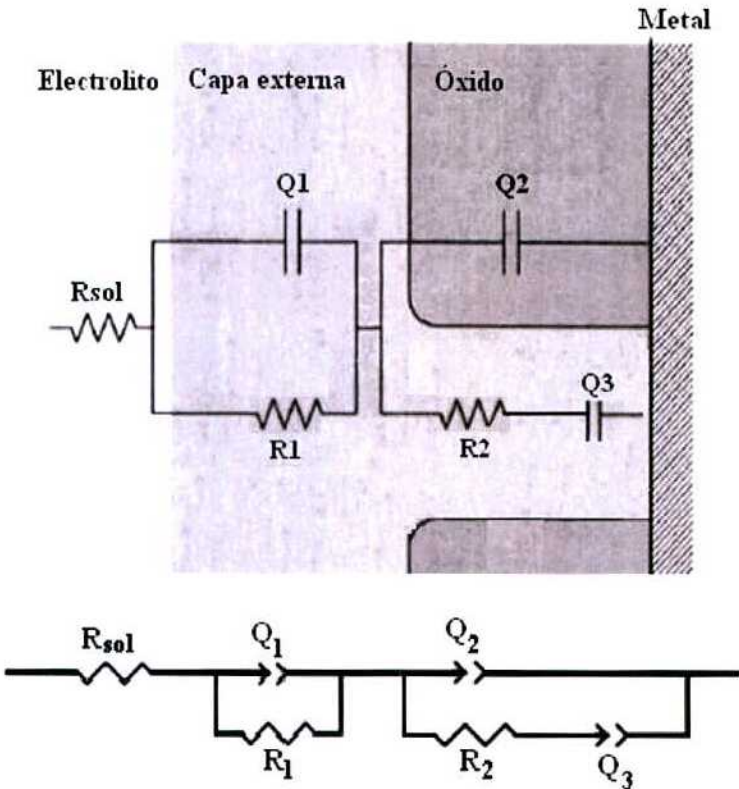


Figura X.15. Circuito equivalente propuesto para ajustar resultados de *EIS* de *SI-V40* y *SI-V60* a E_{corr} en NaCl 0,9% de la Figura X.13. Adaptación de [4].

Este circuito puede explicarse considerando el modelo de dos capas porosas propuesto por Orazem y Tribollet [4], quienes consideran que en un sistema expuesto a un medio corrosivo, una fina capa de sales se puede depositar sobre el electrodo, que en este caso ya se hallaba cubierto por un óxido, que pudo describirse de acuerdo al circuito presentado previamente en la Figura X.10, de manera que al superponerse ambas capas se puede conectar en serie un circuito

adicional R_1/Q_1 que considere el efecto de la nueva capa porosa externa (con $n_1 \approx 0,7$), como se observa en la Figura X.15. Los valores de ajuste del modelo se presentan en la Tabla X.6.

En el circuito de la Figura X.15, R_2 y Q_2 corresponden a la resistencia y pseudocapacidad de la capa barrera del recubrimiento de óxido, con $n_2 \approx 0,8$. Por otro lado, Q_3 , con $n_3 \approx 0,5$, representaría procesos de difusión dentro de los poros [39, 40].

Tabla X.6. Parámetros de ajuste de los circuitos equivalentes a los resultados de EIS en NaCl 0,9% a E_{corr} .

	Circuito Equivalente	R_{sol} [Ωcm^2]	Q_1 [F/cm ²]	n_1	R_1 [Ωcm^2]	R_2 [Ωcm^2]	Q_2 [F/cm ²]	n_2	Q_3 [F/cm ²]	n_3
TiG5	Figura X.14	1,61	$1,47 \cdot 10^{-5}$	0,92	$5,71 \cdot 10^7$	-	-	-		-
SI-V40	Figura X.15	1,06	$2,56 \cdot 10^{-5}$	0,75	$3,20 \cdot 10^1$	$1,87 \cdot 10^5$	$3,56 \cdot 10^{-6}$	0,88	$2,72 \cdot 10^{-6}$	0,55
SI-V60	Figura X.15	1,00	$2,10 \cdot 10^{-5}$	0,69	$4,96 \cdot 10^0$	$9,56 \cdot 10^4$	$6,24 \cdot 10^{-6}$	0,84	$4,53 \cdot 10^{-6}$	0,53

Aziz-Kerrzo y col. [39] utilizan el mismo circuito de la Figura X.15 y plantean la formación de dos capas para describir el comportamiento de Ti cp luego de diferentes tiempos de inmersión en un buffer de fosfato. Sin embargo, la capa externa porosa no se formó sobre Ti cp expuesto a NaCl 0,9%, indicando que la formación de la segunda capa porosa en los primeros tiempos de inmersión es dependiente de la naturaleza del electrolito y de los iones presentes en él, como así también de las características superficiales de los electrodos.

Como se ha observado, los modelos circuitales utilizados para describir los resultados de EIS en NaCl 0,9% difieren de los propuestos para las películas anódicas en la solución de anodizado (H₂SO₄ 1 M, en Sección 2.1). Esto se debe a que la técnica EIS es sensible a los cambios sobre la superficie como consecuencia de la interacción entre el material y el electrolito utilizado, debido a la diferente interacción del material con uno y otro electrolito.

RESUMEN Y CONCLUSIONES

En este Capítulo, a través de curvas de polarización en solución fisiológica (NaCl 0,9%), se evaluó la resistencia a la corrosión de la aleación TiG5 utilizada como sustrato y de los recubrimientos realizados mediante oxidación anódica con ácido sulfúrico 1 M a diferentes voltajes (de 10 a 100 V) con y sin tratamiento térmico posterior (de 1 h a 500 °C).

La evaluación de los parámetros electroquímicos extraídos de las curvas de polarización demostró que los recubrimientos anódicos constituyen una barrera más eficiente que la capa de

óxido que se forma espontáneamente sobre el sustrato de TiG5 desnudo. Los valores de E_{corr} de los recubrimientos fueron más nobles, las curvas no presentaron zona activa de disolución del material porque éstos se hallaban pasivados por la capa de óxido y las corrientes de pasividad fueron tres órdenes de magnitud menores que la correspondiente al sustrato, probándose además que los recubrimientos no presentaron evidencias de corrosión localizada por picado. Para los recubrimientos obtenidos con voltajes de 10 a 70 V (de 27 nm a 170 nm respectivamente) no se encontró una tendencia clara de aumento o disminución de la corriente de pasividad con el espesor de los recubrimientos, y la misma estuvo entre los 4 y 10 nA/cm². Sin embargo, el recubrimiento obtenido a 100 V (de alrededor de 240 nm), sí presentó un valor de i_{pas} superior debido a su porosidad y cristalinidad, aunque también inferior a la del sustrato desnudo.

Con los tratamientos térmicos realizados a las probetas previamente anodizadas se modificaron los parámetros electroquímicos de las curvas de polarización correspondientes a las probetas solamente anodizadas. Los valores de E_{corr} fueron similares a los del sustrato desnudo y las corrientes de pasividad superiores a las de las probetas anodizadas, indicando que la cristalinidad deteriora la resistencia a la corrosión de los recubrimientos. Aunque de todos modos, las densidades de corriente son inferiores a la del sustrato desnudo.

La velocidad de corrosión para TiG5 fue 7 nm/año, lo que se traduciría en una prolongada vida útil del dispositivo. Sin embargo, por la geometría y mecanismo de funcionamiento del mismo pueden suceder otros tipos de corrosión, como corrosión en rendijas o fenómenos de corrosión asociados al desgaste del material, que acelerarían los procesos. Esto sumado a que la liberación de iones que, aunque sea mínima, puede causar problemas en el organismo, hacen necesarios recubrimientos de TiO₂, que se ha demostrado que mejoran notablemente el desempeño del material en el medio de estudio.

Por otro lado, mediante la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (*EIS*) se estudiaron las características estructurales del material sin anodizar y de las películas anódicas a través del ajuste de los resultados con diferentes modelos circuitales, que se relacionaron con los resultados obtenidos durante la caracterización superficial de los materiales.

El comportamiento en *EIS* de las películas anódicas sobre Ti-6Al-4V en el medio de anodizado (H₂SO₄ 1 M) se relacionó con una estructura compuesta por dos capas, una densa y una porosa, cuya configuración cambió con el potencial de anodizado. Lo que resultó consistente con los cambios descritos en el Capítulo VI respecto al crecimiento de estos recubrimientos.

La estructura de las películas anódicas en NaCl 0,9% fue consistente con un modelo circuital de dos capas, que implicó la interacción con el medio de inmersión.

Entre las tareas futuras que surgieron en relación a los estudios de impedancia en el

medio de anodizado se propone profundizar el análisis extendiéndolo a los recubrimientos obtenidos a mayores voltajes y en las películas anódicas seguidas de tratamientos térmicos. Por otro lado, los ensayos en NaCl podrían realizarse luego de mayores tiempos de inmersión en este medio (a 37 °C) como un ensayo de biocompatibilidad *in-vitro*.

REFERENCIAS del Capítulo X

- [1] C. Leyens y M. Peters: *Titanium and Titanium Alloys*. Wiley-VCH, 2004, Germany, 512 p.
- [2] M. Schaldach: *Electroterapia del Corazón, Aspectos técnicos en estimulación cardiaca*. Springer, 1993, USA. 253 p.
- [3] X. Liu, P.K. Chu, C. Ding: Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications; *Materials Science and Engineering R*, 47 (2004) 49-121.
- [4] M.E. Orazem, B. Tribollet: *Electroquímica Impedancia Spectroscopy*; Wiley, 2004. 533 p.
- [5] R. Carranza: *Técnicas Electroquímicas para la determinación de la velocidad de corrosión*, (2008). Apunte PMM/A-157/94, IT/A-25/94.
- [6] A. Gomez Sanchez, G.S. Duffó: Estudio de films anódicos de TiO₂ mediante Espectroscopia de Impedancia Electroquímica; *Anales Congreso SAM/CONAMET* (2007) 1506-1511.
- [7] M.E.P. Souza, L. Lima, C.R.P. Lima, C.A.C. Zavaglia, C.M.A. Freire: Effects of pH on the electrochemical behaviour of titanium alloys for implant applications; *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 20 (2009) 549-552.
- [8] A. Choubey, B. Basu, R. Balasubramaniam: Electrochemical behavior of Ti-based alloys in simulated human body fluid environment; *Trends in Biomaterials & Artificial Organs*, 18 (2) (2005) 64-72.
- [9] V.A. Alves, R.Q. Reis, I.C.B. Santos, D.G. Souza, T. de F. Gonçalves, M.A. Pereira-da-Silva, A. Rossi, L.A. da Silva: In situ impedance spectroscopy study of the electrochemical corrosion of Ti and Ti-6Al-4V in simulated body fluid at 25 °C and 37 °C; *Corrosion Science*, 51 (2009) 2473-2482.
- [10] M. Pourbaix: *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*. NACE Cebelcor, USA, 2a. ed., 1974.
- [11] M. Metikos-Hukovic, A. Kwokal, J. Piljac: The influence of niobium and vanadium on passivity of titanium-based implants in physiological solution; *Biomaterials*, 24 (2003) 3765-3775.
- [12] C.E.B. Marino, S.R. Biaggio, R.C. Rocha-Filho, N. Bocchi: Voltammetric stability of anodic films on the Ti6Al4V alloy in chloride medium; *Electrochimica Acta*, 51 (2006) 6580-6583.
- [13] S. Tamilselvi, V. Raman, N. Rajendran: Corrosion behaviour of Ti-6Al-7Nb and Ti-6Al-4V ELI alloys in the simulated body fluid solution by electrochemical impedance spectroscopy; *Electrochimica Acta*, 52 (2006) 839-846.
- [14] S.A. Fadl-allah, Q. Mohsen: Characterization of native and anodic oxide films formed on commercial pure titanium using electrochemical properties and morphology techniques; *Applied Surface Science*, 256 (2010) 5849-5855.
- [15] H.R.A. Bidhendi, M. Pouranvari: Corrosion Study of Metallic Biomaterials in Simulated Body Fluid, *Metalurgija-MJoM*, 17 (1) (2011) 13-22.
- [16] M.V. Diamanti, F. Bolzoni, M. Ormellese, E.A. Pérez-Rosales, M.P. Pedferri: Characterisation of titanium oxide films by potentiodynamic polarisation and electrochemical impedance spectroscopy, *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 45 (6) (2010) 428-434.
- [17] D. Velten, V. Biehl, F. Aubertin, B. Valeske, W. Possart, J. Breme: Preparation of TiO₂ layers on cp-Ti and Ti6Al4V by thermal and anodic oxidation and by sol-gel coating techniques and their characterization; *Journal of Biomedical Material Research*, 59 (2002) 18-28.
- [18] A. Cigada, M. Cabrini, P. Pedferri: Increasing of the corrosion resistance of the Ti-6Al-4V alloy by high thickness anodic oxidation; *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 3 (1992) 408-412.

- [19] J.R. Galvele, G.S. Duffó: Degradación de Materiales – Corrosión. Monografía tecnológica N°3, Jorge Baudino Ediciones, Buenos Aires, (2006), 409 p.
- [20] P. Shi, F.T. Cheng, H.C. Man: Improvement in corrosion resistance of NiTi by anodization in acetic acid; *Materials Letters*, 61 (2007) 2385-2388.
- [21] K.Y. Chiu, M.H. Wong, F.T. Cheng, H.C. Man: Characterization and corrosion studies of titania-coated NiTi prepared by sol-gel technique and steam crystallization; *Applied Surface Science*, 253 (2007) 6762-6768.
- [22] H-J. Song, M-K. Kim, G-C. Jung, M-S. Vang, Y-J. Park: The effects of spark anodizing treatment of pure titanium metals and titanium alloys on corrosion characteristics; *Surface & Coatings Technology*, 201 (2007) 8738-8745.
- [23] Norma de la American Society of Testing Materials, ASTM G3.
- [24] N. Sato: An overview on the passivity of metals; *Corrosion Science*, 31 (1990) 1-19.
- [25] A.G. Sanchez: Evaluación in-vitro e in-vivo de la factibilidad del empleo del circonio como material para la fabricación de implantes oseointegrables. Tesis presentada para optar al título de Doctora en Ciencia y Tecnología, mención Materiales. Directores: Dr. Gustavo S. Duffó, Dra. Silvia M. Ceré. Universidad Nacional de General San Martín, Comisión Nacional de Energía Atómica, Instituto de Tecnología “Prof. Jorge A. Sabato”; 2011.
- [26] V.A. Alves, R.Q. Reis, I.C.B. Santos, D.G. Souza, T. de F. Gonçalves, M.A. Pereira-da-Silva, A. Rossi, L.A. da Silva: In situ impedance spectroscopy study of the electrochemical corrosion of Ti and Ti-6Al-4V in simulated body fluid at 25 °C and 37 °C; *Corrosion Science*, 51 (2009) 2473-2482.
- [27] A. Cigada, M. Cabrini, P. Pedferri: Increasing of the corrosion resistance of the Ti-6Al-4V alloy by high thickness anodic oxidation; *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 3 (1992) 408-412.
- [28] D.J. Blackwood: Influence of the space-charge region on electrochemical impedance measurements on passive oxide films on titanium; *Electrochimica Acta*, 46 (2000) 563-569.
- [29] G.J. Brug, A.L.G. Van Den Eeden, M. Sluyters-Rehbach, J.H. Sluyters: The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element; *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 176 (1-2) (1984) 275-295.
- [30] C.H. Hsu, F. Mansfeld: Technical Note: Concerning the conversion of the constant phase element parameter Y_0 into a capacitance; *Corrosion*, 57 (9) (2001) 747-748.
- [31] A.W.E. Hodgson, Y. Mueller, D. Forster, S. Virtanen: Electrochemical characterisation of passive films on Ti alloys under simulated biological conditions; *Electrochimica Acta*, 47 (2002) 1913-1923.
- [32] C. Jaeggi, P. Kern, J. Michler, T. Zehnder, H. Siegenthaler: Anodic thin films on titanium used as masks for surface micropatterning of biomedical devices; *Surface & Coatings Technology*, 200 (2005) 1913-1919.
- [33] T. Shibata, Y.-C. Zhu: The effect of temperature on the growth of anodic oxide film on titanium; *Corrosion Science*, 37 (1) (1995) 133-144.
- [34] J. Marsh, D. Gorse: A photoelectrochemical and ac impedance study of anodic titanium oxide film; *Electrochimica Acta*, 43 (7) (1998) 659-670.
- [35] I. Milosev, T. Kosec, H.-H. Strehblow: XPS and EIS study of the passive film formed on orthopaedic Ti-6Al-7Nb alloy in Hank's physiological solution; *Electrochimica Acta*, 53 (2008) 3547-3558.
- [36] J.E.G. González, J.C. Mirza-Rosca: Study of the corrosion behavior of titanium and some of its alloys for biomedical and dental implant applications; *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 471 (1999) 109-115.
- [37] D. Krupa, J. Baszkiewicz, J.W. Sobczak, A. Bilinski, A. Barcz: Modifying the properties of titanium surface with the aim of improving its bioactivity and corrosion resistance; *Journal of Materials Processing Technology*, 143-

144 (2003) 158-163.

[38] M.E.P. Souza, L. Lima, C.R.P. Lima, C.A.C. Zavaglia, C.M.A. Freire: Effects of pH on the electrochemical behaviour of titanium alloys for implant applications; *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 20 (2009) 549-552.

[39] M. Aziz-Kerrzo, K.G. Conroy, A.M. Fenelon, S.T. Farrell, C.B. Breslin: Electrochemical studies on the stability and corrosion resistance of titanium-based implant materials; *Biomaterials*, 22 (2001) 1531-1539.

[40] M. Metikos-Hukovic, E. Tkalec, A. Kwokal, J. Piljac: An in vitro study of Ti and Ti-alloys coated with sol-gel derived hydroxyapatite coatings; *Surface and Coatings Technology*, 165 (2003) 40-50.

Capítulo XI

EVALUACIÓN DE LA HEMOCOMPATIBILIDAD DE LOS RECUBRIMIENTOS

INTRODUCCIÓN

Un requisito exigido a los materiales usados en prótesis de válvulas cardíacas artificiales es que posean compatibilidad con la sangre, o hemocompatibilidad. No hay métodos estandarizados para medir la hemocompatibilidad de materiales. Sin embargo, puede considerarse un material hemocompatible al que es inocuo estando inmerso en la sangre, es decir, que su superficie no altera la activación normal del sistema de coagulación, y no daña los componentes de la sangre.

En este Capítulo, en la Sección 1 se presentan los resultados de pruebas clínicas estándares de coagulación: Tiempo de Protrombina (TP) y Tiempo de Tromboplastina Parcial Activada (ATTP), que fueron adaptadas para la evaluación de hemocompatibilidad de los materiales, y que miden la interacción del material con los factores de activación de las vías intrínseca y extrínseca de la cadena de coagulación sanguínea (descrita en el Capítulo II).

En la Sección 2 se analiza la interacción entre las principales proteínas plasmáticas y los materiales abordada mediante el estudio de la tensión interfacial (γ_{ij}), parámetro que permite predecir la adsorción preferencial de una u otra proteína presente en el plasma sanguíneo [1, 2]. Este estudio es importante porque la adsorción de proteínas es el primer evento que ocurre cuando se introduce un implante en el torrente sanguíneo. Por lo tanto, los componentes sanguíneos (plaquetas) que inician el proceso de coagulación, interactúan principalmente con esta capa de proteínas que cubre al material de la prótesis [3]. Por ello, la adsorción inicial de proteínas de la sangre sobre la superficie del material controla la adhesión de plaquetas y la posterior activación de las mismas para la formación de coágulos [4].

La albumina humana (Alb), fibrinógeno humano (Fib) y la γ -globulina (Glo) son proteínas presentes en el plasma sanguíneo [4]. Se conoce que la adsorción preferencial de la albúmina pasiva la superficie del material y reduce la adhesión plaquetaria y la adsorción preferencial de γ -globulina o fibrinógeno favorece la activación de plaquetas y la coagulación de la sangre. Por lo tanto, un parámetro importante para predecir la adhesión de las plaquetas y la tendencia a la formación de coágulos en un material es la razón de la tensión interfacial albúmina-material entre la tensión interfacial fibrinógeno-material ($\gamma_{S,Alb} / \gamma_{S,Fib}$). Un valor alto de esta razón hace al material más hemocompatible comparado con otro material cuyo valor sea más bajo [5].

En la Tabla XI.1 se resumen los grupos y las características (espesor y estructura) de las probetas seleccionadas para evaluar su hemocompatibilidad, que son representativas del espectro

de probetas realizadas mediante oxidación anódica (Grupo A, *pre- y post-spark*) y oxidación anódica seguida de tratamientos térmicos (Grupo AT500).

Tabla XI.1. Espesor y estructura cristalina de los recubrimientos de las probetas evaluadas en este Capítulo, agrupadas según el proceso de fabricación de los recubrimientos.

Grupo	Probeta	Espesor [nm]	Estructura
A (<i>pre-spark</i>)	S1-V40	92 ^(a)	amorfa
	S1-V60	120 y 144 ^(a)	amorfa
A (<i>post-spark</i>)	S1-V70	> 168 ^(b)	a
AT500	S1-V40-T500	100 ^(a)	a + r
	S1-V60-T500	~120 y 144 ^(b)	a + r

^(a) Valores medidos por RRX; ^(b) valores calculados a partir de valores medidos y condiciones de oxidación*. En la columna de Estructura, las letras indican presencia de las fases: a = anatasa; r = rutilo; a + r = anatasa y rutilo.

Los resultados se comparan con valores correspondientes a carbón pirolítico [6] que, como se ha mencionado en el Capítulo II, es el material hemocompatible que se utiliza actualmente en la construcción de las válvulas cardíacas mecánicas [7]. También se comparan con una probeta de TiG5 sin recubrimiento, con la terminación superficial descrita en el Capítulo IV.

1. Ensayos globales de coagulación (TP y APTT)

En la Figura XI.1 se presentan los resultados de los ensayos de TP (Figura XI.1 (a)) y APTT (Figura XI.1 (b)), que indican el tiempo de activación de diferentes factores correspondientes a las vías intrínseca y extrínseca de la cadena de coagulación. En ambos casos se ha realizado un blanco con plasma sólo (sin contacto con ningún material).

En los resultados, una reducción en el tiempo respecto al blanco indicaría que hubo una activación autocatalítica de los factores de coagulación debida a la presencia del material, y una prolongación del tiempo con respecto al blanco estaría indicando que el material consumió o alteró los factores de activación y fibrinógeno retrasando la coagulación en el volumen de plasma [8]. Un material considerado hemocompatible no debe variar significativamente el

* Estimación de los espesores mínimos de los recubrimientos obtenidos con H₂SO₄ 1 M a voltajes mayores de 60 V, a partir de la relación establecida de 2,41 nm/V (Capítulo VI), considerando que para los voltajes *post-spark* se acelera la oxidación y ya no se cumple la misma relación lineal.

tiempo de TP y *APTT* con respecto al plasma normal (blanco), demostrando que no interfiere en los mecanismos normales de activación de la cadena de coagulación. De acuerdo a esto, en la Figura XI.1 se observa que todos los recubrimientos ensayados dieron tiempos de TP y *APTT* comparables al blanco, al igual que el carbón pirolítico y el TiG5 sin recubrimiento, que son reconocidos materiales hemocompatibles y se utilizan actualmente en la construcción de las válvulas cardiacas.

Como prueba de la sensibilidad de las técnicas se ensayó una probeta de zinc, que como puede observarse en ambos gráficos de la Figura XI.1 dio tiempos más prolongados de TP y *APTT*, indicando que este material consume o altera algunos factores retrasando la formación normal del coágulo en el volumen del plasma.

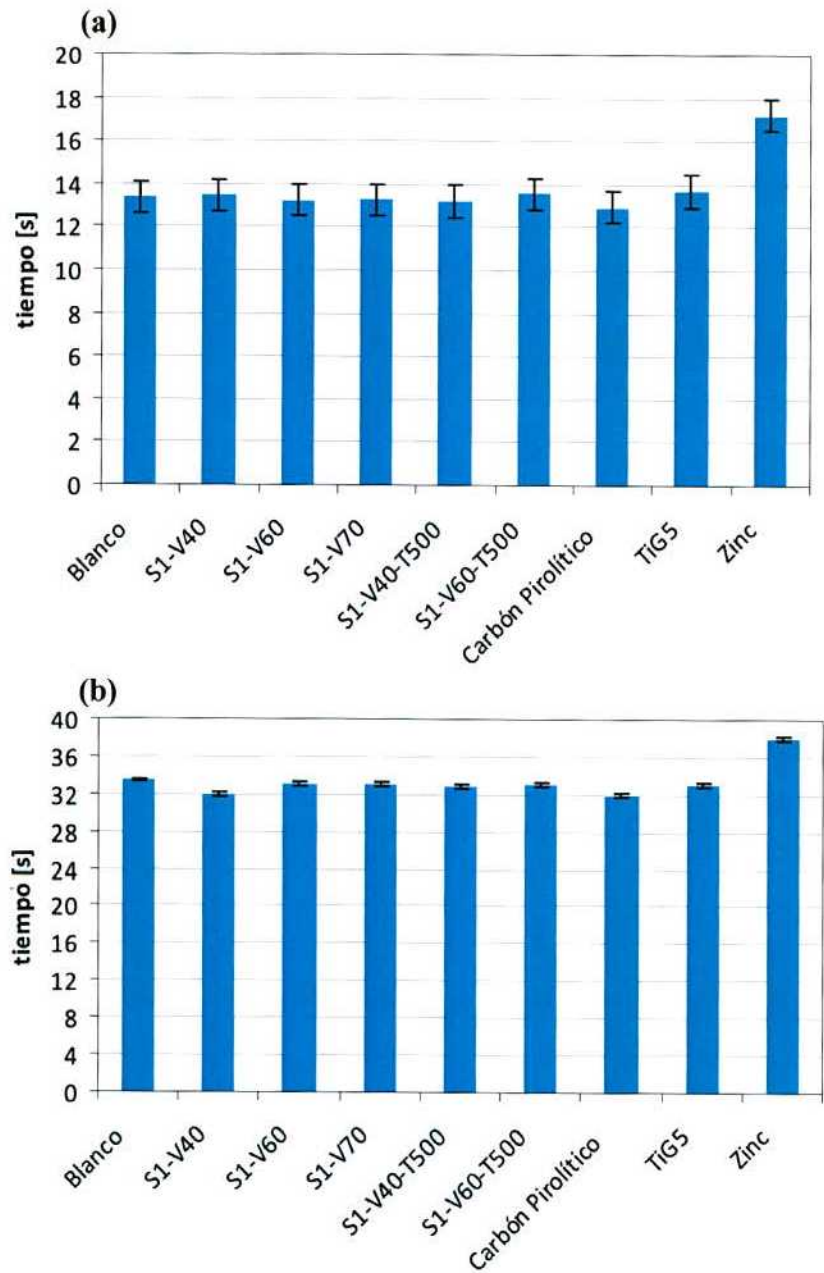


Figura XI.1. Resultados de pruebas globales de coagulación: a) TP; b) *APTT*.

En la literatura, diversos autores comparan los tiempos de TP y APTT entre el carbón pirolítico y los recubrimientos de TiO₂ y reportan ciertas diferencias a favor de la mayor hemocompatibilidad de estos últimos [9, 10]. Sin embargo, las diferencias no son significativas y ambos materiales dan resultados en el rango de los valores normales de cada parámetro (que dependen del reactivo empleado en cada caso). De acuerdo a esto, para determinar la mayor o menor hemocompatibilidad entre los recubrimientos sintetizados en este trabajo, serían necesarias pruebas más específicas, tales como las de adsorción de fibrinógeno y de adhesión plaquetaria, que se plantean como tareas futuras complementarias a este trabajo.

2. Tensión interfacial entre los recubrimientos y las proteínas plasmáticas

A los efectos de relacionar las características superficiales de los diferentes materiales ensayados con su desempeño como material hemocompatible, se calculó la tensión interfacial entre éstos y diferentes proteínas de la sangre, que inducen la activación plaquetaria y desencadenan los mecanismos de coagulación y formación de trombos, indeseables en el funcionamiento de los dispositivos cardiovasculares. Esta medición es exploratoria para aportar con elementos más descriptivos de la hemocompatibilidad y su relación con los constituyentes de la sangre.

El cálculo de la tensión interfacial se realizó a partir de las mediciones del ángulo de contacto entre el material y distintos líquidos (ver Capítulo III, Sección 4.3.2) y el detalle de los cálculos se presenta en el Apéndice vi.

Tabla XI.2. Ángulos de contacto del agua sobre los materiales.

Grupo	Probeta	Agua
	TiG5*	51,4
	Carbón pirolítico*	65,7
A (pre-spark)	S1-V40	66,3
	S1-V60	76,5
A (post-spark)	S1-V70	76,3
AT500	S1-V40-T500	61,0
	S1-V60-T500	65,6

* Los valores correspondientes a estos materiales fueron calculados previamente y fueron reportados en [6].

En la Tabla XI.2 se presentan los valores de los ángulos de contacto entre el agua y las

probetas (mojabilidad) que siguieron el siguiente orden: $SIV60 \approx SI\ V70 > SIV40 > SIV60T500 > SIV40T500$, indicando que los recubrimientos cristalizados por tratamientos térmicos del Grupo AT500 serían los más hidrofóbicos, con un valor similar al del carbón pirolítico, aunque superior al del sustrato TiG5, que es claramente el material más hidrofóbico [6].

Siguiendo los cálculos del Apéndice vi, se calculó la energía libre superficial (o tensión superficial) de los diferentes recubrimientos (γ_{sv}) y sus respectivas componentes polares (γ_{sv}^p) y dispersivas (γ_{sv}^d). Donde la componente polar es debida a los puentes de hidrógeno y la componente dispersiva a las fuerzas de Lifshitz-Van der Waals [6]. Los valores hallados se presentan en la Tabla XI.3.

Tabla XI.3. Energía libre superficial de las probetas y sus componentes polares y dispersivas.

Grupo	Probetas	Energía Superficial (mN/m)		
		γ_{sv}^d	γ_{sv}^p	γ_{sv}
	<i>TiG5*</i>	16,9	29,9	46,8
	<i>Carbón pirolítico*</i>	23,8	14,9	38,7
<i>A (pre-spark)</i>	<i>S1-V40</i>	23,7	15,2	38,9
	<i>S1-V60</i>	25,1	8,4	33,5
<i>A (post-spark)</i>	<i>S1-V70</i>	23,2	9,3	32,5
<i>AT500</i>	<i>S1-V40-T500</i>	19,7	21,0	40,7
	<i>S1-V60-T500</i>	20,4	17,2	37,6

* Los valores correspondientes a estos materiales fueron calculados previamente y fueron reportados en [6].

En la Tabla XI.3 se observa que el sustrato TiG5 tiene la mayor energía superficial y con mayor contribución de la componente polar, lo que podría estar relacionado con el proceso de pulido con sílice coloidal y peróxido de hidrógeno descrito en el Capítulo IV, ya que como se ha mencionado en ese Capítulo, se ha reportado la presencia de tres tipos de especies químicas: OH^- , O_2 y H_2O en probetas pulidas con un procedimiento similar, indicando que además de las moléculas de H_2O adsorbidas, se formaron productos de reacción conteniendo grupos funcionales de H_2O , por ejemplo, $Ti(H_2O)_6^{3+}$, producto de la reacción entre la suspensión y el Ti y/o TiO_2 [11]. Estas especies en la superficie, especialmente los grupos OH^- podrían contribuir a la polaridad de la superficie y relacionarse con la bio y hemocompatibilidad de la misma [12].

En cuanto a los valores correspondientes a las probetas recubiertas, se observa que el tratamiento térmico (de las probetas del Grupo AT500) aumenta la componente polar y disminuye la componente dispersiva de la tensión superficial, con respecto a los recubrimientos

obtenidos con los mismos voltajes de oxidación anódica sin tratamiento térmico (del Grupo A *pre-spark*), lo que podría deberse a las diferentes estructuras cristalinas del TiO_2 presentes en los recubrimientos, ya que las que no tiene tratamiento térmico son amorfas y las que sí lo tienen son cristalinas, con presencia de las fases anatasa y rutilo. En este sentido, los valores correspondientes al sustrato TiG5 también podrían relacionarse con la estructura del óxido natural formado luego del proceso de pulido, que podría ser rutilo, considerando que ésta es la fase del TiO_2 termodinámicamente más estable, y que ha sido detectada por DRX sobre TiG2 (Capítulo IV).

Como se ha mencionado en el Capítulo II, en la literatura hay controversias con respecto a la mayor o menor contribución de las componentes de la tensión superficial a la hemocompatibilidad de los materiales, debido, fundamentalmente a que cuando un material extraño se pone en contacto con un fluido de la complejidad de la sangre, la respuesta no dependerá solamente de las propiedades superficiales del material, sino también de los componentes de la sangre, razón por la cual es necesario considerar las propiedades superficiales de ambos [13], por lo que en la Tabla XI.4 se presentan los resultados del cálculo de la tensión interfacial de los diferentes materiales con las principales proteínas plasmáticas (Apéndice vi).

Tabla XI.4. Tensión interfacial de los diferentes materiales con proteínas plasmáticas y la sangre.

Grupo	Probetas	Tensión interfacial con Sustancia Biológica γ_{ij} (mN/m)			$\gamma_{S,Alb} / \gamma_{S,Fib}$
		Fibrinógeno	γ -Globulina	Albúmina	
	TiG5*	1,50	2,00	2,30	1,53
	Carbón pirolítico*	6,20	4,70	4,30	0,69
A (<i>pre-spark</i>)	SI-V40	6,01	4,57	4,15	0,69
	SI-V60	11,83	9,51	8,71	0,74
A (<i>post-spark</i>)	SI-V70	10,90	8,85	8,17	0,75
AT500	SI-V40-T500	3,39	2,87	2,82	0,83
	SI-V60-T500	5,03	4,12	3,90	0,78

* Los valores correspondientes a estos materiales fueron calculados previamente y reportados en [6].

En la Tabla XI.4 puede observarse que todos los recubrimientos de TiO_2 presentaron valores de $\gamma_{S,Alb} / \gamma_{S,Fib}$ mayores que el carbón pirolítico, indicando que pueden adsorber más albúmina que este material, es decir, que la coagulación, favorecida por la adsorción de fibrinógeno, se producirá más fácilmente sobre la superficie del carbón que sobre los óxidos [14-17].

TiG5 es el único material que tiene una mayor tensión interfacial con la albúmina. Esto indica que en esta superficie la albúmina será adsorbida preferencialmente. Mientras que el carbón pirolítico y los recubrimientos de TiO_2 tienen una mayor tensión interfacial con el fibrinógeno, indicando que esta proteína será adsorbida preferencialmente. Este resultado de mayor adsorción de albúmina sobre TiG5 y fibrinógeno sobre carbón pirolítico fue cuantificada experimentalmente por Dion y col [18]. Estos valores podrían relacionarse con lo descrito previamente respecto a la presencia de especies químicas por el proceso de pulido de TiG5 y/o al óxido natural de fase rutilo.

Los recubrimientos del Grupo A (*pre-spark*) presentaron mayores valores de $\gamma_{\text{S,Alb}} / \gamma_{\text{S,Fib}}$ con el aumento del espesor de los mismos (ver Tabla XI.1).

Los recubrimientos del Grupo AT500 fueron, dentro de los recubrimientos, los que presentaron mayores relaciones $\gamma_{\text{S,Alb}} / \gamma_{\text{S,Fib}}$, lo que se debería a la presencia de la fase cristalina con estructura de rutilo, producto del tratamiento térmico. La muestra SI-V70, que presenta fase cristalina con estructura de anatasa, presentó un menor valor de la relación, del mismo orden que los recubrimientos amorfos. Este resultado es coincidente con lo reportado por diversos autores quienes encontraron que los recubrimientos de TiO_2 cristalinos con una mayor proporción de fase rutilo presentaron menor adhesión plaquetaria que los recubrimientos de TiO_2 cristalinos de anatasa o amorfos [19-21]. Esto estaría relacionado con las propiedades semiconductoras tipo n de estos óxidos, dado que una mayor proporción de rutilo aumentaría el nivel de Fermi acercándolo al de su banda de conducción, de manera que cuando el fibrinógeno es adsorbido, se vea favorecida la transferencia electrónica en el filme y se inhiba la transferencia en la estructura del fibrinógeno, inhibiendo su descomposición que es la que desencadena el proceso de coagulación (ver Figura XI.2) [22, 23].

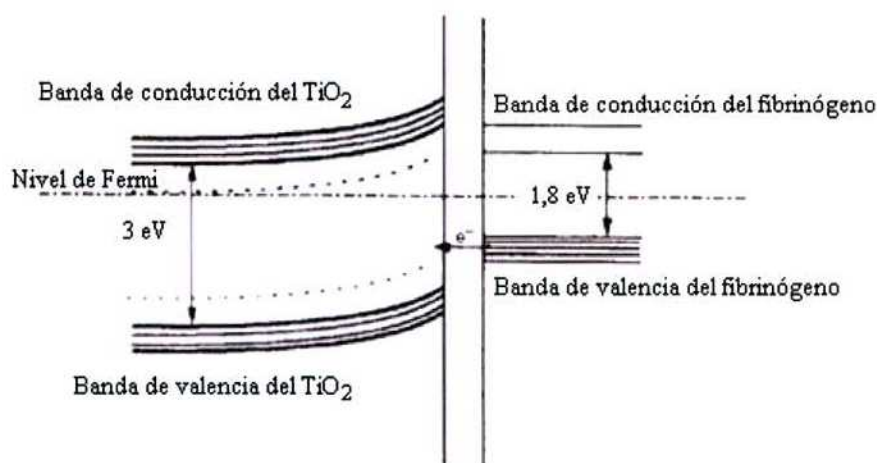


Figura XI.2. Esquema de la estructura de bandas electrónicas del sistema TiO_2 /fibrinógeno. Adaptación de [23].

De acuerdo a lo planteado previamente, el mejor desempeño de los recubrimientos cristalinos de TiO_2 se debería a que el *band-gap* (E_g) de los recubrimientos de TiO_2 varía con su cristalinidad y solamente los recubrimientos cristalinos de TiO_2 (E_g rutilo = 3 eV y E_g anatasa = 3,2 eV) abarcan al del fibrinógeno (E_g fibrinógeno = 1,8 eV), y no los recubrimientos con capas amorfas o de sub-óxidos [23]. Además, los óxidos menos cristalinos tendrían mayores estados electrónicos locales, que les permitirían aceptar electrones desde el fibrinógeno induciendo un aumento en la adsorción y cambios conformacionales que activarían los mecanismos de coagulación [23].

RESUMEN Y CONCLUSIONES

En este Capítulo se evaluó la hemocompatibilidad de los recubrimientos obtenidos mediante la técnica de oxidación anódica sin y con tratamientos térmicos, comparativamente con el sustrato sin recubrimiento y con el carbón pirolítico. Se realizaron pruebas globales *in-vitro* para determinar la hemocompatibilidad, y estimaciones basadas en el cálculo de la energía interfacial de los materiales con las proteínas plasmáticas para predecir la mayor o menor adsorción de fibrinógeno, que es el activador en la formación de coágulos de fibrina.

Las pruebas globales de coagulación indicaron que todos los recubrimientos son hemocompatibles dado que no afectaron los parámetros normales de activación de las vías intrínseca y extrínseca de la cadena de coagulación.

Comparativamente los valores de la proporción de las energías interfaciales de albúmina y fibrinógeno ($\gamma_{S,Alb} / \gamma_{S,Fib}$) mostraron que todos los materiales ensayados presentarían una mejor hemocompatibilidad que el carbón pirolítico, debido a que la adhesión de plaquetas, que activan la formación del coágulo, depende de la capa de proteínas adsorbidas. El número de plaquetas sería menor cuanto mayor sea la proporción de adsorción de albúmina/fibrinógeno.

Entre los recubrimientos, los cristalizados por tratamientos térmicos que presentan cierta proporción de fase rutilo, serían más hemocompatibles, lo que estaría relacionado con su configuración electrónica. Por lo que, convendría fabricar recubrimientos con una mayor proporción de rutilo, por ejemplo con tratamientos térmicos más prolongados a 500 °C luego de la oxidación anódica.

Para completar estos estudios *in-vitro* se proponen como tareas futuras los ensayos de adsorción de fibrinógeno y de adhesión plaquetaria.

REFERENCIAS del Capítulo XI

- [1] S. Kwok, J. Wang, P. Chu: Surface energy, wettability, and blood compatibility phosphorus doped diamond-like carbon films; *Diamond & Related Materials*, 14 (2005) 78-85.
- [2] L. Zhang, D. Chen, K. Wang, F. Yu, Z. Huang, S. Pan: Blood compatibility improvement of titanium oxide film modified by doping La_2O_3 ; *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 20 (2009) 2019-2023.
- [3] T.A. Horbett, B.D. Ratner, J.M. Schakenraad, F.J. Schoen: Some background concepts, in *Biomaterials Sciences - An Introduction to Materials in Medicine*. B.D. Ratner Ed. Academic Press, 133-199, 1996.
- [4] L. Paul, C.P. Sharma: Preferential adsorption of albumin onto a polymer surface: An understanding; *Journal of Colloid and Interface Science*, 84 (1981) 546-549.
- [5] H. Yan, L. Xiaoying, M. Jingwu, H. Nan: In vitro investigation of protein adsorption and platelet adhesion on inorganic biomaterial surfaces; *Applied Surface Science*, 255 (2008) 257-259.
- [6] J.M. Schuster, C.E. Schvezov, M.R. Rosenberger: Evaluación de la hemocompatibilidad del óxido de titanio y del carbón pirolítico. 97ª Reunión Nacional de la Asociación Física Argentina, Villa Carlos Paz, Córdoba, 25- 28 septiembre, 2012.
- [7] J. Butany, M.S. Ahluwalia, C. Munroe, C. Fayet, C. Ahn, P. Blit, C. Kepron, R.J. Cusimano, R.L. Leask: Mechanical heart valve prostheses. Identification and evaluation; *Cardiovascular Pathology*, 12 (2003) 1- 22.
- [8] Neoplastin Plus, Roche Diagnostics V 11, 11245104 , 2009.
- [9] P. Yang, H. Huang, Y.X. Leng, J.Y. Chen, H. Sun, J. Wang, F. Chen, P.K. Chu: In vivo study of Ti-O thin film fabricated by PIII; *Surface and Coatings Technology*, 156 (2002) 284-288.
- [10] N. Huang, P. Yang, Y.X. Leng, J.Y. Chen, H. Sun, J. Wang, G.J. Wang, P.D. Ding, T.F. Xi, Y. Leng: Hemocompatibility of titanium oxide films; *Biomaterials*, 24 (2003) 2177-2187.
- [11] S. Okawa, K. Watanabe: Chemical mechanical polishing of titanium with colloidal silica containing hydrogen peroxide - mirror polishing and surface properties; *Dental Materials Journal*, 28 (1) (2009) 68-74.
- [12] Y. Tanaka, E. Kobayashi, S. Hiromoto, K. Asami, H. Imai, T. Hanawa: Calcium phosphate formation on titanium by low-voltage electrolytic treatments; *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 18 (2007) 797-806.
- [13] E. Ruckenstein, S. V. Gourisankar: A surface energetic criterion of blood compatibility of foreign surfaces; *Journal of Colloid and Interface Science*, 101 (1984) 436-451.
- [14] X. Wang, F. Zhang, C. Li, Z. Zheng, X. Wang, X. Liu, A. Chen, Z. Jiang: Improvement of blood compatibility of artificial heart valves via titanium oxide film coated on low temperature isotropic carbon; *Surface and Coatings Technology*, 128 (2000) 36-42.
- [15] M. Tomikawa, M. Iwamoto, P. Olsson, S. Sfiderman, B. Blomback: On the platelet-fibrinogen interaction; *Thrombosis Research*, 19 (1980) 869-876.
- [16] M. Tanaka, T. Motomura, M. Kawada, T. Anzai, Y. Kasori, T. Shiroya, K. Shimura, M. Onishi, A. Mochizuki: Blood compatible aspects of poly(2-methoxyethylacrylate) (PMEA) relationship between protein adsorption and platelet adhesion on PMEA surface; *Biomaterials*, 21 (2000) 1471-1481.
- [17] E. Ruckenstein, S.V. Gourisankar: A surface energetic criterion of blood compatibility of foreign surfaces; *Journal of Colloid and Interface Science*, 101 (1984) 436-451.
- [18] I. Dion, C. Baquey, J-R. Monties, P. Havlik: Haemocompatibility of Ti6Al4V alloy; *Biomaterials*, 14(2) (1993) 122-126.

- [19] H. Shao, C. Yu, X. Xu, J. Wang, R. Zhai, X. Wang: Influence of Ti nanocrystallization on microstructure, interface bonding, surface energy and blood compatibility of surface TiO₂ films; *Applied Surface Science*, 257 (2010) 1649-1654.
- [20] N.Huang, Y-R. Chen, J-M. Luo, Y. Jin, L. Rong, X. Jing, Z-N. Xue, X-H. Liu: In vitro investigation of blood compatibility of ti with oxide layers of rutile structure; *Journal of Biomaterials Applications*, 8 (1994) 404-412.
- [21] M.F. Maitz, M. Pham, E. Wieser, I. Tsyganov: blood compatibility of titanium oxides with various crystal structure and element doping; *Journal of Biomaterials Applications*, 17 (2008) 303-319.
- [22] F. Zhang, X. Liu, Y. Mao, N. Huang, Y. Chen, Z. Zheng, Z. Zhou, A. Chen, Z. Jiang: Artificial heart valves: improved hemocompatibility by titanium oxide coatings prepared by ion beam assisted deposition; *Surface and Coatings Technology*, 103–104 (1998) 146-150.
- [23] M. Bakir: Haemocompatibility of titanium and its alloys; *Journal of Biomaterials Applications*, 27 (2012) 3-15.

Capítulo XII

CONCLUSIONES GENERALES

Las Conclusiones correspondientes a cada proceso de oxidación estudiado y a cada una de las propiedades evaluadas fueron detalladas al final de cada Capítulo de la Parte C de Resultados, Análisis y Conclusiones. Aquí se hará mención a aquellas conclusiones directamente relacionadas a la fabricación de los recubrimientos de TiO_2 para su aplicación en válvulas cardíacas.

Se fabricaron y caracterizaron recubrimientos de TiO_2 sobre la aleación Ti-6Al-4V, mediante las técnicas de Oxidación Térmica y Oxidación Anódica.

La aplicación a la cual serán destinados los recubrimientos preestableció algunos requisitos y características que deben reunir los mismos. Tomando como base estas características se abordó el estudio de la influencia de los diferentes parámetros de los procesos relacionados a las técnicas de oxidación. El principal requisito pre-establecido fue el de la baja rugosidad superficial ($R_a < 0,05 \mu\text{m}$), para no favorecer la adherencia mecánica de los componentes de la sangre al recubrimiento.

Con este criterio, se realizaron ensayos cubriendo un amplio rango de condiciones de oxidación con cada una de las técnicas y mediante una caracterización superficial de los recubrimientos. Esta caracterización incluyó la determinación del color, la morfología, la rugosidad, el espesor y la estructura cristalina. Entre los recubrimientos obtenidos se seleccionaron aquellos que reunieron las condiciones deseadas y con ellos se continuó avanzando en el estudio de los mismos.

En cuanto a la Oxidación Térmica, se evaluaron: el tiempo, la temperatura y el contenido de oxígeno en la atmósfera oxidante. Los recubrimientos con las características deseadas se obtuvieron en tiempos de oxidación térmica hasta 1 h, en atmósfera de aire (sin enriquecer con oxígeno) a temperaturas de 500 °C y 600 °C.

En cuanto a la Oxidación Anódica, se evaluaron: el voltaje, la naturaleza del electrolito, y la concentración del electrolito. En esta técnica, las condiciones que favorecieron que ocurra el fenómeno de *spark* permitieron establecer que los recubrimientos con las características deseadas se obtienen en condiciones *pre-spark*, que se relacionan con bajos voltajes de oxidación, cuyo límite depende del electrolito utilizado, fundamentalmente de su conductividad (relacionada con la naturaleza y la concentración). La mayor velocidad de crecimiento y la homogeneidad de la morfología de los recubrimientos, determinó que se seleccionara al ácido sulfúrico 1 M como electrolito, con el que los recubrimientos del nivel de rugosidad deseado se obtuvieron hasta los 70 V. Este voltaje resultó el valor límite al cual se produjo el fenómeno de *spark*, a partir del cual los recubrimientos fueron de mayor rugosidad y con presencia de poros. También, el fenómeno

de *spark* está relacionado con la cristalinidad de los recubrimientos, por lo que a 70 V se determinó la presencia de la fase anatasa, que a menores voltajes no fue detectada mediante la técnica de Difracción de Rayos X.

En las condiciones detalladas, tanto la oxidación térmica como la oxidación anódica dieron recubrimientos uniformes, sin efectos de borde y de diferentes colores de interferencia, dependiendo de su espesor, que fue de hasta 50 y 170 nm, respectivamente. En ambos casos, los recubrimientos reprodujeron la rugosidad del sustrato, por lo que fue necesario optimizar una técnica de preparación metalográfica del sustrato, que permita hallar el nivel de rugosidad deseado.

Como los recubrimientos más homogéneos resultaron de estructura amorfa y/o nanocristalina, y la cristalinidad del óxido es un requerimiento que favorecería la hemocompatibilidad, se realizó una combinación de técnicas (Oxidación Anódica seguida de Tratamientos Térmicos), en la que resultó más efectivo el tratamiento de 1 h a 500 °C, realizado sobre recubrimientos anódicos hasta 60 V, con el que no se alteró ni el espesor ni la rugosidad del recubrimiento y sí se modificó su cristalinidad, obteniéndose recubrimientos en fase anatasa y rutilo, con mayor proporción de anatasa a mayores voltajes de la oxidación anódica realizada previamente. Se descartaron los tratamientos realizados a 600 °C por las claras evidencias de efectos de oxidación térmica; como ser, los cambios de espesor y el aumento de la dureza combinada recubrimiento-sustrato debido a la disolución del oxígeno en el sustrato y a la mayor proporción de la fase rutilo en los recubrimientos. Esto se tradujo en una muy baja adherencia de estos recubrimientos, en las condiciones ensayadas.

La adherencia de los recubrimientos es otro factor limitante que determina la posibilidad de la utilización de los mismos, por lo que también los recubrimientos producidos solamente por Oxidación Térmica fueron descartados, debido a que su bajo espesor determinó su falla de adherencia a cargas muy bajas, prácticamente nulas.

En este punto de los estudios, se determinó que las dos técnicas con las cuales se obtuvieron los recubrimientos homogéneos, de baja rugosidad y de buena adherencia para cubrir una válvula cardíaca son: Oxidación Anódica y Oxidación Anódica seguida de Tratamientos Térmicos a 500 °C.

Como las válvulas cardíacas mecánicas deben ser mecánicamente durables, químicamente estables y hemocompatibles, se evaluaron comparativamente la resistencia mecánica, la resistencia a la corrosión y la hemocompatibilidad. En todos los casos, comparándolos con las propiedades del sustrato desnudo de la aleación Ti-6Al-4V.

Los principales factores que intervinieron tanto en la resistencia al desgaste como a la

corrosión fueron la cristalinidad y el espesor de los recubrimientos, aunque de manera inversa en las dos propiedades, dependiendo también de las condiciones en las que se realizaron los ensayos. Los recubrimientos cristalinos presentaron mayor resistencia al desgaste que los amorfos debido fundamentalmente a la mayor dureza del recubrimiento cristalino. Sin embargo, los recubrimientos amorfos presentaron mejor desempeño frente a la corrosión, que los cristalinos con tratamientos térmicos. En cuanto al espesor, fue crítico en los ensayos prolongados de desgaste a bajas cargas y no se encontró una tendencia marcada en cuanto a la resistencia a la corrosión, hallándose resultados similares de muy buena resistencia para los recubrimientos amorfos de 27 a 140 nm de espesor.

En la evaluación de ambas propiedades se hallaron recubrimientos de mayor resistencia y que proveyeron protección frente a la comparación con la respuesta del sustrato desnudo.

En cuanto a la hemocompatibilidad, ninguno de los recubrimientos ensayados alteró los parámetros normales de coagulación sanguínea y todos dieron mejores resultados que el carbón pirolítico en las predicciones derivadas del cálculo de la energía interfacial con proteínas plasmáticas. Al respecto, los recubrimientos cristalinos con mayor proporción de fase rutilo, dieron los mejores resultados, debido a su configuración electrónica.

De manera que los recubrimientos de TiO_2 obtenidos mediante la técnica de Oxidación Anódica en condiciones *pre-spark*, preferiblemente seguida de un Tratamiento Térmico a una temperatura de 500 °C, podrían ser utilizados en la construcción de las válvulas cardiacas. Para definir las condiciones óptimas de fabricación del recubrimiento más apropiado serían necesarios ensayos *in-vitro* más específicos, relacionados con el medio y las condiciones a las cuales estará expuesto el dispositivo recubierto.

Adicionalmente, se estudió la influencia de la textura y la microestructura de la aleación de titanio, empleada como sustrato, en el espesor de los recubrimientos anódicos crecidos a 60 V, demostrando que sobre las diferentes orientaciones de la fase α (*hcp*) crecen óxidos de diferentes espesores, con una diferencia de aproximadamente 20 nm, de manera que no influye en el nivel global de la rugosidad, pero sí en la apariencia estética por la evidencia de dos colores en los recubrimientos. Se probó que este efecto no disminuye con modificaciones en el proceso de oxidación, pero sí puede ser menos notable si se realizan tratamientos térmicos del material previo al anodizado, que eliminen la textura y modifiquen la microestructura.

Capítulo XIII

TRABAJO FUTURO

En cada Capítulo de Resultados y Discusiones se fueron detallando las tareas que surgieron como interesantes de continuar estudiando. A continuación se listan algunas de ellas, separándolas según cuáles permitirían completar los estudios aquí iniciados y las nuevas líneas de estudios posibles:

Complementarias:

- Analizar las especies químicas de la superficie del titanio luego del pulido mecánico-químico, para prever posibles interacciones de esta superficie con el medio.
- Optimizar y poner a punto la técnica de electropulido de Ti para preparar y recubrir las superficies curvas.
- Evaluar otros parámetros del proceso de oxidación anódica que podrían resultar de interés para terminar de optimizar el proceso: tiempo de anodizado y temperatura del electrolito.
- Medir con *EBS*D las orientaciones de la barra de TiG5 y de las planchas de TiG5 con tratamientos térmicos.
- Estimar los valores reales de dureza de los recubrimientos.
- Elucidar y modelizar los mecanismos de adherencia y desgaste de los recubrimientos de TiO_2 .
- Hacer ensayos de desgaste con lubricación, con un fluido de viscosidad similar a la sangre, debido a que esto modifica las condiciones de contacto entre los materiales.
- Profundizar los estudios con Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.
- Combinar ensayos de desgaste y de corrosión, para determinar el posible efecto sinérgico de estos mecanismos de degradación de materiales.
- Comparar los recubrimientos con los obtenidos mediante la técnica de sol-gel *dip-coating*.
- Globalmente, lo más importante es continuar con los estudios de hemocompatibilidad *in-vitro* y terminar de definir el mejor recubrimiento para los ensayos *in-vivo* en animales.

Nuevas líneas:

- Extender el rango de voltajes y electrolitos ha utilizar en la oxidación anódica para trabajar por encima del fenómeno de *spark* para biomateriales osteointegrables u otras aplicaciones que necesiten de superficies con elevada área superficial, como por ejemplo fotocátalisis heterogénea (tema propuesto para una instancia post-doctoral).

Capítulo XIV

PUBLICACIONES

Publicaciones en Revistas con Referato

2008- **“Preparación y caracterización superficial de recubrimientos de dióxido de titanio obtenidos por oxidación anódica de la aleación Ti-6Al-4V. Primeros avances”**. Vera, M. L.; Ares, A. E.; Lamas, D.; Schvezov, C. E. *Anales AFA 2008* (ISSN 185-1158 (versión digital) y 0327-358 X (versión impresa)), 2008, Vol 20, pp 178-183.

2009- **“Determinación por reflectometría de rayos X del espesor de recubrimientos de TiO₂ obtenidos por oxidación anódica”**. Vera M.L., Ares A.E., Rosenberger, M.R., Lamas D.G. y Schvezov C.E. *Anales AFA 2009* (ISSN 185-1158 (versión digital) y 0327-358 X (versión impresa)). 2009, Vol 21, pp 174-178.

2010- **“Characteristics of haemocompatible TiO₂ nano-films produced by the sol-gel and anodic oxidation techniques”**. C. E. Schvezov, M. A. Alterach, M. L. Vera, M. R. Rosenberger and A. E. Ares. *JOM*, a publication of The Minerals, Metals & Materials Society (TMS) (ISSN 1047-4838), June 2010, 84-87.

Artículos Enviados (en Evaluación)

“Wear Resistance of Anodic TiO₂ Coating Produced on Ti-6Al-4V Alloys”. María Laura Vera, Alicia Esther Ares, Carlos Enrique Schvezov, Mario Roberto Rosenberger. Enviado a *Wear*.

Artículos en Preparación

“Synchrotron X-ray characterization of TiO₂ nano-films obtained by sol-gel dip-coating and anodic oxidation techniques”, María Laura Vera, Miguel Angel Alterach, Mario Roberto Rosenberger, Diego Germán Lamas, Carlos Enrique Schvezov, Alicia Esther Ares. Para enviar a *Thin Solid Films*.

“Resistencia a la corrosión de recubrimientos anódicos de TiO₂ sobre Ti-6Al-4V”. Vera, María L., Linardi, Evelina, Lanzani, Liliana, Mendez, Claudia, Schvezov, Carlos E., Ares, Alicia E.

Informes

2009- **“Determination of the thickness and crystalline structure of TiO₂ coatings made by anodic oxidation of Ti-6Al-4V”**. M.L. Vera, M.A. Alterach, M.R. Rosenberger, D.G. Lamas, C.E. Schvezov, A.E. Ares; *LNLS Activity Report 2009* (ISSN 1518-0204), 2009.

“Determination of the thickness and crystalline structure of TiO₂ coatings made by sol-gel dip-coating on Ti-6Al-4V”. Alterach, M.A., Vera, M. L., Rosenberger, M. R., Lamas, D. G., Schvezov, C. E., and Ares, A.E.; *LNLS Activity Report 2009* (ISSN 1518-0204), 2009.

2011- **“Recubrimientos de TiO₂ obtenidos por oxidación anódica de aleaciones de titanio en diferentes electrolitos”**. Angeles María Cristina Colaccio, María Laura Vera y Alicia Esther Ares. Informe de finalización del Programa de Becas y Pasantías del Comité Ejecutivo de Desarrollo e Innovación Tecnológica 2011.

2012- **“Oxidación anódica de aleaciones de Titanio en electrolitos ácidos y alcalinos”**. Carina Alejandra Büttner, María Laura Vera y Alicia Esther Ares. Informe de finalización del Programa de Becas y Pasantías del Comité Ejecutivo de Desarrollo e Innovación Tecnológica 2012. VI Jornada de Iniciación a la Investigación y a la Innovación 2012.

Publicación en Proceedings de Congresos (Artículos Completos)

2008- “Primeros resultados de la oxidación térmica de la aleación Ti-6Al-4V en atmósfera de aire y de oxígeno electrolítico”. M. L. Vera, A. E. Ares, D. Lamas, C. E. Schvezov. *CONAMET/ SAM 2008: 8º Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales*. Santiago de Chile, Chile. 28-31 Octubre 2008. Páginas: 1-7.

“Oxidación térmica de la aleación Ti-6Al-4V en atmósfera de aire y de oxígeno electrolítico. Primeros Avances”. M. L. Vera, J. Nuñez, A. E. Ares, C. E. Schvezov. *Segundo Encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología de Materiales*. Posadas. 16 y 17 Octubre 2008. ISBN Libro de resúmenes: 978-987-24687-0-5, Página: 118; ISBN CD de Trabajos completos: 978-987-24687-1-2, Páginas: 118-122.

“Estructuras cristalinas presentes en los recubrimientos de TiO₂ obtenidos por oxidación anódica y térmica de la aleación Ti-6Al-4V”. Vera, María Laura; Ares, Alicia Esther; Lamas, Diego Germán; Schvezov, Carlos Enrique. *IV Reunión de la Asociación Argentina de Cristalografía*. Bahía Blanca, 29-31 Octubre 2008. Páginas: 7-10.

“Recubrimientos de TiO₂ obtenidos por oxidación anódica y térmica de la aleación Ti-6Al-4V”. Vera, María Laura; Ares, Alicia Esther; Lamas, Diego Germán; Schvezov, Carlos Enrique. *VI Taller Iberoamericano de Educación en Ciencia e Ingeniería de Materiales*. Barcelona, España, 01-02 Diciembre 2008. Páginas: 46,1-10.

2009- “Cálculo del espesor de recubrimientos anódicos de TiO₂ a partir de mediciones de reflectometría de rayos X”. M. L. Vera, A. E. Ares, M. R. Rosenberger, D. G. Lamas y C. E. Schvezov. *Libro de Proceedings V Reunión de la Asociación Argentina de Cristalografía*. Posadas, 12-14 Agosto 2009, pp 27-30.

“Influencia de la textura y de la microestructura de la aleación Ti-6Al-4V en los óxidos obtenidos por oxidación anódica”. M.L. Vera, A.E. Ares, D.G. Lamas, M.R. Rosenberger, C.E. Schvezov. *SAM-CONAMET 2009: 9º Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales SAM-CONAMET 2009: Primeras Jornadas Internacionales de Materiales Nucleares*, compilado por José Ovejero García, 1a ed., 19-23 Octubre 2009, Buenos Aires, Comisión Nacional de Energía Atómica-CNEA, 2009. CD-ROM. Págs 1951-1956. ISBN 978-987-1323-13-5

“Electropulido de titanio de pureza comercial utilizando una solución alcohólica como electrolito. Primeros resultados”. Alterach, M.A; Vera, M. L.; Rosenberger, M. R.; Ares, A. E.; Schvezov, C. E. *SAM-CONAMET 2009: : 9º Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales SAM-CONAMET 2009: Primeras Jornadas Internacionales de Materiales Nucleares*, compilado por José Ovejero García, 1a ed., 19-23 Octubre 2009, Buenos Aires, Comisión Nacional de Energía Atómica-CNEA, 2009. CD-ROM. Págs 1020-1025. ISBN 978-987-1323-13-5.

2010- “Fabrication and characterization of TiO₂ films on Ti-6Al-4V by anodic oxidation”. Vera, M. L.; Ares, A. E.; Rosenberger, M. R.; Lamas, D.G.; Schvezov, C. E. *TMS 2010 139th Annual Meeting & Exhibition*. Seattle, WA, Estados Unidos. February 14-18, 2010. Supplemental Proceedings: Volume 2: Materials Characterization, Computation, Modeling and Energy. Páginas: 625-632.

“Oxidación anódica de Ti-6Al-4V”. María Laura Vera. *Tercer Encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología de los Materiales*, Concepción del Uruguay, Entre Ríos. 12 y 13 agosto 2010. T08-143.

“Influencia del electrolito en las características de recubrimientos de TiO₂ obtenidos por oxidación anódica”. Ángeles M. Colaccio, Cristina A. González, Paula F. Wendler, María L. Vera,

Alicia E. Ares. *Tercer Encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología de los Materiales*, Concepción del Uruguay, Entre Ríos. 12 y 13 agosto 2010. T08-131.

“Obtención de recubrimientos cristalinos de TiO_2 mediante combinación de oxidación anódica de Ti-6Al-4V y tratamientos térmicos”. M. L. Vera, M. R. Rosenberger, D. G. Lamas, C. E. Schvezov, A. E. Ares. *IBEROMET XII y X CONAMET/SAM*. Viña del Mar, Chile, 2 al 5 de Noviembre de 2010. pp. T2-143.

2012- “Resistencia a la corrosión de recubrimientos anódicos de TiO_2 sobre Ti-6Al-4V”. Vera, María L., Linardi, Evelina, Lanzani, Liliana, Schvezov, Carlos E., Ares, Alicia E. *XII Congreso Nacional de Materiales y XII Congreso Iberoamericano de Materiales (IBEROMAT XII)*, Alicante, España, 30 Mayo al 1 de Junio 2012. ISBN 978-84-695-3316-1.

“Resistencia al desgaste de recubrimientos anódicos de TiO_2 sobre Ti-6Al-4V”. M. L. Vera, M. R. Rosenberger, C. E. Schvezov, A. E. Ares. *XII CONAMET/SAM 2012*. Valparaíso, Chile, 22 al 26 Octubre 2012

Presentaciones a Congresos

Presentaciones Orales

2008- “Primeros resultados de la oxidación térmica de la aleación Ti-6Al-4V en atmósfera de aire y de oxígeno electrolítico”. M. L. Vera, A. E. Ares, D. Lamas, C. E. Schvezov. *CONAMET/ SAM 2008: 8º Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales*. Santiago de Chile, Chile. 28-31 Octubre 2008.

2009- “Influencia de la textura y de la microestructura de la aleación Ti-6Al-4V en los óxidos obtenidos por oxidación anódica”. M.L. Vera, A.E. Ares, D.G. Lamas, M.R. Rosenberger, C.E. Schvezov. *SAM-CONAMET 2009: 9º Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales*. Buenos Aires, Argentina, 19-23 Octubre 2009.

“Obtención de Recubrimientos de TiO_2 por el Proceso Electroquímico de Oxidación Anódica de la Aleación Ti-6Al-4V”. Vera, María L., Ares, Alicia E., Schvezov, Carlos E. *VII Jornadas Científico Tecnológicas de la Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales de la Universidad Nacional de Misiones*, Posadas, Misiones, 27-30 Octubre 2009.

2010- “Fabrication and characterization of TiO_2 films on Ti-6Al-4V by anodic oxidation”. Vera, M. L.; Ares, A. E.; Rosenberger, M.R.; Lamas, D.G.; Schvezov, C.E. *TMS 2010 Annual Meeting & Exhibition*. Seattle, WA, Estados Unidos. February 14-18, 2010.

“Películas amorfas y cristalinas de TiO_2 obtenidas mediante oxidación anódica de Ti-6Al-4V y tratamientos térmicos”. Vera, María Laura; Rosenberger, Mario Roberto; Lamas, Diego Germán; Schvezov, Carlos Enrique; Ares, Alicia Esther. *VI Reunión Anual de la Asociación Argentina de Cristalografía*. Buenos Aires, 13-15 de Octubre de 2010.

2011- “Revisión y selección de ensayos de hemocompatibilidad para materiales de prótesis de válvulas cardíacas mecánicas”. Schuster, Jonathan; Vera, María Laura; Schvezov, Carlos E.; Rosenberger, Mario R.; *VIII Jornadas Científico Tecnológicas de la Facultad de Ciencia Exactas, Químicas y Naturales*, Posadas, 2 al 4 Noviembre 2011.

“Resistencia a la corrosión de recubrimientos de TiO_2 obtenidos por oxidación anódica de Ti-6Al-4V”. Vera, María L., Linardi, Evelina, Lanzani, Liliana, Kociubczyk, Alex I., Schvezov, Carlos E., Ares, Alicia E.; *VIII Jornadas Científico Tecnológicas de la Facultad de Ciencia Exactas, Químicas y Naturales*, Posadas, 2 al 4 Noviembre 2011.

2012- “Resistencia al desgaste de recubrimientos anódicos de TiO_2 sobre Ti-6Al-4V”. M. L. Vera, M. R. Rosenberger, C. E. Schvezov, A. E. Ares. *XII CONAMET/SAM 2012*. Valparaíso, Chile, 22 al 26 Octubre 2012.

Presentaciones en Posters

2008- “Preparación y caracterización superficial de recubrimientos de dióxido de titanio obtenidos por oxidación anódica de la aleación Ti6Al4V. Primeros avances”. Vera, M. L.; Ares, A. E.; Lamas, D.; Schvezov, C. E. *93 Reunión Nacional de Física Argentina – XII Reunión de la Sociedad Uruguaya de Física – 1era Reunión Conjunta AFA-SUF 2008*. 15-19 Septiembre 2008.

“Oxidación térmica de la aleación Ti-6Al-4V en atmósfera de aire y de oxígeno electrolítico. Primeros Avances”. M. L. Vera, J. Nuñez, A. E. Ares, C. E. Schvezov. *Segundo Encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología de Materiales*. Posadas. 16 y 17 Octubre 2008.

“Estructuras cristalinas presentes en los recubrimientos de TiO_2 obtenidos por oxidación anódica y térmica de la aleación Ti-6Al-4V”. Vera, María Laura; Ares, Alicia Esther; Lamas, Diego Germán; Schvezov, Carlos Enrique. *IV Reunión de la Asociación Argentina de Cristalografía*. Bahía Blanca, 29-31 Octubre 2008.

“Recubrimientos de TiO_2 obtenidos por oxidación anódica y térmica de la aleación Ti-6Al-4V”. Vera, María Laura; Ares, Alicia Esther; Lamas, Diego Germán; Schvezov, Carlos Enrique. *VI Taller Iberoamericano de Educación en Ciencia e Ingeniería de Materiales Barcelona*. Barcelona, España, 01-02 Diciembre 2008.

2009- “Análisis de los parámetros durante la obtención de recubrimientos de TiO_2 por el proceso electroquímico de Oxidación Anódica de la aleación Ti-6Al-4V”. María L. Vera; Alicia E. Ares; Diego G. Lamas; Carlos E. Schvezov. *XVI Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica*. Salta, Argentina, 18-21 Mayo 2009.

“Cálculo del espesor de recubrimientos anódicos de TiO_2 a partir de mediciones de reflectometría de rayos X”. M. L. Vera, A. E. Ares, M. R. Rosenberger, D. G. Lamas y C. E. Schvezov. *V Reunión de la Asociación Argentina de Cristalografía*. Posadas, 12-14 Agosto 2009.

“Fabrication and characterization of haemocompatible TiO_2 films by thermal and anodic oxidation techniques”. M. L. Vera, A. E. Ares, M. R. Rosenberger and C. E. Schvezov. *BIOOMAT: 1º Taller de Órganos Artificiales, Biomateriales e Ingeniería de Tejidos*. Rosario, Santa Fé, Argentina, 25-27 Agosto 2009.

“Determinación por reflectometría de rayos X del espesor de recubrimientos de TiO_2 obtenidos por oxidación anódica”. Vera M.L., Ares A.E., Rosenberger, M.R., Lamas D.G. y Schvezov C.E. *94º Reunión Nacional de Física*. Rosario, Santa Fé, Argentina. 14–18 Setiembre 2009.

“Preparation and surface characterization of TiO_2 layers on Ti-6Al-4V by anodic oxidation technique”. M. L. Vera, A. E. Ares, D. G. Lamas and C. E. Schvezov. *ICAM: 11th International Conference on Advanced Materials*. Rio de Janeiro, Brasil, 20-25 Septiembre 2009.

“Electropulido de titanio de pureza comercial utilizando una solución alcohólica como electrolito. Primeros resultados”. Alterach, M.A.; Vera, M. L.; Rosenberger, M. R.; Ares, A. E.; Schvezov, C. E. *SAM-CONAMET 2009: 9º Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales*. Buenos Aires, Argentina, 19-23 Octubre 2009.

2010- “Characterization of TiO_2 films made by anodic oxidation on Ti-6Al-4V”. Vera, M. L., Ares, A.E., Rosenberger, M. R., Lamas, D. G., and Schvezov, C.E. *20º Reunión Anual de Usuarios Laboratorio Nacional de Luz Sincrotron (LNLS)*, Campinas, Sao Paulo-Brasil. 22 y 23 Febrero 2010.

“Synchrotron X-ray characterization of haemocompatible TiO₂ nano-films”. M. A. Alterach, M. L. Vera, D. G. Lamas, M. R. Rosenberger, A. E. Ares, C. E. Schvezov. *The 16th International Conference on Crystal Growth (ICCG-16)*, Beijing, China, August 8-13, 2010.

“Oxidación anódica de Ti-6Al-4V”. María Laura Vera. *Tercer Encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología de los Materiales*, Concepción del Uruguay, Entre Ríos. 12 y 13 agosto 2010.

“Influencia del electrolito en las características de recubrimientos de TiO₂ obtenidos por oxidación anódica”. Ángeles M. Colaccio, Cristina A. González, Paula F. Wendler, María L. Vera, Alicia E. Ares. *Tercer Encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología de los Materiales*, Concepción del Uruguay, Entre Ríos. 12 y 13 agosto 2010.

“Obtención de recubrimientos cristalinos de TiO₂ mediante combinación de oxidación anódica de Ti-6Al-4V y tratamientos térmicos”. M. L. Vera, M. R. Rosenberger, D. G. Lamas, C. E. Schvezov, A. E. Ares. *IBEROMET XII y X CONAMET/SAM*. Viña del Mar, Chile, 2 al 5 de Noviembre de 2010.

2011. **“Characterization of TiO₂ nano-films obtained by anodic oxidation of Ti-6Al-4V”.** María Laura Vera, Angeles Colaccio, Diego Lamas, Carlos Schvezov, Alicia Ares. *XXII Congress of the IUCr*, Madrid, España, 22 al 30 Agosto 2011.

“Adherencia de recubrimientos anódicos de TiO₂ sobre Ti-6Al-4V”. María Laura Vera, Mario Rosenberger, Carlos Schvezov, Alicia Ares. *XI SAM/CONAMET 2011*. Rosario, 18 al 21 Octubre 2011.

“Recubrimientos de TiO₂ obtenidos por oxidación anódica de aleaciones de titanio en diferentes electrolitos ácidos”. Buttner, Carina A., Vera, María L., Colaccio, Ángeles M., González, Cristina A., Schvezov, Carlos E., Ares, Alicia E. *VIII Jornadas Científico Tecnológicas de la Facultad de Ciencia Exactas, Químicas y Naturales*, Posadas, 2 al 4 Noviembre 2011.

2012. **“Resistencia a la corrosión de recubrimientos anódicos de TiO₂ sobre Ti-6Al-4V”.** Vera, María L., Linardi, Evelina, Lanzani, Liliana, Schvezov, Carlos E., Ares, Alicia E. *XII Congreso Nacional de Materiales y XII Congreso Iberoamericano de Materiales (IBEROMAT XII)*, Alicante, España, 30 Mayo al 1 de Junio 2012. ISBN 978-84-695-3316-1.

“Oxidación anódica de Ti-6Al-4V en electrolitos alcalinos”. A.I. Kociubczyk, G.R. Kramer, C.A. Buttner, M.L. Vera, C.E. Schvezov, A.E. Ares, 4^{to} Encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencias de Materiales, Mar del Plata. 8-10 Octubre 2012.

Parte D

APÉNDICES

Apéndice i

Nomenclatura y condiciones de oxidación de las probetas

En las siguientes tablas se presentan la nomenclatura y las condiciones en las que se obtuvieron las probetas mediante las técnicas de oxidación térmica (Tabla i.1), oxidación anódica (Tabla i.2) y oxidación anódica combinada con tratamientos térmicos (Tabla i.3).

Tabla i.1. Nomenclatura y condiciones en las que se obtuvieron las probetas mediante **oxidación térmica**.

<i>Probeta</i>	<i>Sustrato TiG5</i>	<i>Atmósfera</i>	<i>Temperatura [°C]</i>	<i>tiempo [h]</i>
<i>Ai-T650-t0,5</i>	<i>barra</i>	<i>Aire</i>	650	0,5
<i>Ai-T650-t2</i>	<i>barra</i>	<i>Aire</i>	650	2
<i>Ai-T650-t24</i>	<i>barra</i>	<i>Aire</i>	650	24
<i>Ox-T650-t0,5</i>	<i>barra</i>	<i>Oxígeno</i>	650	0,5
<i>Ox-T650-t2</i>	<i>barra</i>	<i>Oxígeno</i>	650	2
<i>Ai-T500-t0,5</i>	<i>plancha</i>	<i>Aire</i>	500	0,5
<i>Ai-T500-t1</i>	<i>plancha</i>	<i>Aire</i>	500	1
<i>TT-Ai-T500-t1</i>	<i>plancha</i>	<i>Aire</i>	500 (rampa 10 °C/min)	1
<i>Ai-T600-t0,5</i>	<i>plancha</i>	<i>Aire</i>	600	0,5
<i>Ai-T600-t1</i>	<i>plancha</i>	<i>Aire</i>	600	1

Tabla i.2. Nomenclatura y condiciones en las que se obtuvieron las probetas mediante oxidación anódica.

Probeta	Naturaleza Electrolito	Concentración Electrolito [M]	Voltaje [V]
S1-V10	ácido sulfúrico	1	10
S1-V20	ácido sulfúrico	1	20
S1-V30	ácido sulfúrico	1	30
S1-V40	ácido sulfúrico	1	40
S1-V50	ácido sulfúrico	1	50
S1-V60	ácido sulfúrico	1	60
S1-V70	ácido sulfúrico	1	70
S1-V80	ácido sulfúrico	1	80
S1-V90	ácido sulfúrico	1	90
S1-V100	ácido sulfúrico	1	100
S01-V20	ácido sulfúrico	0,1	20
S01-V40	ácido sulfúrico	0,1	40
S01-V60	ácido sulfúrico	0,1	60
S01-V70	ácido sulfúrico	0,1	70
S05-V20	ácido sulfúrico	0,5	20
S05-V40	ácido sulfúrico	0,5	40
S05-V60	ácido sulfúrico	0,5	60
S05-V70	ácido sulfúrico	0,5	70
S2-V20	ácido sulfúrico	2	20
S2-V40	ácido sulfúrico	2	40
S2-V60	ácido sulfúrico	2	60
S2-V70	ácido sulfúrico	2	70
S4-V20	ácido sulfúrico	4	20
S4-V40	ácido sulfúrico	4	40
S4-V60	ácido sulfúrico	4	60
S4-V70	ácido sulfúrico	4	70
F1-V20	ácido fosfórico	1	20
F1-V40	ácido fosfórico	1	40
F1-V60	ácido fosfórico	1	60
F1-V70	ácido fosfórico	1	70
A1-V20	ácido acético	1	20
A1-V40	ácido acético	1	40
A1-V60	ácido acético	1	60
A1-V70	ácido acético	1	70

Tabla i.3. Nomenclatura y condiciones en las que se obtuvieron las probetas mediante **oxidación anódica combinada con tratamientos térmicos.**

<i>Probeta</i>	<i>Naturaleza Electrolito</i>	<i>Concentración Electrolito [M]</i>	<i>Voltaje [V]</i>	<i>Temperatura [°C] Tratamiento Térmico de 1h</i>
<i>S1-V20-T500</i>	<i>ácido sulfúrico</i>	<i>1</i>	<i>20</i>	<i>500</i>
<i>S1-V40-T500</i>	<i>ácido sulfúrico</i>	<i>1</i>	<i>40</i>	<i>500</i>
<i>S1-V60-T500</i>	<i>ácido sulfúrico</i>	<i>1</i>	<i>60</i>	<i>500</i>
<i>S1-V20-T600</i>	<i>ácido sulfúrico</i>	<i>1</i>	<i>20</i>	<i>600</i>
<i>S1-V40-T600</i>	<i>ácido sulfúrico</i>	<i>1</i>	<i>40</i>	<i>600</i>
<i>S1-V60-T600</i>	<i>ácido sulfúrico</i>	<i>1</i>	<i>60</i>	<i>600</i>

Se han preparado un total 125 probetas (considerando duplicados) para realizar las caracterizaciones y la determinación de las propiedades.

Apéndice ii

Electropulido

INTRODUCCIÓN

De acuerdo al ámbito específico de aplicación, los equipos, instrumentos y/o dispositivos contruidos con titanio deben tener una adecuada terminación superficial, lo cual implica su tratamiento con distintos métodos de corte, desbaste y pulido [1-4]. Por ejemplo, en el área de los biomateriales para prótesis médicas, se puede necesitar una elevada rugosidad para una adecuada unión al hueso, o requerir una terminación de baja rugosidad para las aplicaciones hemocompatibles [1-4].

Como se ha detallado en el Capítulo IV, el pulido mecánico del titanio y sus aleaciones presenta muchas dificultades debido a que, durante la etapa de desbaste, se produce una gran deformación plástica y el mezclado del material, denominado “empaste”, que es difícil de eliminar sin utilizar reactivos químicos donde el componente principal es el ácido fluorhídrico, el cual es muy reactivo y peligroso. Otra desventaja del pulido mecánico o mecánico-químico, es el trabajo intensivo, dado que el pulido demanda mucho tiempo para lograr resultados satisfactorios. Una alternativa viable para reducir el trabajo y el tiempo empleados es el pulido electrolítico del material, técnica que convencionalmente utiliza el ácido perclórico, el cual debe manejarse con cuidado debido a que los productos de descomposición son muy explosivos [4, 5]. Por estos motivos, se investiga la técnica de electropulido de estos materiales utilizando una solución alcohólica de baja peligrosidad, lo que permitiría disminuir los riesgos implicados en su almacenamiento y manipulación, y la cual ha demostrado resultados satisfactorios para el titanio puro y para las aleaciones de titanio forjadas [5].

Experimental

En las experiencias se utilizaron planchas de TiG2 y TiG5 con un área total promedio de $2,5\text{ cm}^2$, a las cuales se les aplicaron distintos tratamientos superficiales antes de realizar el electropulido. Se utilizaron tres grupos de probetas: el primer grupo de probetas fue tratado con abrasivos de SiC hasta terminaciones superficiales de lija #60, #600 y #1000, el segundo grupo con su superficie pulida hasta terminación con pasta de diamante de $1\text{ }\mu\text{m}$, y el tercer grupo con la superficie tal como vino de fábrica. Dichos tratamientos se hicieron sobre un lado de la plancha, dejando el otro lado sin tratar. En algunos casos se dejaron sin tratar ambos lados.

Se han probado diferentes condiciones superficiales, de agitación, tensiones, densidades de corrientes y tiempos. Como electrolito se utilizó una solución formada de 10,86 g de cloruro de aluminio y 25 g de cloruro de zinc en una mezcla de 70 ml de alcohol etílico (absoluto) y 30 ml de alcohol isopropílico. La agitación del electrolito se realizó de dos formas: mediante un agitador magnético y mediante el uso de ultrasonido.

Las experiencias fueron desarrolladas utilizando una fuente de corriente continua con regulador de tensión, con una variación en tensión de $\pm 7\text{ V}$ y en corriente de $\pm 15\text{ mA}$, por tal motivo se dan los valores medios. En la Figura ii.1 se muestra una fotografía de la celda electrolítica compuesta del material a pulir, funcionando como ánodo, y otra plancha de titanio grado 2 como cátodo, ambos sumergidos verticalmente en el electrolito. La probeta a pulir se sumergió parcialmente para obtener un área sumergida de $2,5\text{ cm}^2$ y la separación entre el ánodo y el cátodo fue de 1 cm.

Los resultados se compararon mediante observaciones macroscópicas, realizadas a ojo desnudo, y microscópicas en microscopio óptico.

En la Tabla ii.1 se detallan las condiciones superficiales, de agitación, tensiones, densidades de corrientes y tiempos aplicados en los ensayos de electropulido.



Figura ii.1. Disposición de la celda electrolítica para realizar el electropulido.

Tabla ii.1. Condiciones utilizadas en los ensayos de electropulido.

<i>Ensayo</i>	<i>Agitación</i>	<i>Condición superficial</i>	<i>Tensión media (V)</i>	<i>i media (mA/cm²)</i>	<i>Tiempo (min)</i>	<i>T(°C)</i>
1	Sí, fuerte	#1000 un lado	34	78,7	15	28 - 30
2	Sí, fuerte	#1000 un lado	20	63,1	15	28 - 30
3	No	Sin tratar	23	69,9	15	28 - 30
4	No	Sin tratar	25	53,8	15	28 - 30
5	No	Sin tratar	21,5	56,5	15	28 - 30
6	Sí, moderada	Sin tratar	20	56,7	15	28 - 30
7	Sí, moderada	Sin tratar	22,5	55,7	15	28 - 30
8	No	#1000 un lado	17	70,5	30	28 - 30
9	No	diamante 1 μ m	19	62,7	30	28 - 30
10	No	Sin tratar	16,5	66,4	45	26 - 35
11	Sí, moderada	Sin tratar	25,5	79,2	30	24,5 - 35
12	No	Sin tratar	47,5	163,1	15	28 - 58
13	No	Sin tratar	19	80,6	30	Sin medir
14	No	Sin tratar	20	134,5	15	Sin medir
15	Sí, moderada	Sin tratar	22	73,5	30	26 - 37,5
16	No	Sin tratar	19	139,6	30	30 - 38
17	Ultrasonido	Sin tratar	15,5	85,5	15	Sin medir
18	Ultrasonido	Sin tratar	17,5	89,7	15	25 - 30,5
19	Sí, moderada	Sin tratar	22,5	103,6	15	27 - 40
20	No	#60 un lado	20,45	78	30	29 - 35
21*	No	#600 un lado	18,05	94,6	30	29 - 35
22	No	#60 un lado	17,8	73,8	58	29 - 33,5
23	No	#60	20,15	85,7	45	21,5 - 33
24	No	#60	19,7	57,2	30	22 - 26

*Ensayos realizados sobre una plancha de aleación de TiG5.

Resultados y discusión

Se obtuvieron superficies brillantes y homogéneas, pero que mantienen la macro-
rugosidad inicial del material. Además, en las planchas de Ti cp, y en la aleación de TiG5, se
pudo obtener un revelado de la microestructura, permitiendo observar granos y fases del sustrato,
que en general se revelan utilizando la solución Kroll.

Todas las superficies tratadas con desbaste y pulido mecánico previo al electropulido, presentaron una superficie con gran empaste, que tuvo gran influencia sobre el aspecto de la superficie luego del electropulido.

Los ensayos número 8 y 9 dieron los mejores resultados, cuyas características se detallan en la Tabla ii.1. Macroscópicamente las superficies electropulidas de las probetas 8 y 9, aparecen limpias, brillantes, reflectantes y sin color, como se puede observar en la Figura ii.2 (a). Cada probeta tenía una cara sin tratar y otra desbastada como se detalla en la Tabla ii.1. En las caras no tratadas se obtuvo una terminación lisa y brillante, mientras que en las caras desbastadas previamente se observó una superficie brillante y picada, por lo tanto, de menor calidad. En ambas probetas, este hecho se produjo en las caras que tenían empaste.

La probeta del ensayo 23 tuvo un tratamiento superficial de desbaste con abrasivo #60 en ambos lados. En este caso, al igual que en los ensayos 8 y 9, luego de realizar el electropulido se observó una superficie brillante pero ondulada debido a los surcos de abrasión de la lija, los cuales no fueron suavizados con el electropulido.

En el ensayo 24 se repitieron las condiciones del ensayo 23, con menores densidades de corriente y tiempo aplicados, con las que nuevamente se obtuvo una superficie brillante y reflectiva, sin coloración, que reproduce la rugosidad de los surcos de abrasión iniciales.

Los resultados de TiG5, ensayo número 21, en las mismas condiciones que las probetas 8 y 9, muestran que se obtuvo un electropulido parejo con una superficie brillante, sin color y reflectiva, pero que mantuvo la macro-rugosidad inicial.

Al utilizar densidades de corrientes elevadas, como en el caso del ensayo 12, Figura ii.2 (b), se obtuvo una superficie opaca, con picado severo.

Cuando se realizó el electropulido con agitación del electrolito mediante un agitador magnético, se obtuvieron los siguientes resultados: en la probeta 15 se obtuvo una superficie brillante y macroscópicamente rugosa, con algunas zonas sobreatacadas y otras picadas, lo que podría deberse a un ataque desparejo debido a una agitación direccional [6], todo esto produce una superficie no reflectiva. En la probeta 11 se obtuvieron los mismos resultados que en la 15, y además, se formaron grandes manchas negras. Esto podría deberse al método de agitación utilizado, que produce una agitación direccional y/o a la posición de la probeta dentro de la celda.

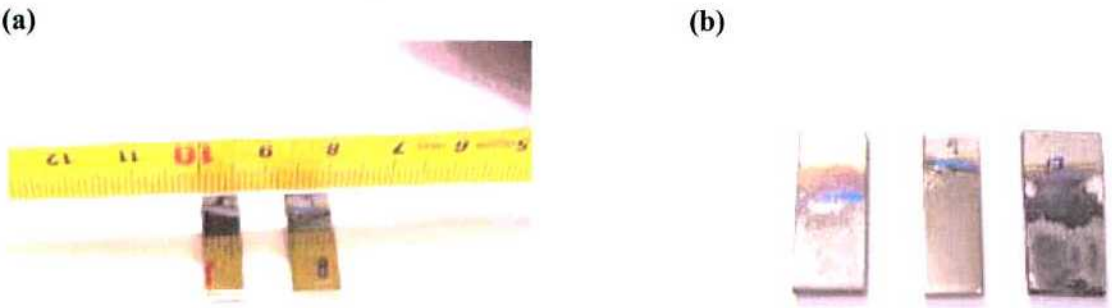


Figura ii.2. a) Superficies reflectantes de las probetas 8 y 9; b) Comparación de resultados: de izquierda a derecha, probetas 12, 9 y 17.

Tabla ii.2. Influencia de los distintos parámetros en la superficie electropulida.

Parámetros	Variantes	Probetas	Resultados
Preparación inicial de la superficie	Como viene de fábrica	3-7, 10-19	Terminación lisa, brillante reflectantes y sin color.
	#60	20, 22	Superficie ondulada debido a que los surcos de abrasión de la lija no fueron suavizados.
	#600	21	Las probetas presentaban empaste, por lo que la superficie resultó brillante y picada.
	#1000	1, 2, 8	
Agitación del electrolito	1 μm	9	Superficie brillante y macroscópicamente rugosa, con zonas sobreatacadas, picadas y con grandes manchas negras por el ataque despasejo.
	Agitación magnética	1, 2, 6, 7, 11, 15, 19	
	Ultrasonido	17, 18	
	Sin agitación	3-5, 8-10, 12-14, 16, 20-24	
Tiempo de pulido	15 min	1-3, 12, 17-19	Superficie brillante y rugosa.
	15 min + 15 min	4, 5 6, 7	La segunda etapa produjo un crecimiento de óxido, que provocó una superficie muy picada y opaca.
	30 min	8, 9, 11, 15, 16, 20, 21, 24	Mejor terminación.
	> 45 min	22, 23	Sobreataque.
Densidad de corriente	< 100	1-11, 13, 15, 17, 18, 20-24	Densidades de corrientes elevadas dieron superficies opacas, con un picado muy severo.
	> 100	12, 14, 16, 19	

En los ensayos 4 y 5 sin agitación, y en los ensayos 6 y 7 con agitación, se intentó un electropulido en dos etapas de 15 min cada una. En todos los casos, la primera etapa dio una superficie brillante y rugosa, mientras que la segunda etapa produjo un crecimiento de óxido, que provocó una superficie picada y opaca. Por este motivo se decidió no realizar el electropulido en más de una etapa.

En los ensayos 17 y 18 se produjo la agitación mediante ultrasonido, con la que se obtuvieron superficies picadas y rugosas que las volvieron opacas, y con color, tal como se observa en la probeta 17, Figura ii.2 (b), donde se la compara con las probetas 12 y 9. Debido a esto se decidió descartar el ultrasonido como método de agitación para nuestro sistema.

Las observaciones macroscópicas mencionadas se resumen en la Tabla ii.2.

Mediante observaciones al microscopio óptico de la superficie electropulida de las probetas 8 y 9, se observó una superficie lisa y con revelado de granos en la cara sin pretratamiento. En la Figura ii.3 (a) y Figura ii.3 (b) se observan las micrografías de la probeta 8 antes y después del electropulido.

Las micrografías de la superficie de TiG5, se muestran en la Figura ii.3 (c) y Figura ii.3 (d) antes y después del electropulido, respectivamente. Al igual que en los casos anteriores con TiG2; se logró revelar la microestructura del TiG5.

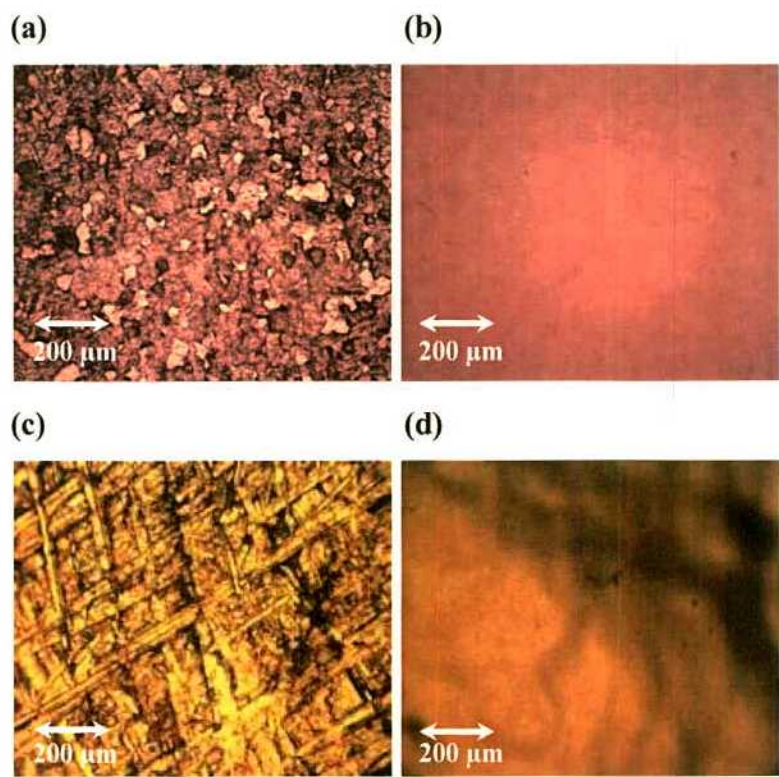


Figura ii.3. Las superficies de titanio grados 2 y 5 antes a) y c) y después b) y d) del electropulido.

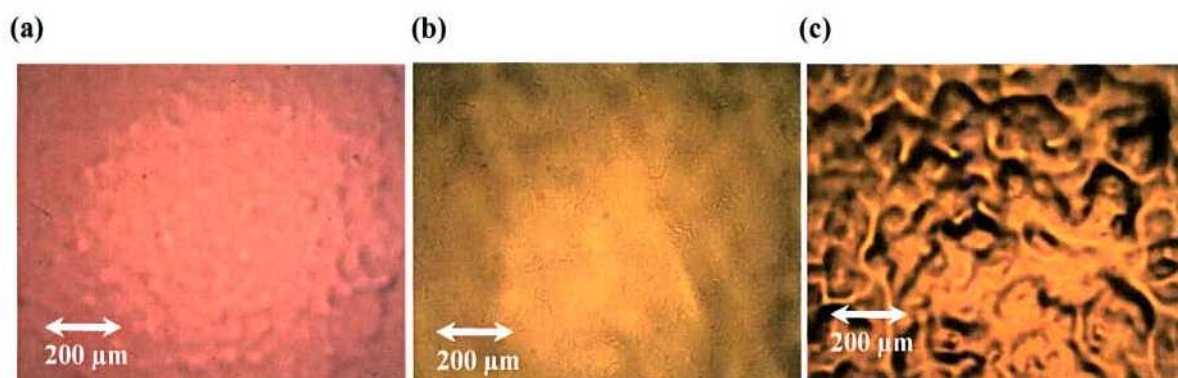


Figura ii.4. a) Efecto del empaste; b) ataque irregular de granos; c) agitación en el electropulido.

En las caras pulidas mecánicamente y con empaste de la probeta 9, se obtuvo el revelado de los granos, pero con una superficie con elevaciones y depresiones puntuales del tamaño de los granos, aproximadamente de $25\ \mu\text{m}$ (Figura ii.4 (a)).

En el caso de la probeta 23 se obtuvo el revelado de la microestructura del material, observándose bordes de granos, pero dentro de los granos se presentó una superficie irregular debida al ataque desperejo (ver Figura ii.4 (b)).

En la Figura ii.4 (c) puede observarse el efecto de la agitación sobre el electropulido de la (probeta 15), en la que se obtuvo una superficie irregular.

RESUMEN Y CONCLUSIONES

Las principales conclusiones son las siguientes:

- El electrolito utilizado muestra ser adecuado para el electropulido de titanio.
- Se lograron obtener superficies brillantes y homogéneas, pero manteniendo la macro-rugosidad inicial del material.
- En las planchas de titanio puro, y en la de aleación de titanio grado 5, se pudo obtener un revelado de la microestructura, lo que permitió observar granos y fases del sustrato.
- La preparación superficial del material antes del electropulido es muy importante. La rugosidad inicial del sustrato antes del electropulido debe ser muy baja, debido a que este elimina las micro-rugosidades pero no elimina las macro-rugosidades.
- Si la superficie inicial presenta empaste, luego del electropulido no quedará lisa ya que presentará picado o irregularidades.
- La densidad de corriente no debe superar los $100\ \text{mA}/\text{cm}^2$, ya que produce una superficie muy opaca y picada.

- Las densidades de corriente que produjeron superficies brillantes estuvieron entre los 57 y los 95 mA/cm², y las tensiones en el rango de 17 V y 21 V.
- La agitación durante el electropulido no dio buenos resultados, ya que podría deberse a la formación de un flujo direccional del electrolito, lo cual se puede corregir en futuras experiencias. El ultrasonido no funcionó como método de agitación durante el electropulido, dando como resultado superficies muy dañadas.
- El electropulido realizado en varias etapas produjo resultados de muy mala calidad, por lo que debe ser realizado en una sola etapa, sin interrupciones de corriente.

A partir de los resultados positivos de esta primera etapa, se tiene un mejor conocimiento del sistema, de tal manera que permitirá diseñar las futuras experiencias. Los cuidados a tener en cuenta en las futuras experiencias deben centrarse en un riguroso control de la densidad de corriente. Además, se estudiarán los efectos de realizar nuevos tratamientos previos y posteriores al electropulido.

REFERENCIAS del Apéndice ii

- [1] G. Lütjering, J.C. Williams: Titanium; Springer, 2003.
- [2] C. Leyens, M. Peters: Titanium and titanium alloys. Fundamentals and applications; Wiley-VCH, 2004.
- [3] A. Kuhn: Handle with care: What you should know about the blasting and polishing of titanium and its alloys; Metal Finishing, 103 (7-8) (2005) 28-31.
- [4] A. Kuhn: The electropolishing of titanium and its alloys; Metal Finishing, 102 (6) (2004) 80-86.
- [5] K. Tajima, M. Hironaka, K. Chen, Y. Nagamatsu, H. Kakigawa, Y. Kozono: Electropolishing of CP titanium and its alloys in an alcoholic solution-based electrolyte; Dental Materials Journal, 27(2) (2008) 258-265.
- [6] Chemical and Electrolytic Polishing, Metallography and Microstructures, ASM Handbook; ASM International, 9 (2004) 281-293.

Apéndice iii

Cálculos a partir de datos de Reflectometría de Rayos X

Como se ha mencionado en los Capítulos V, VI y VIII, los espesores de los recubrimientos se calcularon a partir de las mediciones de Reflectometría de Rayos X (RRX). En estos Capítulos se presentaron las curvas de RRX, graficadas como intensidad en función del ángulo de incidencia (θ) y en el presente Apéndice se describen los métodos de cálculo utilizados.

Según se ha descrito en el Capítulo II, de las diferentes partes de las curvas de RRX se puede obtener diferente información de la película y del sustrato. De la primera parte (a bajos valores de θ) se puede calcular la densidad de la película; a partir de la distancia entre los picos y los valles de las oscilaciones se puede determinar el espesor de la película y a partir de la disminución de la intensidad de reflexión y de la amplitud de las oscilaciones a medida que aumenta θ se puede inferir la rugosidad superficial de la interfaz sustrato/película y de la interfaz película/aire.

Para el cálculo de la densidad y espesor, se utilizaron 3 métodos: 1) dos métodos simples y directos para calcular, de manera independiente, por un lado la densidad y por otro el espesor; 2) un método combinado para calcular conjuntamente la densidad y el espesor; 3) un software comercial, basado en el Método de Parrat, que permite el ajuste de los datos experimentales para determinar la densidad, el espesor y la rugosidad. Los tres métodos se ilustran con los resultados de los recubrimientos obtenidos mediante la oxidación anódica con H_2SO_4 1 M a diferentes voltajes (Capítulo VI).

1) Métodos Simples

- Cálculo de la densidad (ρ_m)

Con la primera parte de la curva de RRX (a bajos θ) se puede obtener la densidad de la película a partir de ángulo θ_c de reflexión total.

Un método práctico que se utiliza para calcular θ_c consiste en normalizar los valores medidos de la intensidad reflejada (I) con el valor máximo ($I_{\text{máx}}$) y encontrar el ángulo θ correspondiente a $I/I_{\text{máx}}=0,5$ (Figura iii.1) [1-3], que indicaría que la intensidad reflejada decae al 50% y parte del haz comienza a penetrar en el material [4, 5].

Con el valor experimental de θ_c , se puede calcular δ a partir de la Ecuación 1, que surge de la Ecuación 8 del Capítulo II, en el que se expusieron tanto la teoría como las ecuaciones que relacionan el índice de refracción (n) con sus componentes de dispersión $\delta(\lambda)$ y de absorción $\beta(\lambda)$.

$$\delta = \frac{1}{2} \theta_c^2$$

(1)

El *Center for X-Ray Optics (CXRO)* del *Lawrence Berkeley Nacional Laboratory* [2], presenta en su página *web* (<http://www.cxro.lbl.gov>) un programa que permite calcular $\delta(\lambda)$ y $\beta(\lambda)$ para determinado valor de densidad másica (ρ_m) de un material. Esto permite encontrar el valor de ρ_m que se corresponde con el valor de δ calculado experimentalmente con la Ecuación 1 y determinar si tiene sentido físico de acuerdo a los valores de ρ_m disponibles en la literatura para ese material.

En la Tabla iii.1 se presentan valores de densidades teóricas del titanio y del TiO_2 amorfo y cristalino (anatasa, rutilo y brookita).

Tabla iii.1. Valores teóricos de densidad del Ti y de las diferentes fases, amorfa y cristalinas, de TiO_2 .

	ρ_m [g/cm ³]
<i>TiO₂ amorfo</i>	3,03 [6]
<i>anatasa</i>	3,86 [7, 8]
<i>rutilo</i>	4,25 [6, 8]
<i>brookita</i>	4,14 [7, 8]
<i>Titanio</i>	4,54 [6]

En la técnica de RRX, la alineación del haz incidente con respecto a la muestra es un paso experimental crítico para la determinación del ángulo θ_c , ya que el fenómeno de reflexión total ocurre cuando la radiación incidente y la radiación reflejada tienen el mismo ángulo con respecto a la superficie de la muestra. Como puede observarse en la Figura iii.1, este fenómeno de reflexión es muy sensible a los cambios en la intensidad que se dan con el ángulo de incidencia de los rayos X [3, 4].

Experimentalmente esto se traduce en una gran demanda de tiempo para conseguir la alineación necesaria para la determinación exacta de la densidad. Para realizar un estudio comparativo de las densidades de las películas es necesario dedicarse exclusivamente al barrido en la primera parte de la curva para un cálculo preciso de los ángulos de reflexión.

Como en el presente trabajo el objetivo principal de las mediciones de RRX realizadas en el LNLS era el cálculo del espesor, se decidió dedicar el tiempo a un correcto barrido de la parte de la curva que presenta las oscilaciones. Es por esto que con los datos obtenidos no se ha encontrado concordancia entre los resultados de densidades con los diferentes métodos de cálculo utilizados (ver Tabla iii.2). Si bien se hallaron valores similares a los mencionados en la literatura para recubrimientos de TiO_2 amorfos (Tabla iii.1) el error supera en algunos casos el 50%, ya que por propagación de errores se acentúan los errores experimentales, y los resultados obtenidos no son confiables.

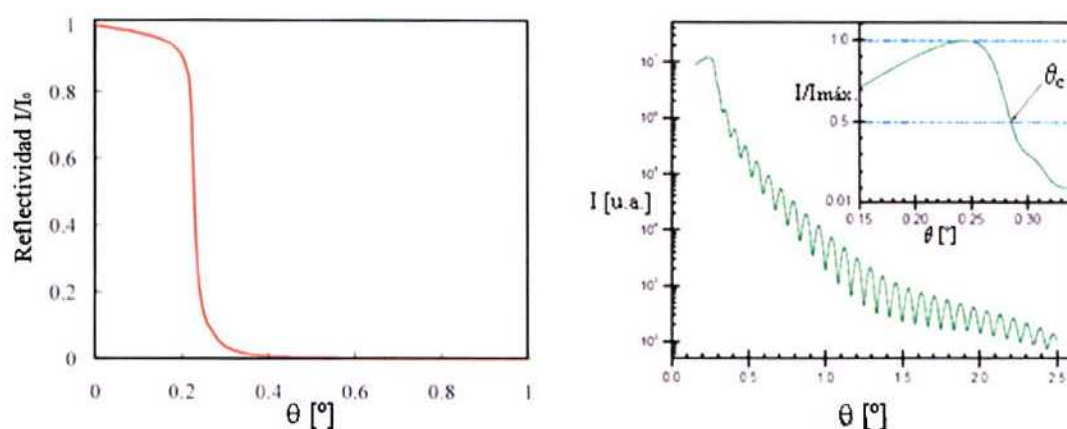


Figura iii.1. Representación de la determinación de la densidad. Adaptación de [4].

- Cálculo del espesor (e_1)

Para procesar los datos se realizó un programa en un *software* comercial (Matlab®). El mismo permitió suavizar y obtener la derivada de los datos experimentales para calcular automáticamente los máximos y mínimos de las curvas de reflectometría. Una vez obtenidos los

valores de θ_m correspondientes a los picos y valles se pasaron a una planilla de cálculo.

Se calculó la diferencia entre valores de θ_m correspondientes a los picos sucesivos ($\Delta\theta_m$) para valores de $\theta_m \geq 4\theta_c$ [9] y utilizando la Ecuación 2 (deducida de la Ley Bragg, según se describió en el Capítulo II) se calcularon los espesores (e_1) para las diferentes muestras. En la Tabla iii.2 se presentan tanto los valores de $\Delta\theta_m$ como los espesores de los recubrimientos obtenidos mediante oxidación anódica con H_2SO_4 1 M a diferentes voltajes (Capítulo VI).

$$e_1 = \frac{\lambda}{2\Delta\theta} \quad \lambda_{Cu K\alpha} = 0,155015 \text{ nm} \quad (2)$$

2) Método Combinado

Este método utiliza la Ley de Bragg modificada (Ecuación 3):

$$\theta_m^2 = \theta_c^2 + (m + \Delta m)^2 \frac{\lambda^2}{4e_2^2} \quad (3)$$

Donde m es el orden de reflexión que corresponde a cada máximo y mínimo. Para determinar el orden, se consideró que para $m = 0 \rightarrow \theta = 0^\circ$.

Δm toma valores de $\Delta m = 0$ para los picos y $\Delta m = 1/2$ para los valles, ya que corresponde a un caso en el que la película es menos densa que el sustrato (Tabla iii.1.) [1, 2].

Al graficar θ_m^2 vs. $(m + \Delta m)^2$ para cada muestra se obtuvieron los puntos que se muestran en la Figura iii.2, en los cuales se observa una clara tendencia lineal. Siguiendo la Ecuación 3, a partir de las pendientes ($\lambda^2/4e_2^2$) de cada una de las rectas se determinaron los espesores (e_2) de los recubrimientos obtenidos a cada voltaje. Los valores de las pendientes y de los espesores se muestran en la Tabla iii.2.

A partir de la ordenada al origen de las rectas (θ_c^2) se calculó la densidad másica ρ_m [gr/cm³] de las películas, mediante la siguiente expresión:

$$\rho_m = \frac{1}{r_e N_0 \lambda^2} \frac{A \theta_c^2}{Z} = 7,8 \cdot 10^4 \cdot \frac{A \theta_c^2}{Z} \quad (4)$$

Donde, r_e : radio del electrón = $2,813 \cdot 10^{-6}$ nm [10];

N_0 : número de Avogadro;
 A : masa atómica;
 Z : número atómico;

Los valores de θ_c y de ρ_m se presentan en la Tabla iii.2.

La principal dificultad de este método radica en la asignación correcta del orden de reflexión m ya que los primeros máximos se pierden durante la rápida caída de la intensidad de reflexión al ángulo crítico θ_c , como se observó en la Figura iii.1 [3].

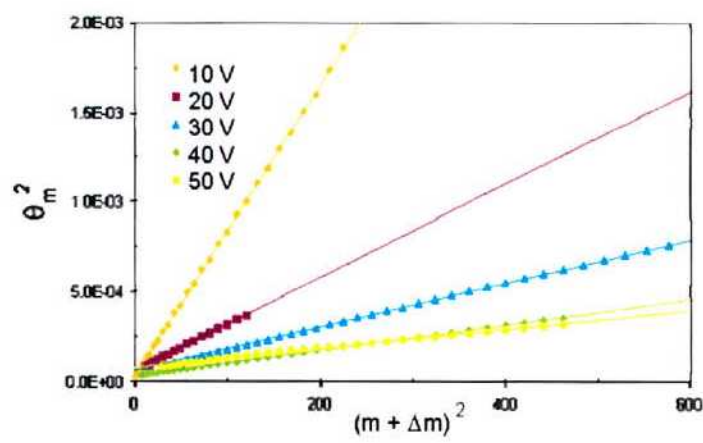


Figura iii.2. θ_m^2 vs. $(m + \Delta m)^2$ para las muestras obtenidas mediante oxidación anódica con H_2SO_4 1 M a diferentes voltajes.

Tabla iii.2. Parámetros característicos de cada modelo y espesores calculados a partir de ellos, de los recubrimientos obtenidos mediante oxidación anódica con H_2SO_4 1 M, a diferentes voltajes.

	1. Métodos Simples				2. Método Combinado				3. Método Parrat	
V [V]	θ_{c1} [rad]	ρ_{m1} [g/cm ³]	$\Delta\theta$ [rad]	e_1 [nm]	θ_{c2} [rad]	ρ_{m2} [g/cm ³]	$\lambda^2/4e_2^2$	e_2 [nm]	ρ_{m3} [g/cm ³]	e_3 [nm]
10	0,00456	3,40	$2,80 \cdot 10^{-03}$	28	0,00481	3,72	$8,11 \cdot 10^{-06}$	27	4,35	27
20	0,00582	5,55	$1,38 \cdot 10^{-03}$	56	0,00454	3,32	$2,61 \cdot 10^{-06}$	48	5,30	52
30	0,00533	4,66	$1,05 \cdot 10^{-03}$	74	0,00369	2,19	$1,21 \cdot 10^{-06}$	70	4,71	72
40	0,00536	4,71	$7,83 \cdot 10^{-04}$	99	0,00490	3,85	$7,06 \cdot 10^{-07}$	92	3,89	97
50	0,00705	8,14	$6,33 \cdot 10^{-04}$	122	0,00437	3,06	$4,73 \cdot 10^{-07}$	112	-	-

3) Método de Parrat

Para utilizar el programa comercial de procesamiento de datos de RRX, los datos experimentales de reflectividad deben normalizarse con respecto a $I_{\text{máx}}$ y se deben expresar en función de q que es la transferencia de momentum (*momentum transfer*) que se define como [3]:

$$q = 4\pi \frac{\sin \alpha}{\lambda} \quad (5)$$

Para iniciar el ajuste es necesario suponer un modelo, es decir, decidir con qué número de capas de películas se ajustarán los datos e incluir las condiciones iniciales para el cálculo. En nuestro caso se ha considerado un sistema aire/película/sustrato, es decir considerando una película de una capa.

El programa solicita datos de las partes real e imaginaria del índice de refracción del material de cada capa:

$$\rho = \frac{2\pi}{\lambda^2} \delta$$

$$\text{Im} = \frac{2\pi}{\lambda^2} \beta$$

Como se ha mencionado previamente, tanto $\delta(\lambda)$ como $\beta(\lambda)$ de TiO_2 y de Ti se pueden encontrar en la página web de CXRO en función de la λ utilizada [2].

En la Figura iii.3 se presentan los resultados de los ajustes realizados (línea continua) superpuestos a los datos experimentales (círculos verdes), correspondientes a los recubrimientos realizados a 10, 20, 30 y 40 V. Puede observarse que ambas líneas tienen buena coincidencia en la parte de las curvas correspondientes a las oscilaciones intermedias. Sin embargo hay discrepancias en el comienzo y en el final de las curvas, razón por la cual el parámetro estadístico de ajuste R^2 difiere del valor ideal de 1. De acuerdo a esto, solamente son confiables los valores de espesores, que se obtienen de la parte de la curva con buena coincidencia. Los valores de ρ_m y e obtenidos se presentan en la Tabla iii.2.

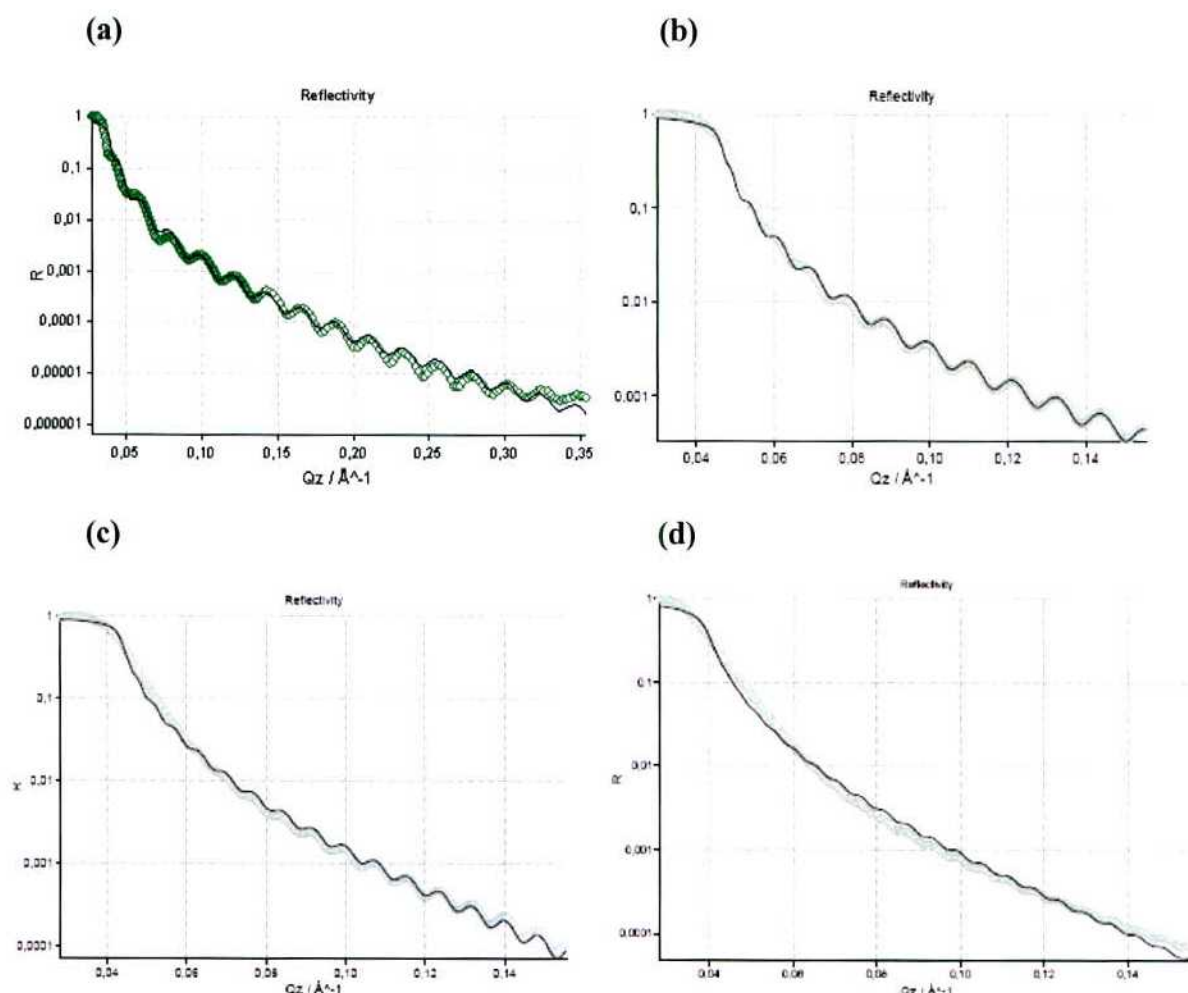


Figura iii.3. Gráficos de RRX obtenidos con el Parrat.

El error estimado en el cálculo de los espesores por los tres métodos es del 10%, asociado en el primer método a la determinación de $\Delta\theta$, en el segundo a la determinación del orden de reflexión (m) y en el tercero al ajuste de las curvas de RRX.

Es preciso aclarar que para el cálculo de los espesores de las probetas *SI-V60* y *SI-V40-T500* en cuyas curvas de RRX no se diferencian bien las oscilaciones (ver Capítulos VI y VIII respectivamente), no pudieron aplicarse los métodos descriptos, por lo que se utilizó el método de transformadas de Fourier discreta [5] con el programa *Mathematica*[®], que dio los valores presentados en los respectivos Capítulos. Este método se basa en el análisis de densidades de potencia en la curva de RRX, lo que permite identificar la frecuencia de las oscilaciones predominantes. Cada frecuencia está asociada a un único espesor de recubrimiento, si coexisten múltiples capas ó fracciones de recubrimientos de distinto espesor, la curva de RRX será una combinación de las señales de distinta frecuencia.

El método de la transformada de Fourier para el análisis de las curvas de RRX se contrastó con los resultados hallados por los otros métodos recalculando el espesor de la muestra

S1-V20 con total coincidencia entre los resultados.

De los métodos descritos se seleccionó el Método Combinado (N° 2) para calcular el espesor de los recubrimientos obtenidos mediante la oxidación térmica (Capítulo V) y la oxidación anódica seguida de tratamientos térmicos (Capítulo VIII). Las curvas de RRX y los espesores correspondientes calculados a partir de ellas se presentan en los mencionados Capítulos V y VIII, respectivamente.

REFERENCIAS del Apéndice iii

- [1] F. Huang: X-ray reflectivity thin film analysis - Some practical skills; Tutorial Seminar of Center for Materials for Information Technology; The University of Alabama, Tuscaloosa, January 14th, 2005.
- [2] D.G. Lamas: Incidencia rasante y reflectometría de rayos X. Seminario en el marco de la I Escuela de la Asociación Argentina de Cristalografía. Posadas, 10-11 Agosto, 2009.
- [3] A. Van der Lee: Grazing incidence specular reflectivity: theory, experiment, and applications. *Solid State Sciences*, 2 (2000) 257-278.
- [4] M. Yasaka: X-ray thin-film measurement techniques - X-ray reflectivity measurement; *The Rigaku Journal*, 26(2) (2010) 1-9.
- [5] F. Bridou, B. Pardo: Grazing X-ray reflectometry data processing by Fourier transform; *Journal of X-Ray Science and Technology*, 4 (1994) 200-216.
- [6] C.K. Dyer, J.S.L. Leach: Breakdown and efficiency of anodic oxide growth on titanium; *Journal of Electrochemical Society*, 125 (7) (1978) 1032-1038.
- [7] A. Cigada, M. Cabrini, P. Pedferri: Increasing of the corrosion resistance of the Ti-6Al-4V alloy by high thickness anodic oxidation; *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 3 (1992) 408-412.
- [8] D. Velten, V. Biehl, F. Aubertin, B. Valeske, W. Possart J. Breme: Preparation of TiO₂ layers on cp-Ti and Ti-6Al-4V by thermal and anodic oxidation and by sol-gel coating techniques and their characterization. *Journal of Biomedical Material Research*, 59 (2002) 18-28.
- [9] F. Huang: X-ray reflectivity studies of thin film; Internal Report of Center for Materials for Information Technology; The University of Alabama, Tuscaloosa, AL 35487, (2005) 1-8.
- [10] A. Gibaud, S. Hazra: X-ray reflectivity and diffuse scattering; *Current Science*, 78 (12) (2000) 1467-1477.

Apéndice iv

Caracterización de los recubrimientos anódicos de una firma comercial

INTRODUCCIÓN

Previamente al inicio del trabajo experimental de la presente Tesis, se realizó una búsqueda de empresas que realicen recubrimientos de TiO_2 mediante la técnica de oxidación anódica, a los efectos de conocer las características de los recubrimientos disponibles comercialmente, y pensando en la factibilidad del cambio de escala de la técnica para recubrir los dispositivos valvulares propuestos.

Se contactó con una firma comercial de acabado superficial de piezas de aluminio, titanio y aceros, que realiza recubrimientos de TiO_2 sobre aleaciones de titanio mediante la anodización y siguiendo la norma AMS 2488D [1]. Básicamente, la firma ofrece dos tipos de recubrimientos, uno decorativo de coloración de piezas, y otro al que describen como de mayor dureza.

Se prepararon probetas de las aleaciones de Ti (grado 2 y grado 5) de diferentes geometrías y con diferentes terminaciones superficiales, que se describen en la Tabla iv.1.

Tabla iv.1. Nomenclatura y detalle de terminaciones superficiales de las muestras enviadas para ser recubiertas por una firma comercial.

<i>Probetas</i>	<i>Geometría</i>	<i>Material</i>	<i>Terminación Superficial</i>
<i>A1</i>	<i>Caño</i>	<i>Ti grado 2</i>	<i>Desbaste grueso con lima</i>
<i>A2</i>			<i>Desbaste papel CSi # 600</i>
<i>A3</i>			<i>Desbaste papel CSi # 1200</i>
<i>A4</i>			<i>Desbaste papel CSi # 1200 +</i>
<i>A5</i>			<i>Decapado con Kroll</i>
<i>B1</i>	<i>Barra</i>	<i>Ti grado 5</i>	<i>Desbaste papel CSi # 1200 + Silice</i>
<i>C1</i>			<i>Desbaste papel CSi # 2000 + Silice</i>
<i>C2</i>			<i>Desbaste papel CSi # 2000 + Silice</i>
<i>C3</i>	<i>Plancha</i>	<i>Ti grado 2</i>	<i>Desbaste grueso de bordes</i>
<i>E1</i>			<i>Desbaste papel CSi # 1500 +</i>
<i>E2</i>			<i>Diamante 1μ + Silice</i>
<i>E3</i>			<i>Desbaste papel CSi # 1500 +</i>
			<i>Diamante 1μ + Silice</i>
			<i>Desbaste grueso de bordes</i>

Los recubrimientos fueron caracterizados siguiendo los procedimientos experimentales descritos en el Capítulo III.

Como se verá a continuación, las características superficiales de los recubrimientos son diferentes a las obtenidas en el presente trabajo de Tesis y no se verificaron en ellos las condiciones de homogeneidad y baja rugosidad superficial necesarias para las aplicaciones hemocompatibles, razón por la cual los resultados no se analizaron comparativamente en el cuerpo principal de la Tesis y se presentan en este Apéndice. La caracterización de estos recubrimientos permitirá considerarlos para otras posibles aplicaciones.

Color de los recubrimientos

En la Figura iv.1 (a) se observan los anillos cubiertos con un recubrimiento de color gris, que es completamente uniforme. Los orificios e indentaciones del anillo fueron recubiertos en su totalidad, sin evidencias de efectos de borde alrededor de los mismos. Del mismo modo, tanto la parte exterior como interior del anillo resultaron completamente recubiertos sin diferencias apreciables mediante microscopía óptica.

En la Figura iv.1 (b) y (c) se presentan las planchas recubiertas por la misma técnica, pero con diferente acabado superficial luego del anodizado. En la Figura iv.1 (b), se observa que

sobre la probeta está depositada una capa no homogénea de un color gris claro debida a que en este caso no se ha realizado un pulido final con esferas de vidrio luego del anodizado, que remueve el exceso de TiO_2 y permite ajustar dimensionalmente la pieza. En la Figura iv.1 (c), la plancha recubierta fue pulida luego del anodizado y se observa el recubrimiento homogéneo sobre toda la probeta, tal como se ha descrito en la Figura iv.1 (a).

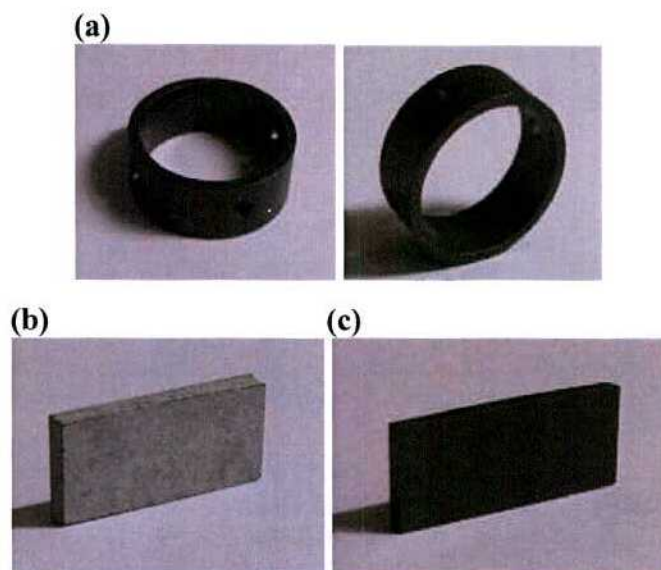


Figura iv.1. Fotografías de ejemplos de las probetas recubiertas por una firma comercial, obtenidas a partir de:
a) tubos; b) planchas.

Morfología y rugosidad de los recubrimientos

En las micrografías MEB de la Figura iv.2 se observa la superficie del óxido luego del pulido final post anodizado. En ellas puede observarse que la superficie se encuentra dañada por el tratamiento superficial del esmerilado por esferas de vidrio. Este tratamiento le da un aspecto superficial rugoso.

No se han hallado diferencias significativas entre las apariencias superficiales de los recubrimientos realizados sobre los sustratos de diferentes aleaciones de titanio y con distinta terminación superficial, probablemente debido a que el pulido que se realiza posterior al anodizado homogeniza la superficie.

Las medidas de rugosidad dieron un R_a de $0,36 \mu\text{m}$ y un R_z de $2,1 \mu\text{m}$. Estos valores superan ampliamente los valores buscados en los recubrimientos para aplicaciones hemocompatibles ($R_a < 50 \text{ nm}$), razón por la cual, como se ha mencionado previamente, no se los ha evaluado comparativamente con los recubrimientos sintetizados durante el desarrollo de la Tesis.

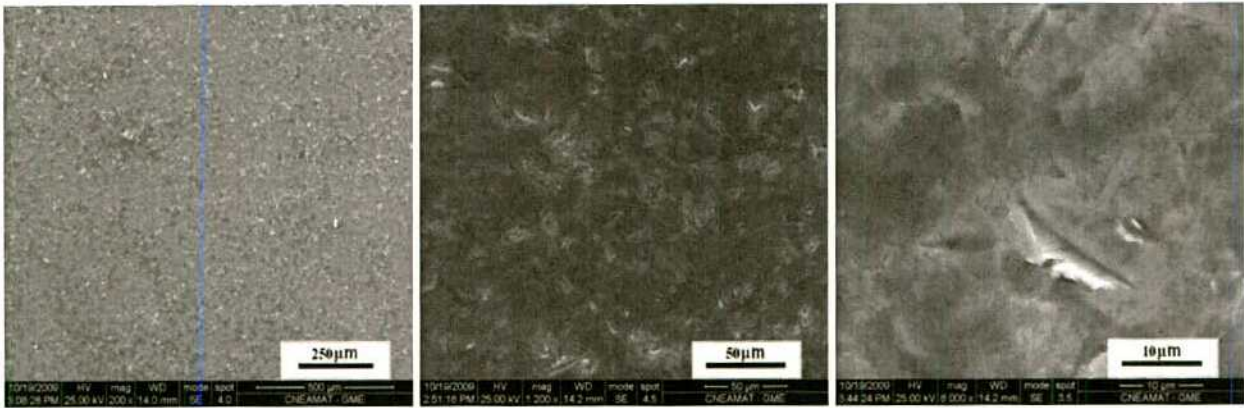


Figura iv.2. Micrografías MEB a diferentes aumentos de la superficie de los recubrimientos.

Como se ha mencionado previamente, la empresa que realizó los recubrimientos se basa en la norma AMS 2488D [1] que describe el tratamiento anódico de las aleaciones de titanio con soluciones alcalinas de pH superior a 13. Según estudios preliminares realizados dentro del grupo de trabajo, indicaron que con los electrolitos alcalinos (hidróxidos de sodio, de calcio y de potasio de pH 14) el rango de los voltajes para obtener los recubrimientos con las características deseadas de homogeneidad y baja rugosidad se acota a 40 V, a partir del cual se produjo un *spark* localizado que generó zonas de elevada rugosidad ($R_a = 0,7 \mu\text{m}$) [2] que se hace generalizada con el aumento del voltaje de oxidación.

Espesor de los recubrimientos

El espesor de los recubrimientos se determinó mediante el ensayo de abrasión esférica (más conocido como *Calotest*) que se emplea comúnmente para la determinación de los espesores de los recubrimientos duros superiores a $1 \mu\text{m}$ [3]. Esta técnica no se ha descrito en el Capítulo III debido a que se ha utilizado solamente para determinar el espesor de los recubrimientos del presente Apéndice. Se utilizó un equipo CALOTEST CSEM, Surfrest Mitutoyo. Básicamente la técnica consiste en recubrir una esfera de acero (de entre 10 y 30 mm) con pasta de diamante de granulometría fina ($1 \mu\text{m}$) para lograr el efecto abrasivo cuando la esfera rota sobre el recubrimiento, dejando una impronta de dos diámetros, a partir de los cuales se determina el espesor [3]. La medición de las dimensiones de la impronta se realizó con un microscopio óptico con un ocular graduado. El valor de espesor del recubrimiento, medido con este método, fue de $1,5 \mu\text{m}$.

Estructura cristalina de los recubrimientos

En la Figura iv.3 se presentan los difractogramas de rayos X de las muestras de diferentes aleaciones de Ti anodizadas, donde en las muestras recubiertas se observan los picos principales de las fases anatasa y rutilo del TiO_2 (a $2\theta = 25,28^\circ$ y $27,46^\circ$ respectivamente), además de otros picos de menor intensidad de las mismas fases a mayores ángulos 2θ . También se ven picos de las fases α y β de las aleaciones utilizadas como sustrato, que aparecen a pesar de la incidencia rasante de 1° de los rayos X y del elevado espesor de los recubrimientos ($1,5 \mu\text{m}$).

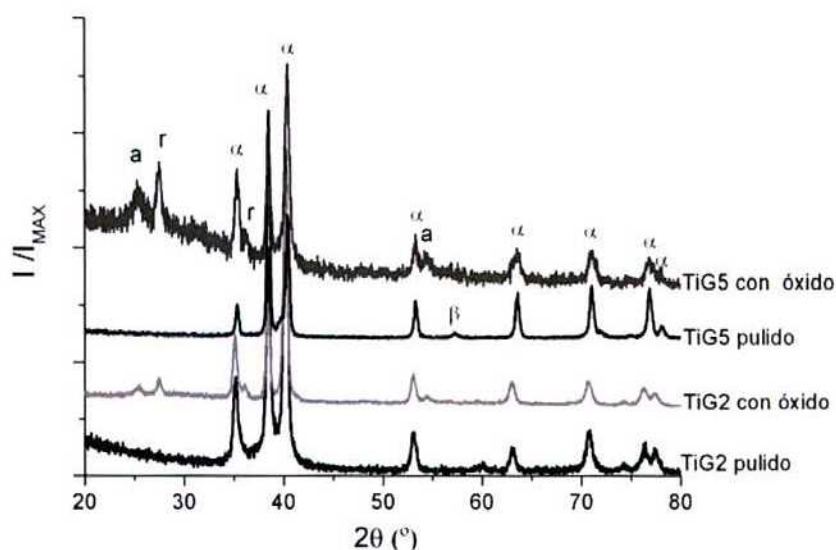


Figura iv.3. Difractogramas de rayos X de las muestras de diferentes aleaciones de Ti anodizadas por una firma comercial.

Dureza de los recubrimientos

El valor promedio de ultra-micro-dureza Vickers del recubrimiento fue de $436 \text{ HV}_{0,005}$, superior al valor correspondiente al sustrato TiG5 sin recubrir, que fue de $408 \text{ HV}_{0,005}$.

De acuerdo a lo mencionado en el Capítulo IX, la indentación producida en una medición de dureza tiene un efecto perturbador tanto en el propio recubrimiento como en el material del sustrato, que se extiende a profundidades del orden de 10 veces la profundidad de la impronta (δ) [3], que fue de $0,68 \mu\text{m}$, por lo que en nuestro caso la perturbación alcanzaría los $7 \mu\text{m}$. Es decir, que las medidas corresponden a la dureza compuesta del sistema recubrimiento-sustrato, indicando que en este caso el recubrimiento anódico contribuye al endurecimiento de la superficie del sustrato, probablemente debido a su naturaleza cristalina, en las fases anatasa y rutilo.

Adherencia de los recubrimientos

En la Tabla iv.2 se presentan los resultados de los ensayos de adherencia (por rayado) realizados al recubrimiento comercial sobre TiG5, con dos relaciones de incremento de carga: 2 N/mm hasta 10 N y 4 N/mm hasta 20 N.

Los criterios de falla empleados para determinar la carga crítica de adherencia fueron (ver Capítulo IX):

- 1) cuando aparecen fallas (fisura, delaminación, o ampollamiento) del recubrimiento en el borde o en el interior de la raya;
- 2) cuando comienza a observarse el sustrato metálico indicando desprendimiento del recubrimiento.

Se adoptó un criterio conservador, tomándose como valor de falla al menor valor de fuerza en Newtons (N) que produjo la falla para cada condición de ensayo (Tabla iv.2).

Tabla iv.2. Resultados de adherencia del recubrimiento realizado por una firma comercial sobre TiG5.

Probeta	Adherencia [N]	Adherencia [N]
	2 N/mm / 10 N	4 N/mm / 20 N
El recubierto	>10	0

De acuerdo a los valores de la Tabla iv.2, en el ensayo de 2 N/mm se alcanzó la carga máxima de 10 N. En cambio con el incremento de carga de 4 N/mm la falla se produjo desde el inicio de la raya. Este resultado podría correlacionarse con el alto valor de dureza que probablemente fragilizó el recubrimiento traducándose en una falla de adherencia [4].

Es preciso aclarar que no se realizaron ensayos de desgaste de estos recubrimientos debido a que sería conveniente que los mismos se realizaran en las condiciones de carga, tiempo y lubricación correspondientes al uso al cual se destinarán de manera de que sirvan como ensayos acelerados para estimar la vida útil del material en condiciones de servicio. Por su naturaleza cristalina de alta dureza, espesor y rugosidad superficial, y de acuerdo a los resultados obtenidos en el Capítulo IX se supone que las condiciones de ensayo empleadas en el presente trabajo no permitirán realizar un estudio de su resistencia al desgaste y la ampliación de las condiciones a regímenes más severos excede al alcance del presente trabajo y se plantea como una tarea futura.

Resistencia a la corrosión de los recubrimientos en ClNa 0,9 %

Si bien las condiciones superficiales de estos recubrimientos no serían las apropiadas para aplicaciones hemocompatibles, podrían emplearse como biomaterial en implantes óseos que requieren que se favorezca la osteointegración. Es por esto que se ha evaluado su comportamiento en un medio fisiológico simulado por una solución de ClNa 0,9 %.

En la Figura iv.4 se presentan las curvas de polarización potenciodinámicas en ClNa 0,9 %, del sustrato (TiG5) y de una probeta del mismo sustrato anodizada por una firma comercial. En la Tabla iv.3 se presentan los parámetros electroquímicos extraídos de las curvas de la Figura iv.4.

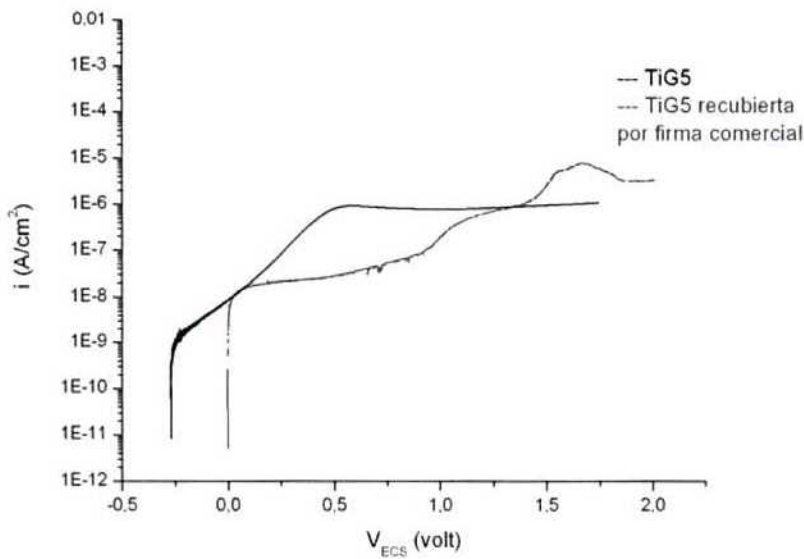


Figura iv.4. Curvas de polarización potenciodinámicas en ClNa 0,9 %, del sustrato (TiG5) y de la muestra anodizada por una firma comercial.

Tabla iv.3. Parámetros electroquímicos extraídos de las curvas de polarización de la Figura iv.4.

Probeta	E_{corr} [mV]	i_{pas} [nAcm ⁻²]	E_{pas} [mV]	$E_{pas}-E_{corr}$ [mV]	E_{trans} [mV]	$E_{trans}-E_{pas}$ [mV]
TiG5	-263,20	619,23	500	763,20	-*	-*
E3 recubierta	0,00	21,80	0,00	0,00	930	930

*Se mantiene pasivo, no vuelve a aumentar la densidad de corriente en el rango de potenciales medidos.

Como se observa tanto en la Figura iv.4 como en la Tabla iv.3, el valor del potencial de corrosión se corrió hacia valores más nobles en el recubrimiento (0 mV_{ECS}) con respecto al valor

correspondiente al sustrato TiG5 ($-263 \text{ mV}_{\text{ECS}}$). A esto debe sumarse que la curva correspondiente al recubrimiento se halla pasiva desde el E_{corr} y con una corriente de pasividad un orden de magnitud menor que la correspondiente al sustrato, que además presenta una zona de disolución activa, probablemente durante la cual se forma la película pasiva que luego lo protege. Estos valores demuestran que los recubrimientos anódicos constituyen una barrera más eficiente que la capa de óxido que se forma espontáneamente sobre el sustrato de TiG5 desnudo.

RESUMEN Y CONCLUSIONES

En el presente Apéndice se presentaron los resultados de caracterización de los recubrimientos anódicos sintetizados por una marca comercial. Las características analizadas fueron: color, morfología, rugosidad, espesor, estructura cristalina, dureza, adherencia y resistencia a la corrosión. De acuerdo a la norma de fabricación que se utiliza, los recubrimientos corresponden a condiciones de oxidación *post-spark* en medio alcalino y los resultados descriptos son absolutamente consistentes, ya que se trata de recubrimientos duros, rugosos y cristalinos, de espesores del orden del μm .

Considerando las posibles aplicaciones biomédicas de estos recubrimientos de TiO_2 , podrían aplicarse para implantes de huesos debido a que el TiO_2 en esas condiciones favorecería la osteointegración y, además, se ha probado que mejora el desempeño del sustrato desnudo en los ensayos de corrosión en medio fisiológico.

REFERENCIAS del Apéndice iv

- [1] AMS 2488D Anodic Treatment, Titanium and Titanium Alloys Solution pH 13 or Higher.
- [2] A.I. Kociubczyk, G.R. Kramer, C.A. Buttner, M.L. Vera, C.E. Schvezov, A.E. Ares: Oxidación anódica de Ti-6Al-4V en electrolitos alcalinos, 4^{to} Encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencias de Materiales, Mar del Plata. 8-10 Octubre 2012.
- [3] A. Rodrigo: Caracterización de Adherencia, Dureza y Espesor de Recubrimientos Duros, Noveno Curso Latinoamericano. Procesamiento de Materiales por Plasma. CNEA-JICA, Bs. As., 2006, 195-215.
- [4] O. Borrero-López, M. Hoffman, A. Bendavid, P.J. Martin: Mechanical properties and scratch resistance of filtered-arc-deposited titanium oxide thin films on glass; Thin Solid Films, 519 (2011) 7925-7931.

Apéndice v

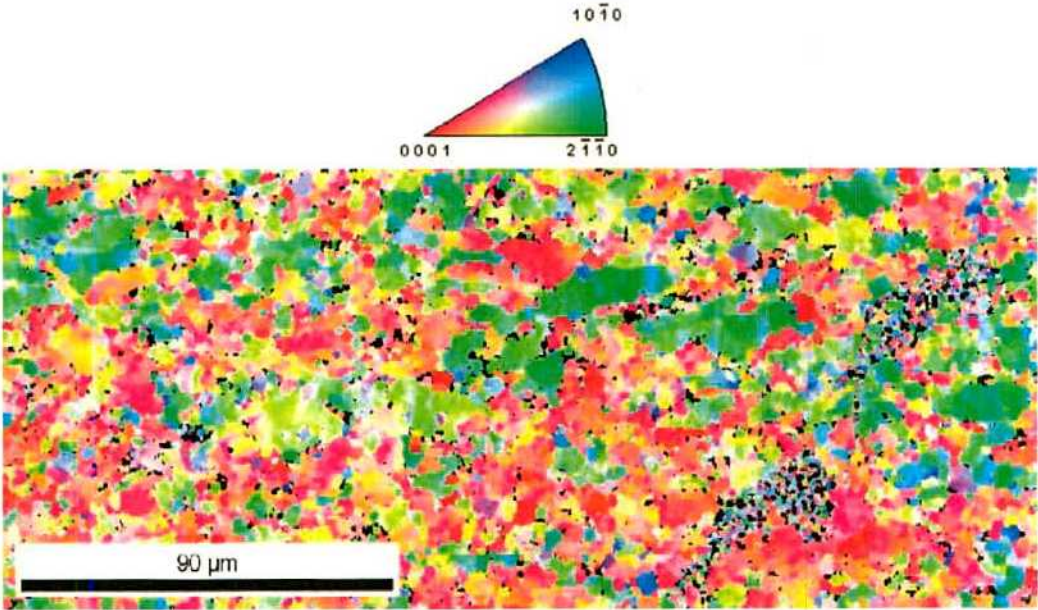
Análisis de las imágenes IPF (EBSD)

Cálculo del área de cada color de las imágenes IPF

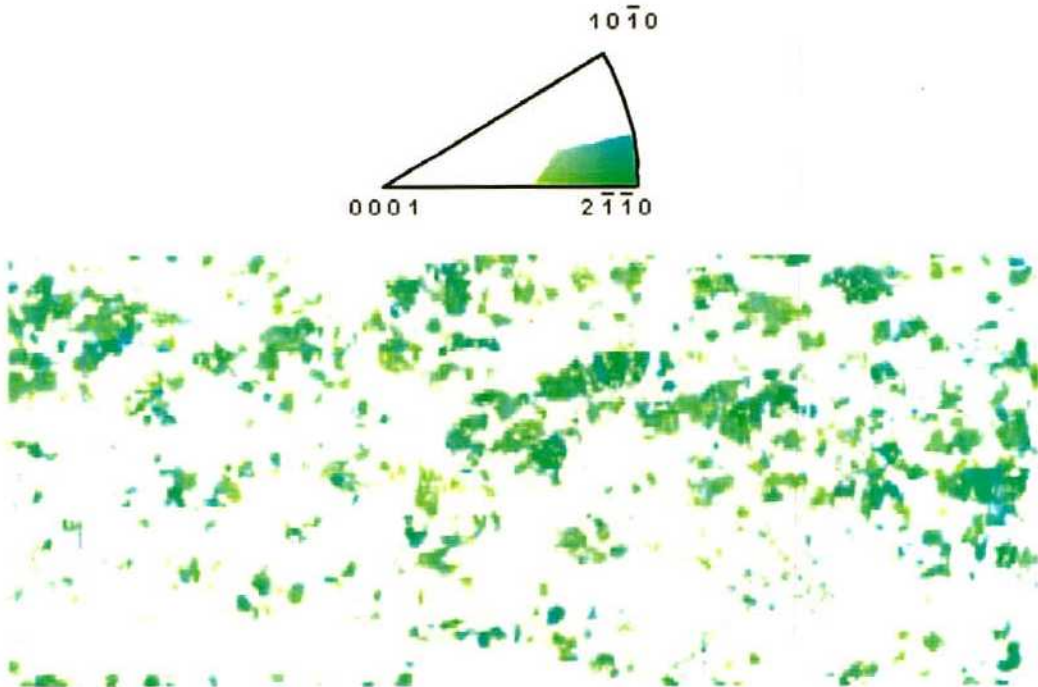
Se seleccionaron siete grupos de colores correspondientes a la escala de colores y orientaciones de la fase α de *IPF*, más un grupo al que se denomina Otros (donde se incluyeron los demás colores que no fueron contemplado en la selección principal) y el negro. Con el programa *Mathematica*[®] se calculó por conteo individual de píxeles el área correspondiente a cada uno de los grupos de colores:

1. Gama de verdes
2. Gama de amarillos
3. Gama de rojos
4. Gama de rosados
5. Gama de azules
6. Gama de celestes
7. Gama de colores pasteles
8. Negro
9. Otros

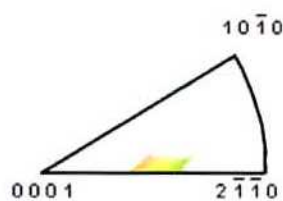
Se realizó este procesamiento a las imágenes *IPF* de todas las zonas de las probetas de las planchas TiG2 y TiG5. Se presenta como ejemplo el análisis de la Zona 1 de TiG5.



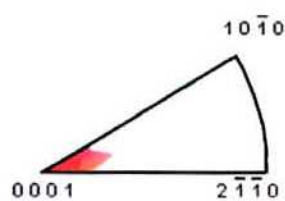
1. Gama de verdes:



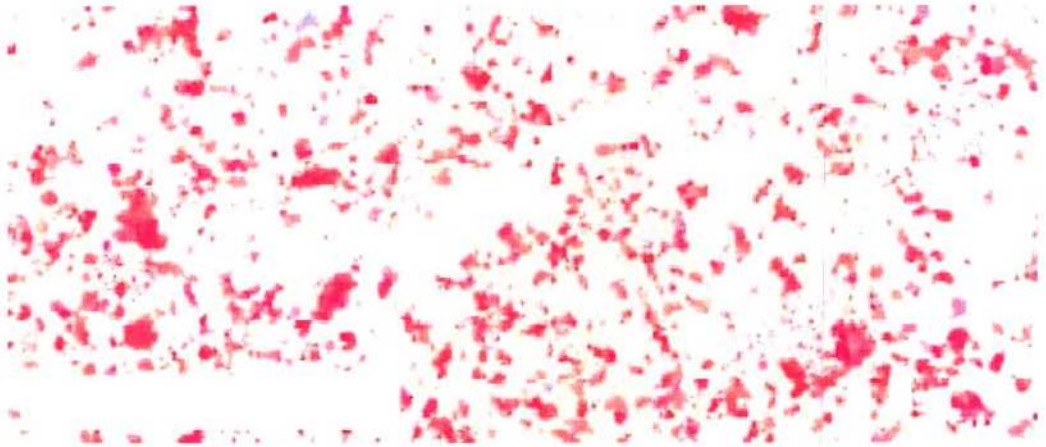
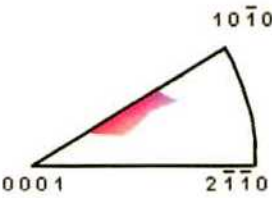
2. Gama de amarillos:



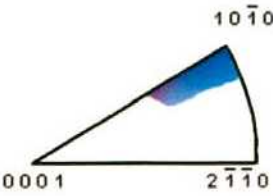
3. Gama de rojos:



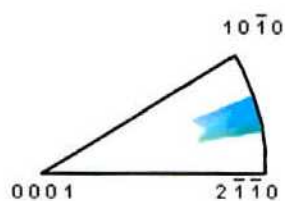
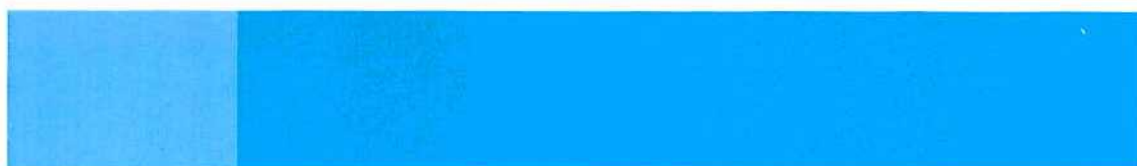
4. Gama de rosados:



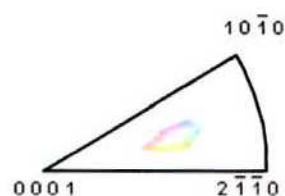
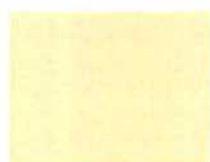
5. Gama de azules:



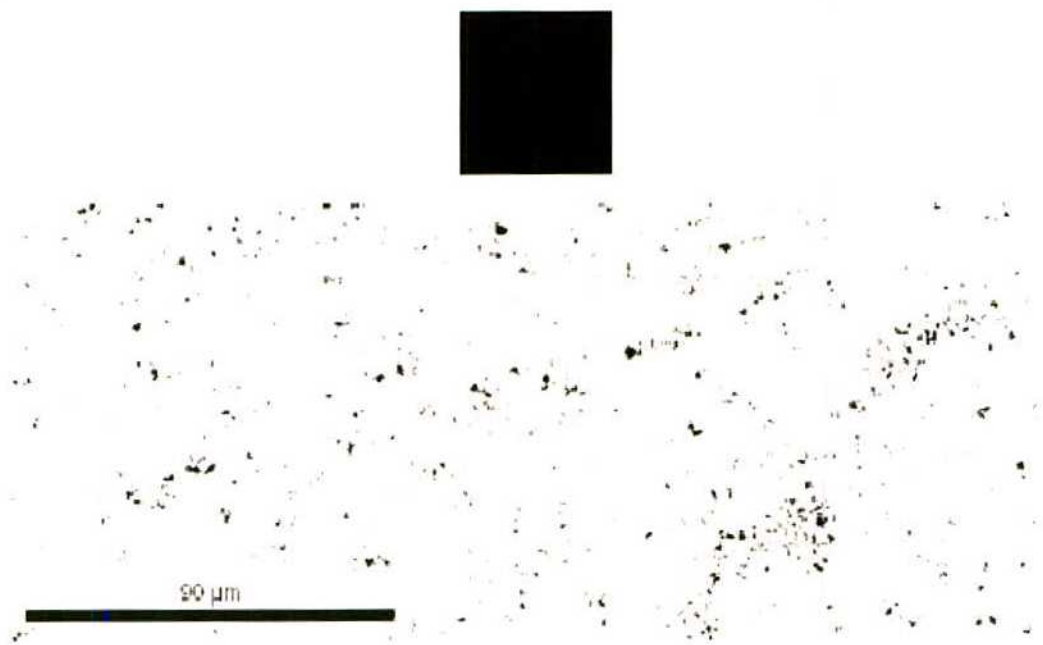
6. Gama de celestes:



7. Gama de colores pasteles:

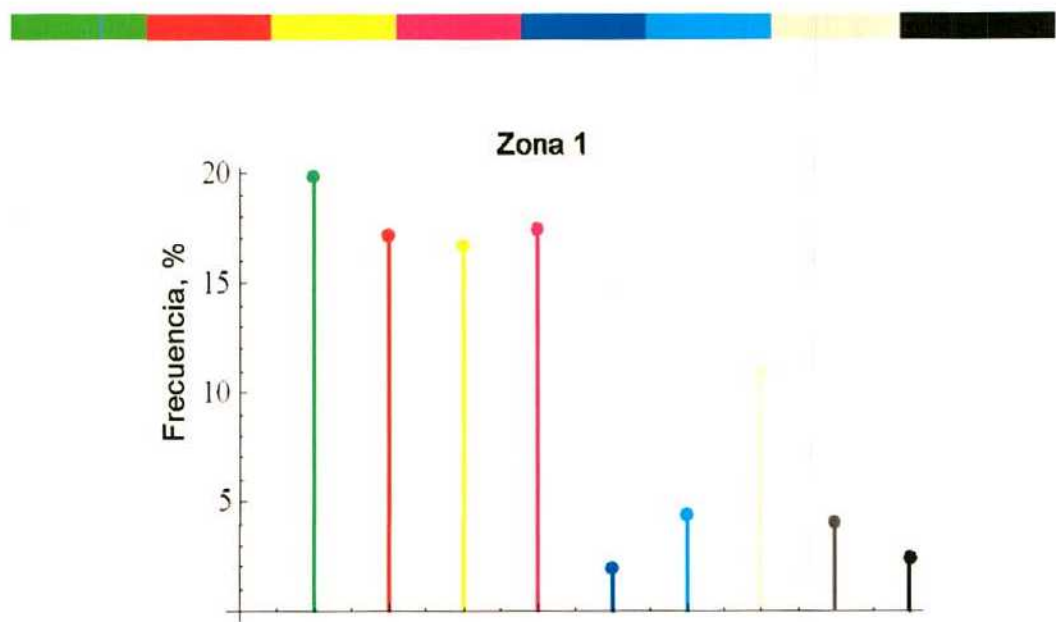


8. Negro:



9. *Otros*: No se presenta la zona correspondiente a los otros colores, pero se ha calculado y en el histograma la frecuencia correspondiente se indica con la barra gris.

Área de cada color:



Apéndice vi

Cálculo de la tensión interfacial entre los recubrimientos y proteínas plasmáticas

La tensión interfacial (γ_{ij}) entre dos fases condensadas se calcula a partir de las componentes polar y dispersiva de la energía libre superficial de cada una (γ_i y γ_j). Para los sólidos, esta última se puede calcular a partir de las mediciones del ángulo de contacto de los diferentes líquidos con los sólidos en cuestión. Se empleó la técnica de medición del ángulo de contacto puesta a punto por Schuster y col. [1] que se detalló en el Capítulo III, Sección 4.3.

Cálculo de la energía libre superficial [1]

Tabla vi.1. Ángulos de contacto de los distintos líquidos sobre los materiales.

Grupo	Probeta	Agua	Etilenglicol	Glicerol	DMSO
	<i>TiG5*</i>	51,4	36,3	48,5	15,5
	<i>Carbón pirolítico*</i>	65,7	26,0	69,0	17,9
<i>A (pre-spark)</i>	<i>S1-V40</i>	66,3	40,7	57,2	24,9
	<i>S1-V60</i>	76,5	50,1	70,0	32,5
<i>A (post-spark)</i>	<i>S1-V70</i>	76,3	59,6	64,8	34,6
<i>AT500</i>	<i>S1-V40-T500</i>	61,0	41,9	53,7	25,9
	<i>S1-V60-T500</i>	65,6	44,1	60,9	28,9

* Los valores correspondientes a estos materiales fueron calculados previamente y reportados en [1].

En la Tabla vi.1 se presentan los ángulos de contacto (θ) entre las probetas y los cuatro

líquidos utilizados para el cálculo de la energía superficial de cada uno de los materiales ensayados.

La energía libre superficial se calculó utilizando el modelo teórico de Owens-Wendt (OW) según la ecuación (1):

$$\gamma_{LV} (1 + \cos \theta) = 2\sqrt{\gamma_{SV}^d \cdot \gamma_{LV}^d} + 2\sqrt{\gamma_{SV}^p \cdot \gamma_{LV}^p} \tag{1}$$

Linealizando la ecuación (1), y con el ángulo de contacto de al menos dos líquidos (en este trabajo se utilizaron cuatro), se obtienen las componentes polar (γ_{SV}^p) y dispersiva (γ_{SV}^d) de la energía libre superficial del sólido como la pendiente y la ordenada al origen de la ecuación (2), respectivamente:

$$\frac{0,5\gamma_{LV} (1 + \cos \theta)}{\sqrt{\gamma_{LV}^d}} = \sqrt{\gamma_{SV}^p} \left(\frac{\gamma_{LV}^p}{\gamma_{LV}^d} \right)^{1/2} + \sqrt{\gamma_{SV}^d} \tag{2}$$

El modelo OW expresa la energía libre superficial del líquido (γ_{LV}) y del sólido (γ_{SV}) como la suma de sus componentes dispersiva y polar:

$$\gamma_{LV} = \gamma_{LV}^d + \gamma_{LV}^p \tag{3}$$

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SV}^d + \gamma_{SV}^p \tag{4}$$

donde la componente dispersiva es debida a las fuerzas de Lifshitz-Van der Waals y la componente polar es debida a los puentes de hidrógeno.

Los valores de las componentes polar y dispersiva de la tensión superficial de los líquidos utilizados se muestran en Tabla vi.2.

Tabla vi.2. Valores de la componente polar (γ_{LV}^p) y dispersiva (γ_{LV}^d) de la tensión superficial de los cuatro líquidos utilizados.

Líquido	Componente Dispersiva (γ_{LV}^d en mN/m)	Componente Polar (γ_{LV}^p en mN/m)	Tensión superficial (γ_{LV} en mN/m)
Agua Desionizada	21,8	51	72,8
Etilenglicol	29	19	48
Glicerol	37	26,4	63,4
Dimetilsulfóxido	34,9	8,6	43,5

Cálculo de la tensión interfacial [1]

La tensión interfacial (γ_{ij}) entre las fases condensadas i y j puede ser evaluada por la siguiente ecuación (5):

$$\gamma_{ij} = (\alpha_i - \alpha_j)^2 + (\beta_i - \beta_j)^2 + \Delta_{ij} \tag{5}$$

Se definen α_s y β_s como la componente dispersiva ($\alpha_s = \sqrt{\gamma_s^d}$) y polar ($\beta_s = \sqrt{\gamma_s^p}$) de la superficie respectivamente. El término Δ_{ij} describe las interacciones de tipo ion-covalente. Como se considera que la interfase está dominada por interacciones de Van der Waals, el término ion covalente puede considerarse insignificante. Los valores de α_i y β_i para la sangre y proteínas plasmáticas se tomaron de la bibliografía y se detallan en la Tabla vi.3 [2, 3].

Tabla vi.3. Componentes polares y dispersivas de las energías superficiales de proteínas plasmáticas y de la sangre [2, 3].

Sustancia Biológica	$(mN/m)^{1/2}$	
	α_i	β_i
<i>Fibrinógeno</i>	4,972	6,346
<i>γ-Globulina</i>	5,428	5,961
<i>Albúmina</i>	5,602	5,798
<i>Sangre entera</i>	3,3	6,0

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
CENTRO DE INFORMACION CA

REFERENCIAS del Apéndice vi

- [1] J.M. Schuster, C.E. Schvezov, M.R. Rosenberger: Evaluación de la hemocompatibilidad del óxido de titanio y del carbón pirolítico. 97ª Reunión Nacional de la Asociación Física Argentina, Villa Carlos Paz, Córdoba, 25- 28 septiembre, 2012.
- [2] C.P. Sharma: LTI Carbons: Blood compatibility; Journal of Colloid and Interface Science, 97 (1984) 585-586.
- [3] S. Agathopoulos, P. Nikolopoulos: Wettability and interfacial interactions in bio-ceramic-body-liquid systems; Journal of Biomedical Materials Research, 29 (1995) 421-429.