UNIVERSIDAD TECNICA FEDERICO SANTA MARIA
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA METALURGICA
Y DE MATERIALES

ANÁLISIS DEL COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE LA ALEACIÓN Ti-13Ta-6Sn EN FLUIDOS CORPORALES SIMULADOS MEDIANTE MODELADO COMPUTACIONAL

Memoria presentada por:

FELIPE ABRAHAM CEPEDA SILVA

Como requisito para optar al título de:

INGENIERO CIVIL METALÚRGICO

Profesor Guía:

DR. CLAUDIO AGUILAR RAMÍREZ

2022

RESUMEN

Con el transcurso de los años la aplicación de los biomateriales en el área de la biomedicina ha ido ganando importancia, el material que más destaca es el Titanio, debido a sus excelentes propiedades, como buena biocompatibilidad, buena resistencia mecánica y buena resistencia a la corrosión, entre otras. Sin embargo, un tema importante a considerar es la corrosión electroquímica que se genera al entrar en contacto el metal con los fluidos corporales, esto genera problemas que afectan la salud del propietario, efectos citotóxicos, debido al desgaste de la capa pasivante que recubre al metal, generando la liberación de productos de la corrosión o de iones metálicos debido a los procesos electroquímicos. El objetivo de este trabajo es analizar el comportamiento de una aleación especifica de base titanio en un medio corrosivo que simule fluidos del cuerpo humano, producida por métodos de pulvimetalurgia, con propiedades electroquímicas lo suficientemente altas que permitan ofrecer una novedosa alternativa a las aleaciones de Titanio presentes en el mercado.

Se desarrollaron 3 modelos de elementos finitos con el propósito de estudiar y predecir el comportamiento electroquímico de esta nueva aleación, Ti-13Ta-6Sn (% atómico), expuesta a solución Hank, simulando la exposición por 45 días. Del primer modelo se obtuvo resultados prometedores para la aleación base Ti al máximo tiempo estudiado, una densidad de corriente de 7.4 [$\mu A/cm^2$], un potencial electroquímico de -298.1 [mV] y una velocidad de corrosión de $9.7x10^{-3}$ [cm/año].

A partir de los resultados obtenidos es factible afirmar que el comportamiento electroquímico de esta aleación es aceptable, dado que los parámetros simulados demuestran una baja cinética de corrosión y una tendencia a la disolución leve. La variación fue muy pequeña para los 3 parámetros electroquímicos por lo que se consideró un comportamiento constante de densidad, velocidad y potencial de corrosión. Pero aun así la aleación Ti-13Ta-6Sn muestra mejores resultados en comparación a la aleación más utilizada de Titanio actualmente en el mercado, la aleación Ti-6Al-4V.

ABSTRACT

Over the years the application of biomaterials in biomedicine has been gaining importance, the material that stands out the most is Titanium, due to its excellent properties, such as good biocompatibility, good mechanical resistance, and good resistance to corrosion, among other. However, an important issue to consider is the electrochemical corrosion that is generated when the metal comes into contact with body fluids, this generates problems for the health of the owner, cytotoxic effects, due to the wear of the passivating layer that covers the metal, generating the release of corrosion products or metal ions due to electrochemical processes. The objective of this work is to analyze the behavior of a specific titanium-based alloy in a corrosive environment that simulates human body fluids, produced by powder metallurgy methods, with high enough electrochemical properties that will offer a novel alternative to the present Titanium alloys. in the market.

Three finite element models were developed with the purpose of studying and predicting the electrochemical behavior of this new disorder, Ti-13Ta-6Sn (atomic %), exposed to Hank, simulating exposure for 45 days. From the first model, promising results were obtained for the Ti base at the maximum time studied, a current density of 7.4 [μA/cm2], an electric potential of -298.1 [mV] and a corrosion rate of $9.7x10^{-3}$ [cm/year].

Based on the results obtained, it is feasible to state that the electrochemical behavior of this adjustment is acceptable, given that the simulated parameters show low corrosion kinetics and a slight dissolution tendency. The variation was very small for the 3 electrochemical parameters, so it seems a constant behavior of density, rate, and corrosion potential. But still the Ti-13Ta-6Sn activation shows better results compared to the most used Titanium activation currently on the market, the Ti-6Al-4V activation.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN GENERAL. 5
1.1 Contexto 5
1.2 Definición del problema 7
1.3 Hipótesis 7
1.4 Objetivos 7
CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS. 8
2.1 Titanio y sus elementos aleantes 8
2.2 Aleaciones base Titanio 10
2.3 Corrosión 12
2.4 Corrosión en aleaciones de Titanio 16
2.5 Aleación Ti-Ta-Sn como implantes biomédicos 25
2.6 Software de simulación: COMSOL Multiphysics 27
2.7 Descripción matemática de modelos electroquímicos. 30
CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA DE TRABAJO 35
3.1 Definición de ecuaciones gobernantes y condiciones de contorno 35
3.2 Desarrollo del modelo computacional 36
3.3 Parte Experimental 40
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN 42
4.1 Caracterización Aleado Mecánico 42
4.2 Caracterización electroquímica 45
4.3 Simulaciones de Elemento Finito 49
4.3.1 Comportamiento de la densidad de corriente 51
4.3.2 Comportamiento del potencial de corrosión 57
4.3.3 Cambio de espesor total de electrodo y pérdida de masa 62
4.3.4 Velocidad de corrosión 64
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES 67

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN GENERAL

1.1 Contexto

Actualmente en Chile y el mundo se evidencia un importante crecimiento en la tasa de envejecimiento de la población, es decir, la esperanza de vida promedio va en aumento tanto para hombres como para mujeres [1]. Según el Instituto Nacional de Estadísticas (INE) se prevé que para el año 2050 el índice de envejecimiento será de 176.6% ((población<64 años / población total)x100), lo que indicaría que la población de personas mayores de 65 años superaría con creces a la población menor de 15 años, siendo la esperanza de vida de 83 y 88 años para los hombres y las mujeres respectivamente [2]. Por otro lado, la incidencia de condiciones o patologías que generan discapacidad, aumentan a medida que las personas envejecen, y, por ende, se hace factible suponer que los problemas musculoesqueléticos tales como, artritis, artrosis y osteoporosis irán en aumento.

Estas enfermedades mencionadas degeneran al sistema óseo, lo que causa un desbalance entre los procesos fisiológicos naturales de degradación y regeneración de los huesos, deteriorando las propiedades mecánicas de estos. Una solución es reemplazar los huesos dañados por implantes fabricados a partir de biomateriales con características idóneas, que permitan recuperar la totalidad de las funciones comprometidas [3].

Los biomateriales son materiales que permiten reproducir la función de tejidos vivos, tratan de restaurar defectos existentes y en algunos casos conseguir regeneración tisular. Estos deben ser mecánicamente funcionales y aceptables fisiológicamente [4]. Los principales requisitos que deben cumplir los biomateriales son: propiedades mecánicas adecuadas (módulo elástico, resistencia a la fatiga, tenacidad a la fractura, resistencia al desgaste, al impacto y a la corrosión), alta biocompatibilidad, es decir, que el material actúe de forma adecuada frente al medio biológico en que se utiliza, y buena osteointegración, el cual se define como “una conexión directa estructural y funcional entre el hueso vivo y la superficie de un implante sometido a carga funcional” [5].

Estos pueden ser de diversa naturaleza, tales como: cerámicas, polímeros, metales y materiales compuesto. Dentro de los materiales metálicos se encuentra aleaciones Cobalto-Cromo, Cobalto-Cromo-Molibdeno, Aceros Inoxidables, aleaciones Cromo-Circonio-Níquel y aleaciones base Titanio [6].

El uso de materiales metálicos en medios acuosos como es el cuerpo humano da lugar a la aparición de fenómenos corrosivos. La liberación de productos de corrosión o iones metálicos producto del proceso electroquímico y en especial el desgaste mecánico de la capa de pasivación, son temas preocupantes en las aplicaciones de biomateriales, debido a sus posibles efectos citotóxicos [7]. Por ende, la compatibilidad biológica de un implante metálico está íntimamente vinculada a la respuesta tisular tolerante o intolerante, desencadenada por la alteración química que supone la inclusión y permanencia en el interior del organismo del implante y/o los productos de corrosión [8].

El elemento que mayor destaca en las aplicaciones biomédicas es el Titanio. Las aleaciones de Titanio ofrecen ventajas para el desarrollo de nuevas tecnologías, debido a sus excelentes propiedades mecánicas, como alta resistencia mecánica, alta rigidez, alta tenacidad, alta resistencia a la corrosión, baja densidad específica. Esto ha permitido su utilización en la fabricación de implantes ortopédicos y prótesis dentales, donde la aleación que se utiliza principalmente es Ti-6Al-4V hasta hoy en día, alcanzando un 56% en aplicaciones biomédicas [9]. Sin embargo, existe una gran cantidad de estudios donde los autores indican que la presencia de Vanadio (V) en los tejidos humanos puede alterar la respuesta de la actividad enzimática inflamatoria de las células, y la presencia del Aluminio (Al) a largo plazo, aumenta la posibilidad del desarrollo de Alzheimer [10]. Esto significa que se deben desarrollar nuevas aleaciones base Titanio sin la presencia de elementos que tengan un carácter citotóxico en el organismo humano.

Es por ello, que en este trabajo se estudiará el comportamiento de una nueva aleación Ti-13Ta-6Sn (% atómico) frente a la corrosión en un medio que simule fluidos corporales. La particularidad es que esta aleación es nueva, ya que su comportamiento electroquímico no está reportado previamente. Además, estudios termodinámicos previos indican que esta aleación presenta un gran potencial para desempeñarse como biomaterial, porque la fase beta se estabiliza a temperatura ambiente. Por eso, con este estudio se busca demostrar que esta aleación Ti-13Ta-6Sn puede ser una alternativa de

biomaterial en el área biomédica y dental frente a la aleación comercial del Ti grado 5 (Ti-6Al-4V), debido a que presenta mayor proporción de fase beta, la cual confiere mejores propiedades a la aleación como, menor módulo elástico, mayor resistencia a la corrosión y mejor biocompatibilidad lo que es deseable para cualquier implante a largo plazo, además que la literatura abala extensamente que la aleación Ti6Al4V ya no debe ser la más utilizada hoy en día.

1.2 Definición del problema

El estudio de nuevos sistemas de aleaciones base Ti tipo β es importante en el área de los biomateriales. En particular para la aleación ternaria de Ti-13Ta-6Sn, que es nueva, existe poca información respecto a su comportamiento electroquímico en fluidos corporales simulados.

1.3 Hipótesis

La aleación Ti-13Ta-6Sn presentará un mejor comportamiento electroquímico simulado computacionalmente en comparación a la aleaciónTi-6Al-4V, reflejándose en un potencial de corrosión (Ecorr) más noble y una densidad (Icorr) y velocidad de corrosión (Vcorr) menor.

1.4 Objetivos

1.4.1 Objetivo general

Analizar variables electroquímicas de una nueva aleación Ti-13Ta-6Sn mediante modelado computacional, para determinar el comportamiento electroquímico en presencia de fluidos corporales simulados.

1.4.2 Objetivos específicos

1. Analizar comportamiento electroquímico de aleaciones en condiciones experimentales usando un electrolito que simule fluido corporal.
2. Analizar comportamiento electroquímico mediante modelado y simulación computacional.
3. Analizar y comparar resultados obtenidos experimentalmente y desde simulación de comportamiento electroquímico.

CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

2.1 Titanio y el efecto de sus elementos aleantes

El titanio es el metal que más destaca dentro los biomateriales metálicos, debido a la combinación de alta resistencia específica y excelente resistencia a la corrosión que hace que las aleaciones de titanio sean atractivas para aplicaciones médicas [11]. Varias aleaciones de titanio exhiben una combinación de alta resistencia mecánica (hasta 1200-1450 Mpa a temperatura ambiente) con buenas propiedades dúctiles (alargamiento por tracción no menor del 8-10%), baja densidad específica (4.5 g/cm^3) y bajo módulo de elasticidad (de 55 a 110 GPa) [12]. Sin embargo, aún sus propiedades mecánicas deben ajustarse a las de los huesos humanos para ser un material idóneo para la fabricación de implantes ortopédicos. Las propiedades mecánicas y de corrosión de un material pueden ser modificadas en gran parte por su microestructura, que a su vez se ve determinada por presencia de elementos aleantes. En este sentido el titanio es muy versátil, presenta diferentes microestructuras dependiendo de los elementos aleantes presentes y procesos termo mecánicos a los que es sometido [13].

En estado sólido el titanio es alotrópico, es decir, adopta diferentes estructuras cristalinas estables, específicamente dos estructuras. A bajas temperaturas la forma estable es una estructura HCP (hexagonal compacta), la que se denomina fase α. A temperaturas cercanas a los 883 °C esta fase α cambia a una estructura BCC (cubica centrada en el cuerpo), la cual se denomina fase β [14]. Ambas estructuras cristalinas se pueden apreciar en la Figura 2.*1*. El interés en las aleaciones de Titanio reside en la capacidad de mejorar las propiedades de este elemento, como su resistencia a la corrosión o sus propiedades mecánicas. Los elementos aleantes se pueden clasificar en tres grupos según su efecto estabilizador respecto a las fases alfa y beta. Los elementos alfágenos (C, Al, N, O, Ga, Ge) son estabilizadores de fase α, ya que incrementan la temperatura de transformación. Los elementos betágenos (V, Mo, Nb, Ta) son estabilizadores de la fase β, puesto que disminuyen la temperatura de transición. Y, por último, están los elementos neutros (Sn, Zr) .

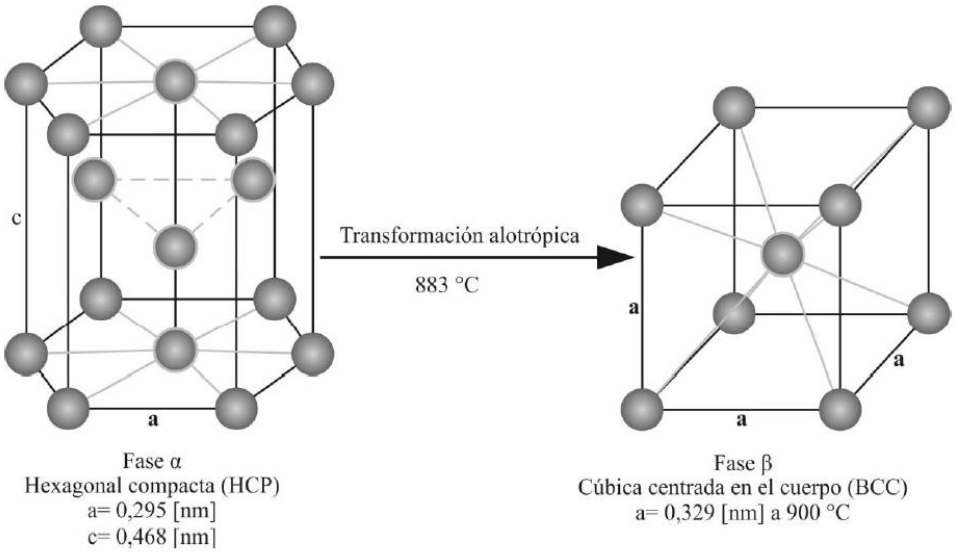

Figura 2.1 Estructuras cristalinas que presenta el Titanio [15].

En términos generales, se pueden definir dos períodos de desarrollo de aleaciones base titanio en aplicaciones biomédicas. De 1950 a 1990 se desarrolló la primera generación de aleaciones, las cuales se caracterizaron por ser de fase α y (α+ β) y exhibir una resistencia a la corrosión superior a otras aleaciones, pero presentaban una resistencia limitada a bajas temperaturas , además de presentar un elevado módulo elástico cercano a los 110 GPa. La diferencia con el módulo de elasticidad del hueso (2-30 GPa) [16] conlleva al fenómeno de apantallamiento de tensiones en los huesos adyacentes al implante, donde el hueso soporta menos carga, este se remoldea perdiendo resistencia, densidad y se reabsorbe, ocasionando fractura y pérdida prematura del implante [17].

Desde 1990 hasta la fecha se han desarrollado las aleaciones de segunda generación, las cuales destacan por presentar fase β estabilizada a temperatura ambiente, poseer un módulo más bajo de elasticidad (55-90 GPa) y una resistencia a la corrosión igual o superior a las de fase α .

2.2 Aleaciones base Titanio

Dentro de las aleaciones base titanio, la más utilizada hasta la última década es la aleación Ti-6Al-4V que pertenece a la primera generación de aleaciones representando el 56% de las aplicaciones biomédicas de las aleaciones Titanio . Esta aleación combina una excelente resistencia mecánica con una gran capacidad de conformado, producto de su microestructura bifásica constituida por las fases α (rica en Al) y la fase β (rica en V), además de sus excelentes propiedades de corrosión. Por esto, esta aleación es considerada como la aleación estándar, contra la cual se deben comparar las demás aleaciones de Ti [18]. Pero al ser una aleación de primera generación, presenta un elevado módulo de elasticidad, además de una baja resistencia al desgaste, lo que conlleva a una acelerada liberación de iones por parte del material y el efecto que estos tienen sobre los tejidos que circundan al material desencadena serios problemas de salud en el paciente [19].

Existe una amplia gama de estudios que demuestran que la liberación de iones como el Al y V generan grandes problemas alérgicos y neurológicos, creando una gran controversia sobre el uso de Ti-6Al-4V como biomaterial. Por un lado, la presencia de iones Vanadio en los tejidos humanos puede alterar la cinética de la actividad enzimática asociada con las células de respuesta inflamatoria. Respecto al Aluminio, este aumenta el potencial de desarrollo de Alzheimer, especialmente cuando el implante lleva en el organismo un largo periodo de tiempo [10].

La toxicidad de los elementos aleantes de las aleaciones de Titanio convencionales, como Ti-6Al-4V, han impulsado el desarrollo de nuevas aleaciones compuestas por elementos que no produzcan efectos tóxicos, además de poseer bajos módulos elásticos. Siendo las aleaciones de titanio tipo β, las que se han convertido en el centro de atención para implantes ortopédicos últimamente, gracias a que, dependiendo de la cantidad de EA se puede conseguir un bajo módulo elástico, resistencia superior a la corrosión y una excelente biocompatibilidad [20]. De esta forma, con el objetivo de eliminar los problemas de apantallamiento de tensiones y efectos citotóxicos se han ido investigando y desarrollando distintos sistemas como [15]:

a) Sistemas binarios Ti-Nb, Ti-Mo, Ti-Ta, Ti-Mn, Ti-Zr, Ti-Cr.

b) Sistemas ternarios Ti-Nb-Mo, Ti-Nb-Pd, Ti-Nb-Zr, Ti-Nb-Sn, Ti-Nb-Ta, Ti-Nb-Fe, Ti-Mo-Zr, Ti-Ta-Nb, Ti-Ta-Zr, entre otros.
c) Sistemas cuaternarios Ti-Ta-Sn-Zr, Ti-Nb-Zr-Sn, Ti-Nb-Zr-Fe, entre otros.

Como se puede apreciar en la Figura 2.2, gran parte de los elementos betágenos no presentan problemas citotóxicos en el organismo humano.

Ahora bien, a pesar de que las aleaciones tipo β presentan un reducido módulo elástico en comparación a las aleaciones α+β, este aún sigue siendo mayor al rango admisible para evitar el fenómeno “stress shielding”, por ello se ha estudiado y reportado en la literatura que, el inducir una estructura porosa en la fabricación de estas aleaciones es fundamental para obtener un módulo de Young sumamente bajo, además de que proporciona ventajas frente al crecimiento óseo, ya que se impulsa el crecimiento del hueso hacia el interior de los poros y permite que la carga se transfiera del implante al hueso, formando una fijación biológica y evitando así el apantallamiento de tensiones [21]. Es importante señalar que el comportamiento electroquímico de estructuras porosas es distinto al de estructuras no porosas (calidad bulk), lo cual se comenta en el apartado 2.6.

Para el caso particular de este estudio, el sistema Ti-Ta-Sn, presenta niveles de toxicidad bajos-casi nulos, siendo este punto algo muy importante a la hora de plantear esta aleación como posible biomaterial en un futuro. Por otro lado, en la literatura se ha reportado que esta aleación en calidad de espuma (porosa) alcanza un módulo de elasticidad cercano a 2 [GPa] [22], lo que está dentro del rango establecido para evitar el efecto de “apantallamiento de tensiones” del hueso, evidenciando un desempeño idóneo. Por ello, este trabajo se enfoca en el estudio de la aleación TI-Ta-Sn en calidad bulk y espuma, basándose en modelos de simulación confeccionados en el software COMSOL MULIPHYSICS, que buscan representar el comportamiento electroquímico experimental de dicha aleación expuesta a fluidos corporales simulados.

Posición Periódica	Elemento	Biocompatibilidad	Cancerígeno	Genotóxico	Mutagénico	Citotóxico	Alergénico	Propenso a corrosión	Otro
3d	Ti	Si	No	No	No	Mediano	No	No	No
	V	No	Si	Si	Si	Alto	Cuestionado	No	No
	Cr	No	Cuestionado	Si	Si	Alto	Si	No	No
	Mn	No	No	Si	No	Alto	No	Si	No
	Fe	No	No	Si	Cuestionado	Mediano	No	Si	No
	Co	No	Si	Si	Si	Alto	Si	Si	Si
	Ni	No	Si	Si	Si	Alto	Si	Si	Si
	Cu	No	No	Si	Si	Alto	Si	Si	Si
4d	Zr	Si	No	No	No	Bajo	No	No	No
	Nb	Si	No	No	No	Bajo	No	No	No
	Mo	No	Cuestionado	Si	Si	Bajo	Si	Si	Si
	Te	No				Radioactivo			
	Ru	Si	No	No	No	Mediano	No	No	Si
	Rh	No	Si	Si	Si	Alto	Desconocido	No	No
	Pd	No	Si	No	Cuestionado	Mediano	Si	No	No
	Ag	No	No	No	No	Alto	Si	No	Si
5d	Hf	Desconocido	Desconocido	Desconocido	Desconocido	Mediano	No	No	Desconocido
	Ta	Si	No	No	No	Bajo	No	No	No
	W	No	Si	Si	No	Mediano	No	Si	No
	Re	Desconocido	Desconocido	Desconocido	Desconocido	Desconocido	No	No	Desconocido
	Os	No	Desconocido	Si	Si	Alto	No	Si	No
	Ir	No	No	No	Si	Alto	No	No	Si
	Pt	No	Si	Si	Si	Alto	Si	No	No
	Au	Si	No	No	No	Alto	No	No	No
Otros	Al	No	No	Si	No	Bajo	No	No	Si
	Zn	No	No	No	No	Alto	No	No	Si
	Sn	Si	No	No	No	Bajo	No	No	Si

Figura 2.2 Impacto biológico de los elementos de aleación (el color rojo indica un índice serio, el amarillo indica un índice moderado y el verde indica un índice mínimo/sin importancia) [22].

2.3 Corrosión

Según la norma G15-93 establecida por la American Society for Testing and Materials (ASTM), la corrosión se define como la reacción química o electroquímica entre un material, normalmente un metal, y su medio, que produce un deterioro del material y sus propiedades.

Existen varias formas de clasificar los procesos de corrosión: por morfología de ataque, por las condiciones físicas que motivan la corrosión, por el medio que lo produce, entre otros, pero por el mecanismo de ataque, es la clasificación más importante desde el punto de vista científico. Existen dos tipos de mecanismos: corrosión directa y corrosión electroquímica [23].

2.3.1 Corrosión Directa

La corrosión directa tiene lugar cuando el metal opera a alta temperatura, en contacto directo con gases y vapores calientes, por lo que no existe la posibilidad de que aparezca una película de humedad sobre la superficie metálica. Este mecanismo de corrosión consiste en una reacción química directa entre la superficie metálica y un gas agresivo como el O_2, lo que genera la formación de una película de óxido en la superficie metálica. Este mecanismo se da en sistemas ausentes de un electrolito.

2.3.2 Corrosión Electroquímica

Este tipo de corrosión ocurre cuando los materiales metálicos se encuentran en contacto directo con medios de conductividad electrolítica, como el agua, la humedad propia de los suelos y de la atmosfera o soluciones salinas. Se produce una unión eléctrica entre dos metales distintos sumergidos en una solución conductora, la que permite generar una corriente eléctrica debido a la diferencia de potenciales electroquímicos entre los metales en cuestión [14].

Esta unión eléctrica que deriva en una corriente eléctrica proviene de las reacciones de transferencia de carga en la interfaz entre un metal y el ambiente electrolítico que lo rodea, dando lugar a dos tipos de reacciones:

- <u>Proceso de oxidación (Reacción anódica):</u> Donde la superficie del metal es corroída en un proceso en que los átomos metálicos dejan sus electrones en el seno del metal pasando a la solución como ion positivo. Como se indica en la reacción (1).

$$M_{e\ (s)} \rightarrow M_e^{+n} + ne^- \tag{1}$$

- <u>Proceso de reducción (Reacción catódica):</u> Donde la superficie del metal permanece inmune al ataque y los electrones liberados en el ánodo son suministrados a un captor (oxidante) presente en el electrolito. En medios neutros o alcalinos el oxidante será el O_2 y en medios ácidos el H^+, según las siguientes reacciones (2) y (3), respectivamente:

$$\frac{1}{2}O_{2\,(g)} + H_2O_{(l)} + 2e^- \rightarrow 2OH^- \quad (2)$$

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \quad (3)$$

Por tanto, este tipo de corrosión se da siempre en presencia de un electrolito, y no afecta por igual a toda la superficie del metal, sino que se localiza en las regiones de comportamiento anódico. La reacción anódica es la reacción de corrosión propiamente tal (disolución del metal), mientras que la catódica será la reducción de algún oxidante presente en el electrolito y dependerá del medio en el que se encuentre el metal. Como se puede apreciar en la Figura 2.3, la circulación de iones se originará desde el ánodo hacia el cátodo, a través del propio metal, y el circuito se cierra a través del electrolito.

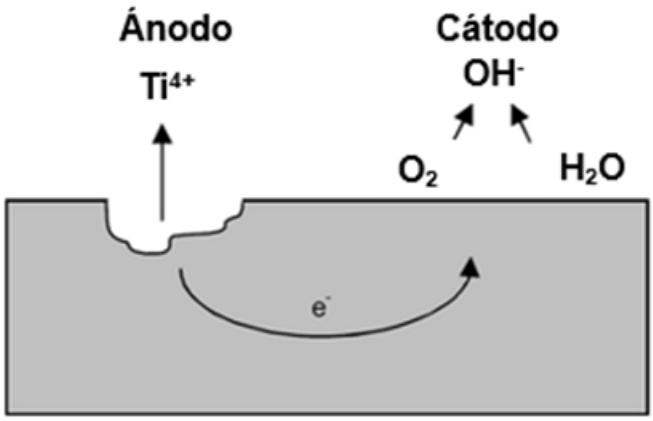

Figura 2.3 Representación esquemática del funcionamiento de una pila de corrosión para caso del Titanio [24].

Como ya se mencionó, la diferencia de potenciales electroquímicos entre los metales son los responsables de que uno de los metales actúe como región anódica y que el otro actúe como región catódica, por tanto, la medida de potencial de electrodo es de gran importancia ya que permite conocer la mayor o menor tendencia termodinámica a la disolución de cada metal o aleación.

Para este caso de estudio, este mecanismo de corrosión es el que nos interesa, ya que los fenómenos de corrosión en los implantes biomédicos responden a este tipo de mecanismo independiente de la estructura que presente el material.

Para el caso general de aleaciones base Titanio, las semi reacciones que pueden ocurrir en las zonas anódicas se describen a continuación (solo se considera el caso del elemento Ti):

$$Ti_{(s)} \rightarrow Ti^{+2} + 2e^{-} \tag{4}$$

$$2Ti_{(s)} + 4OH^{-} \rightarrow 2Ti(OH)_2 + 4e^{-} \tag{5}$$

$$2Ti_{(s)} + 2O^{-2} \rightarrow 2TiO_{2(s)} + 4e^{-} \tag{6}$$

Como se observa, se puede formar dióxido de Titanio en la superficie de la aleación, ya que las aleaciones de Ti tienden a formar una película pasiva espontánea cuando su superficie se expone a una solución que contiene agua. En consecuencia, la superficie de Ti se oxida primero para formar sus cationes (Ti^{+2}) o reacciona con los iones OH^{-} formados de las reacciones catódicas o bien puede oxidarse según la reacción (6) [25].

Ahora bien, es importante mencionar que existe un comportamiento claramente distinto entre un material poroso de uno no poroso, ya que los materiales porosos son más susceptibles al ataque de corrosión que los sólidos, debido a su mayor superficie real expuesta al electrolito [26]. Por ello, la estructura porosa juega un papel fundamental en el comportamiento electroquímico.

Esta estructura porosa se ve influenciada por el efecto de la temperatura, puesto que al aumentar la temperatura de sinterización la porosidad tiende a disminuir al igual que el tamaño de los poros, siendo este último un parámetro estructural importante [27]. En términos sencillos la alta porosidad siempre va acompañada de un gran tamaño de poro, pero la morfología de los poros también es crucial e influye en la resistencia a la corrosión. La alta porosidad, poros grandes, abiertos e interconectados pueden proporcionar muchos sitios donde se acumule o quede atrapado el electrolito, lo que eventualmente

pude promover corrosión por grietas o rendijas (Crevice corrosión). Pero, por otro lado, una baja porosidad, con poros pequeños, cerrados y aislados permiten restringir el flujo libre de electrolito, proporcionando una mayor resistencia electroquímica al material poroso.

Xie et al. [26], indica que el disminuir el porcentaje de porosidad del material se asocia con el desplazamiento del potencial de corrosión, desplazando este en dirección noble y la densidad de corrosión disminuye, lo que indica una resistencia a la corrosión mejorada, mientras que el rango de potencial pasivo se amplia y la densidad de corriente pasiva disminuye en la región de pasivación, indicando una mejora de pasividad. Se asevera que una estructura poco porosa y de tamaño de poros pequeños aseguran a la aleación una buena resistencia a la corrosión, además de proporcionar condiciones propicias para la osteointegración.

2.4 Corrosión en aleaciones de Titanio

El Ti posee una alta afinidad con el oxígeno, lo que permite una formación instantánea y espontánea de una capa de óxido al entrar en contacto con el aire o la humedad. Dicha capa está compuesta por óxidos amorfos de Titanio, generalmente en ambientes acuosos la capa de óxido formada es de TiO_2, aunque también se pueden originar películas de Ti_2O_3 y TiO, con un espesor variable entre 0.5 y 10 nm, según el tratamiento, el acabado superficial, el medio, etc. [28].

Como se indicó anteriormente en el apartado 2.2, la aleación de Ti-6Al-4V es considerada como la aleación estándar contra la cual se deben comparar las demás aleaciones de Ti, por ello es la aleación de Ti más estudiada hasta la fecha. Fekry et al. [29], Alves et al. [30] y Camero et al. [18], estudiaron el comportamiento electroquímico de la aleación Ti-6Al-4V en fluidos corporales simulados (FCS o SBF: simulated body fluid), indicando el mismo comportamiento característico de las aleaciones de Ti, que es que la resistencia a la polarización aumenta a mayores tiempos de exposición de la aleación en FCS, mientras que el potencial de corrosión tiende a valores más nobles, próximos a cero, y la densidad de corriente disminuye. Fekry comparó sus resultados con una aleación de Magnesio (Mg) AZ91D. Un potencial de corrosión de -0.51 [V] y una densidad de

corrosión de 0.03 [μA/cm^2] (a 35 horas de exposición) para la aleación de Ti y -1.34 [V] y 1.34 [μA/cm^2] para la aleación de Mg, lo que indica claramente que la aleación de Ti bulk (no porosa) presenta un excelente y superior comportamiento frente a la corrosión respecto a la aleación de Mg. Este comportamiento se asocia a la formación de una capa protectora, mencionada por los tres autores, compuesta por óxidos de Ti (TiO_2, TiO y Ti_2O_3) para la interfaz interior, pero además reportan la aparición de una segunda capa porosa en la superficie o interfaz exterior óxido-solución, la cual ha sido reportada en la literatura varias veces y es rica en Al_2O_3 y V_2O_5. Los resultados de Alves (ver Tabla 2.1) son bastante similares que los obtenidos por Fekry a pesar de que los tiempos de exposición son distintos, eso sí se puede apreciar una anomalía en sus resultados de densidad de corriente, dado que se percibe un aumento de esta con el aumento del potencial, lo que se puede relacionar con la oxidación de TiO yTi_2O_3 a TiO_2, o al crecimiento de la película de TiO_2. Pero se logra apreciar el comportamiento descrito, que a medida que aumenta el tiempo de exposición la evolución de E_{corr} es hacia valores más nobles e I_{corr} disminuye.

Tabla 2.1 Parámetros de corrosión para la aleación Ti-6Al-4V reportados por Alves et al. a 37°C en solución Hank [30].

Tiempo	Muestras	E_{corr} [V]	I_{corr} [μA/cm^2]
5 minutos	1	-0.672	1.33
	2	-0.661	1.05
	3	-0.638	0.38
168 horas	1	-0.315	0.0014
	2	-0.276	3.50E-04
	3	-0.297	0.104

Las curvas de polarización (ver Figura 2.4) obtenidas por Camero, abalan la aparición de una doble capa en la superficie metálica (zona 1), donde la capa porosa tiende a disolverse (zona 2) lo que se observa para 180 y 360 horas. La disminución del potencial de corrosión se atribuyó a una disolución inicial de la fase α rica en aluminio.

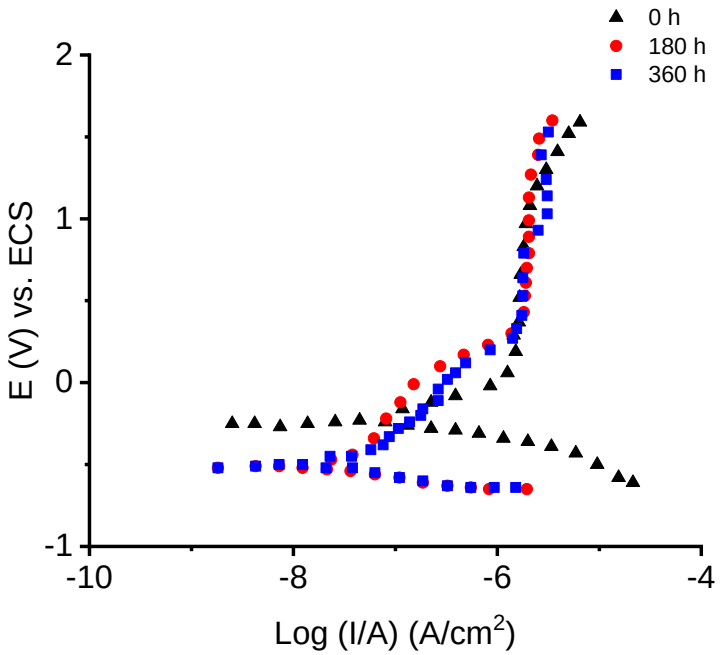

Figura 2.4 Curvas de polarización potenciodinámica de aleación Ti-6Al-4V expuesta a FCS a 37°C por 0, 180 y 360 horas [18].

Xu et al. [31] investigó los efectos de la microestructura en el comportamiento electroquímico de aleaciones Ti-6Al-4V sinterizadas por láser de metal directo, reportando también la presencia de una segunda capa porosa de óxidos de Al y V sobre la capa pasiva de TiO_2. Al mismo tiempo, indica que una microestructura con mayor porcentaje de fase β mejora la resistencia a la corrosión de la aleación, ya que experimentalmente obtuvo un mejor comportamiento electroquímico para una microestructura equiaxial con 20% de fase β y 80% de α, donde el V y Al estabilizaron las fases respectivamente y permiten generar una capa porosa sobre la superficie de la capa densa de óxido de Ti_2O. A esta muestra la denominada aleación de referencia Ti-6Al-4V grado 5 en comparación a la aleación obtenida por sinterización por láser directo con un porcentaje de fase β inferior al 3%. La microestructura de esta última experimentó una partición de EA muy limitada durante el proceso de sinterizado, por lo que se formó una fase α' acicular con átomos de Al y V sustituidos en la red HCP. Además, se indica que la fase propensa a la corrosión es la fase α.

Zhang et al. [32] también menciona que el efecto del porcentaje de fase β presente en la microestructura de una aleación Ti-6Al-4V modifica su comportamiento frente a la corrosión. Zhang obtuvo una microestructura con numerosas fases α y una pequeña cantidad de fase β en los límites de grano que mejoraron eficazmente la resistencia a la corrosión, esto mediante manufactura aditiva, indicando que esta estructura es favorable para el crecimiento de una película pasiva.

Tamiselvi et al. [8] estudió la aleación Ti-6Al-7Nb y menciona que, a un mayor tiempo de exposición, de 0 hasta 360 horas a 37°C, dicha aleación disminuye su valor de I_{corr} y el E_{corr} aumenta en dirección positiva, mostrando un comportamiento estable de la película superficial formada a medida que aumenta el tiempo, y en comparación con la aleación Ti-6Al-4V presentó densidades de corriente más bajas, o sea, un mejor comportamiento electroquímico. En tanto, Vasilescu et al. [33] estudió el comportamiento electroquímico de la aleación Ti-15Ta-5Zr en presencia de una solución de saliva artificial. Esta presentó una microestructura de tipo α+β sin inclusiones y fases secundarias. La capa pasiva que se formó estaba compuesta por óxidos de Ti_2O_3, TiO_2 y óxidos de Ta_2O_5 y ZrO_2 muy resistentes, ya que la aleación mostró un comportamiento frente a la corrosión muy bueno en función de los parámetros electroquímicos que se analizaron y superior al de un Ti CP, además, Vasilescu reporta la presencia de una película pasiva formada por dos capas, una capa interna que proporciona alta resistencia a la corrosión y una capa externa, porosa, menos protectora que permite la absorción de iones y especies circundantes en sus poros, favoreciendo la bioactividad.

Bolaños et al. [34] estudió el efecto del Ta sobre el comportamiento electroquímico de una aleación base Ti, variando la temperatura de ensayo (25, 40 y 60 °C), de lo cual informa que los ensayos de OCP indican que independiente del % de Ta y Temperatura se presenta un fenómeno de disolución de la capa de óxido inicial (generada previo al ensayo electroquímico), ya que el potencial evoluciona en dirección negativa, pero también lo hace en dirección positiva lo que se asocia a la formación de una capa pasiva o engrosamiento de la misma debido a la absorción de los iones OH^- sobre la superficie cubierta con oxido del metal. La aleación Ti-25Ta (%atómico) presentó un potencial OCP más alto (noble), por ende, es la que presenta una mejor resistencia a la corrosión, además de que su valor de velocidad de corrosión fue menor en comparación a la

aleación Ti-5Ta. También se reporta que dicha aleación es la que presenta un mejor comportamiento frente a la osteointegración y biocompatibilidad con el organismo humano.

Como se mencionó anteriormente, el añadir o inducir una estructura porosa a los biomateriales proporciona una ventaja frente a la biocompatibilidad y favorece la osteointegración en el cuerpo humano, impulsando el crecimiento del hueso hacia el interior de los poros, por eso se ha estudiado últimamente como es el comportamiento electroquímico de aleaciones base Ti con porosidad inducida. En la Tabla 2.2 se presenta un resumen para los parámetros de corrosión de diversas aleaciones porosas de Titanio recabados por Guerra et al. [35] desde la extensa literatura, fabricadas por diversos métodos.

Tabla 2.2 Resumen de parámetros de corrosión para aleaciones porosas de Titanio fabricadas por varios métodos [35].

Alloy / wt%	Fabrication Method	Open porosity/%	Solution 37°C	Electrochemical testing		Ref
				Ecorr / mVsce	Icorr / μAcm-2	
CP-Ti	PM space holder	0.4	0.9 wt% NaCl	20	0.3	[36]
		22		-100	10	
		37				
CP-Ti	PS	52.3	0.9 wt% NaCl	-155.3	4.44	[37]
CP-Ti	Anodizing	Not reported	SBF	-95	1.64	[38]
				174	0.49	
				285	3.151	
Ti-4Mo	SLS	24	0.9 wt% NaCl	-332	0.58	[39]
Ti-6Mo		27		-293	0.72	[40]
Ti-8Mo		32		-356	1.19	
Ti-10Cu	PM space holder	24.6	0.9 wt% NaCl	-328	0.117	[41]
		39.6		-375	0.213	
		52.7		-430	0.532	
Ti-1Ag	PM		0.9 wt% NaCl	-99	0.268	[42]
Ti-3Ag				-141	0.597	
Ti-5Ag				-218	3.751	
Ti-16Nb	PM space holder	4.23	SBF	-424	0.275	[43]
		41.97		-407	0.351	
		60.83		-405	2.21	
Ti-24Nb	PM	25.7		-411.7	1.09	[44]
Ti-35Nb		35.6		-441.3	4.09	
Ti-42Nb		39		-440.2	4.56	
Ti-10Zr-31Cu-10Pd-4Sn	SPS	50	SBF		0.02	[45]
		60			0.07	
Ti-5Ag	3DPTM	6.3	0.9 wt% NaCl	-230	0.89	[42]
Ti-5Ag-5Sn		<0.8		-530	4.6	

Xie et al. [26] estudió el comportamiento electroquímico de una aleación porosa Ti-10Mo (% atómico) fabricada por medio de sinterización con láser, la microestructura obtenida fue una mezcla de fases α+β, la presencia de fase β a temperatura ambiente se debió al efecto estabilizador del Mo. A partir de las curvas de polarización y los parámetros extraídos de estas se informa que, a medida que disminuye el % de porosidad, el potencial de corrosión se desplaza hacia la dirección noble y la densidad de corriente de corrosión disminuye significativamente, lo que indica una resistencia a la corrosión

mejorada. Los valores obtenidos de este estudio se presentan en la Tabla 2.3, y se puede observar que a mayor porosidad la aleación presenta un déficit en la resistencia a la corrosión. Por ende, se puede concluir que una estructura poco porosa, con tamaño de poro pequeño asegura a la aleación una buena resistencia a la corrosión. Por otro lado, en la literatura se ha reportado que los materiales porosos son más susceptibles al ataque de corrosión que los no porosos, debido a su mayor superficie real expuesta al electrolito, y que la morfología de los poros es también un factor crucial, puesto que poros grandes, abiertos e interconectados puede proporcionar muchos sitios para atrapar el electrolito y eventualmente promueven la corrosión por rendijas [27]. Sin embargo, Xie [26] indica que la película de oxido pasivo que se genera en la superficie de la aleación no presenta fisuras o agrietamientos en el rango de prueba de potencial hasta 2500 mV vs SCE, lo que se asocia a que dicha película es integral y protectora, es decir, brinda una importante resistencia a la corrosión.

Tabla 2.3 Parámetros de corrosión para aleación Ti-10Mo con diferentes porosidades en solución de NaCl al 0.9% a 37°C [26].

% porosidad	E_{corr} [mV vs SCE]	I_{corr} [μA/cm^2]
63	-424 ± 16	3.63 ± 0.12
54	-460 ± 10	1.19 ± 0.05
42	-382 ±15	0.82 ± 0.08
28	-353 ± 8	0.3 ± 0.06

Yilmaz et al. [43] estudió el comportamiento electroquímico de una aleación porosa de Ti-16Nb (% atómico) fabricada por vía de la pulvimetalurgia. Este reporta el mismo comportamiento que Xie describe, y es que el aumento de porosidad si bien disminuye el módulo elástico notoriamente imitando las propiedades del hueso cortical, la velocidad de corrosión se ve acrecentada al igual que la densidad de corriente de corrosión y la resistencia de polarización se ve disminuida. El registro de potenciales de circuito abierto (OCP: Open Circuit potential) (ver Figura 2.5Figura 2.5) muestra que la aleación sin porosidad inducida presenta un potencial más alto, lo que se asocia a una formación de

capa de óxido gruesa, mientras que la reducción en los valores de potencial representa una capa pasiva soluble, siendo menos estables.

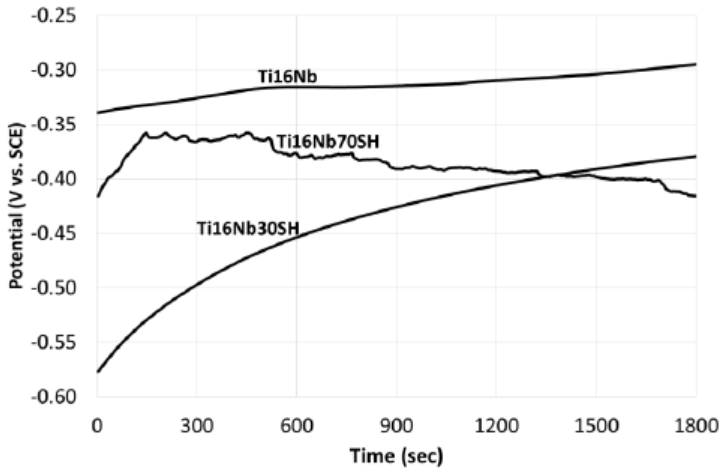

Figura 2.5 Curvas de OCP para aleaciones Ti-16Nb con distintos porcentajes de material espaciador (30 y 70% vol.) en SBF [43].

Las curvas de polarización para las tres muestras analizadas por Yilmaz (ver Figura 2.6) indican que tanto la aleación sin porosidad y la aleación con 24% de porosidad (30SH) presentan mejores propiedades de pasivación, puesto que muestran una meseta por encima de los -0.04 V y -0.007 V respectivamente (zona demarcada por círculo rojo). En cambio, la aleación con 61% de porosidad (70SH) no muestra una meseta de pasivación bien definida, lo que se asocia a la estructura heterogénea de la película de oxido que se formó en las superficies internas de los poros o a la falta de espesor de dicha película. Además, la dificultad en la penetración del electrolito y la difusión del oxígeno entre los poros puede provocar diferencias en el espesor de la capa de óxido [46]. Los parámetros reportados respaldan que a medida que aumenta la porosidad en la aleación, la resistencia a la corrosión disminuye (ver Tabla 2.4), ya que como se mencionó anteriormente la mayor superficie expuesta al SBF hace que las aleaciones porosas sean más sensibles a la corrosión, además que las porosidades pueden atrapar el electrolito y provocar corrosión local.

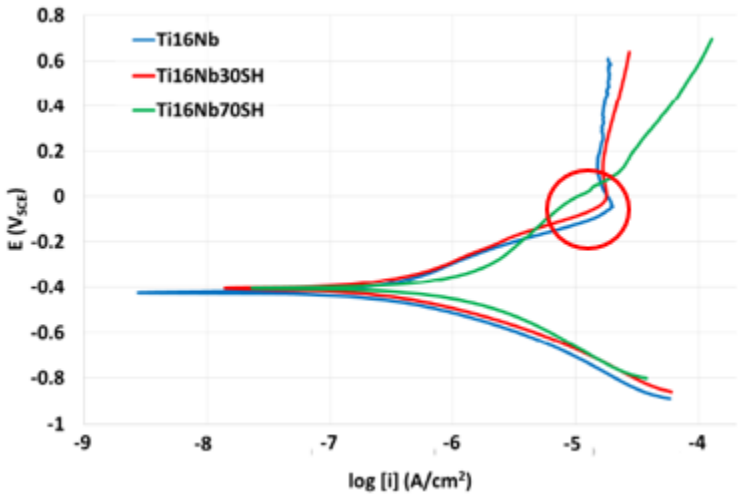

Figura 2.6 Curvas de polarización potenciodinámicas para aleaciones porosas de Ti-16Nb en SBF [43].

Tabla 2.4 Parámetros de corrosión para aleaciones porosas de Ti-16Nb [43].

% porosidad	E_{corr} [mV]	I_{corr} [μA/cm^2]	Velocidad de corrosión (mpy)
Ti16Nb	-424	0.275	1.662E-01
Ti16Nb30SH	-407	0.351	2.576E-01
Ti16Nb70SH	-405	2.21	2.789E-01

Guerra et al. [35] estudió el comportamiento electroquímico de aleaciones porosas de Ti-Nb-Ta-Fe-Mn, las cuales mostraron que los valores de OCP y E_{corr} se desplazaron hacia valores más negativos a medida que el tiempo de inmersión (en SBF a 37°C) aumenta, lo que se acrecienta con el mayor % de porosidad de las muestras, al igual que lo informa Blackwood et al. [27] y Xie et al. [26]. En este estudio se propone que dicho comportamiento puede ser consecuencia de la superficie expuesta y no de una disminución de la resistencia a la corrosión como se indicaba en los trabajos mencionados.

A modo resumen, las aleaciones de Ti con porosidad genera condiciones para disminuir la incompatibilidad mecánica, permite aumentar la tasa de crecimiento del nuevo tejido óseo y facilita la fijación biológica del hueso/implante. Pero como ya se indicó anteriormente en la literatura se reporta que el contenido de porosidad, la morfología y la distribución de los poros afectan las propiedades de corrosión de estos materiales, puesto que los fluidos corporales contienen especies erosivas, como el cloruro, el cual magnifica la corrosión en rendijas sobre todo si se acumula al interior de los poros [46][47], por ende, estos tópicos son fundamentales para la resistencia a la corrosión de las aleaciones porosas.

2.5 Aleación Ti-Ta-Sn como implantes biomédicos

Con respecto a la aleación en la que se basa este estudio, Ti-13Ta-6Sn, no hay información disponible relacionada con su comportamiento electroquímico en algún medio corrosivo, debido a que es una aleación nueva como se mencionó anteriormente. Eso sí, hay trabajos y/o estudios relacionados a aleaciones Ti-Ta-Sn que apuntan a otras áreas de interés y que pueden servir de atenuantes.

Una investigación experimental acerca de las fases en equilibrio para el sistema ternario Ti-Ta-Sn a 900°C llevado a cabo por Wang et al. [48], nos permite pronosticar las fases a obtener en las probetas a fabricar. Wang et al. reporta metalografías para diversas aleaciones de este sistema ternario, pero la aleación $Ti_{52.7}$-$Ta_{26.2}$-$Sn_{19.1}$ (ver Figura 2.7Figura 2.7), es la que se puede aproximar en mayor medida a la espuma de Ti a estudiar. A temperatura ambiente se indica la presencia de intermetálicos en zonas más oscuras y en las zonas más claras la presencia de fase Ti-β. Por ende, para el caso de estudio de Ti-13Ta-6Sn es esperable obtener una estructura bifásica.

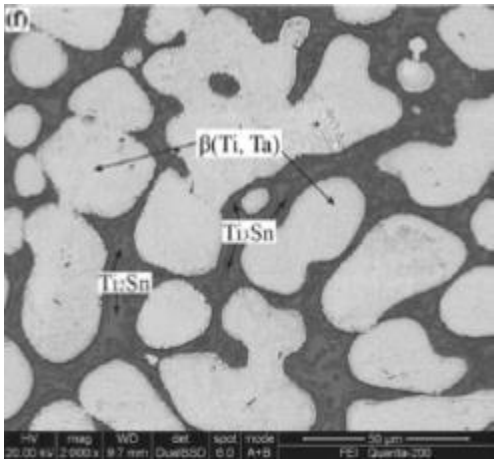

Figura 2.7 Análisis SEM de la aleación Ti52.7-Ta26.2-Sn19.1 recocida a 1173 [K] durante 1140 [h] [48].

Sin embargo, recientemente hay estudios que indican la aparición de una nueva fase en aleaciones de base Ti, una estructura cristalina cubica centrada en las caras FCC. La aparición de esta fase, denominada Ti-γ, se debe o asocia a defectos cristalinos y a un refinamiento microestructural proveniente de la energía mecánica que se entrega por parte del proceso de aleado mecánico, lo que conlleva a la cristalización de algunos átomos de soluto y solvente hacia la formación de dicha estructura. Las micro deformaciones se deben a la presencia de elementos sustitucionales, dislocaciones y vacancias, que son ocasionados durante el aleado mecánico ya mencionado, y la energía almacenada en forma de estos defectos cristalinos es la fuerza impulsora para lograr esta transformación de fases, de BCC o HCP a FCC [22]. Por ende, la probabilidad de encontrar esta fase en la microestructura de las aleaciones a fabricar aumenta, debido a que el proceso de aleado mecánico induce la aparición de esta fase o transformación alotrópica de Ti-β.

Respecto al tema de biocompatibilidad, Miki et. Al [49] llevó a cabo una investigación orientada hacia la evaluación de la biocompatibilidad de esta aleación utilizando cultivos celulares. En ella indica que la aleación Ti-23Ta-3Sn en comparación con otros biomateriales como, 316L, aleaciones Co-Cr-Mo y Ti-Ni, presenta el nivel más bajo o menor de citotoxicidad, además que su tasa de éxito de adhesión celular fue la más alta.

Esto quiere decir, que la aleación Ti-Ta-Sn es altamente biocompatible a nivel celular y comprueba la idoneidad de la aleación Ti-Ta-Sn para su uso como biomaterial metálico a nivel celular en un futuro próximo.

Como se mencionó anteriormente, la aleación Ti-13Ta-6Sn presenta buenas condiciones que la vuelven apta como biomaterial para prótesis. Su módulo elástico se encuentra en un rango entre 1.5 y 2 GPa como reporta Arnaldi et. al [22], el cual se encuentra dentro del rango establecido para evitar el apantallamiento de tensiones del hueso (<30 GPa) y así desempeñar una función correcta. Además, como se señaló anteriormente el sistema Ti-Ta no presenta niveles de toxicidad importantes que generen problemas de salud en los seres humanos. El caso del Sn particularmente no es un elemento nocivo para la salud si se encuentra en pequeñas cantidades en el cuerpo humano. Ahora bien, la ingestión de grandes dosis puede provocar vómitos, pero no lesiones permanentes [50].

2.6 Software de simulación: COMSOL Multiphysics

COMSOL Multiphysics es un software de modelado de elementos finitos (FEM) y análisis de fenómenos físicos basado en métodos numéricos avanzados, es decir, se basan en la resolución de ecuaciones diferenciales parciales (EDP). Estos fenómenos físicos incluyen transferencia de calor, movimiento de fluidos, electromagnetismo, mecánica estructural, electroquímica, acústica, entre otros. Esta herramienta permite acoplar diferentes físicas en una misma interfaz de modelo, lo que permite resolver problemas de diferentes campos-multifísica [51].

Las interfaces en COMSOL utiliza el método de elemento finitos (FEM) para resolver las EDP. Este método numérico se diferencia del método de diferencias finitas, el cual se emplea bastante en análisis de electroquímica, ya que resuelve las EDP en forma integral. Las incógnitas se discretizan como sumas sobre un conjunto de funciones de base (forma) definidas en elementos finitos, en lugar de mediante discretización de derivadas en una cuadricula de puntos. Las principales ventajas de FEM sobre el método de diferencias finitas son su adaptabilidad a geometrías complejas y la factibilidad para manejar gradientes discontinuos de una variable [52].

2.6.1 Módulo electroquímica de COMSOL

Los fenómenos electroquímicos en COMSOL se rigen por el acoplamiento de dos principios fundamentales bajo los cuales describe el comportamiento de cada proceso electroquímico, estos son: i) Conservación de la carga y corriente en el electrolito y electrodo, ii) Conservación de la masa de cada especie de soluto en un electrolito. Generalmente, estos fenómenos se describen matemáticamente mediante EDP, por ende, la teoría electroquímica se desarrolla resolviendo tales ecuaciones en una geometría dada, acorde a escalas de tiempos adecuadas. En la mayoría de los casos de estudios, estas ecuaciones carecen de resoluciones matemáticas simples, por lo que se requiere de una solución computacional. El primer principio de la conservación de la carga obedece a la ley de Gauss (ecuación 7) y el transporte y conservación de la masa obedece a las ecuaciones de Nernst-Planck (ecuación 8), sujeto al principio de la continuidad de la masa (ecuación 9):

$$-\nabla(\varepsilon\nabla\varphi) = \rho \tag{7}$$

$$\mathrm{N_i} = -\mathrm{D_i}\nabla\mathrm{C_i} - Z_i F u_i C_i \nabla\varphi + C_i U \tag{8}$$

$$\frac{\partial \mathrm{C_i}}{\partial t} + \nabla N_i = R_i \tag{9}$$

Donde, ε es la constante de permitividad eléctrica del vacío (8.85×10^{-12} [C^2/Nm^2]), ρ es la densidad de carga, $\mathrm{D_i}$ es el coeficiente de difusión de la especie i [cm^2/s], $\mathrm{C_i}$ es la concentración de la especie i, Z_i es la carga equivalente de la especie i, F es la constante de Faraday, u_i es la movilidad de la especie i. Estas tres ecuaciones juntas se conocen como las ecuaciones de Nernst-Planck-Poisson, las que permiten una descripción general de las propiedades de transporte de carga y masa de una solución de electrolitos

infinitamente diluida [53]. Cabe destacar que este conjunto de ecuaciones se caracteriza por ser altamente no lineales y por ende exhiben múltiples escalas de duración y tiempo, por lo que optar por una solución completa es poco realista y se debe buscar simplificaciones para acotar la resolución.

Las aproximaciones más recurrentes en estas aplicaciones son el supuesto de electroneutralidad (ecuación 10), es decir, que la cantidad de especies con carga positivas y negativas son iguales y se contrarrestan, y suponer pequeños gradientes de concentración absoluta de especies de electrolitos portadores de carga, para que así la corriente del electrolito obedezca la ley de Ohm (ecuación 11), sujeta a una conductividad casi constante [54]:

$$\sum_i Z_i C_i = 0 \tag{10}$$

$$-\nabla(\sigma_{\mathrm{soln}} \nabla \varphi) = Q \tag{11}$$

Donde σ_{soln} es la conductividad del electrolito. Como se mencionó, COMSOL implementa ecuaciones usando interfaces físicas. Estas interfaces son paquetes prediseñados de ecuaciones físicas y una selección de condiciones de contorno asociadas. El análisis electroquímico utiliza principalmente las siguientes interfaces: distribución de corriente primaria/secundaria/terciaria y electroanálisis. COMSOL otorga una flexibilidad para combinar y acoplar métodos prediseñados con variables o ecuaciones definidas por el usuario, así como alterar la configuración numérica predeterminada. Una distribución de corriente primaria y secundaria trata la corriente del electrolito como óhmica (ecuación 8) y resuelve el potencial del electrolito para una conductividad dada, asumiendo que la composición del electrolito se perturba de manera insignificante por la electrolisis. La distribución de corriente primaria (DC1) requiere una diferencia de potencial de equilibrio (Nernstiano) en la superficie de un electrodo, mientras que la distribución de corriente secundaria (DC2) permite que una ley cinética de electrodo arbitraria relacione la densidad de corriente faradaica a su sobrepotencial en el electrodo.

2.7 Descripción matemática de modelos electroquímicos

Predecir el comportamiento electroquímico de una aleación en presencia de un medio acuoso es una de las tantas aplicaciones de un modelado computacional, pero para poder establecer un modelo adecuado a los requerimientos de estudio es necesario establecer inicialmente las condiciones de borde de la simulación misma, las ecuaciones gobernantes, aquellas que gobiernan el proceso o interfaz física además de las condiciones de contorno según sea el caso.

Para modelar los diferentes mecanismos de corrosión, existen dos enfoques principales en la literatura. El primer enfoque se considera fenomenológico, ya que modela los efectos de la corrosión visual externa en el metal, como picaduras, grietas y corrosión uniforme general [55], se puede decir que este enfoque se basa en la teoría del daño continuo [56]. El segundo se considera físico, ya que se centra en la física de la interacción de las especies y las relaciones electroquímicas que gobiernan. Este se puede utilizar para estudiar la corrosión uniforme de todo el implante o localizada en pequeñas muestras [57].

Para el presente caso de estudio, el enfoque físico es el más adecuado, debido a que el enfoque fenomenológico no logra capturar todos los aspectos del proceso de corrosión, como puede ser la interacción entre la disolución de los iones del metal, la formación y disolución de productos de corrosión, entre otros aspectos. Por otro lado, el concepto de daño continuo considera principalmente el daño que se produce en el material al eliminar elementos finitos, y no puede modelar la generación de otros elementos para dar cuenta de la formación de productos de corrosión. Además, el movimiento complejo de la superficie de corrosión es aplicable en modelos físicos mediante el uso de herramientas complementarias como el método de ajuste de nivel [58].

El modelo físico de la corrosión puede ser abordado de dos formas: i) Por activación controlada o ii) Controlado por transporte. La primera forma es una función de la diferencia de potencial entre la zona anódica y la solución, lo que da como resultado una migración de iones del metal más rápida que la transformación del metal en óxido a través de reacciones electroquímicas. Aquí los elementos finitos se utilizan para resolver una ecuación de segundo orden, la ecuación de Laplace:

$$\nabla^2(\varphi) = 0 \tag{12}$$

Cabe destacar que el potencial aplicado que representa el efecto de activación es el factor dominante al comienzo de la corrosión. Pero a largo plazo, se ha descubierto que la corrosión es independiente de dicho efecto [59]. Esto se debe a los productos de corrosión que precipitan en la superficie restringiendo la migración de los iones a la solución. Por lo que, el proceso de corrosión puede considerarse controlado por transporte, ya que las especies tendrán que fluir a través de la superficie de corrosión y cualquier capa depositada en la superficie (células de tejido, revestimiento, etc.). Esta forma se representa por la ecuación diferencial de primer orden, la ecuación de Nernst-Planck (8) [60].

Investigaciones previas realizadas por Dickinson et al. [53], establecen cuales son los principales conceptos o fundamentos para tener en consideración cuando se estudia electroquímica a partir de simulaciones. Principalmente se debe atender el principio de la conservación de la masa y la carga en el seno del electrolito y en la interfaz con el electrodo respectivamente. Siguiendo esta línea, la ecuación diferencial de primer orden que se utiliza para describir el flujo de especies en el electrolito es la ecuación de Nernst-Planck (8), la cual relaciona los tres mecanismos de transporte de materia, conducción, convección y migración, y a su vez se asocia con la ecuación de la conservación de flujo de especies (9). Mientras que la ley de Gauss (7) permite representar el segundo principio, la conservación de la carga.

Krawiec et al. [61] planteó un modelo numérico del comportamiento electroquímico de un acero inoxidable 316L, donde implemento la teoría de las especies diluidas, que incluye una cantidad limitada de iones y reacciones. Es así como el transporte de especies iónicas es equivalente al transporte de corriente eléctrica en un electrolito, de modo que la densidad de corriente puede describirse mediante la ley de Faraday (13):

$$J_{el} = F \sum_i Z_i N_i \tag{13}$$

También, aplicó el supuesto de electroneutralidad (10), considerando solo los fenómenos de difusión y migración. Krawiec considero 4 semi reacciones electroquímicas paralelas, tres reacciones catódicas: La reducción del oxígeno (ecuación 14), la evolución del hidrógeno (ecuación 15) y la disociación del agua (ecuación 16) y una reacción anódica, la disolución del metal (ecuación 17), todas se consideraron solo en la superficie del electrodo metálico.

$$O_{2(g)} + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O_{(l)} \tag{14}$$

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \tag{15}$$

$$H_2O_{(l)} + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^- \tag{16}$$

$$Me_{(s)} \rightarrow Me^{+2} + 2e^- \tag{17}$$

La teoría del transporte de especies diluidas también fue aplicada por Yaya et al. [62], en un modelo predictivo para determinar la susceptibilidad de un AISI 316L y Ti CP al inicio de una corrosión por grietas en FCS (Fluidos corporales simulados). La ecuación gobernante la dedujo de un balance de masa, excluyendo el término de convección, y para el caso de soluciones acuosas diluidas, menciona que se debe aplicar la ecuación de Nernst-Planck (8). Junto a ello asumió el principio de electroneutralidad, estableciendo así sus ecuaciones maestras que describen matemáticamente los fenómenos de transporte dentro del sistema reactivo de grietas.

Xiao et al. [63] estableció un modelo de corrosión basado en FEM, diseñado específicamente para la corrosión por picadura localizada para aleaciones de Aluminio (Al), donde aplicó lo descrito por Dickinson para expresar el balance de materia en el dominio del electrolito, donde el cambio dinámico de masa para cada especie química se atribuye a la transferencia de masa y reacciones homogéneas, esto se puede expresar matemáticamente por las ecuaciones (8) y (9) ya mencionadas. Por otro lado, Deshpande et al. [64] utiliza las mismas ecuaciones gobernantes que Xiao [63], pero establece 4

suposiciones claves que le permiten asumir que el potencial en el electrolito se puede describir por la ecuación de Laplace (12). Estas suposiciones son: i) Electroneutralidad, ii) El solvente es incompresible por lo que la divergencia de la velocidad conduce a cero, iii) La solución está bien mezclada y no existe gradiente de concentración y iv) La reacción de disolución toma lugar solo en las superficies anódicas. Deshpande plantea un esquema (ver Figura 2.8) que representa el dominio computacional que empleo en su modelo, donde se puede apreciar que la interfaz electrolito-electrodo está ubicada en la parte inferior del dominio (rectángulo) y describe la densidad de corriente por medio de la ley de Ohm (11). Algo a rescatar de dicho esquema son las condiciones de aislamiento que aplica el autor a los demás límites del dominio del electrolito.

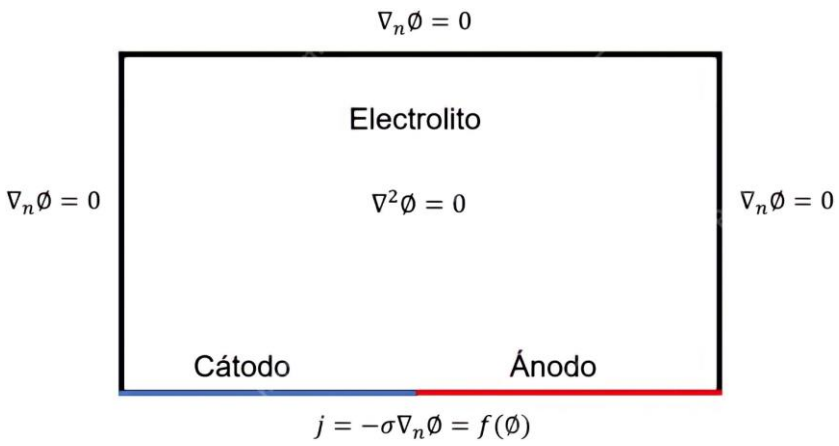

Figura 2.8 Representación esquemática del domino computacional junto con las ecuaciones gubernamentales y condiciones de contorno [40].

Sun et al. [65] y Deshpande et al. [60] emplearon un modelo ALE (Arbitrary Lagrangian-Eulerian) para modelar la evolución dependiente del tiempo de la corrosión, en el caso del primer autor corrosión por grietas y el segundo autor corrosión micro galvánica. La particularidad de estos modelos ALE es que permiten capturar grandes deformaciones con alta resolución, puesto que combina las ventajas de las descripciones cinéticas clásicas de movimiento (Lagrangiano-Euleriano). Para cuantificar la velocidad de movimiento de la interfaz durante el proceso electroquímico emplearon la ley de Faraday (18), que permite calcular la velocidad normal de la superficie del ánodo a partir de la densidad de corriente.

$$n * v = \frac{M}{zF\rho} j \tag{18}$$

Lo novedoso del modelo planteado por Deshpande et al. [60] es que la cinética del electrodo y el movimiento de la interfaz los plantea como una función de ajuste de nivel, permitiéndole así simular la evolución en el tiempo de una microestructura transversal durante el fenómeno de corrosión de una aleación de Magnesio (Mg). Donde la microestructura es bifásica, fase α y fase β, y la fase α se comporta como zona anódica debido a que presenta un potencial menor respecto a su fase adyacente.

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA DE TRABAJO

En el presente capítulo se describen los pasos realizados para cumplir con los objetivos específicos junto con los equipos y materiales utilizados y los respectivos procedimientos experimentales efectuados para concretar la parte experimental de este trabajo de memoria.

3.1 Definición de ecuaciones gubernamentales y condiciones de contorno

Como se mencionó en el capítulo 2, las simulaciones se basan en la resolución de ecuaciones matemáticas, específicamente ecuaciones diferenciales parciales por lo que, lo primero antes de establecer o crear el modelo para realizar las simulaciones se debe indagar en aquellas ecuaciones que gobiernan el proceso que se busca recrear. Para ello, se realizó una revisión de la literatura a partir de diversos artículos de revistas, papers y documentos de tesis de diversos autores que investigaron y analizaron el comportamiento electroquímico de aleaciones metálicas (Revisar sección 2.5). A partir de esto, las ecuaciones que gobiernan la fenomenología y las condiciones de contorno para establecer el modelo computacional en el software COMSOL Multiphysics son las siguientes (el significado de cada termino es mencionado en la sección 2.4.1):

I. Ecuación de Nernst-Planck: $\mathrm{N_i} = -\mathrm{D_i}\nabla\mathrm{C_i} - Z_i F u_i C_i \nabla\varphi + C_i U$, para describir el transporte de especies diluidas.
II. Ecuación continuidad de la masa: $\frac{\partial \mathrm{C_i}}{\partial t} + \nabla N_i = R_i$, para expresar los balances de materia de cada especie.
III. Ecuación de Laplace: $\nabla^2(\varphi) = 0$, para describir el comportamiento del potencial en el electrolito.
IV. Ley de Ohm: $-\nabla(\sigma_{\mathrm{soln}}\nabla\varphi) = Q$, para describir el potencial eléctrico en la interfaz electrodo-electrolito.
V. Ley de Faraday: $n * v = \frac{M}{zF\rho} j$, para expresar y cuantificar el movimiento de la interfaz debido al proceso de disolución de la especie predominante.
VI. Principio de electroneutralidad: $\sum_i Z_i C_i = 0$, para considerar solo fenómenos de transporte por difusión y migración.

VII. Solución perfectamente mezclada: $C_i = Cte$, para considerar que la conductividad del electrolito se mantiene constante.

3.2 Desarrollo del modelo computacional

Los modelos computacionales realizados son 3, donde varían la dimensión espacial (3D y 2D), la física implementada y la geometría utilizada, como se puede apreciar en la Tabla 3.1. Los parámetros utilizados en los 3 modelos fueron una combinación entre datos experimentales y datos de la literatura.

Tabla 3.1 Características generales de modelos electroquímicos generados.

Nomenclatura	Dimensión	Física	Descripción geometría
M1.1	3D	CD	Representación 3D de aleación Ti-13Ta-6Sn (forma cúbica)
M1.2	3D	CD	Representación 3D de aleación Ti-6Al-4V (forma cúbica)
M2	2D	CD+DG	Representación 2D interfaz fase anódica y catódica con electrolito

3.2.1 Materiales

Para el caso de los modelos en 3D y simular el comportamiento electroquímico de la aleación Ti-13Ta-6Sn y comparar con la aleación Ti-6Al-4V, se requieren propiedades de ambas aleaciones base Titanio Bulk, es decir, sin porosidad inducida. En la Tabla 3.2 se detallan estas propiedades de cada aleación para llevar a cabo las simulaciones. Estas son: densidad (ρ) y módulo elástico (E). Para este trabajo se utilizan 2 aleaciones, para las cuales se crean un modelo geométrico para cada una utilizando el software Digimat.

Tabla 3.2 Propiedades físicas para modelar materiales.

Aleación (% at.)	P [g/cm^3]	E [GPa]
Ti-13Ta-6Sn	6.275 [1]	50 [2]
Ti-6Al-4V	4.492 [1]	110 [22]

[1] Valor calculado (Ver procedimiento en Anexo1)
[2] Valor obtenido experimentalmente en laboratorio

3.2.2 Definición de los Modelos

Primero se genera la interfaz del modelo, para ello se escoge inicialmente la dimensión espacial bajo la cual se trabajará, 2D o 3D según corresponda, luego se escoge la interfaz física que regirá el modelo. Como se indicó anteriormente las físicas utilizadas son: electroquímica - Distribución de corriente secundaria (CD: Current distribution) y electroquímica - corrosión con geometría deformada (DG: Deformed geometry)

En términos generales, los 3 modelos tienen pasos muy similares, puesto que ambos contienen la física CD en la cual se definen los dominios del electrolito y fases anódicas y catódicas bajo las cuales se resolverán las ecuaciones gobernantes. Primero se genera la geometría, la que varía según la dimensión del modelo. Para M1.1 y M1.2 la geometría es una figura cubica de arista 1 mm diseñada en el software Digimat. Esta presenta una microestructura representativa de dos fases de la aleación Ti-13Ta-6Sn y Ti-6Al-4V respectivamente. Una matriz de fase α y una segunda fase β la que se agregó como inclusión en los bordes de grano con una distribución aleatoria, lo cual se controló mediante la fracción volumétrica, el tamaño y forma de la fase β.

Para generar el modelo geométrico se ajustan los parámetros indicados en la Tabla 3.3 en el programa de diseño de materiales Digimat. La operatoria computacional consiste en insertar de manera periódica y aleatoria volúmenes dentro del volumen total del cubo (matriz) hasta completar la fracción volumétrica indicada. Con esto se obtiene la fase dispersa y embebida en la matriz metálica. Las opciones que entrega Digimat para agregar una segunda fase en la matriz definida previamente, son inclusión, vacío, fibra continua, hilo y hebra, donde la mejor opción que se acomodaba a lo requerido es la de inclusión, que consiste en insertar volúmenes definidos dentro de la matriz generada.

Tabla 3.3 Parámetros para modelar microestructura 3D.

Parámetros	Ti-13Ta-6Sn	Ti-6Al-4V
Tipo de fase β	Inclusión	Inclusión
Fracción Vol.	52% v/v [22]	20% v/v [31]
Forma de grano	Icosaedro	Icosaedro
Distribución	Aleatoria	Aleatoria

Una vez finalizada la generación del cuerpo, se exporta la geometría en formato "parasolid" (.txt) para ser importada por partes en la interfaz de geometría de COMSOL. Primero se crea la función "Importar" y se llama el archivo que contiene los datos de la matriz y se genera un nuevo dominio llamado "Alpha" para facilitar las etapas posteriores. Se realiza lo mismo para el archivo de fase β, donde el dominio se denomina "Beta".

Para el modelo M2 que es en 2D, la geometría es más simple o sencilla, puesto que consiste en un rectángulo de dimensiones 600x100 µm, donde el límite inferior de este representa la interfaz electrodo-electrolito y el interior del rectángulo representa el electrolito contenido por los otros 3 lados restantes, similar a como se presenta en la Figura 2.8, puesto que se divide en 3 segmentos el límite inferior. Entonces el dominio catódico corresponde al segmento izquierdo y derecho del borde inferior (β) y el dominio anódico al segmento intermedio (α).

Luego, se definen los parámetros a utilizar los que se presentan en la Tabla 3.4, cabe mencionar que estos parámetros son los mismos para todas simulaciones.

Tabla 3.4 Parámetros utilizados para la realización de los modelos electroquímicos para la aleación Ti-13Ta-6Sn (% atómico).

Nomenclatura	Parámetro	Unidad	Valor
sigma	Conductividad electrolito	S/m	9.91
Eref	Potencial electrodo referencia SCE	V	0.241 [66]
T	Temperatura	°C	37
A_cat	Pendiente catódica	mV	-148
A_an	Pendiente anódica	mV	192
Eeq_cat	Potencial equilibrio cátodo	V	-0.0757
Eeq_an	Potencial equilibrio ánodo	V	-0.0939
i0_cat	Densidad intercambio catódica	A/m^2	0.001 [67]
i0_an	Densidad intercambio anódica	A/m^2	6.3095E-09 [68]
ilim_an	Densidad de corriente limite anódica	A/m^2	10 [69]
rho_Ti	Densidad Titanio	kg/m^3	4507
M_Ti	Peso molecular del Titanio	Kg/mol	0.047867
rho_Ta	Densidad Tántalo	kg/m^3	16650
M_Ta	Peso molecular del Tántalo	Kg/mol	0.180948
Rho_Sn	Densidad Estaño	Kg/m^3	7300
M_Sn	Peso molecular del Estaño	Kg/mol	0.11871

Luego de incorporar los parámetros al modelo se configura la física CD. Primero se define el dominio del electrolito, en M1.1 y M1.2 es toda la geometría 3D importada, o sea, se asume que la probeta se encuentra sumergida en el electrolito, donde todas sus caras están en contacto íntimo con la solución, para M2 el interior del rectángulo es el dominio del electrolito sin considerar los bordes de este. Luego se asigna la conductividad del electrolito (sigma) y se definen los dominios de cada reacción (ver Tabla 3.5). Para ello se crean nodos específicos a cada reacción electroquímica. El dominio de la reacción catódica es Beta donde ocurre la reducción del oxígeno a OH^- y el dominio de la reacción anódica es Alpha donde solo se considera que ocurre la oxidación del Ti al ion Ti^{+4} y la oxidación del Ta y Sn de forma elemental. El estado de oxidación de cada elemento deriva del óxido más probable que se forma durante el proceso de corrosión.

Tabla 3.5 Reacciones involucradas en el modelo M1.1.

Nombre reacción	Principales reacciones
Oxidación del Titanio	$Ti_{(s)} \rightarrow Ti^{+4} + 4e^-$
Oxidación del Tántalo	$Ta_{(s)} \rightarrow Ta^{+5} + 5e^-$
Oxidación del Estaño	$Sn_{(s)} \rightarrow Sn^{+4} + 4e^-$
Reducción del Oxígeno	$O_{2\,(g)} + 2H_2O_{(l)} + 4e^- \rightarrow 4OH^-$

La cinética electroquímica del proceso se modela por medio de la ecuación de Tafel (ver ecuación 19) anódica y catódica, donde la parte anódica se encuentra limitada por difusión para la densidad de corriente de reacción del electrodo anódico.

$$i_{loc} = -i_0 x 10^{\frac{\eta}{A_{c,a}}} \tag{19}$$

Donde i_0 es la densidad de corriente de intercambio y representa una medida de velocidad de reacción, tanto para oxidación como reducción (anódica – catódica), que ocurren en la superficie de un electrodo cuando está en su potencial reversible. Para el caso del Ti la densidad de corriente de intercambio es pequeña, del orden de 10^{-9}, lo que indica que las reacciones anódicas o disolución de la especie metálica será lenta y por

ende es fácil de polarizar. η es el sobre potencial de la reacción y $A_{c,a}$ es la pendiente catódica y anódica respectivamente.

Luego, se define la especie que se disuelve o deposita en el nodo del ánodo, que para este caso de estudio se considera al Ti, Ta y Sn.

El modelo M2 además de la física CD incluyen la física DG, la cual permite establecer una malla móvil en la interfaz electrodo-electrolito, para así modelar cómo evoluciona esta durante el tiempo de exposición a los fluidos corporales simulados. Para ello, solo se debe definir que limite se va a ver afectado por deformación (disolución) y cual no. Evidentemente el dominio anódico sufre deformación por disolución de la especie Ti, Ta y Sn, mientras que el dominio catódico permanece inalterado.

3.3 Parte Experimental

Ahora se describirán los procedimientos realizados para llevar a cabo la parte experimental requerida en este trabajo de memoria, específicamente para obtener los datos necesarios de entrada a los modelos descritos, los detalles de cada etapa y equipos utilizados se presentan en Anexo.

3.3.1 Preparación de muestras

Se fabricaron aleaciones bulk de Ti-13Ta-6Sn (% atómico) a través de la vía de la pulvimetalurgia, siguiendo dos líneas de elaboración. La primera considera una etapa de aleado mecánico de los polvos metálicos (ver anexo, Tabla 5.2) en un molino planetario ACROSS PQ-N4 por 140 horas efectivas, utilizando un ciclo encendido/apagado de 30/30 min, bajo una atmosfera protectora rica en Argón y con una relación de peso de bola-polvo de 10:1. La otra vía consideró una etapa de homogenización de los polvos metálicos mediante el mezclador de polvos TURBULA WAB por 30 min.

Posteriormente, ambas líneas convergen en la fabricación de probetas cilíndricas en calidad verde, con dimensiones de 8 mm de altura y 4 mm de diámetro, producidas por prensado uniaxial a 550 MPa en la prensa Desktop Pellet Press de ACROSS. Finalmente, el ciclo térmico de sinterización fue de 3 h a 1250 °C en una atmosfera de Argón controlada.

La capa de óxido formada durante la sinterización se eliminó de la superficie externa mediante pulido mecánico con papel de lija SiC con tamaños de grano sucesivos: #600, 800, 1000, 1200, 2400 y 4000 [N° Partículas/in^2].

3.3.2 Caracterización electroquímica

Las muestras se expusieron a FCS (fluido corporal simulado) utilizando un baño termorregulado operado a 37 $\pm$ 1 °C. El FCS consistió en una solución compuesta por (g/L): 8 NaCl, 0.4 KCl, 0.35 $NaHCO_3$, 0.18 $CaCl_2$, 0.1 $MgCl_2$, 0.06 $MgSO_4$, 0.06 Na_2HPO_4 y 0.06 KH_2PO_4, con un pH equivalente a 7.4.La duración de la exposición de las muestras fue de 24 h continuas.

Las medidas electroquímicas se llevaron a cabo en una celda de tres electrodos, utilizando un alambre de platino como contraelectrodo (CE) y un electrodo de calomelanos saturado como electrodo de referencia (ER). El electrodo de trabajo consistía en la aleación Ti-13Ta-6Sn montada en un portamuestra. El baño se mantuvo a temperatura constante durante los ensayos electroquímicos, potencial de circuito abierto y polarización potenciodinámica. Cabe mencionar que el portamuestra se sumergió hasta una profundidad de 2 mm. Las lecturas se realizaron mediante un potenciostato/gavalnostato BioLogic modelo SP-150. Se adquirieron los datos de polarización en un rango de potencial de E_1=OCP-100 mV hasta E_2=OCP+300 mV frente a SCE a una velocidad de barrido de 0.1 mV/s, tal como se muestra en Anexo, en la Figura 5.8.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos a partir de simulación y experimentación realizada para este trabajo de memoria, junto con el análisis y discusión pertinente.

4.1 Caracterización Aleado Mecánico

A continuación, se presentan resultados solo para los polvos metálicos que fueron aleados mecánicamente y no las probetas compactadas, sinterizadas y ensayadas electroquímicamente, por dificultades técnicas con el equipo de difracción de rayos X.

4.1.1 Caracterización de polvos

Con el objetivo de poder identificar tanto las estructuras cristalinas de los elementos (Ti, Ta, Sn) y los cambios microestructurales debido al aleado mecánico se realizó un análisis mediante difracción de rayos X a los polvos metálicos.

En la Figura 4.1, se muestra el difractograma de rayos X de los polvos aleados a 0, 70 y 140 h. Sus estructuras cristalinas fueron indexadas con la base de datos powder diffraction file (PDF, en español archivo de difracción de polvo) y el software X'pert HighScore.

Se puede observar que los picos indexados para el Sn a 0 h se mantienen a 70 h de molienda, lo que indica que la energía entregada por el sistema es insuficiente para que entre en solución sólida con el Ti. Se observa ensanchamiento de algunos picos lo que está relacionado con el aumento de deformación y disminución del tamaño de cristalita. Respecto al Ta, se puede apreciar que a 70 h este ya entró en solución sólida con el Ti debido a que sus picos disminuyeron de intensidad y se ensancharon generando la fase Ti-β, la cual presenta una estructura cristalina idéntica al Ta. Como a 70 h el Sn aún permanece disuelto se continuo la molienda hasta las 140 h, donde se visualiza la ausencia de los reflejos del Sn, fenómeno que indica la solubilidad total del elemento en la estructura cristalina de la aleación Ti-α y Ti-β.

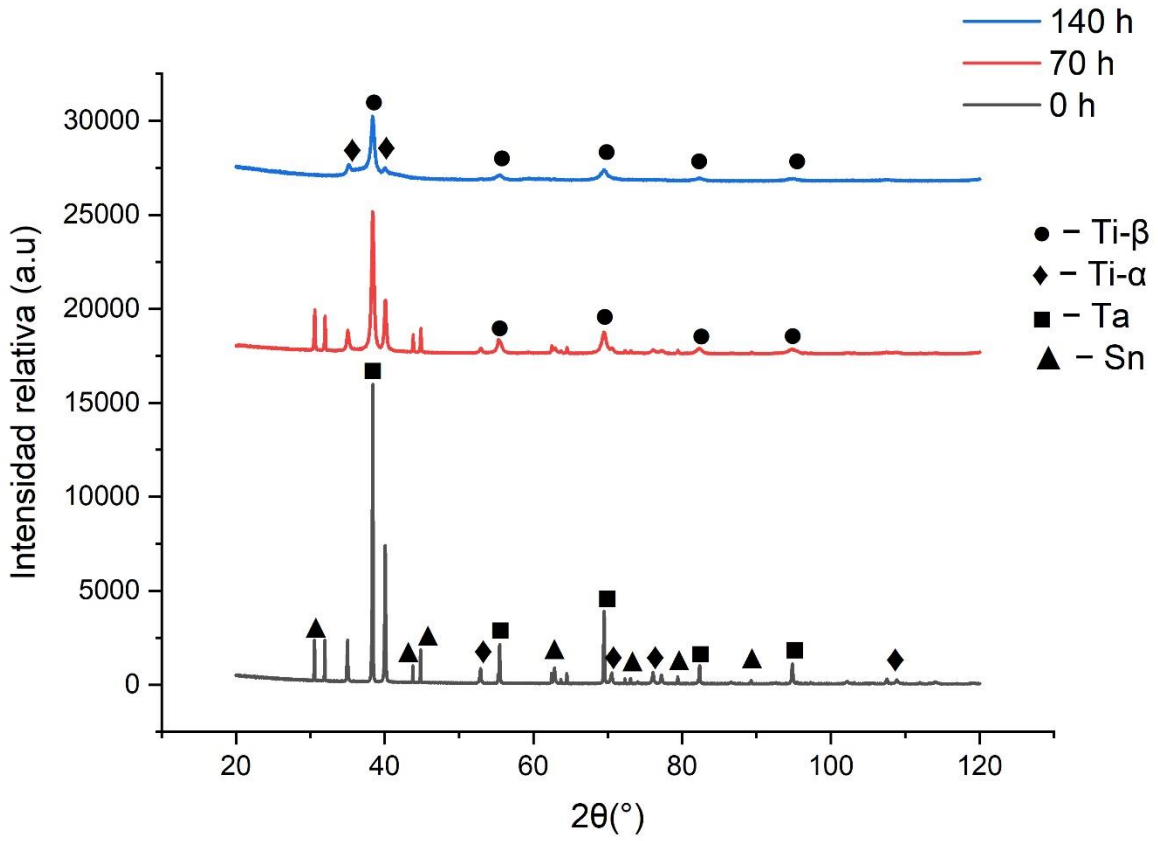

Figura 4.1 Difractogramas de difracción de rayos X para aleación Ti-13Ta-6Sn (% atómico) a 0 (h), 70 (h) y 140 (h).

4.1.2 Cuantificación de fases por refinamiento Rietveld

En la Figura 4.2 se presenta el difractograma de rayos X refinado correspondiente a 140 horas de molienda. El background se ajustó utilizando interpolaciones, usando un polinomio de orden 5. Como bien se mencionó en el apartado anterior, a este tiempo de molienda solo se evidenciaba la presencia de Ti-α y Ti-β, pero adicionalmente se detectó un tercera fase durante la etapa de refinado, debido a que se forman jorobas a bajos ángulos, entre 35° y 40°. Pio et al. [70] quien estudió perfiles de difracción de rayos X para una aleación similar obtenida por aleado mecánico (Ti-13Ta-3Sn) indica que dicha fase corresponde a la fase Ti-γ, puesto que identificó dichos picos con una estructura centrada en las caras (FCC) y grupo espacial Fm3m. Esta fase tiende aparecer a mayores

tiempos de molienda, inducida por las altas deformaciones causadas por el aleado mecánico [71], favoreciendo la transformación de Ti-α a Ti-γ, promovida por el desplazamiento de los átomos debido al aumento de las micro deformaciones [72].

La curva roja representa el patrón simulado, resultado de la caracterización microestructural. Este método de refinamiento consiste en realizar un ajuste teórico de los parámetros estructurales y microestructurales como: parámetros de red, deslizamientos atómicos, anisotropía y tensiones de red, así como experimentales. Luego, los parámetros escogidos van siendo ajustados en un proceso iterativo hasta que se alcanza una condición de convergencia con los valores de las intensidades experimentales y del modelo teórico [73].

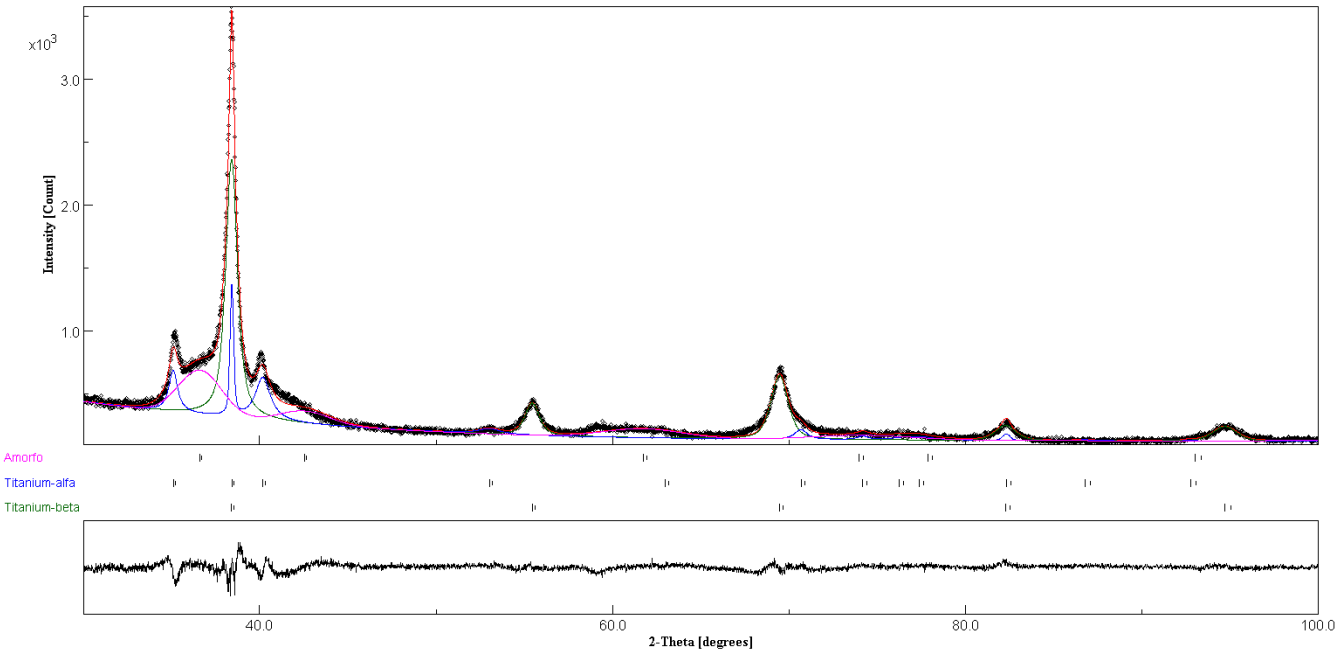

Figura 4.2 Difractograma de difracción de rayos X para aleación Ti-13Ta-6Sn (% atómico) a 140 h de molienda.

A partir del refinamiento se obtuvieron valores de las micro deformaciones de cada fase y su tamaño de cristalita al igual que el porcentaje en peso de cada fase, los cuales se presentan a continuación, en la Tabla 4.1. Cabe destacar que el refinamiento se consideró adecuado debido a que los parámetros de evaluación sigma y RWP fueron

1.21 y 7.55 respectivamente, donde se consideran valores aceptables cuando estos están por debajo de 2 y 10 respectivamente.

Tabla 4.1 Parámetros de red y porcentaje atómico de fases presentes en molienda de 140 h para aleación Ti-13Ta-6Sn (% atómico).

Fase	Tamaño cristalita [nm]	Microdeformación [r.m.s]	Porcentaje atómico	% v/v
β	16.7	$3.7x10^{-3}$	62.1	46.4
α	14.8	$7.8x10^{-4}$	6.9	2.4
Amorfa	216.0	$3.2x10^{-2}$	31.1	51.2

4.2 Caracterización electroquímica

Las probetas fabricadas fueron expuestas a un electrolito que buscaba simular fluidos corporales del organismo humano, solución Hank, por 24 horas continuas como se especificó anteriormente, con el fin de evaluar el comportamiento electroquímico de la aleación en una situación de equilibrio entre el metal y solución o prótesis y fluidos corporales. En la Figura 4.3 se presentan las curvas representativas para cada método de fabricación descrito para generar la aleación de estudio. Cabe mencionar que cada experimento se realizó en triplicado, es decir, se analizaron 6 muestras en total, 3 aleaciones con aleado mecánico y 3 sin aleado mecánico.

En el caso de la aleación sin aleado mecánico (AM) el potencial partió desde -261.02 [mV], en cambio la aleación con AM inició en -134.3 [mV]. Se puede apreciar la misma tendencia en ambas curvas en las primeras 6 horas aproximadamente, donde se observa un comportamiento creciente, lo que se debe a que a medida que avanza la medición (exposición), los cationes metálicos e iones de hidrógeno son atraídos a la superficie de la muestra, lo que lleva a la generación de una película protectora de óxido en la superficie de la aleación [32]. Posterior a las 6 [h] la curva (a) S_AM sigue esta tendencia creciente de estabilizar el potencial eléctrico a valores más nobles, lo que se puede relacionar con una estabilización de la película de óxido (engrosamiento), donde esta obstaculiza el contacto superficie/solución, evitando el proceso de transferencia de carga y una mayor pérdida de electrones, es decir, se inicia el proceso de pasivación.

Para el caso de la curva (b) C_AM, se aprecia una tendencia contraria a la mencionada para (a) S_AM posterior a las 6 [h]. El comportamiento del potencial indica una desestabilización de la película de óxido, siendo menos estable a mayores tiempos de exposición, sin embargo, la tasa de cambio decrece cerca de las 24 horas de inmersión, mostrando una nueva tendencia de estabilización a un potencial por encima de la curva (a) S_AM. Esta discrepancia de comportamiento entre las aleaciones se debe al efecto de la porosidad, la que se midió por medio del método de Arquímedes según la norma ASTM C373. La aleación C_AM presenta una porosidad de un 24% aproximadamente, lo que se puede relacionar con la formación de una película de óxido con una estructura heterogénea en las superficies internas de los poros y de bajo espesor, debido a la dificultad de penetración de electrolito o difusión de oxígeno entre los poros [43]. En cambio, la porosidad de la aleación S_AM fue de 5.2% la que se considera bulk y por ende presenta un comportamiento más estable para el potencial de circuito abierto debido a que la película de óxido presenta una estructura más homogénea (morfología) en el área expuesta al electrolito. Por ende, como las aleaciones presentaron una porosidad muy distinta no es factible realizar un análisis del efecto del AM en el comportamiento electroquímico en este trabajo de memoria.

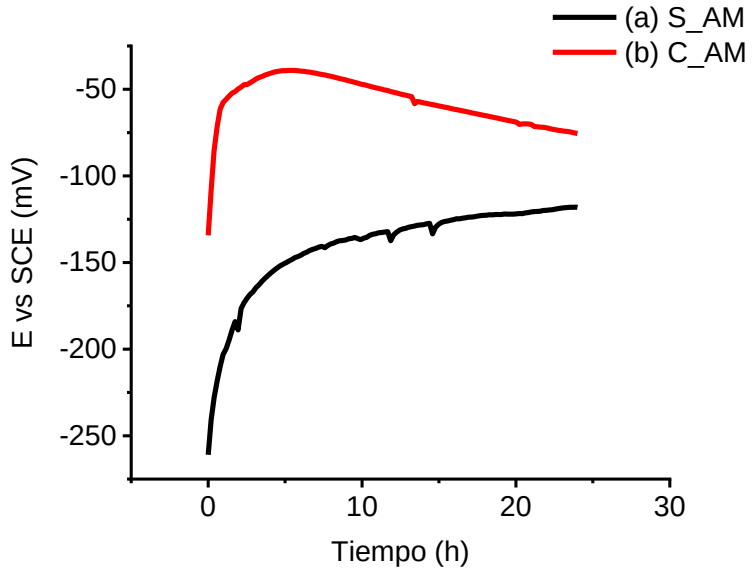

Figura 4.3 Curvas de OCP para probetas (a) Sin Aleado Mecánico, (b) Con Aleado Mecánico.

Posterior al ensayo de potencial de circuito abierto, se realizó polarización potenciodinámica a cada muestra, con un área efectiva de 0.17 cm^2 y 0.36 cm^2 para las aleaciones C_AM y S_AM respectivamente, estas se cuantificaron mediante procesamiento de imágenes por medio del software ImageJ y se explica en Anexo, Figura 5.9. En la Figura 4.4 se presentan las curvas de polarización para cada aleación. Se puede observar que la curva para la aleación sometida a AM presenta un desplazamiento hacia la derecha en el eje de las abscisas, potencial, lo que se debe a lo comentado anteriormente respecto al OCP.

A partir de los parámetros electroquímicos que se presentan en la Tabla 4.*2* se puede indicar que la aleación sometida a AM mostró una mayor densidad de corrosión y un mayor potencial de corrosión, exhibiendo un comportamiento incierto, dado que por un lado muestra una menor tendencia a la corrosión o disolución al estar expuesta a FCS, pero al mismo tiempo presenta una mayor cinética de corrosión, puesto que la densidad de corrosión es mayor frente a la aleación sin AM, lo que no concuerda según la teoría de fondo bajo la cual se fundamentó esta parte experimental, puesto que se partió de la base de que la aleación con AM iba a presentar un mayor porcentaje de fracción de fase β lo que le otorgaría un mejor comportamiento electroquímico frente a la sin AM. Este resultado no permite ratificar que una mayor presencia de fase β en la microestructura de la misma aleación mejora la resistencia a la corrosión [31], tal como se había pensado en un inicio.

Esta diferencia en la cinética se debe nuevamente al factor porosidad, tal como lo plantea Xie et al. [26], Blackwood et al. [27] y Guerra et al. [35] donde a mayor porcentaje de porosidad el comportamiento electroquímico decae, es decir, la intensidad de corriente aumenta y el potencial de corrosión disminuye, debido a la inestabilidad de la capa de óxido heterogénea que es generada por la dificultad de penetración del electrolito y difusión del oxígeno hacia el interior de los poros, donde la morfología de esta película de óxido es irregular y por ende la protección frente a la corrosión se ve reducida.

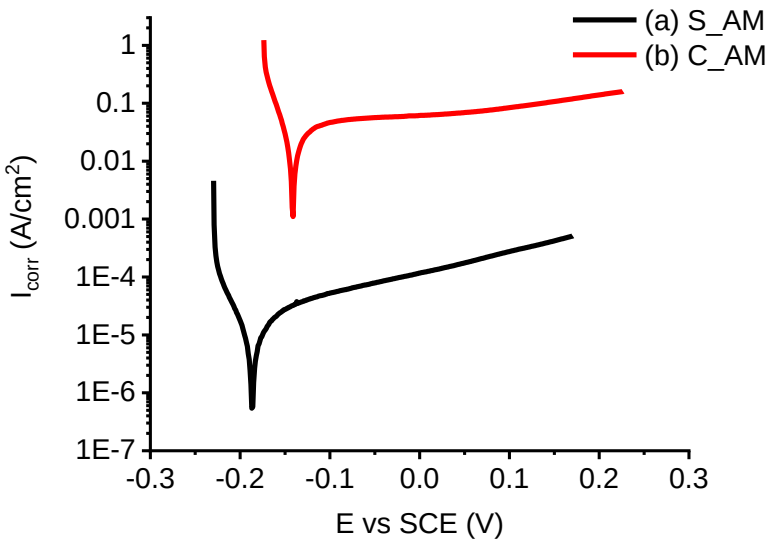

Figura 4.4 Curvas de polarización para aleación sin Aleado Mecánico expuesta en FCS a 37°C, a una velocidad de barrido de 0.1 mV/s.

Por otro lado, cabe mencionar la tendencia de las ramas anódicas en la Figura 4.4. Como se puede observar, la curva (b) presenta una tendencia más clara o semejante a un comportamiento pasivo, donde la variación de la densidad de corriente es casi nula. Para ser precisos ese estado no se logra alcanzar para los rangos de potencial establecidos en el experimento, ya que se suele notar sobre los 2000 mV [30]. Pero aun así es factible indicar que la aleación sometida a AM presenta una tendencia a la pasivación. Ahora bien, si comparamos ambas curvas, la aleación sin AM muestra una tendencia ascendente hasta los 0.2 [V] sin manifestar el comportamiento pasivo típico esperado, lo que permitirá indicar que la aleación sometida a AM presenta una resistencia a la corrosión superior a pesar de que su cinética electroquímica es mayor.

Al igual que en el caso del OCP no es factible realizar un análisis a partir del factor Aleado Mecánico, puesto que el efecto de la porosidad es más preponderante en el comportamiento electroquímico. A partir de lo discutido solo se considerará los resultados electroquímicos para la aleación sin AM, debido a que presentó parámetros acorde a lo que se buscaba obtener (orden de magnitud), además de que los siguientes resultados

por presentar y discutir solo consideran aleaciones bulk, o sea, sin porosidad y esta condición se cumple para dicha aleación.

Tabla 4.2 Parámetros electroquímicos de polarización para aleación Ti-13Ta-6Sn bajo dos condiciones de fabricación.

Condición	E_{corr} [mV]	I_{corr} [A/cm^2]	V_{corr} [cm/año]	b_c [mV/Dec]	b_a [mV/Dec]
Sin AM	-185 ± 51	$1.1x10^{-5} \pm 8x10^{-6}$	$1.5x10^{-5}$	-80.9	97.2
Con AM	-141 ± 62	$1.3x10^{-3} \pm 2x10^{-3}$	$1.7x10^{-2}$	-102.9	50.5

4.3 Simulaciones de Elemento Finito

Se cumple con la generación de 2 modelos 3D de aleaciones bulk base Ti con diferente porcentaje de fase Beta, Ti-13Ta-6Sn y Ti-6Al-4V (porcentajes atómicos), cada uno se muestra en la Figura 4.5. El volumen geométrico de matriz utilizado es de 1 mm^3, con un tamaño de grano equivalente a 0.02 mm para la fase beta representada como inclusión en la matriz (fase alfa) para ambos modelos. Para el caso del modelo en 2D la interfaz electrodo-electrolito corresponde a 3 borde granos de 0.02 mm, 2 para la fase beta y 1 para fase alfa, tal como se muestra en la Figura 4.5 (c). Se consideró esta configuración a partir de los resultados obtenidos en el modelo M1.1.

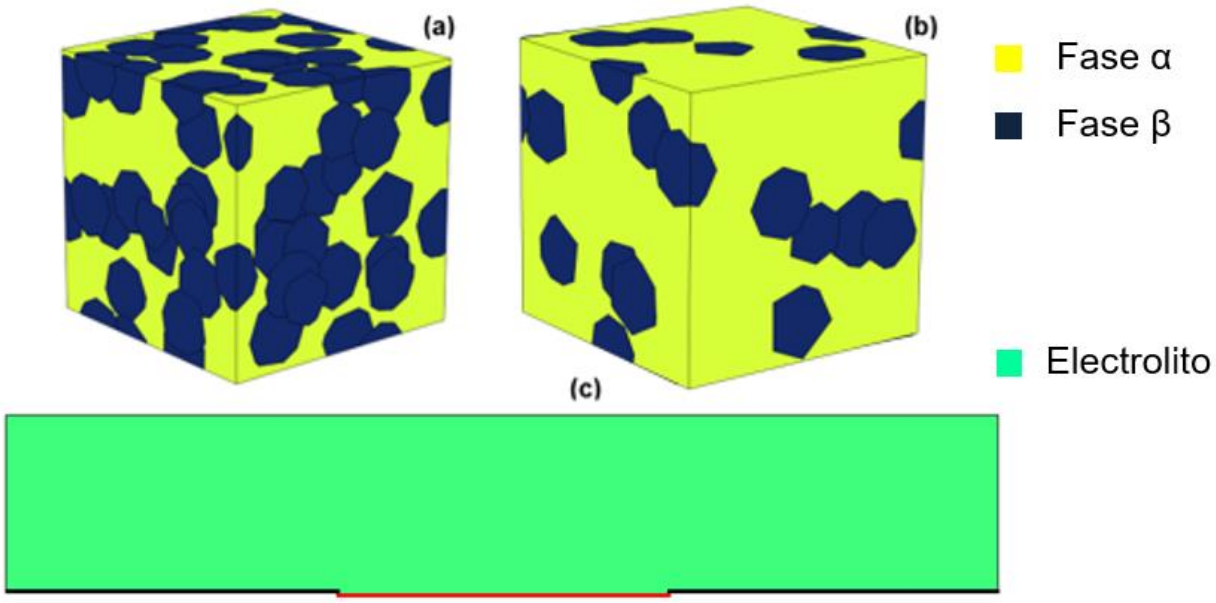

Figura 4.5 Modelos geométricos para simulación en 3D (a) Aleación Ti-13Ta-6Sn, (b) Aleación Ti-6Al-4V y en 2D (c) Aleación Ti-13Ta-6Sn. En (a) y (b) la matriz amarilla corresponde a α y los granos azules a β. En (c) los segmentos negros corresponden a β y el segmento rojo a α.

Con los modelos 3D importados, se ejecuta el mallado bajo condiciones específicas de tamaño y forma de elemento, esto es, elementos tetraédricos de tamaño extrafino en las aristas y contornos para poder asegurar una buena calidad de mallado debido a la complejidad de dominio de cada fase, sobre todo aquellas zonas con ángulos agudos donde un tamaño de elemento normal o de mayor dimensión es difícil de ajustar. Cada modelo presenta su propia complejidad, sin embargo, el modelo M1.1 fue el que obtuvo una mayor cantidad de elementos por unidad de volumen, debido a la compleja distribución generada por la coalescencia de granos. En la Figura 4.6 se observa el mallado del modelo M1.1 con la respectiva calidad de este bajo el parámetro de oblicuidad o “skewness” de los elementos generados, donde la calidad media fue de 0.6462 encontrándose dentro del rango aceptable (>0.5). El mallado de los 2 modelos restantes y su respectiva evaluación se adjuntan en Anexo.

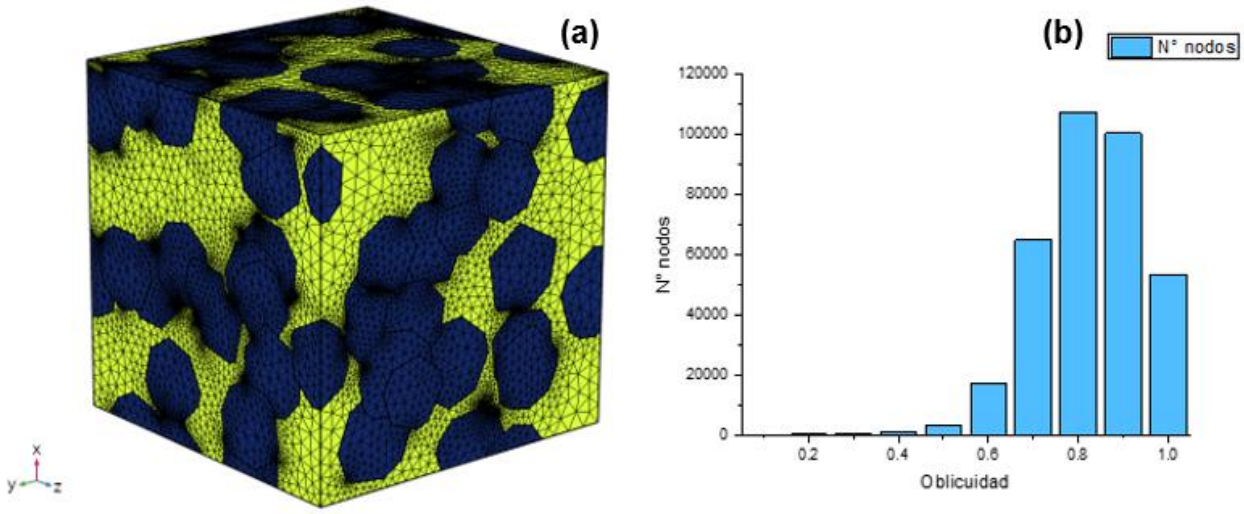

Figura 4.6 (a) Mallado realizado a modelo M1.1 y (b) N° de poros en función “skewness” u oblicuidad de los elementos en el mallado.

A continuación, se realiza el análisis respectivo a cada modelo y cada resultado importante obtenido, es decir, comportamiento de la densidad de corriente, distribución del potencial eléctrico en la geometría, cambio de espesor en la superficie y velocidad de corrosión. Como antecedente para el apartado 4.3.1 el área efectiva en ambos modelo 3D fue de 1 mm^2.

4.3.1 Comportamiento de la densidad de corriente

La Figura 4.7 muestra la simulación de la distribución de la densidad de corriente en la superficie del modelo M1.1 (Ti-13Ta-6Sn % atómico), donde se puede observar el comportamiento al inicio y a 45 días de exposición de la aleación al electrolito (solución Hank). Los resultados se presentan en una escala cromática. Se observa un cambio progresivo de diferentes colores que muestran la densidad de corriente resultante, donde las zonas de color rojo corresponden a aquellos elementos específicos donde se lleva a cabo principalmente el proceso de corrosión o disolución de las especie Ti, Ta y Sn, y en azul los elementos que muestran un comportamiento catódico, donde se lleva a cabo la reducción del oxígeno.

Si se compara el valor del peak máximo de densidad de corriente en (a) que es 7.442 [μA/cm^2] y en (b) es 7.441 [μA/cm^2] se nota la variación que sufre este parámetro en función del tiempo de exposición, aunque dicho cambio es pequeño se logra apreciar una diminución en la tercera cifra significativa. Pero la tendencia claramente es a un valor constante de densidad de corrosión lo que es consecuente con lo que reportan algunos autores, como Martínez et al. [74] que indica que la aleación Ti-6Al-4V expuesta a FCS por 1 mes muestra una baja disminución de la densidad de corriente, del orden de 10^{-4} mA/cm^2, por lo que se considera un comportamiento constante en el tiempo. De la misma manera, Guerra et al. [75] reporta curvas de polarización para la aleación Ti-30Nb-13Ta-2Mn desde 2 a 504 horas de exposición a FCS, donde la variación de la densidad de corrosión es mínima y es factible considerar el comportamiento de este parámetro electroquímico constante. Además, Deshpande et al. [64] obtuvo una tendencia similar de variación muy pequeña para la simulación del comportamiento electroquímico de una aleación de Mg (AE44) a nivel microestructural, tanto para la densidad de corriente como para el potencial eléctrico.

A pesar de que no se considera explícitamente la reacción de formación de óxido de Ti (TiO_2) en el modelo, aun así, se consiguen valores de densidad de corrosión relativamente bajos del orden de μA por unidad de área, lo que podría relacionarse con un comportamiento de pasivación por parte de la aleación simplemente considerando las semi reacciones de oxidación y reducción, lo cual es consistente con lo esperado desde un comienzo al plantear el modelo, junto con los potenciales de equilibrio de cada fase dado que esta diferencia de potencial interfacial es la fuerza impulsora de las semi reacciones y por ende influyen directamente en la cinética de electrodo. Por otro lado, si comparamos el valor de densidad de corrosión obtenido experimentalmente para la aleación Sin AM y el obtenido por medio del modelo M1.1 es factible indicar que son completamente comparables, debido a que la diferencia entre ambos es de un orden de magnitud, por tanto esto permite validar el resultado obtenido por medio de la simulación realizada, donde este parámetro electroquímico es concordante a lo que se espera obtener experimentalmente.

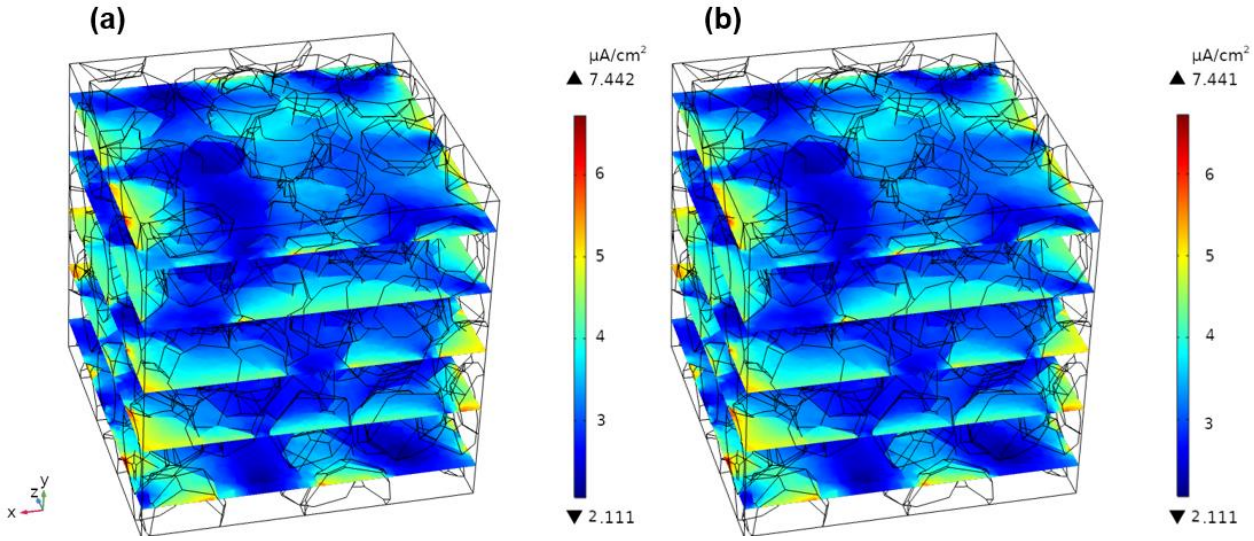

Figura 4.7 Distribución de la densidad de corriente en modelo M1.1: (a) 1 día de exposición y (b) 45 días de exposición a solución Hank.

Ahora bien, si comparamos los resultados obtenidos para M1.1 y M1.2 (ver Figura 4.8) se nota una clara diferencia en el comportamiento de la densidad de corriente entre ambas aleaciones. Para la aleación de Ti-6Al-4V se obtuvo una densidad equivalente a 23.6115 [μA/cm^2] a 1 día de exposición y 23.6113 [μA/cm^2] a 45 días de exposición, siguiendo la misma tenencia que el modelo M1.1, ya que la densidad disminuye a mayor tiempo de exposición en un orden de 10^{-4} μA/cm^2, pero alcanza valores que están muy por encima de los obtenidos para M1.1 demostrando que la aleación de Ti-13Ta-6Sn es más resistente a la corrosión en este medio electrolítico, puesto que el proceso de disolución es más lento a simple vista.

Algo que tienen en común ambos modelos son las zonas donde se generan los picos más altos de densidad de corriente en las respectivas geometrías, siendo estas los límites entre las fases α y β, es decir, las interfaces anódicas y catódicas o bordes de grano. Esto demuestra la existencia de un proceso de corrosión micro galvánica, el cual se genera cuando entra en contacto la aleación con el medio acuoso y se desarrolla a lo largo de la exposición. Este proceso o tipo de corrosión se asocia a la diferencia de potenciales de cada fase o en este caso, elemento correspondiente a cada fase en la geometría generada. La diferencia de potenciales genera una corriente eléctrica a partir

de las semi reacciones que ocurren en las zonas anódicas y catódicas, definidas por el potencial de equilibrio de cada fase y generando así el par galvánico. Aquellos elementos pertenecientes al dominio de la fase β presentan un potencial de equilibrio más noble equivalente a -75.7 [mV] en comparación a los elementos del dominio de α, que tienen un potencial de equilibrio de -93.9 [mV], esto para el caso de la aleación Ti-13Ta-6Sn. Debido a esto se generan pares galvánicos a nivel microestructural dentro de la misma aleación generando zonas de corrosión en los borde grano de la fase β, puesto que al generar la geometría β esta se agregó como inclusión luego de definir a la matriz α, esto se puede apreciar de manera más clara en Anexo, Figura 5.12.

Por otro lado, la diferencia de % v/v de fase β entre ambos modelos se podría considerar un punto fundamental, donde la relación de áreas entre zona anódica y catódica es clave cuando se trata el tema de corrosión, directamente relacionado con la densidad de corriente. Por ende, cuando menor sea esta relación $A_{ánodo}/A_{cátodo}$ la densidad de corriente aumenta al ser el área anódica la más pequeña en comparación a la catódica [76]. Siguiendo este punto, el modelo M1.1 presenta una mayor fracción volumétrica de fase β (52%) respecto al modelo M1.2 por lo que se podría esperar que a partir del efecto de área, el modelo M1.1 presentase una densidad de corriente superior, puesto que el área catódica (granos β) es mayor y la razón disminuye, pero lo que se obtiene a partir de las simulaciones es lo opuesto, que a mayor área catódica la densidad de corriente disminuye y esto está directamente relacionado con el potencial de equilibrio intrínseco de cada fase que constituye cada aleación. La aleación Ti-13Ta-6Sn genera una fase β estabilizada por efecto del Ta más noble que la generada en la aleación Ti-6Al-4V estabilizada por V, donde los cationes Ta mejoran las propiedades de pasivación de la película superficial al disminuir la concentración de las vacantes aniónicas presentes en la película de óxido de titanio. Estas vacantes de aniones se generan por la presencia de estados de oxidación de Titanio más bajos [77]. Además, sucede lo mismo para la fase α, lo que se traduce en los resultados obtenidos de cada simulación, ya que COMSOL para discernir entre cada zona, anódica-catódica, requiere que se entregue como parámetro el potencial de equilibrio y considera automáticamente como zona catódica aquel dominio que tenga el potencial más noble, el cual podría variar si se considerase

la variación de concentración de la especie involucrada y recalcular bajo la ecuación de Nernst, pero este no es el caso de estudio.

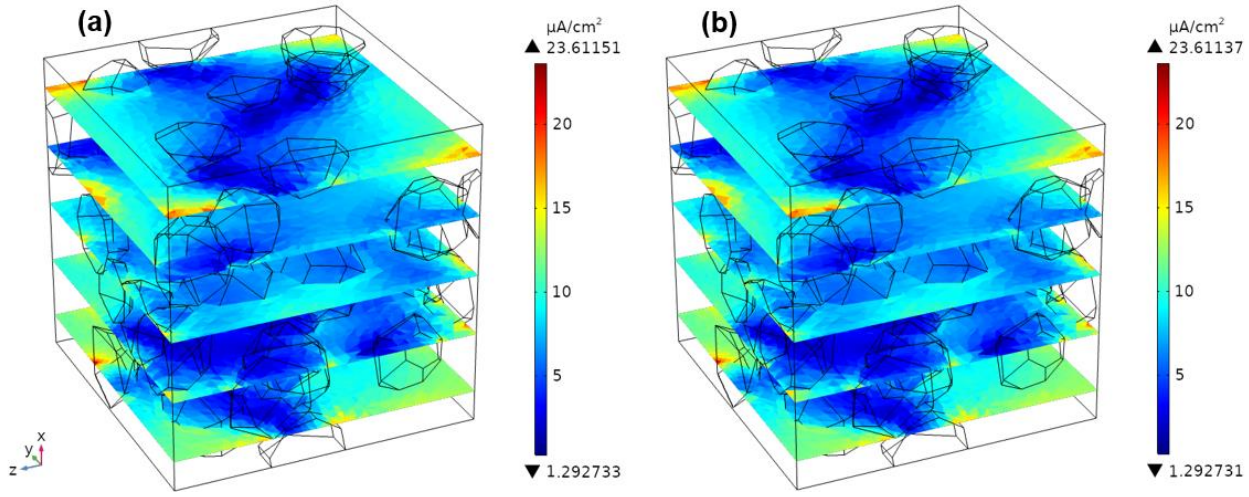

Figura 4.8 Distribución de la densidad de corriente en modelo M1.2: (a) 0 días de exposición y (b) 45 días de exposición a solución Hank.

Para el caso del modelo M2 en la Figura 4.9 (a) se presenta la distribución de la densidad de corriente en la interfaz electrodo-electrolito a 1 día de exposición para la aleación Ti-13Ta-6Sn, mostrando nuevamente un mecanismo de corrosión micro galvánica, puesto que se observa que el valor más alto de densidad de corriente se presenta en los limites o bordes de grano entre la fase alfa y beta tal como se indicó para los modelos M1, siendo de 12.75 [μA/cm^2]. De igual manera, se observan líneas de flujo las cuales representan el movimiento del campo eléctrico a través del electrolito, moviéndose desde la zona anódica a la catódica, es decir, desde un menor a mayor potencial. En la Figura 4.9 (b) se grafica la distribución de la densidad de corriente versus la longitud de la superficie del electrodo para 1 día y 365 días de exposición, mostrando claramente que la densidad toma valores más altos a medida que nos acercamos a la interfaz entre β (-0.02 a 0 cm) y α (0 a 0.02 cm). En -0.02 cm nos encontramos en el límite de un grano de β, donde no se aprecia un proceso de corrosión o disolución de la aleación puesto el valor de densidad de corriente es muy pequeño, pero a medida que nos movemos hacia 0 cm la densidad

va aumentando paulatinamente hasta alcanzar el peak de 12.75 [μA/cm^2] para 1 día de exposición. A lo largo de la matriz de α la densidad vuelve a decaer, pero hasta 3.32 [μA/cm^2] aproximadamente en el centro de dicha zona y vuelve a aumentar acercándose a la interfaz α-β. Esto confirma un proceso de corrosión micro galvánica en los bordes de grano. Por otro lado, se observa que para 365 días de exposición los valores peak de densidad de corrosión disminuyen, lo que es indicio de un buen comportamiento electroquímico por parte de esta aleación metálica.

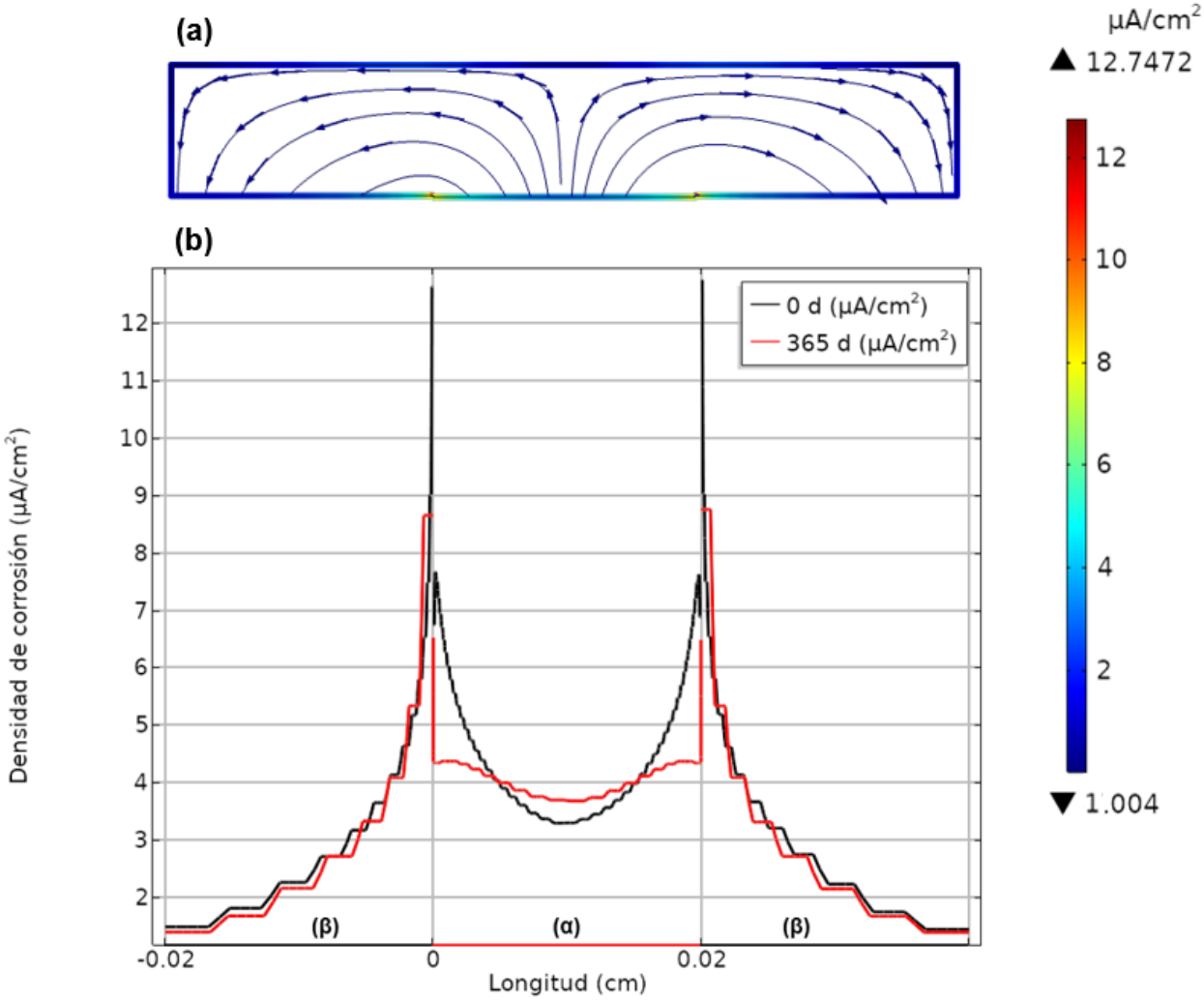

Figura 4.9 Distribución de la densidad de corriente en la interfaz electrodo-electrolito para modelo M2 (a) a 1 día de exposición a SBF y (b) a 1 y 365 días de exposición. Los granos β van desde -0.02 a 0 y 0.02 a 0.04 cm respectivamente, mientras que el grano de α se encuentra entre 0 y 0.02 cm.

Se decidió simular el comportamiento por 365 días en el modelo M2 porque al ser un modelo en 2D los recursos computacionales requeridos no eran tan excesivos como el modelo en 3D, y por eso para ambos modelos M1 se decidió simular hasta un periodo de 45 días.

4.3.2 Comportamiento del potencial de corrosión.

La Figura 4.10 muestra la distribución del potencial eléctrico en el modelo M1.1 a 1 y 45 días de exposición respectivamente. Se puede observar que a 1 día el valor máximo de potencial que se alcanza es de -298.065 [mV] notándose claramente las zonas con dicho valor, siendo estas de un color rojo las cuales corresponden a elementos del dominio de la fase α, por tanto se ratifica que dicha fase se comporta anódicamente a nivel microestructural formando el par micro galvánico junto a la fase β que actúa como zona catódica, puesto que el potencial que se alcanza en alfa es menos noble que el que se alcanza en el centro de los granos de fase beta, por ende es más activa y propensa a la disolución. Similar al caso del comportamiento de la densidad de corriente, la variación del potencial de corrosión es mínima, del orden de la tercera cifra significativa, por lo que se podría considerar que se mantiene constante durante el periodo de exposición, sin embargo, si se realiza un análisis más minucioso se logra observar que el valor de potencial máximo alcanzado a 45 días de exposición es de -298.062 [mV] mostrando un leve aumento del potencial eléctrico. Este comportamiento se puede relacionar con una disminución o menor tendencia a la corrosión por parte de la aleación a medida que aumenta el tiempo de exposición al electrolito, lo que tiene sentido si se considera que la densidad de corrosión es baja y que los potenciales anódico y catódico utilizados fueron obtenidos experimentalmente, los que consideran aspectos de pasivación in situ, formación de capa pasiva de óxido de Titanio, Tántalo y Estaño en la superficie. Si bien, no se considera la formación de productos de corrosión explícitamente en los modelos planteados y por ende no existe un mecanismo que evite la constante disolución de la aleación, se obtienen valores con esta tendencia en el tiempo aceptable.

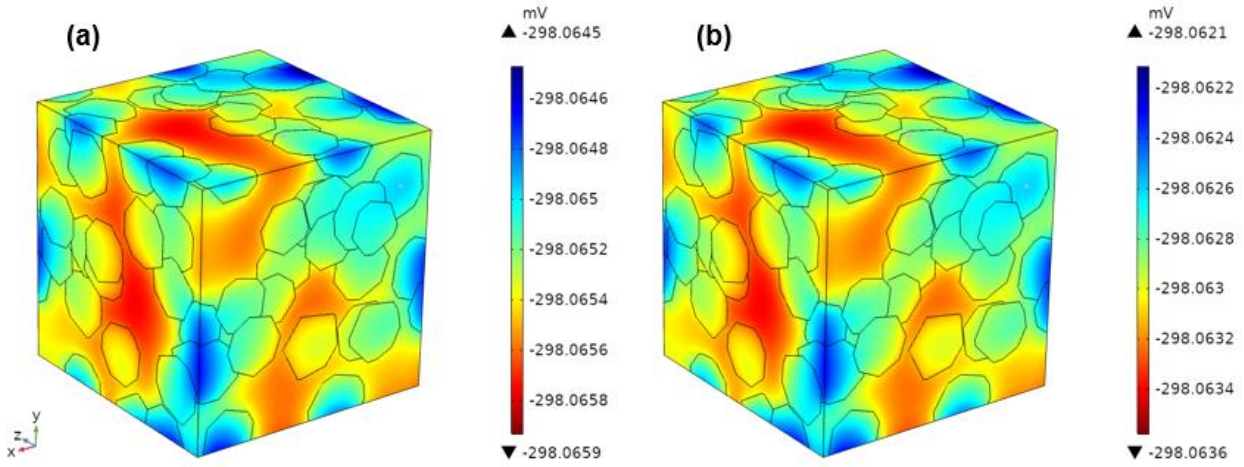

Figura 4.10 Distribución potencial eléctrico en modelo M1.1. (a) 1 días de exposición y (b) 45 días de exposición a solución Hank.

Ahora bien, si consideramos el comportamiento de la densidad de corriente, el cual sigue una tendencia descendente y lo complementamos con el comportamiento del potencial, se cumple lo esperado desde un inicio, donde la aleación muestre un comportamiento electroquímico idóneo, dado que a mayor tiempo de exposición el potencial se vuelve más noble y la densidad disminuye al igual que la velocidad de corrosión. Entonces se puede indicar que, si bien la aleación no muestra una clara diferencia entre los valores de los parámetros simulados para ambos tiempos de exposición, es factible considerar esa leve variación como un correcto comportamiento frente a la corrosión.

Respecto al modelo M1.2, en la Figura 4.11 se observa el mismo comportamiento descrito para el modelo M1.1, ósea la zonas con un potencial eléctrico más negativo o menos noble (zonas de color rojo) corresponden al dominio de la fase α, es decir, se comporta como ánodo mientras que el dominio de la fase β presentan potenciales más nobles y por ende actúa como cátodo generándose así el par micro galvánico.

En este modelo no se aprecia una variación del parámetro de potencial considerable, ya que esta se observa en la octava cifra significativa, por lo que en la Figura 4.11 solo se muestra el resultado para 45 días de exposición en (b) considerándose un comportamiento constante en el tiempo simulado, mientras que en (a) se presenta la microestructura con un filtro de transparencia notándose claramente las regiones con

potenciales más nobles (zonas azules). Las zonas que muestran una tonalidad más fuerte son debido a que ahí hay más granos de β reunidos y en contacto entre ellos, colisión de granos, mientras que las zonas con una tonalidad roja son aquellas donde predomina la fase α en dicha área (esquina superior trasera).

Si comparamos los valores de potencial obtenidos para cada modelo en 3D (M1.1 y M1.2) se puede notar una diferencia de aproximadamente -11 mV, donde la aleación Ti-13Ta-6Sn presenta potenciales más nobles, lo que se asocia a un comportamiento menos activo frente a la corrosión en comparación a la aleación Ti-6Al-4V, lo cual no quiere decir que no exista, sino que es más tenue para el modelo M1.1. Ahora bien, la diferencia de los valores en sí recae netamente en la geometría empleada, es decir, fracción volumétrica de fase anódica y catódica y en los parámetros electroquímicos de cada aleación.

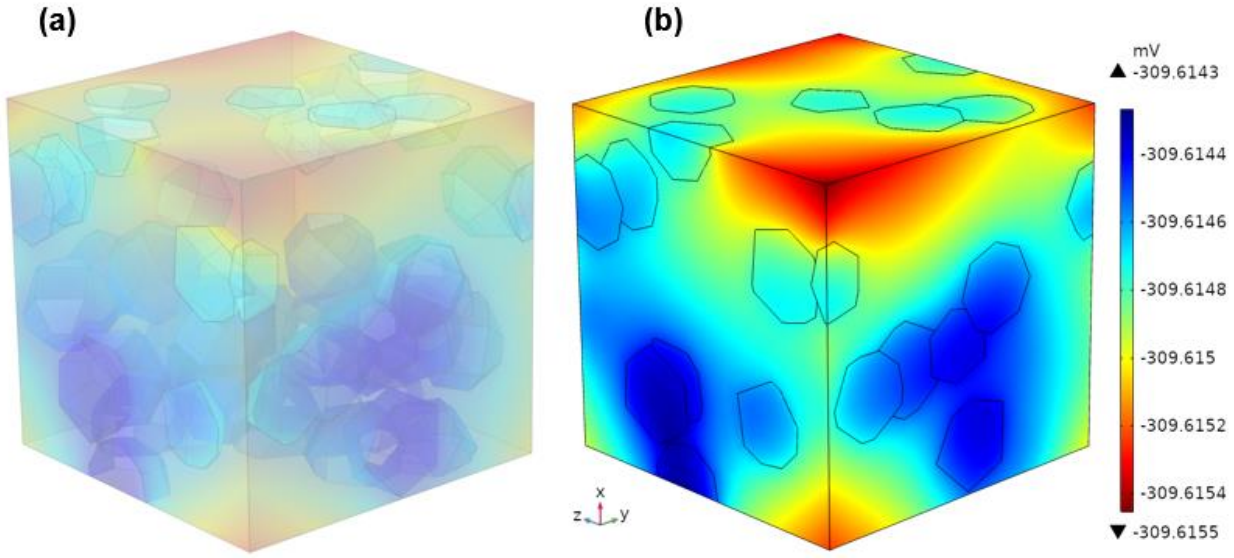

Figura 4.11 Distribución potencial eléctrico en modelo M1.2. (a) 1 días de exposición y (b) 45 días de exposición a solución Hank.

Cabe mencionar que los limites máximo y mínimo obtenidos para los valores de potencial son prácticamente idénticos tanto en el modelo M1.1 y M1.2, donde la variación se observa en la tercera cifra significativa, lo que no permite aseverar tajantemente que una

fase actúa anódicamente frente a la otra o que es más activa, a pesar de que el software COMSOL lo asocia así, indicando en la geometría aquella fase o elementos que componen esta fase con una tonalidad distinta, rojo para la zona anódica y azul para la zona catódica.

Por otro lado, la Figura 4.12 muestra los resultados obtenidos en el modelo M2, la distribución del potencial eléctrico en el electrolito y en la interfaz electrodo-electrolito respectivamente. Se puede apreciar una variación entre los valores obtenidos respecto al modelo M1.1, lo cual se debe únicamente a la geometría empleada y los dominios seleccionados. Dejando esto claro, se observa además que el comportamiento del potencial eléctrico es similar al del modelo M1.1, puesto que en el modelo en 2D la tendencia del potencial es hacia valores más nobles durante toda la simulación (tiempo), (revisar Anexo, Figura 5.14). La simulación muestra que a 365 días de exposición la superficie de la aleación muestra una menor tendencia a la corrosión que a tiempo 0, es decir, se observa un comportamiento pasivo en la interfaz electrodo-electrolito que se asociaría a la presencia de una capa de óxido estable en dicha zona, pero como ya se mencionó anteriormente este aspecto no es algo que se haya considerado en el modelo, sino que este comportamiento se da a partir de los parámetros electroquímicos ingresados, los cuales se obtuvieron experimentalmente para esta aleación donde si se genera dicho comportamiento de pasivación como se mencionó en la sección 4.2 de este capítulo. La distribución del potencial en el electrolito es idéntica en la interfaz, donde la zona con un potencial menos noble corresponde a la fase α al igual que en M1.1 y a medida que nos alejamos de la zona anódica hacia la fase β, adyacente, el potencial tiende a volverse más noble.

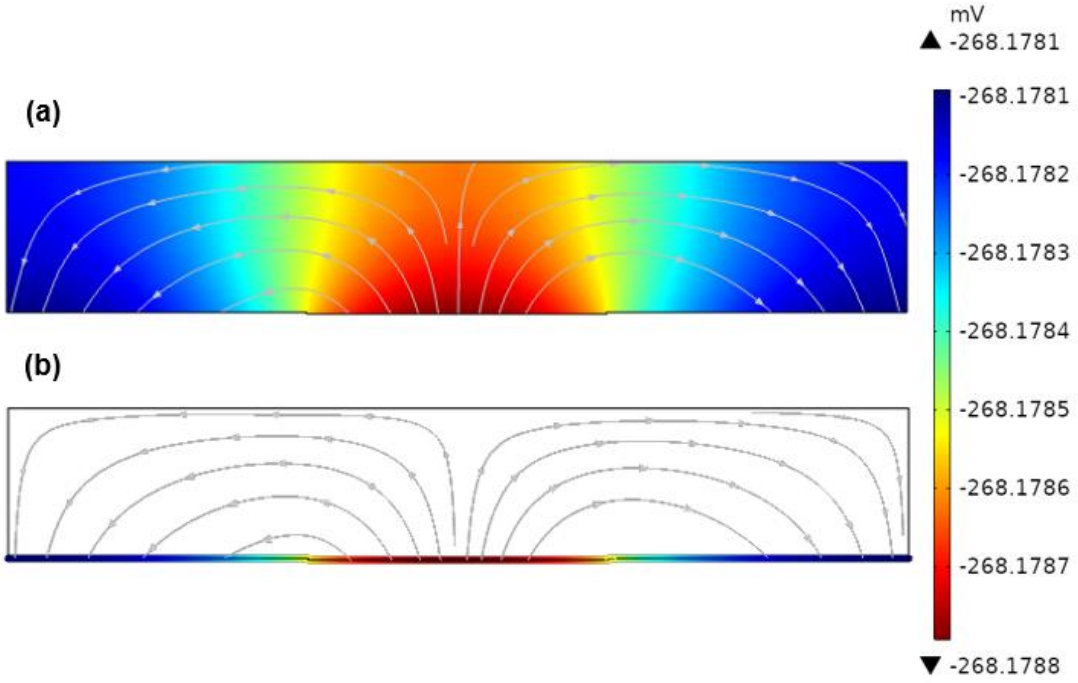

Figura 4.12 Distribución del potencial eléctrico en (a) electrolito y en (b) interfaz electrodo-electrolito para modelo M2 a 45 días de exposición a SBF.

Además, en los resultados del modelo M2 para la distribución del potencial se incluyen las líneas de flujo del campo eléctrico, las cuales como se observa en la viajan desde la zona de menor a mayor potencial, es decir, de α a β.

Es importante destacar que los valores obtenidos para potencial de corrosión, tanto para el modelo M1.1 y M2 están por debajo del obtenido experimentalmente para la aleación Sin AM, lo que indica que este modelo no se aproxima idóneamente a la realidad, considerando solo el parámetro electroquímico potencial de corrosión, puesto que la diferencia es de 100 mV aproximadamente, pero aun así los valores obtenidos por medio de la simulación si son comparables con resultados experimentales obtenidos por otros autores para aleaciones base Ti expuestas a FCS, como es el caso de Alves et al. [30] que midió un E_{corr} de -315 mV para una aleación Ti-6Al-4V o Guerra et al. [75] que obtuvo un E_{corr} de -268 mV para una aleación Ti-30Nb-13Ta-2Mn.

4.3.3 Cambio de espesor total de electrodo y pérdida de masa

En la Figura 4.13 se muestran el cambio de espesor en la geometría del modelo M1.1 producto del proceso de corrosión al que se ve sometida la simulación, es decir, las consecuencias del proceso electroquímico de la disolución tanto de la especie metálica predominante, Titanio, como de Tántalo Y Estaño. Comparando la figura (a) con (b) existe un cambio importante respecto a la pérdida de superficie en la muestra expuesta al electrolito. Para 1 día de exposición es evidente que la aleación sufre una disolución "relevante" ya que el espesor de los dominios es de $1.9x10^{-5}$ [μm], siendo mayor el cambio en las zonas de borde de grano de fase β, puesto que como se indicó anteriormente, es en dichas zonas donde ocurre el fenómeno de corrosión micro galvánica. Respecto a la magnitud del valor de la perdida máxima de grosor para 1 día, este es muy bajo ya que es del orden de 10^{-5} micrones, por lo que dicho cambio es casi imperceptible si se lleva esta simulación a la realidad.

Para el caso de 45 días de exposición el comportamiento electroquímico presenta un deterioro, la pérdida de espesor asociada aumenta en un orden de 10^{5}. La pérdida máxima alcanzada a 45 días de exposición sigue siendo un valor muy bajo, del orden de micrones, por tanto, se puede considerar que la aleación muestra una excelente resistencia a la corrosión a medida que mayor es el tiempo de exposición de los dominios de α y β en la solución conductora. Aunque no se puede aseverar de manera tajante que el proceso corrosivo se ve disminuido o atenuado ya que la resistencia de la aleación no aumenta, si se puede identificar que las zonas de bordes de grano son propensas a seguir sufriendo un proceso de corrosión micro galvánica, como bien muestra la figura (b). Las áreas de tonalidad azul que vienen siendo los dominios de la fase α presentan de igual manera una disminución de grosor, la cual es menor en el seno de cada área "aislada" de alfa.

Ahora bien, los resultados de perdida de espesor en la geometría no solo consideran la matriz alfa visualmente evidenciando está perdida a nivel superficial, sino que también se consideran las caras internas de la matriz que están en contacto con granos de beta que son omitidos en los resultados con escala cromática. De igual manera, las zonas con mayores pérdidas de espesor son en la superficie de la geometría, dado que es esta la que está en contacto directo con el electrolito, ya que se considera una probeta en calidad

Bulk, ósea sin porosidad inducida donde sea posible que el electrolito logre penetrar y acumular hacia el interior.

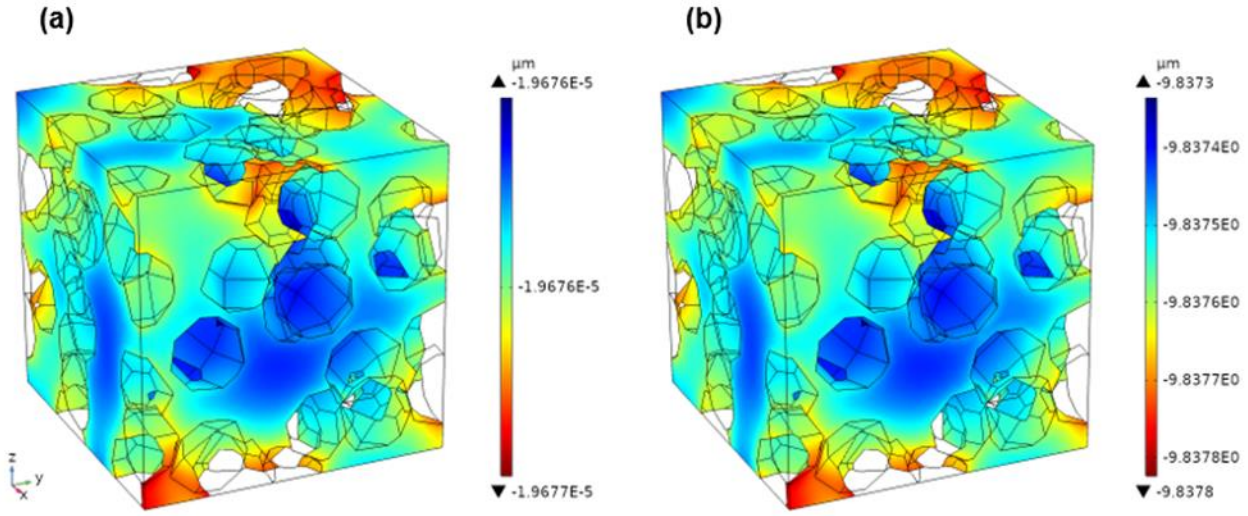

Figura 4.13 Cambio de espesor en electrodo Ti-13Ta-6Sn representado como geometría cúbica (microestructura bifásica) en modelo M1.1. (a) 1 día de exposición y (b) 45 días de exposición.

La pérdida de masa de las especies de Ti, Ta y Sn siguen la misma tendencia que la pérdida de espesor como se puede apreciar en la Figura 4.14, donde las barras cromáticas siguen el siguiente orden de izquierda a derecha, Estaño, Tántalo y Titanio. A medida que transcurre la simulación el modelo entrega que a 45 días de exposición tanto el Titanio como el Tántalo y el Estaño presentan una mayor cantidad de masa disuelta. Para el caso del Ti a 1 día de exposición se presenta una perdida equivalente a $2.65x10^{-9}$ [g] y transcurridos los 45 días, este valor aumenta a $1.32x10^{-3}$ [g]. Para el Ta a 1 día, la pérdida de masa fue de $8.01x10^{-9}$ [g] y aumenta a $4x10^{-3}$ [g] a los 45 días. Para el Sn a 1 día, la pérdida de masa fue de $6.57x10^{-9}$ [g] y aumenta a $3.28x10^{-3}$. En los tres casos, la pérdida de masa es por unidad de área, es decir g/cm^2. Como bien indican los valores presentados, se evidencia que la disolución de la muestra no decae en el tiempo sino todo lo opuesto, pero son valores muy pequeños con un orden de 10^{-3} gramos por unidad de área, por lo que es factible considerar que el modelo muestra un

comportamiento aceptable para la aleación Ti-13Ta-6Sn en fluidos corporales simulados, dado que este modelo no considera fenómenos de pasivación y aun así el proceso de corrosión o disolución de la aleación es muy bajo para los extensos tiempos estudiados.

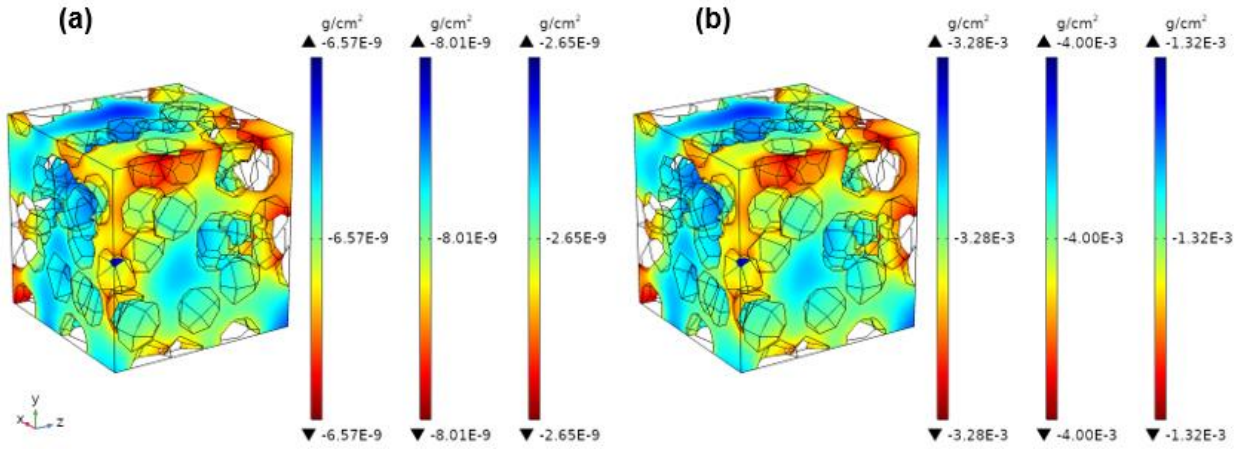

Figura 4.14 Pérdida de masa para Ta y Ti en modelo M1.1. (a) para 1 día y (b) 45 días de exposición a FCS.

4.3.4 Velocidad de corrosión

La velocidad de corrosión no es un parámetro que entregue el software COMSOL, sino que se debe de obtener mediante la ley de Faraday a partir de los resultados obtenidos para la densidad de corriente en las simulaciones. A continuación, se presentan las velocidades de corrosión para el modelo M1.1 y M1.2 considerando las cotas o valores límites (máximo y mínimo) a tiempo 1 y 45 días de exposición de las aleaciones en FCS. Para el cálculo se empleó la ley de Faraday ya mencionada (ver ecuación 20).

$$V_{corr} = \frac{i*M}{n*F*\rho} \tag{20}$$

Donde i es la densidad de corriente expresada en A/cm^2, M la masa molar de la aleación (g/mol), n el N° de electrones transferidos al disolver 1 átomo de metal, F la constante de Faraday (96485 C/mol) y ρ la densidad de la aleación (g/cm^3). En la Tabla 4.3 y Tabla 4.4 se presentan las respectivas velocidades de corrosión calculadas a partir de las densidades de corriente obtenidas de los modelo 3D generados. El peso molecular y

densidad para Ti-13Ta-6Sn y Ti-6Al-4V son 100.23 g/mol y 6.27 g/cm^3 y 47.28 g/mol y 4.49 g/cm^3 respectivamente.

Tabla 4.3 Velocidades de corrosión para aleación Ti-13Ta-6Sn a partir de densidades de corriente obtenidas de modelo M1.1.

	Icorr [A/cm2]		Vcorr [cm/año]	
	1 día	45 días	1 día	45 días
MAX	$7.44x10^{-6}$	$7.44x10^{-6}$	$9.71x10^{-3}$	$9.71x10^{-3}$
MIN	$0.11\ x10^{-6}$	$0.11\ x10^{-6}$	$1.45x10^{-4}$	$1.45x10^{-4}$

Tabla 4.4 Velocidades de corrosión para aleación Ti-6Al-4V a partir de densidades de corriente obtenidas de modelo M1.2.

	Icorr [A/cm2]		Vcorr [cm/año]	
	1 día	45 días	1 día	45 días
MAX	$2.36x10^{-5}$	$2.36x10^{-5}$	$3.08x10^{-2}$	$3.08x10^{-2}$
MIN	$0.29x10^{-6}$	$0.29x10^{-6}$	$3.82x10^{-4}$	$3.82x10^{-4}$

Como se puede apreciar, los valores de velocidad de corrosión calculados usando la ecuación (20) a partir de las densidades de corrientes simuladas son muy bajos para ambas aleaciones. La tendencia obtenida es la misma que para la densidad de corriente debido a que son variables directamente proporcionales como bien se plantea en la ley de Faraday.

Ahora bien, para el caso de la aleación de estudio, Ti-13Ta-6Sn, se obtuvo una velocidad de corrosión del orden de 10^{-3} cm/año tanto para 1 día como para los 45 días de exposición, los cuales son claramente valores muy pequeños e interesante a la vez, dado que esto nos indica que la aleación presenta un comportamiento electroquímico excelente. A medida que transcurre el tiempo de contacto entre la aleación metálica y los fluidos corporales simulados se nota una mejoría en la resistencia a la corrosión, puesto que la velocidad de corrosión disminuye, que a pesar de ser pequeña la variación, tal como en el caso de los parámetros analizados anteriormente en este capítulo, existe y permite aseverar que el desempeño electroquímico de esta aleación y los efectos que

tiene el Ta y Sn son prometedores para el área de los biomateriales base Ti. Una baja velocidad de corrosión se asocia a que la tasa de disolución superficial de la aleación metálica es pequeña y por ende existe una mínima liberación de los iones al torrente sanguíneo, lo cual es lo que se busca conseguir a pesar de la biocompatibilidad y baja citotoxicidad de los EA en el organismo humano.

Para el caso de la aleación Ti-6Al-4V, se obtuvieron velocidades de corrosión bajas del orden de 10^{-2} cm/año, pero que en comparación a la aleación Ti-13Ta-6Sn son superiores, lo que permite indicar que esta aleación Ti-6Al-4V presenta una resistencia a la corrosión inferior a la aleación tipo β, ya que su cinética electroquímica es más rápida y por ende se corroería más rápido en teoría, pero aun así muestra un buen desempeño de todas formas.

Esto permite corroborar lo que se ha venido analizando hasta el momento, en conjunto con la densidad de corriente y potencial eléctrico, donde la aleación de estudio presenta buenos indicios para establecer que su comportamiento electroquímico es superior a la aleación más utilizada en la biomedicina hoy en día, Ti-6Al-4V.

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

- Se determinaron adecuadamente las condiciones de borde para modelar el comportamiento electroquímico de aleaciones metálicas en constante contacto con solución electrolítica, solución Hank, a temperatura corporal (37 °C), que corresponden a una distribución de corriente secundaria considerando el transporte de especie solo por fenómenos de migración en la interfaz electrodo-electrolito a nivel macro, sin considerar la doble capa de transferencia.
- El modelo generado para la aleación Ti-13Ta-6Sn en 3D, muestra resultados prometedores dado que los valores de densidad de corriente obtenidos son bajos, del orden de 10^{-6} A/cm^2, con un comportamiento típico de aleaciones base Ti, donde a mayor tiempo de exposición se observa una pequeña disminución de la densidad de corriente, mientras que para el potencial de corrosión se observa un leve aumento (valores menos negativos), demostrando de esta manera un comportamiento de pasivación donde la tendencia a la corrosión disminuye a mayor tiempo de exposición, al igual que la cinética de corrosión.
- Comparando los resultados obtenidos de la aleación de estudio con la aleación Ti-6Al-4V, se observó que la aleación tipo β presento un mejor comportamiento electroquímico en términos generales, tal como se planteó en la hipótesis en un inicio, dado que se obtuvo una menor densidad de corriente y por ende una menor velocidad de corrosión, y un potencial de corrosión más noble.
- Si bien los resultados de los parámetros electroquímicos indican un correcto comportamiento para la aleación de estudio, los resultados de perdida de espesor y masa demostraron una tendencia contraría, ya que a mayor tiempo de exposición tanto la pérdida de masa como el espesor aumentan, pero con una tasa de cambio muy baja y con valores del orden 10^{-6} µm y 10^{-3} g/cm^2 respectivamente. Evidentemente son valores muy pequeños si se comparan con la realidad.

REFERENCIAS

[1] F. Chaib, “OMS: Las personas viven más tiempo y en mejor estado de salud, pero la COVID-19 puede «tirar por la borda» los avances logrados,” *Organización Mundial de la Salud*, 2020. https://www.who.int/es/news/item/13-05-2020-people-living-longer-and-healthier-lives-but-covid-19-threatens-to-throw-progress-off-track.

[2] I. N. de Estadísticas, “Proyecciones de población,” *INE*, 2017. https://www.ine.cl/estadisticas/sociales/demografia-y-vitales/proyecciones-de-poblacion.

[3] M. C. Piña Barba, “Los biomateriales y sus aplicaciones,” *Rev. Osteoporos. y Metab. Miner.*, pp. 55–58, 2007.

[4] M. A. Lizarbe, “SUSTITUTIVOS DE TEJIDOS: DE LOS BIOMATERIALES A LA INGENIERÍA TISULAR,” *Real Acad. ciencias*, vol. 101, pp. 227–249, 2007, [Online]. Available: http://176.28.101.170/6/6_2_2.php?idC=30&idN3=30.

[5] A. Echavarría, “Una perspectiva de los biomateriales vista desde un diseño específico: la prótesis total de cadera,” *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia*, vol. 0, no. 30, pp. 95–108, 2003.

[6] E. Marchetti, O. May, J. Girard, H.-F. Hildebrand, H. Migaud, and G. Pasquier, “Biomateriales en cirugía ortopédica,” *EMC - Técnicas Quirúrgicas - Ortop. y Traumatol.*, vol. 2, no. 3, pp. 1–24, 2010, doi: 10.1016/s2211-033x(10)70083-9.

[7] J. Kruger, “Fundamental Aspects of the Corrosion of Metallic Implants,” in *Corrosion and Degradation of Implant Materials*, American S., Baltimore, 1979, pp. 107–127.

[8] S. Tamilselvi, V. Raman, and N. Rajendran, “Corrosion behaviour of Ti-6Al-7Nb and Ti-6Al-4V ELI alloys in the simulated body fluid solution by electrochemical impedance spectroscopy,” *Electrochim. Acta*, vol. 52, no. 3, pp. 839–846, 2006, doi: 10.1016/j.electacta.2006.06.018.

[9] S. Ramírez, “El titanio, sus aleaciones y la impresión 3D de Ti6Al4V,” *3D Natives*, 2021. https://www.3dnatives.com/es/titanio-aleacion-ti6al4v-020220212/#!

[10] Y. Okazaki, A. Ito, T. Tateishi, and Y. Ito, “Effect of alloying elements on mechanical properties of titanium alloys for medical implants,” *Mater. Trans. JIM*, vol. 34, no. 12, pp. 1217–1222, 1993, doi: 10.2320/matertrans1989.34.1217.

[11] S. Lascano, “Obtención y caracterización de Ti c.p. poroso para aplicaciones biomédicas,” p. 321, 2012.

[12] A. Carman, L. C. Zhang, O. M. Ivasishin, D. G. Savvakin, M. V. Matviychuk, and E. V. Pereloma, “Role of alloying elements in microstructure evolution and alloying elements behaviour during sintering of a near-β titanium alloy,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 528, no. 3, pp. 1686–1693, 2011, doi: 10.1016/j.msea.2010.11.004.

[13] M. Geetha, A. K. Singh, R. Asokamani, and A. K. Gogia, “Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants - A review,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 54, no. 3, pp. 397–425, 2009, doi: 10.1016/j.pmatsci.2008.06.004.

[14] A. M. Montero, “Comportamiento de corrosión y oxidación en una aleación de Titanio de bajo coste producida con tecnologías de polvo,” 2016.

[15] M. Mohammed, Z. Khan, and A. . Siddiquee, “Beta Titanium Alloys: The Lowest Elastic Modulus for Biomedical Applications: A Review Welding View project Dissimilar friction stir welds View project,” *Int. J. Chem. Nucl. Metall. Mater. Eng. V*, vol. 8, no. 8, pp. 726–731, 2014, [Online]. Available: https://www.researchgate.net/publication/265396160.

[16] U. de Antioquía, “Biomecánica Ósea,” *Aprende en línea: Plataforma académica para pregrado y postgrado*, 2016. http://aprendeenlinea.udea.edu.co/lms/moodle/mod/page/view.php?id=164158.

[17] E. Kröger, H; Venesmaa, P; Jurvelin, J; Miettinen, H; Suomalairen, O; Alhava, “Bone density at the proximal femur after total hip arthroplasty.pdf,” *Clin. Orthop. Relat. Res.*, vol. 352, pp. 66–74, 1998.

[18] S. Camero *et al.*, “Corrosion study of TI6A14V alloy used such as biomaterial,” *Rev. la Fac. Ing.*, vol. 23, no. 3, pp. 27–34, 2008.

[19] D. Isaac, G. H.; Wroblewski, B. M.; Atkinson, Jr.; Dowson, “A tribological study of retrieved hip prostheses.pdf,” *Clin. Orthop. Relat. Res.*, pp. 115–125, 1992.

[20] T. L. M. Morgado, H. Navas, and R. Brites, “Wear study of Innovative Ti-Ta alloys,” *Procedia Struct. Integr.*, vol. 2, pp. 1266–1276, 2016, doi: 10.1016/j.prostr.2016.06.162.

[21] V. Karageorgiou and D. Kaplan, “Porosity of 3D biomaterial scaffolds and osteogenesis,” *Biomaterials*, vol. 26, no. 27, pp. 5474–5491, 2005, doi: 10.1016/j.biomaterials.2005.02.002.

[22] A. Trujillo and C. Sebastián, “PROPIEDADES MECÁNICAS DE ESPUMAS Ti-Ta-Sn PARA EL USO EN,” 2019.

[23] Guiñón Pina Viginia, “Estudio de la influencia de la polarización anódica y catódica sobre el comportamiento electroquímico de níquel, cromo y aceros inoxidables en LiBr,” 2011. [Online]. Available: https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/14015/tesisUPV3701.pdf?sequence=1.

[24] M. Barrabés, “Optimización de las aleaciones de NiTi porosas para aplicaciones biomédicas,” Escola Tècnica Superior d’Enginyeria Industrial de Barcelona, 2009.

[25] H. S. Abdo, E. S. M. Sherif, and H. A. El-Serehy, “Manufacturing of ti-6%al and ti-6%al-4%v alloys and their corrosion in sodium chloride solutions,” *Crystals*, vol. 10, no. 3, pp. 9–11, 2020, doi: 10.3390/cryst10030181.

[26] F. X. Xie, X. B. He, S. L. Cao, X. Lu, and X. H. Qu, “Structural characterization and electrochemical behavior of a laser-sintered porous Ti-10Mo alloy,” *Corros. Sci.*, vol. 67, pp. 217–224, 2013, doi: 10.1016/j.corsci.2012.10.036.

[27] D. J. Blackwood, A. W. C. Chua, K. H. W. Seah, R. Thampuran, and S. H. Teoh,

"Corrosion behaviour of porous titanium-graphite composites designed for surgical implants," *Corros. Sci.*, vol. 42, no. 3, pp. 481–503, 2000, doi: 10.1016/S0010-938X(99)00103-1.

[28] D. Ruis Rodríguez, "Obtención de capas de nitruro de titanio mediante tratamiento termoquímico en titanio y Ti-6Al-4V y caracterización de sus propiedades para aplicaciones biomédicas," Catalunya, 1999.

[29] A. M. Fekry and R. M. El-Sherif, "Electrochemical corrosion behavior of magnesium and titanium alloys in simulated body fluid," *Electrochim. Acta*, vol. 54, no. 28, pp. 7280–7285, 2009, doi: 10.1016/j.electacta.2009.07.047.

[30] V. A. Alves *et al.*, "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," *Corros. Sci.*, vol. 51, no. 10, pp. 2473–2482, 2009, doi: 10.1016/j.corsci.2009.06.035.

[31] Y. Xu, Y. Lu, K. L. Sundberg, J. Liang, and R. D. Sisson, "Effect of Annealing Treatments on the Microstructure, Mechanical Properties and Corrosion Behavior of Direct Metal Laser Sintered Ti-6Al-4V," *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 26, no. 6, pp. 2572–2582, 2017, doi: 10.1007/s11665-017-2710-y.

[32] Y. Zhang, L. Feng, T. Zhang, H. Xu, and J. Li, "Heat treatment of additively manufactured Ti-6Al-4V alloy: Microstructure and electrochemical properties," *J. Alloys Compd.*, vol. 888, p. 161602, 2021, doi: 10.1016/j.jallcom.2021.161602.

[33] C. Vasilescu, S. I. Drob, P. Osiceanu, J. M. Calderon-Moreno, P. Drob, and E. Vasilescu, "Characterisation of passive film and corrosion behaviour of a new Ti-Ta-Zr alloy in artificial oral media: In time influence of pH and fluoride ion content," *Mater. Corros.*, vol. 66, no. 9, pp. 971–981, 2015, doi: 10.1002/maco.201408025.

[34] V. C. J. Bolaños Rodríguez, "Efectos de la adición del tantalio sobre la biocompatibilidad de los implantes de titanio," 2016. [Online]. Available: https://dialnet.unirioja.es/servlet/tesis?codigo=154378&info=resumen&idioma=SPA%0Ahttps://dialnet.unirioja.es/servlet/tesis?codigo=154378.

[35] C. Guerra *et al.*, “Effect of added porosity on a novel porous Ti-Nb-Ta-Fe-Mn alloy exposed to simulated body fluid,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 111, no. September 2019, 2020, doi: 10.1016/j.msec.2020.110758.

[36] A. C. Alves, I. Sendão, E. Ariza, F. Toptan, P. Ponthiaux, and A. M. P. Pinto, “Corrosion behaviour of porous Ti intended for biomedical applications,” *J. Porous Mater.*, vol. 23, no. 5, pp. 1261–1268, 2016, doi: 10.1007/s10934-016-0185-0.

[37] X. Chen *et al.*, “In vitro studying corrosion behavior of porous titanium coating in dynamic electrolyte,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 70, no. 2015, pp. 1071–1075, 2017, doi: 10.1016/j.msec.2016.03.044.

[38] A. M. Salantiu, C. Fekete, L. Muresan, P. Pascuta, F. Popa, and C. Popa, “Anodic oxidation of PM porous titanium for increasing the corrosion resistance of endosseous implants,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 149, pp. 453–459, 2015, doi: 10.1016/j.matchemphys.2014.10.044.

[39] F. Xie, X. He, J. Yu, M. Wu, X. He, and X. Qu, “Fabrication and characterization of porous Ti–4Mo alloy for biomedical applications,” *J. Porous Mater.*, vol. 23, no. 3, pp. 783–790, 2016, doi: 10.1007/s10934-016-0133-z.

[40] F. Xie, X. He, S. Cao, M. Mei, and X. Qu, “Influence of pore characteristics on microstructure, mechanical properties and corrosion resistance of selective laser sintered porous Ti-Mo alloys for biomedical applications,” *Electrochim. Acta*, vol. 105, pp. 121–129, 2013, doi: 10.1016/j.electacta.2013.04.105.

[41] Y. H. Li, N. Chen, H. T. Cui, and F. Wang, “Fabrication and characterization of porous Ti–10Cu alloy for biomedical application,” *J. Alloys Compd.*, vol. 723, pp. 967–973, 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2017.06.321.

[42] M. Chen, E. Zhang, and L. Zhang, “Microstructure, mechanical properties, bio-corrosion properties and antibacterial properties of Ti-Ag sintered alloys,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 62, pp. 350–360, 2016, doi: 10.1016/j.msec.2016.01.081.

[43] E. Yılmaz, A. Gökçe, F. Findik, H. O. Gulsoy, and O. İyibilgin, “Mechanical

properties and electrochemical behavior of porous Ti-Nb biomaterials," *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, vol. 87, pp. 59–67, 2018, doi: 10.1016/j.jmbbm.2018.07.018.

[44] D. Sri Maha Vishnu, J. Sure, Y. Liu, R. Vasant Kumar, and C. Schwandt, "Electrochemical synthesis of porous Ti-Nb alloys for biomedical applications," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 96, pp. 466–478, 2019, doi: 10.1016/j.msec.2018.11.025.

[45] G. Xie, F. Qin, S. Zhu, and D. V. Louzguine-Lugzin, "Corrosion behaviour of porous Ni-free Ti-based bulk metallic glass produced by spark plasma sintering in Hanks' solution," *Intermetallics*, vol. 44, pp. 55–59, 2014, doi: 10.1016/j.intermet.2013.08.013.

[46] Y. H. Li, G. Bin Rao, L. J. Rong, and Y. Y. Li, "The influence of porosity on corrosion characteristics of porous NiTi alloy in simulated body fluid," *Mater. Lett.*, vol. 57, no. 2, pp. 448–451, 2002, doi: 10.1016/S0167-577X(02)00809-1.

[47] J. Fojt, L. Joska, and J. Málek, "Corrosion behaviour of porous Ti-39Nb alloy for biomedical applications," *Corros. Sci.*, vol. 71, pp. 78–83, 2013, doi: 10.1016/j.corsci.2013.03.007.

[48] J. L. Wang, L. B. Liu, X. D. Zhang, X. Wang, and W. M. Bai, "Isothermal section of the Ti-Ta-Sn ternary system at 1173 K," *J. Phase Equilibria Diffus.*, vol. 35, no. 3, pp. 262–268, 2014, doi: 10.1007/s11669-014-0304-z.

[49] M. Miki and M. Morita, "Evaluation of the biocompatibility of a Ti-Ta-Sn alloy using cell cultures," *Mater. Trans.*, vol. 56, no. 7, pp. 1087–1091, 2015, doi: 10.2320/matertrans.M2015062.

[50] G. Nordberg, "Metales: Propiedades quimicas y toxicidad," in *Enciclopedia de salud y seguridad en el trabajo*, 1998, pp. 63.1-63.73.

[51] C. Inc., "Comsol Multiphysics 5.6," *Addlink Software Científico*. https://www.addlink.es/productos/comsol-multiphysics#descripcion.

[52] I. J. Cutress, E. J. F. Dickinson, and R. G. Compton, “Analysis of commercial general engineering finite element software in electrochemical simulations,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 638, no. 1, pp. 76–83, 2010, doi: 10.1016/j.jelechem.2009.10.017.

[53] E. J. F. Dickinson, H. Ekström, and E. Fontes, “COMSOL Multiphysics®: Finite element software for electrochemical analysis. A mini-review,” *Electrochem. commun.*, vol. 40, pp. 71–74, 2014, doi: 10.1016/j.elecom.2013.12.020.

[54] E. J. F. Dickinson, J. G. Limon-Petersen, and R. G. Compton, “The electroneutrality approximation in electrochemistry,” *J. Solid State Electrochem.*, vol. 15, no. 7–8, pp. 1335–1345, 2011, doi: 10.1007/s10008-011-1323-X.

[55] M. Abdalla, A. Joplin, M. Elahinia, and H. Ibrahim, “Corrosion Modeling of Magnesium and Its Alloys for Biomedical Applications: Review,” *Corros. Mater. Degrad.*, pp. 219–248, 2020, [Online]. Available: https://doi.org/10.3390/cmd1020011.

[56] J. Lemaitre, “Phenomenological Aspects of Damage,” *A Course Damage Mech.*, pp. 1–37, 1992, doi: 10.1007/978-3-662-02761-5_1.

[57] R. Duddu, “Numerical modeling of corrosion pit propagation using the combined extended finite element and level set method,” *Comput. Mech.*, vol. 54, no. 3, pp. 613–627, 2014, doi: 10.1007/s00466-014-1010-8.

[58] P. Bajger, J. M. A. Ashbourn, V. Manhas, Y. Guyot, K. Lietaert, and L. Geris, “Mathematical modelling of the degradation behaviour of biodegradable metals,” *Biomech. Model. Mechanobiol.*, vol. 16, no. 1, pp. 227–238, 2017, doi: 10.1007/s10237-016-0812-3.

[59] S. Scheiner and C. Hellmich, “Stable pitting corrosion of stainless steel as diffusion-controlled dissolution process with a sharp moving electrode boundary,” *Corros. Sci.*, vol. 49, no. 2, pp. 319–346, 2007, doi: 10.1016/j.corsci.2006.03.019.

[60] K. B. Deshpande, “Numerical modeling of micro-galvanic corrosion,” *Electrochim.*

Acta, vol. 56, no. 4, pp. 1737–1745, 2011, doi: 10.1016/j.electacta.2010.09.044.

[61] H. Krawiec, V. Vignal, and R. Akid, “Numerical modelling of the electrochemical behaviour of 316L stainless steel based upon static and dynamic experimental microcapillary-based techniques,” *Electrochim. Acta*, vol. 53, no. 16, pp. 5252–5259, 2008, doi: 10.1016/j.electacta.2008.02.063.

[62] K. Yaya, Y. Khelfaoui, B. Malki, and M. Kerkar, “Numerical simulations study of the localized corrosion resistance of AISI 316L stainless steel and pure titanium in a simulated body fluid environment,” *Corros. Sci.*, vol. 53, no. 10, pp. 3309–3314, 2011, doi: 10.1016/j.corsci.2011.06.006.

[63] J. Xiao and S. Chaudhuri, “Predictive modeling of localized corrosion: An application to aluminum alloys,” *Electrochim. Acta*, vol. 56, no. 16, pp. 5630–5641, 2011, doi: 10.1016/j.electacta.2011.04.019.

[64] K. B. Deshpande, “Validated numerical modelling of galvanic corrosion for couples: Magnesium alloy (AE44)-mild steel and AE44-aluminium alloy (AA6063) in brine solution,” *Corros. Sci.*, vol. 52, no. 10, pp. 3514–3522, 2010, doi: 10.1016/j.corsci.2010.06.031.

[65] W. Sun, L. Wang, T. Wu, and G. Liu, “An arbitrary Lagrangian-Eulerian model for modelling the time-dependent evolution of crevice corrosion,” *Corros. Sci.*, vol. 78, pp. 233–243, 2014, doi: 10.1016/j.corsci.2013.10.003.

[66] H. D. N. Carlos Brunatti, “Métodos Potenciométricos,” no. V. pp. 1–12.

[67] W. R. E. Yan J. F. , Nguyen V. T., “Mathematical Modeling of the Formation of Calcareous Deposits on Cathodically Protected Steel in Seawater,” *Electrochem. Soc.*, vol. 140, 1993, doi: https://doi.org/10.1149/1.2056150.

[68] V. W. Hamann Carl H., Hamnett Andrew, *Electrochemistry*, 2nd editio. 2007.

[69] W. Sun, G. Liu, L. Wang, T. Wu, and Y. Liu, “An arbitrary Lagrangian-Eulerian model for studying the influences of corrosion product deposition on bimetallic

corrosion," *J. Solid State Electrochem.*, vol. 17, no. 3, pp. 829–840, 2013, doi: 10.1007/s10008-012-1935-9.

[70] E. I. P. Lopez *et al.*, "Study of x-ray diffraction profiles of a ti-13ta-3sn alloy obtained by mechanical alloying," *Rev. Mater.*, vol. 25, no. 2, pp. 1–9, 2020, doi: 10.1590/S1517-707620200002.1013.

[71] Q. Wang, Z. Liu, B. Wang, and A. U. Hassan Mohsan, "Stress-induced orientation relationship variation for phase transformation of α-Ti to β-Ti during high speed machining Ti-6Al-4V," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 690, no. January, pp. 32–36, 2017, doi: 10.1016/j.msea.2017.02.098.

[72] B. B. Khina, I. Solpan, and G. F. Lovshenko, "Modelling accelerated solid-state diffusion under," *J. Mater. Sci.*, vol. 39, pp. 5135–5138, 2004.

[73] R. Castillo Blanco and S. Casagrande, "Método de Rietveld para el estudio de estructuras cristalinas," *Univ. Nac. Ing.*, vol. 2, no. 1, pp. 1–5, 2019.

[74] C. Martínez *et al.*, "Effect of porosity on mechanical and electrochemical properties of Ti–6Al–4V alloy," *Electrochim. Acta*, vol. 338, pp. 2–11, 2020, doi: 10.1016/j.electacta.2020.135858.

[75] C. Guerra *et al.*, "Evolution of oxide film on the internal porosity of Ti-30Nb-13Ta-2Mn alloy foam," *Electrochim. Acta*, vol. 283, pp. 676–682, 2018, doi: 10.1016/j.electacta.2018.05.010.

[76] B. N. Popov, "Galvanic Corrosion," *Corros. Eng.*, pp. 239–287, Jan. 2015, doi: 10.1016/B978-0-444-62722-3.00006-9.

[77] A. Ito, Y. Okazaki, T. Tateishi, and Y. Ito, "In vitro biocompabitibility, mechanical properties, and corrosion resistance of Ti-Zr-Nb-Ta-Pd and Ti-Sn-Nb-Ta-Pd alloys," *J. Biomed. Mater. Res.*, vol. 29, no. 7, pp. 893–900, 1995.

[78] F. Scientific, "Titanium Powder, -325 mesh, 99.5% (Metals basis), Alfa Aesar™," *Transition Metals*. .

[79] S. ALDRICH, “Tantalum powder, −325 mesh, 99.9%,” *MERCK*. https://www.sigmaaldrich.com/CL/es/product/aldrich/262846.

[80] S. ALDRICH, “Tin powder, -100 mesh, 99.99%,” *MERCK*. https://www.sigmaaldrich.com/CL/es/product/aldrich/755702?context=product.

[81] A. International, “Yttrium Stabilized Zirconium Oxide Grinding Jar with Lid,” *Material Processing Equipment*, 2016. https://www.acrossinternational.com/Yttrium-Stabilized-Zirconium-Oxide-Grinding-Jar-with-Lid-ZO.htm.

[82] I. Plas Labs, “Nitrogen Dry Box 850-Series.” https://plas-labs.com/products/glove-boxes/850-series.

[83] A. International, “4x1000ml Gear-Drive 4-Liter Planetary Ball Mill,” *Material Processing Equipment*, 2021. https://www.acrossinternational.com/4x1000ml-Gear-Drive-4-Liter-Planetary-Ball-Mill-PQN4.htm?categoryId=-1.

[84] WAB, “Turbula®,” *Tecnología de mezclado*. https://www.wab-group.com/es/tecnologia-de-mezclado/productos/productos/turbula/.

[85] Across International, “24-Ton Pellet Press with Hydraulic Pump & Safety Shield,” *Material Processing Equipment*, 2021. .

[86] Nabertherm, “High-Temperature Tube Furnaces with SiC Rod Heating up to 1500 °C,” *Nabertherm more than heat 30-3000 °C*, 2021. https://www.nabertherm.com/en/products/laboratory/tube-furnaces/high-temperature-tube-furnaces-sic-rod-heating-1500-degc.

[87] B. S. Instruments, “Electrochemistry instruments.” p. 40, 2018.

ANEXOS

1. Cálculo densidades teóricas para aleaciones Ti-13Ta-6Sn y Ti-6Al-4V

Para el cálculo de las respectivas densidades teóricas de las aleaciones base Ti estudiadas, se utilizó la siguiente fórmula:

$$\rho_{Aleación} = \sum \rho_i * \%atómico_i$$

Donde i representa cada elemento perteneciente a la aleación, por ende, simplemente se realiza una sumatoria entre la densidad particular de cada elemento por su respectivo porcentaje atómico, tal como se muestra en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1 Densidades teóricas para aleación Ti-13Ta-6Sn y Ti-6Al-4V.

Elementos	Densidad [g/cm^3]	% atómico	Densidad Teórica [g/cm^3]
Ti	4.54	81%	
Ta	16.61	13%	6.27
Sn	7.30	6%	
Ti	4.54	90%	
Al	2.7	6%	4.49
V	6.11	4%	

2. Procedimiento experimental

2.1 Equipos y materiales

a) Polvos metálicos

Para sinterizar la aleación se utilizó como materia prima polvos metálicos de Titanio (Ti), Tántalo (Ta) y Estaño (Sn). Las características de cada polvo se presentan en la Tabla 5.2.

Tabla 5.2 Especificaciones de polvos metálicos para aleación Ti-Ta-Sn.

Polvo Metálico	Marca	Pureza	Tamaño máximo
Titanio	Alfa Aesar™	99.50%	<45 m (-325 mesh) [78]
Tántalo	ALDRICH	99.90%	<45 m (-325 mesh) [79]
Estaño	ALDRICH	99.80%	<150 m (-100 mesh) [80]

b) Agente controlador del proceso

Como agente controlador del proceso de molienda fue utilizado el Ácido Esteárico triple ($CH_3(CH_2)_{16}COOH$) al 2% (%peso). Este compuesto corresponde a un ácido graso saturado, con un punto de fusión entre 54.5 y 56.5 [°C].

c) Medio de molienda

Como medios de molienda se utilizaron bolas de óxido de Circonia YSZ (ZrO_2 estabilizado con itria) con una dureza 60 veces mayor a la de un acero regular, una óptima resistencia a la corrosión, al desgaste y al calor [78]. Se usaron bolas de 10 y 6 [mm] de diámetro, a una razón masa de bolas/polvo de 10:1, teniendo una carga total de bolas de 80 [g]. En la Tabla 5.3 se detallan la masa de las bolas utilizadas para 8 [g] de polvos metálicos.

Tabla 5.3 Detalle de bolas de óxido de Circonia YSZ usadas en molienda de polvos metálicos.

Diámetro bola [mm]	N° bolas	Masa total [g]
10	9	39.8
6	95	40.2

d) Contenedores molino planetario

Para la molienda de los polvos se utilizaron dos contenedores de óxido de Circonia YSZ (ZrO_2 estabilizado con itria), (ver Figura 5.1). Al igual que las bolas de molienda, fue fabricado por la empresa proveedora ACROSS INTERNATIONAL.

Figura 5.1 Recipiente de molienda con sus respectivas tapas [81].

e) Gas Argón

Se utilizó gas Argón (Ar) ultrapuro, suministrado por la empresa proveedora Indura, en la cámara de guantes para evitar la oxidación de los polvos y mantener una atmosfera controlada. Además, se utilizó durante el proceso de sinterización, puesto que las probetas fueron expuestas a altas temperaturas. El detalle técnico del gas Argón se presenta en la Tabla 5.4.

Tabla 5.4 Especificación gas Argón.

Impurezas	Especificación [ppm]
O_2	<3
N_2	<5
CH_4	<0.2
H_2O	<3
CO_2	<0.3

f) Lubricante sólido

Se utilizó Estearato de Zinc como lubricante sólido en la compactación de los polvos para obtener las probetas en calidad de verde. Corresponde a una sal de zinc de ácidos grasos con una granulometría del 99,5% bajo 325 [μm].

g) Cámara de guantes

El manejo, llenado y vaciado de los polvos en los contenedores de molienda se realizó al interior de una cámara de guantes, modelo Nitrogen Dry Box 850-NB fabricada por la empresa Plas Labs, Inc. (ver Figura 5.*2*).

Figura 5.2 Cámara de guantes Plas Labs 850-NB [82].

h) Molino planetario

Se utilizó un molino planetario ACROSS modelo PQ-N4 para realizar el aleado mecánico. Los contenedores se disponen sobre un disco rotatorio de soporte (disco solar) y rotan sobre su eje (ver Figura 5. *3*).

Figura 5. 3 Molino planetario ACROSS modelo PQ-N4 [83].

i) Turbula mezcladora de polvos

Para obtener una estructura homogénea en las probetas que no se sometieron a aleado mecánico se utilizó el mezclador de polvos Turbula WAB. El recipiente se ubica en el centro de forma horizontal (ver Figura 5.4) y se someten los polvos a un movimiento de rotación, traslación e inversión de acuerdo con la teoría geométrica de Schatz [84].

Figura 5.4 Mezclador de sólidos y líquidos Turbula WAB [84].

j) Máquina de compactación

Para obtener las probetas en calidad de verde y hacer la posterior sinterización, se utilizó la máquina de compactación Desktop Pellet Press de ACROSS INTERNATIONAL modelo (ver Figura 5.5), donde la compactación se hace de forma manual. El equipo mide la presión entregada en Toneladas-fuerza.

Figura 5.5 Máquina de compactación Desktop Pellet Press [85].

k) Horno tubular con atmosfera controlada

Para poder realizar el proceso de sinterización de las probetas se utilizó el horno tubular de alta temperatura Nabertherm modelo RHTC 80-450/15 (ver Figura 5.6), con calentamiento de barras de SiC y atmosfera de gas inerte.

Figura 5.6 Horno tubular Nabertherm modelo RHTC 80-450/15 [86].

l) Electrodos

Para poder realizar los experimentos electroquímicos de potencial de circuito abierto y curvas de polarización se utilizó un electrodo de referencia de calomelanos saturado SCE (Saturated Calomel electrode), un contraelectrodo de alambre de platino y lo electrodos de trabajo (probetas sinterizadas).

m) Potenciostato

El equipo que permitió realizar los ensayos electroquímicos, controlar la celda de tres electrodos y generar el barrido de potencial fue el potenciostato BioLogic modelo SP-150 (ver Figura 5.7).

Figura 5.7 Potenciostato [87].

2.2 Fabricación probetas

Se fabricaron 6 probetas de aleación Ti-13Ta-6Sn (% atómico) en calidad bulk por la vía de la pulvimetalurgia. 3 contemplan una etapa de aleado mecánico, compactación y

sinterización, las 3 restantes solo compactación y sinterización. Esto se debe a que se buscó obtener un fase predominante en la microestructura (α o β), para así conocer el comportamiento electroquímico específico por separado de cada una. Las dimensiones de cada una fueron las mismas: 4 [mm] de altura por 8 [mm] de diámetro.
A continuación, se detalla el procedimiento experimental desarrollado.

a. Acondicionamiento de bolas y contenedores para molienda

Primero se debió realizar la limpieza tanto de las bolas de molienda (10 y 6 [mm] de diámetro) como de los contenedores a utilizar, con el objetivo de evitar una posible contaminación de los polvos metálicos con cualquier otro material que pudiera estar presente en los recipientes. Como se especificó anteriormente, las bolas y contenedores de molienda son del mismo material, de óxido de Circona estabilizado con Itria (YSZ).

1) Cargar en precámara de vacío 1 recipiente abierto con los medios de molienda al interior junto a los implementos necesarios para la carga de los polvos.
2) Realizar 3 purgas en la precámara. Aplicar succión hasta un vacío de -25 [pulgadas de Hg] y administrar Argón extra puro hasta alcanzar presión atmosférica.
3) Traspasar materiales de la precámara a cámara principal y cerrar puerta de conexión.
4) Pesar en balanza digital 5 [g] de polvo de Titanio.
5) Vaciar polvo en recipiente, taparlo y sellarlo con cinta adhesiva.
6) Abrir puerta de separación de cámara y precámara, y traspasar materiales utilizados y recipiente a la precámara.
7) Cerra puerta de conexión y retirar de la precámara los materiales y recipiente.
8) Llenar un segundo recipiente con arena hasta igualar peso de recipiente previamente sellado.
9) Instalar los recipientes sellados en el molino planetario, asegurando la fijación de estos.
10) Programar el molino con un tiempo de 2 [h] efectivas (ciclo: 30 [min] operación y 30 [min] de detención) a una velocidad de 250 [RPM], con la finalidad de crear un

recubrimiento de los medios de molienda y recipientes para posterior proceso de aleado mecánico.

11) Finalizado el proceso de molienda, retirar los recipientes e introducir solo aquel que contenga polvo de Ti en la precámara para posterior vaciado del polvo en la cámara principal, considerando la purga del punto 2).
12) Al finalizar el vaciado de los polvos, limpiar lugar de trabajo y dejar al interior de la cámara principal el recipiente de molienda.

b. Carga de polvos con atmósfera controlada

Los polvos metálicos fueron tratados con precaución debido a su alta afinidad con el oxígeno, específicamente el Titanio y Tantalio. Por ello, tanto los polvos como el agente controlador del proceso (ácido esteárico), son introducidos en la cámara de vacío para ser manipulados bajo una atmosfera controlada de Argón ultrapuro. A continuación, se describe el procedimiento.

1) Pesar los polvos de titanio, tantalio, estaño (8 [g] de mezcla) y ácido esteárico (2% en peso). En la Tabla 5.5 se muestran en detalle la masa de cada polvo destinados a la etapa de aleado mecánico con el propósito de generar una microestructura Ti-β.

Tabla 5.5 Masa polvos.

Polvos	Porcentaje Atómico [%at]	Porcentaje en Peso [%wt]	Masa [g]
Ti	81%	55.85%	4.4683
Ta	13%	33.89%	2.7109
Sn	6%	10.26%	0.8208
Ácido Esteárico	-	2%	0.1600

2) Cargar los polvos en el recipiente y sellarlo debidamente con cinta adhesiva.
3) Repetir los pasos ya descritos para retirar instrumentos o materiales al interior de la cámara de guantes.

c. Aleado mecánico

Los recipientes sellados se ubicaron en posiciones opuestas dentro del molino planetario, procurando que quedaran debidamente fijados. Cabe destacar, que es de suma importancia que los contenedores cargados pesen lo mismo para evitar centrifugado en el equipo de molienda, para ello se puede utilizar papel alúmina para equiparar los pesos. Se programó el molino planetario con un tiempo de horas efectivas de molienda de 140 [h], con ciclos de 30 [min] de operación y 30 [min] de detención a una velocidad de 250 [RPM]. Una vez finalizado el tiempo de molienda, se procedió a recuperar los polvos aleados.

1) Introducir en la precámara el recipiente cargado y cerrado junto a los instrumentos necesarios para la recuperación de los polvos.
2) Realizar la etapa de purgas (3 veces), y traspasar elementos a la cámara de vacío.
3) Tarar frasco para porta muestra
4) Abrir contenedor de molienda y retirar el polvo aleado con espátula y pincel, tanto del recipiente como de los medios de molienda. Trasvasijar polvos aleados a frasco rotulado y cerrarlo.
5) Masar el conjunto porta muestra-polvo y registrar valor.
6) Traspasar elementos utilizados (instrumentos, recipientes, frascos, etc.) desde cámara de vacío hacia precámara.
7) Cerrar puerta entra cámara y precámara, y retirar los elementos desde la precámara.
8) Limpiar contenedores de molienda con una mezcla de hexano y arena (2:1) más papel absorbente picado (3 hojas).

d. Mezclado de polvos en Turbula

Se pesaron 5 [g] de mezcla de polvos (titanio, tantalio y estaño) siguiendo los pasos descritos en el punto (b), los polvos fueron vertidos en un frasco de vidrio de menor tamaño que un contendor de molienda. Esta mezcla de polvos no se le realizó aleado mecánico con el propósito de generar una microestructura de Ti-α.

1) Ubicar frasco con polvos dentro del equipo mezclador de polvos Turbula y ajustar sus tensores utilizando una llave especial.
2) Colocar los seguros y asegurarse que el frasco no se mueva.
3) Mezclar por un tiempo de 30 [min] y retirar el frasco del interior del equipo.

e. Preparación de probetas en calidad verde

Luego de retirar los polvos aleados desde la precámara y los mezclados en la Turbula, se procede a generar la probeta en calidad de verde por medio de la compactación manual.

1) Con ayuda de un pincel se debe lubricar uniformemente con estearato de Zinc la matriz, clavas, las dos bases y punzón.
2) Posicionar la base cerrada bajo la matriz e introducir una clava.
3) Llenar la matriz cilíndrica de acero con los polvos metálicos.
4) Introducir la segunda clava y ubicar sobre esta el punzón.
5) Compactar los polvos con el equipo a un esfuerzo de 550 [Mpa] durante 90 [s].
6) Medir dimensiones finales.

f. Sinterización de probetas en calidad verde

Una vez obtenidas las probetas en calidad de verde, cada una se introdujo por separado por un extremo del tubo, mediante pinzas y sobre una base de material refractario, esto para evitar el contacto directo entre las probetas y el tubo del horno. Una vez en su interior, se abre la válvula de flujo de Argón en 25 [l/h], para que circule en su interior mientras se programa el tiempo y temperaturas necesarias de acuerdo con el ciclo térmico.

El ciclo posee una única isoterma que corresponde a la sinterización de la aleación, la cual se realiza a 1250 °C por 3 [h]. Posterior al proceso de enfriamiento que tarda aproximadamente 8 [h] en alcanzar la temperatura ambiente, las probetas son retiradas del horno.

2.3 Ensayos electroquímicos

a. Ensayo de potencial de circuito abierto

Primero se caracterizó el comportamiento electroquímico en una situación de equilibrio con el medio corrosivo. Se sumergió la probeta en solución Hank a 37±1°C, para mantener la temperatura constante se utilizó un baño termorregulado, y se dejó expuesta durante 24 horas.

El ensayo fue realizado en una celda electroquímica utilizando un electrodo de referencia de calomelanos saturado (SCE: Saturated Calomel electrode) y el electrodo de trabajo, las probetas sinterizadas de Ti-13Ta-6Sn, la toma de datos de variación de potencial en el tiempo fue con un multímetro marca PCE modelo HDM 7 y el software EC-Lab vinculado al potenciostato BioLogic modelo SP-150. Cabe mencionar que los ensayos de potencial de circuito abierto se realizaron según el procedimiento estándar regido por la norma ASTM G31.

b. Ensayo de polarización potenciodinámica

El registro de las curvas de polarización se obtuvo mediante la variación continua de potenciales impuestos, iniciando desde el potencial de equilibrio (OCP) hacia potenciales catódicos (inferiores al OCP), para luego devolverse y avanzar hasta potenciales más anódicos (superiores al OCP). La velocidad de barrido bajo la cual se trabajó debió ser lo suficientemente pequeña, para permitir el intercambio de cargas en la interfaz electrodo-electrolito, por tanto, fue de 0.1 [mV/s], tal como se muestra en la Figura 5.8.

El procedimiento experimental se llevó a cabo utilizando la misma configuración de celda. Primero, se estabilizó el potencial del sistema al valor del OCP obtenido anteriormente por 30 segundos y luego se procedió con el barrido de potencial frente a SCE. Cabe mencionar que los ensayos de polarización se realizaron en triplicado, según el procedimiento estándar regido por la norma ASTM G5. En la Tabla 5.6 se indican las condiciones de operación que se siguieron.

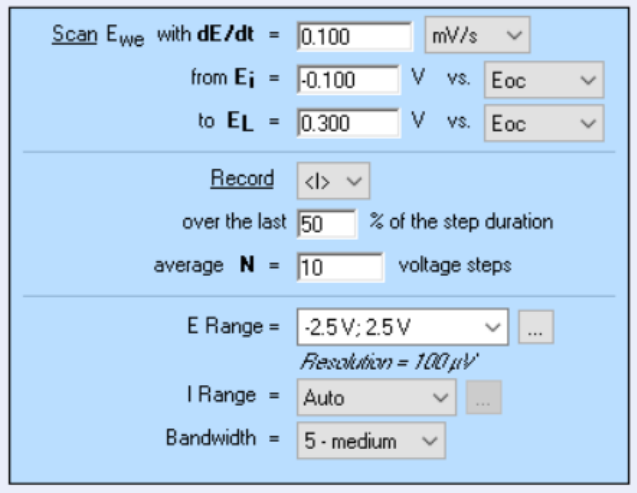

Figura 5.8 Condiciones experimentales para las mediciones curvas de polarización.

Tabla 5.6 Condiciones de trabajo para ensayo de polarización potenciodinámica.

Solución	Temperatura	Velocidad de barrido	Menor potencial	Mayor potencial
Hank	37 [°C]	0.1 [mV/s]	OCP-100 [mV]	OCP+300 [mV]

3. Cuantificación de áreas efectivas

En la Figura 5.9 se presenta el collage para las aleaciones sin AM y con AM con imágenes tomadas a 50x de aumento y su respectiva cuantificación del área real expuesta. Cabe destacar que el proceso de cuantificación realizado por medio de ImageJ solo considero la superficie homogénea de las aleaciones, es decir, se descartó de la superficie total el área correspondiente a los poros superficiales (zonas de color negro), dado que determinar el área real expuesta al interior de cada poro por este medio es de alta complejidad y no cabe dentro de este trabajo de memoria. El área total de cada probeta fabricada fue de 0.49 cm^2. Para el caso de la aleación sin AM que presento un 18.66% de área porosa, su área efectiva calculada fue de 0.36 cm^2 y para la aleación con AM que presentó un 52.18% de área porosa, su área efectiva calculada fue de 0.17 cm^2.

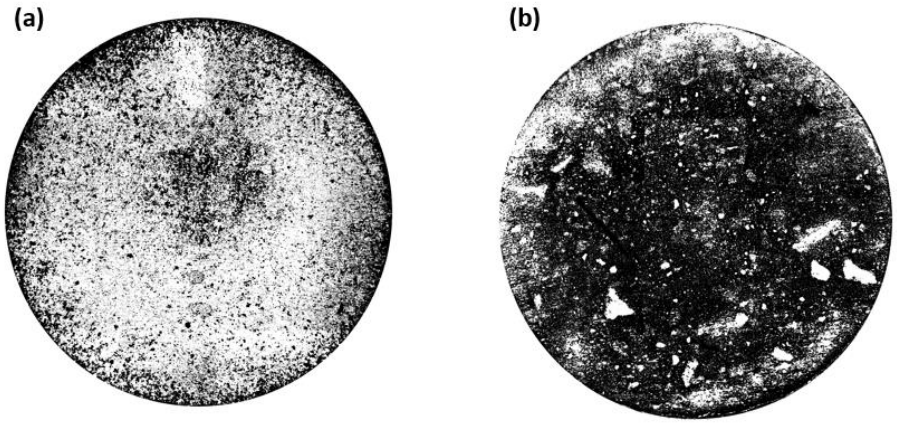

Figura 5.9 Cuantificación de área total expuesta por medio del software ImageJ para las aleaciones (a) Sin aleado mecánico y (b) Con aleado mecánico, donde las zonas negras corresponden a porosidad.

4. Mallado y calidad de mallado de modelos M1.2 y M2

El modelo M1.2 al igual que M1.1 presenta una geometría cubica de dimensiones de 1 cm de arista y un volumen de 1 cm^3. El mallado realizado, el cual se puede apreciar en la Figura 5.10 (a), consistió en 4 etapas, donde se consideró un elemento tetraédrico de tamaño extrafino para las aristas y contornos de la geometría importada para el dominio de beta y en general un tamaño más fino para la geometría restante. Se pueden apreciar nodos donde el tamaño es mucho más fino que otras zonas, lo cual se debe a que la geometría generada para la matriz alfa presentaba secciones con ángulos muy agudos y fue necesario utilizar tamaños de elementos extremadamente finos para obtener un mallado de mayor calidad. En (b) se puede apreciar la calidad del mallado generado a partir del parámetro de oblicuidad, donde se observa una calidad media de 0.6497, siendo mayor a 0.5 lo que es una calidad de mallado aceptable.

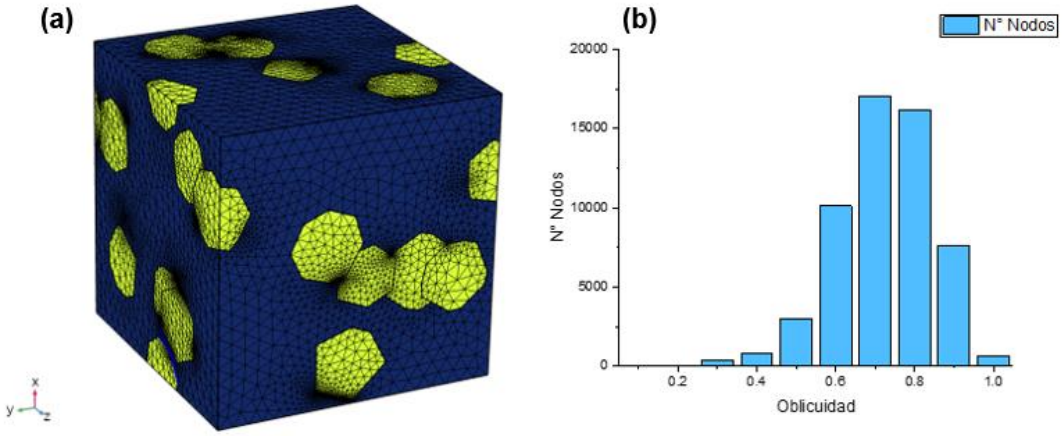

Figura 5.10 (a) Mallado realizado a modelo M1.2 y (b) N° de poros en función "skewness" u oblicuidad de los elementos en el mallado.

Para el mallado del modelo M2 se utilizó un elemento triangular debido a la dimensión espacial (2D), se aplicó una malla controlada por la física, con un tamaño de elemento norma, ya que la geometría al no ser compleja no se requería un tamaño más fino y así no aumentar en exceso la memoria del modelo. En la Figura 5.11 se puede apreciar el mallado descrito y su evaluación correspondiente bajo el parámetro de oblicuidad, donde la calidad media de elemento fue de 0.8317, siendo mayor a 0.5 y por ende se considera un excelente mallado para la simulación del modelo M2.

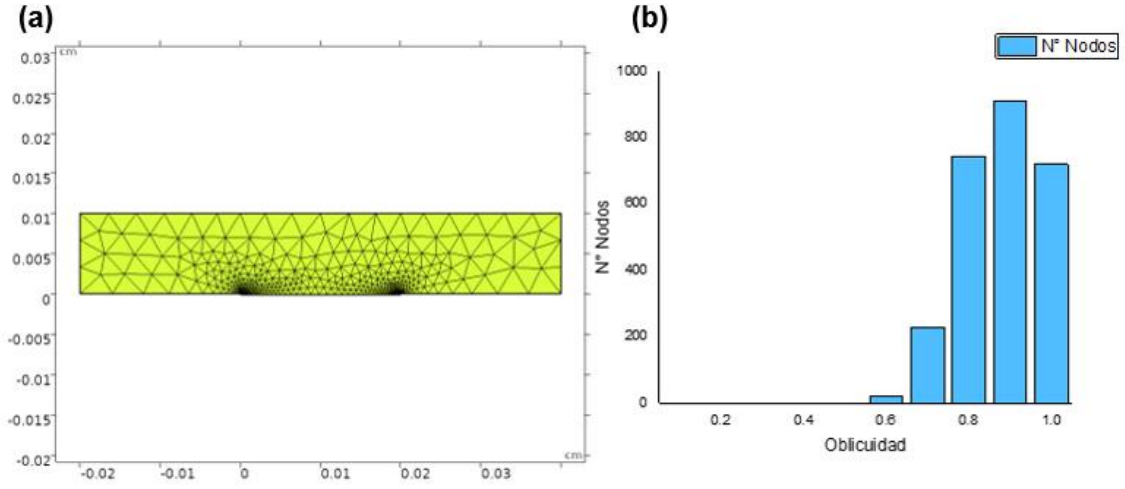

Figura 5.11 (a) Mallado realizado a modelo M2 y (b) N° de poros en función "skewness" u oblicuidad de los elementos en el mallado.

5. Distribución densidad de corriente en modelos 3D

En la Figura 5.12 se puede apreciar de manera más clara la generación de pares micro galvánicos entre la matriz alfa y los granos de fase beta, tanto para la aleación Ti-13Ta-6Sn en (a) como Ti-6Al-4V en (b), lo que lleva a que se genere corrosión micro galvánica en los bordes de grano, debido a la diferencia de potencial de equilibrio de cada fase. Lo que son los bordes de granos son las zonas activas frente a el proceso de corrosión, ya que se alcanzan a destacar elementos con tonalidades amarillas, anaranjadas y rojizas los cuales corresponden a áreas con valores de densidades de corrientes elevadas, siendo el color rojo el que representa el valor máximo de dicho parámetro. Mientras que las zonas con un azul fuerte son aquellas donde la densidad que se genera es la más baja y que corresponde al seno de la fase alfa, que viene siendo la zona más alejada del borde de grano y por ende menos activa.

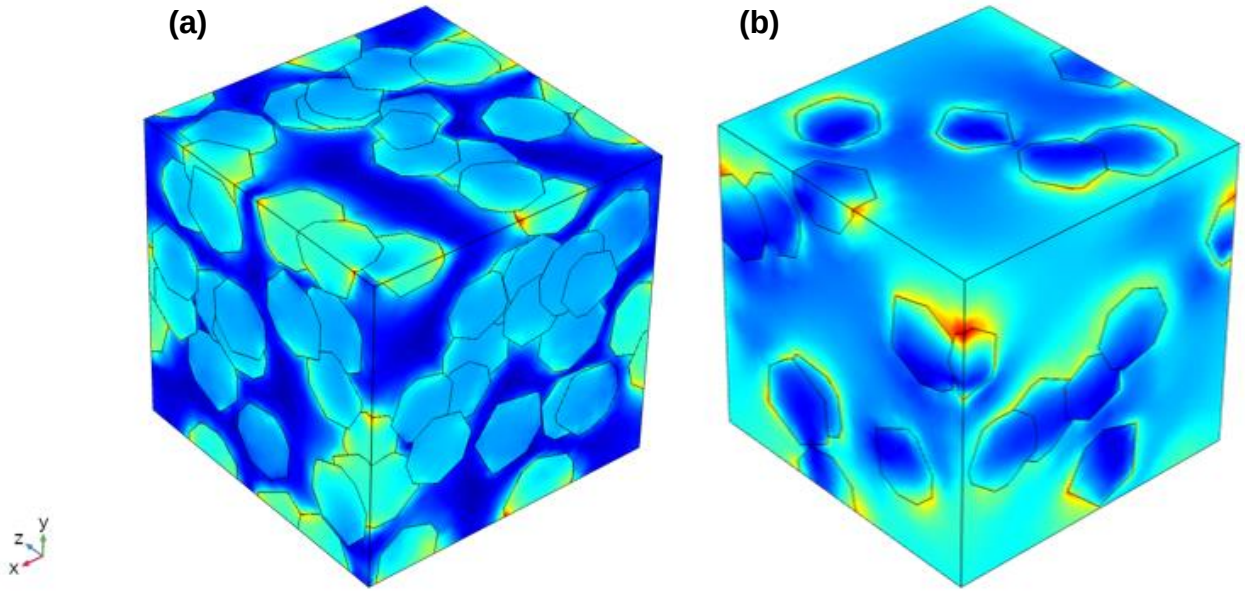

Figura 5.12 Distribución densidad de corriente como volumen para (a) Modelo M1.1 y (b) Modelo M1.2.

6. Comportamiento del potencial de corrosión para modelo M1.2 y M2

En la Figura 5.13 se muestra la distribución del potencial de corrosión obtenida a partir del modelo M1.2 con un filtro de transparencia, ya mencionado en el capítulo 4.3.2, donde se puede apreciar de manera más clara y nítida aquellas zonas que se comportan de manera catódica, que están compuestas por elementos de color azul que vienen siendo parte del dominio de la fase β. Las zonas más oscuras son aquellas donde los granos de β entran en contacto unos con otros, formando una colisión de estos. Mientras que las zonas de color rojo corresponden a la fase α y se da cuando no hay granos β cercanos.

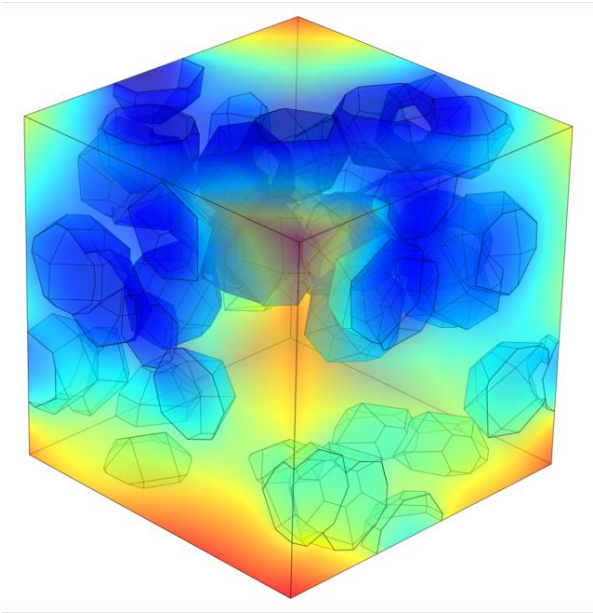

Figura 5.13 Distribución de potencial de corrosión para aleación Ti-6Al-4V con filtro de transparencia.

Por otro lado, en la Figura 5.14 se puede observar la tendencia que sigue el potencial eléctrico para el modelo M2 en función del tiempo de exposición en solución Hank, a 365 días continuos. El comportamiento es claro, el potencial sigue una variación lineal ascendente en el tiempo desde -268.2 mV a -265.8 mV mostrando claramente un comportamiento de pasivación, donde la tendencia a la corrosión de la aleación se ve

disminuida, lo que podría asociarse a una estabilización de la capa de oxido pasivante en la interfaz electrodo-electrolito.

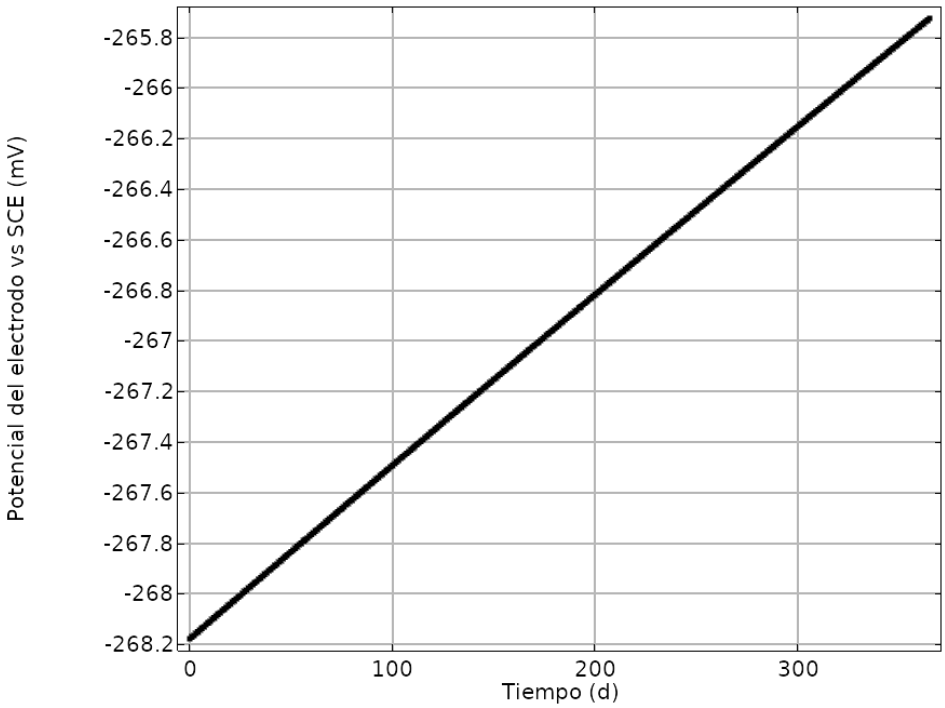

Figura 5.14 Comportamiento del potencial eléctrico en modelo M2 vs tiempo de exposición a electrolito (45 días).