

# Estudio del anodizado a potenciales altos como tratamiento para implantes de circonio

---

Estudio in vitro

Autor: Ramos Mariano Manuel

Director de proyecto: Dra. Ceré Silvia  
Co-Director: Dra Gomez Sanchez Andrea

Mayo 2014

**Departamento de Ingeniería en Materiales  
Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Mar del Plata  
INTEMA, División Electroquímica y Corrosión**



RINFI se desarrolla en forma conjunta entre el INTEMA y la Biblioteca de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Mar del Plata.

Tiene como objetivo recopilar, organizar, gestionar, difundir y preservar documentos digitales en Ingeniería, Ciencia y Tecnología de Materiales y Ciencias Afines.

A través del Acceso Abierto, se pretende aumentar la visibilidad y el impacto de los resultados de la investigación, asumiendo las políticas y cumpliendo con los protocolos y estándares internacionales para la interoperabilidad entre repositorios



Esta obra está bajo una [Licencia Creative Commons Atribución-  
NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/).

## Agradecimientos

Siendo una persona con una gran memoria para cosas aparentemente no muy útiles, tengo el agrado de recordar al menos una ocasión en la que familiares, amigos, compañeros, etc., me dieron una mano para poder (finalmente!) terminar la carrera. Aunque no lo crean, es verdad, y podría enumerarlas... aunque resultaría poco práctico. Para hacerlo breve, agradezco a mis compañeros de carrera, con quienes compartí más de un café (con una factura con membrillo Y pastelera, obvio) en El Sitio, a mis amigos (los viejos y los no tan viejos), a mi novia y sus intentos por fingir que hablo cosas interesantes!!!.

Por supuesto, hay “privilegiados”, que merecen ser escrachados con nombre en estos agradecimientos. Me refiero, por supuesto, a Sil y Andrea, sin quienes, literalmente, no hubiera sido posible este trabajo (en serio, muchísimas gracias por todo); a la gente de Corrosión, especialmente a Shei, por introducirme al grupo, y a Sebas por toda la ayuda brindada con los benditos electrodos insoldables; a mis dos grandes amigos/colegas, Ivanka y Juli, por los intercambios de carpetas, los mates, las trasnochadas finaleras con videos de Pento Portugal, las repasadas de último momento en el Rápido del Sur y las discusiones sin ningún tipo de sentido sobre si las galletitas Granix serían cerámicos refractarios, entre otras.

Por último, en la categoría de privilegiadísimos, el “Electrodo de Circonio” es sin duda para mi familia, por los múltiples motivos que ya saben y que, por esas cosas de la vida, uno nunca dice en voz alta. Muchas gracias!

## Resumen

La calidad de un implante depende de su capacidad para integrarse a los tejidos y cuán resistente resulte a la corrosión en medio biológico. El estudio *in vitro* de estos dos aspectos puede realizarse mediante técnicas electroquímicas en solución fisiológica simulada, con ayuda de técnicas de caracterización superficial. En este trabajo se plantea el anodizado de circonio como tratamiento para lograr óptimas condiciones de superficie, que faciliten la durabilidad del implante y faciliten la oseointegración, haciendo del circonio un material viable para este uso.

Se caracterizaron películas anodizadas potencioestáticamente a 30, 60, 90 y 120 volts, en solución 1 mol/litro de  $H_3PO_4$ , por medio de EDS, espectroscopía Raman y DRX y se concluyó que el óxido de circonio formado en el anodizado se presenta principalmente en fase monoclinica. Además, mediante microscopía Raman, se detectó la presencia de fosfatos, incorporados del electrolito, que podrían favorecer el depósito *in vivo* de hidroxiapatita, llevando a una mejor integración ósea.

Por otro lado, por medio de ensayos electroquímicos, se determinó que el óxido crecido a 60 volts es el que resulta en un film de mayor integridad y mayor resistencia a la corrosión.

## Contenido

1	Objetivos.....	1
2	Introducción.....	2
2.1	Circonio como elemento.....	2
2.2	Circonio como material para implantes.....	3
2.3	Tratamientos de modificación superficial.....	5
2.3.1	Anodizado.....	5
3	Técnicas Experimentales.....	7
3.1	Técnicas cualitativas de caracterización.....	7
3.1.1	Determinación del color.....	7
3.1.2	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	7
3.1.3	Espectroscopía por Dispersión de Energía (EDS).....	8
3.1.4	Espectroscopía Raman.....	8
3.1.5	Difracción de Rayos X (DRX).....	8
3.2	Técnicas Electroquímicas.....	9
3.2.1	Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).....	9
3.2.2	Polarización Anódica.....	10
4	Experimental.....	11
4.1	Electrodos.....	11
4.2	Soluciones.....	12
4.3	Anodizado.....	12
4.4	Técnicas cualitativas de caracterización.....	13
4.4.1	Determinación de color.....	13
4.4.2	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	13
4.4.3	Espectroscopía por Dispersión de Energía.....	14
4.4.4	Espectroscopía Raman.....	14
4.4.5	Difracción de Rayos X (DRX).....	14

4.5	Técnicas Electroquímicas .....	14
4.5.1	Curvas de Polarización Anódica .....	16
4.5.2	Espectroscopía de Impedancia electroquímica .....	16
5	Resultados y discusión.....	18
5.1	Técnicas cualitativas de caracterización .....	18
5.1.1	Determinación del color .....	18
5.1.2	Microscopía electrónica de barrido .....	19
5.1.3	Espectroscopía por dispersión de Energía (EDS) .....	21
5.1.4	Espectroscopía Raman.....	23
5.1.5	Difracción de Rayos X .....	26
5.2	Técnicas electroquímicas .....	28
5.2.1	Comportamiento electroquímico en solución de H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .....	30
5.2.2	Comportamiento electroquímico en SBF.....	38
5.3	Resumen de resultados.....	42
6	Conclusión.....	44
7	Trabajos citados.....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
8	Trabajo a futuro.....	47

## 1 Objetivos

El objetivo general del trabajo es desarrollar un proceso que, llevado a cabo sobre la superficie de un implante de circonio, produzca las mejores condiciones que conlleven a una rápida oseointegración y una baja velocidad de liberación de iones al medio.

Más específicamente, se pretende determinar el comportamiento del circonio como material de fabricación de implantes oseointegrables luego de tratamientos superficiales de anodizado a distintos potenciales. Además, se caracterizarán dichos óxidos y se relacionarán sus propiedades con el comportamiento electroquímico del mismo en soluciones simuladas de medio biológico.

## 2 Introducción

### 2.1 Circonio como elemento

Formalmente, el circonio es un metal de transición, de estructura hexagonal, densidad aproximada de  $6510 \text{ kg/m}^3$ , que funde alrededor de  $1840^\circ\text{C}$ , relativamente blando si se lo compara con un acero típico ( $E=94,5 \text{ GPa}$ ), y que forma parte del grupo denominado “metales válvula”. Comprendidos dentro del mencionado grupo están los metales que tienen la capacidad de formar una película de óxido densa, aislante y protectora, al contacto con oxígeno o un electrolito oxigenado, como agua. De esta manera, la naturaleza del circonio, titanio, hafnio, vanadio, niobio, tantalio y aluminio, los convierte en sólidos candidatos para aplicaciones que requieran ciertas propiedades mecánicas a la vez que elevada resistencia a la corrosión ([20]). En particular, cuando el circonio entra en contacto con oxígeno, la migración de iones  $\text{O}^{2-}$  hacia el seno del metal resulta en la formación de un óxido cerámico, rígido, con alta resistencia al desgaste, denominado *circona* o *circona*, de ecuación  $\text{ZrO}_2$ . Así, la pieza conformada por este metal presenta una superficie cerámica y seno metálico, disminuyendo el riesgo de fractura de la pieza ([19]), en comparación a piezas íntegramente cerámicas. La formación del óxido es un fenómeno espontáneo y rápido que, a presión y temperatura relativamente bajas, tiene como resultado una película de espesor de dimensiones nanométricas.

Termodinámicamente, la inestabilidad del circonio como metal en medios con presencia de oxígeno se debe a su bajo potencial electroquímico. Como consecuencia, no se lo encuentra en la naturaleza como tal, sino que forma parte de múltiples minerales en la corteza terrestre. La principal fuente comercial es un silicato denominado “circón”,  $\text{ZrSiO}_4$ , que es sometido a un proceso extenso para obtener circonio comercialmente puro (proceso de Kroll). Como metal comercialmente puro, suele encontrárselo con impurezas como hafnio, en relación 50:1 y niobio, en mayores porcentajes. Para el empleo de circonio en reactores nucleares la pureza del metal debe ser mayor; en particular, deben eliminarse las impurezas de Hafnio, debido a la diferencia en la capacidad de ambos metales para la absorción de neutrones. En este caso el metal se obtiene por el proceso de van Arkel - de Boer, basado en la disociación de yoduro de circonio, mientras que en el primero se lo obtiene por reducción de cloruro de circonio.

Los usos principales del circonio y sus aleaciones se limitan casi exclusivamente a aquellos donde se requiere alta resistencia a la corrosión: es utilizado en reactores nucleares ([21]) (además, por su baja sección eficaz de absorción de neutrones), como microaleante en



aceros y aleaciones de níquel, en válvulas e intercambiadores de calor, etc. Por otro lado, el cerámico que resulta de su oxidación se utiliza para herramientas de corte, así como en la industria refractaria y como material para prótesis, en el campo de la biomedicina. Aunque en los últimos 40 años el interés fue mayor en los cerámicos de circonio, hoy en día ambos son de uso frecuente en prótesis dentales, por su estética, y en ortopedia por sus propiedades mecánicas ([11]).

## 2.2 Circonio como material para implantes.

Hace años existe una tendencia creciente en la aplicación de materiales metálicos como implantes para restaurar funciones perdidas. Las aleaciones de circonio son potencialmente útiles como biomateriales, particularmente para aplicaciones ortopédicas y como implantes dentales. Debido a la capa de óxido pasivo que se forma sobre la superficie, éste material reúne aceptables propiedades mecánicas, excelente resistencia a la corrosión en distintos medios y una alta resistencia al desgaste ([22]). Además, su densidad y facilidad de conformado lo colocan por delante de otras opciones para prótesis, como el acero inoxidable austenítico y aleaciones de cobalto, cromo, níquel y molibdeno. Una ventaja adicional del uso de circonio como material para implantes es la ausencia de níquel, que ha demostrado ser un inconveniente, especialmente en pacientes con sensibilidad a este especie ([19]) ([23]).

Actualmente se utilizan cerámicos de zircona tetragonal estabilizada en cirugías de artroplastia total de rodilla y de cadera como, por ejemplo, cabeza de fémur, entre otras aplicaciones ([24]). La Figura 2.1 muestra un implante utilizado para reemplazo total de cadera. En ésta se muestran las partes que constituyen al implante en su totalidad: el acetábulo metálico, el componente acetabular, que cumple la función del cartílago acetabular, la cabeza y el vástago. El desgaste del componente acetabular, usualmente de UHMWPE (polietileno de ultra alto peso molecular), es uno de los factores que limita performance a largo plazo de la prótesis, por lo que es fundamental reducirlo para aumentar la longevidad del mismo. Numerosos trabajos reportan que la interacción con óxido de circonio resulta en una disminución en la tasa de desgaste del polietileno de hasta 89%, en comparación con otras opciones ([19],[21]). La resistencia al desgaste de la zircona tetragonal puede extenderse a la fase monoclinica, que caracteriza al óxido formado directamente sobre el metal ([21]). De esta manera, el sistema resultante de la oxidación superficial del circonio conjuga la resistencia mecánica de un metal con la resistencia a la corrosión, baja tasa de desgaste, y baja liberación de iones al medio propia de un cerámico de zircona. Según la Fundación internacional de

Artritis, los implantes “tradicionales” duran unos 15 años, los realizados en este material pueden durar potencialmente hasta 20 o 25 años.



Figura 2. 1. Implante para cirugía de reemplazo total de cadera.

Otro factor que hace del circonio/óxido de circonio un sistema atractivo para el uso en implantes es la bioactividad de la zircona, definida ésta como una propiedad superficial que facilita la integración entre el material implantado y los tejidos vivos, sin encapsulación fibrosa. La parte más importante del mecanismo de integración es la capacidad *in vivo* de mineralización de fosfatos cálcicos en la superficie del material ([25]). Con el fin de ser útiles por períodos prolongados, los materiales para implantes deben ser no tóxicos y no causar reacciones alérgicas ni inflamaciones. Así, su éxito depende principalmente de la respuesta del organismo a la presencia del mismo, y a su degradación dentro del cuerpo ([26]).

Cuando se implanta un material en un organismo, ocurre una reacción inmediata entre la superficie y los tejidos vivos, y es esta la que define la compatibilidad del tejido con el material implantado. El óxido de la superficie de los implantes juega un rol fundamental, no sólo contra la corrosión, sino a favor de la biocompatibilidad. La composición de la película de óxido varía de acuerdo al medio al que se encuentre expuesto; así, films pasivos coexisten en íntimo contacto con electrolitos, sufriendo un continuo proceso de disolución parcial y re precipitación de especies ([27]). En este sentido, varios autores han reportado resultados favorables, y ha sido demostrado que la integración de los implantes de circonio es superior

frente al titanio. Además, estudios estadísticos de adaptabilidad e integridad del implante en el tiempo fueron realizados, verificándose una tasa de supervivencia del 98,7 por ciento ([19]).

## 2.3 Tratamientos de modificación superficial

En materiales para implantes, la bioactividad es inducida introduciendo una modificación en la superficie de la pieza. En líneas generales existen dos conceptos de diseño ([14]):

- Recubrir la superficie metálica con cerámicos bioactivos como hidroxiapatita o vidrios bioactivos, ricos en calcio y fosfatos, que aumentan la velocidad de oseointegración, respecto de superficies físicamente similares, pero con química distinta.
- Modificar químicamente la superficie y/o topografía de la pieza para lograr el depósito de cerámicos bioactivos *in vivo* mediante la incorporación a la superficie de compuestos que faciliten integración.

En la literatura se hallan numerosas técnicas dentro de cada uno de los conceptos de diseño, cada una presentando una ventaja y una limitación. No obstante, en el presente trabajo, se amplía sólo sobre el fenómeno que tiene lugar en la técnica que nos ocupa.

### 2.3.1 Anodizado

El anodizado es una técnica electroquímica mediante la cual se aumenta el espesor de una película de óxido, formada naturalmente sobre la superficie de un metal. Es una técnica simple, aplicable a todo tipo de geometría y tamaño de pieza, cuyo propósito de aplicación sobre un metal varía desde fines estéticos hasta funcionales. Entre los últimos, se encuentra el aumento de la resistencia a la corrosión, aunque también se la utiliza para formar capacitores electrolíticos.

Básicamente, la técnica consiste en forzar un flujo de corriente en el sentido del contra-electrodo, para que se produzca la oxidación de la pieza (ánodo). El anodizado de una pieza puede hacerse a diferencia de potencial constante (potenciostáticamente) o a corriente constante (galvanostáticamente). Los parámetros de proceso son el tipo y concentración de electrolito y su temperatura y agitación, además de la diferencia de potencial o cantidad de corriente suministrada. De esta manera se puede tener cierto control sobre el espesor, la morfología y porosidad del film de óxido formado ([13]) ([9]).

La incorporación de especies al electrolito, que luego se incorporan al óxido formado, puede estabilizar fases cristalinas metaestables a temperatura ambiente. Por ejemplo, en el anodizado de circonio, la adición de calcio al electrolito permite estabilizar la fase tetragonal ([13]), mientras que las películas formadas en KOH y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> presentan estructura cúbica ([9]). Asimismo, el control del potencial aplicado permite obtener óxidos mono o multicapa.

En resumen, en materia de modificación superficial de piezas de circonio para implantes, el anodizado tiene la doble función de:

- aumentar el espesor de la capa nativa de óxido, con el fin de aumentar la resistencia a la corrosión, disminuyendo así la liberación de iones metálico y modificar la topografía superficial;
- incorporar especies del electrolito, modificando la química superficial del óxido formado, para favorecer la posterior formación *in vivo* de especies bioactivas y facilitar la integración al organismo.

Por ello, en el presente trabajo, se propone estudiar el efecto del anodizado a distintos potenciales sobre electrodos de circonio, con el fin de determinar su comportamiento como material de fabricación de implantes oseointegrables. Para ello, se hará uso de técnicas electroquímicas y de caracterización superficial, y se relacionarán sus propiedades con el comportamiento electroquímico del mismo en soluciones simuladas de medio biológico.

## 3 Técnicas Experimentales

Las técnicas utilizadas en este trabajo se presentan divididas en dos categorías, de acuerdo al tipo de información que de ellas se obtuvo. En la primera categoría, “Técnicas cualitativas de caracterización”, se encuentran técnicas que permitieron determinar el aspecto, la morfología, y fases y elementos químicos en la superficie de los óxidos formados. Dentro de la segunda categoría, “Técnicas Electroquímicas”, se hallan las técnicas utilizadas para medir cuantitativamente la calidad del óxido formado, en forma directa o mediante el modelado con un circuito equivalente. A continuación se hace una breve mención de las técnicas de caracterización más comunes, como DRX, SEM y Raman, y se amplía sobre las técnicas más específicas utilizadas en este trabajo.

### 3.1 Técnicas cualitativas de caracterización

#### 3.1.1 Determinación del color

El anodizado de los electrodos a distintos potenciales resulta en la formación de películas de óxido de distintos espesores y de apariencia homogénea. Al variar el espesor de la película de óxido con el potencial, se puede establecer una relación entre el color del film con el potencial de anodizado ([14]). Esta técnica permite obtener los valores RGB de la muestra analizada y tiene dos objetivos: caracterizar el color de la película anódica en función del potencial de anodizado y determinar la repetitividad del color de los óxidos crecidos en idénticas condiciones. Para ello se utilizó un software desarrollado por el Laboratorio de Análisis de Imágenes del Departamento de Electrónica de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Mar del Plata, que cuantifica la contribución de los colores rojo, verde y azul para cada píxel del fragmento de imagen analizada. El principio sobre el que se basa la técnica es que la imagen analizada se compone de tres imágenes, cada una compuesta por una gama de cada color mencionado. El programa descompone la imagen principal en las tres capas y promedia, en cada una, el valor de color de los píxeles que la componen. De esta manera, el programa devuelve un valor, que va desde 0 a 255, para cada uno de los colores base (rojo, verde y azul).

#### 3.1.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido resulta una herramienta útil en la determinación de la calidad de un recubrimiento u óxido anódico. La observación de la superficie ayuda a comprender fenómenos observados en ensayos de polarización anódica y de impedancia electroquímica tales como la forma de las curvas o los desplazamientos relativos para distintas condiciones de anodizado. Además, permite observar la facilidad con la que el óxido crecido

copia la forma del sustrato metálico, así como la morfología del óxido y defectos presentes como poros o rajaduras, que resultan de inmensa importancia si se considera que la adaptabilidad del hueso a la prótesis metálica depende en gran forma de la calidad y morfología del óxido crecido ([1])

### 3.1.3 Espectroscopía por Dispersión de Energía (EDS)

Esta técnica permite, mediante análisis de la dispersión de energía de rayos X, establecer en un principio los elementos presentes en la superficie analizada. El objetivo de un análisis EDS de los electrodos anodizados es establecer si se hallan presentes, en la superficie de los óxidos, elementos que faciliten el crecimiento de apatita en dicha superficie, como calcio y fósforo. Además, en caso de corroborarse la existencia de los elementos deseados, esta técnica permitiría establecer cuál de las condiciones de anodizado resulta en una mayor cantidad de dichas especies.

### 3.1.4 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman se basa en la incidencia de luz monocromática y la interacción del haz con vibraciones moleculares o fonones del cristal. En una primera aproximación, los enlaces pueden modelarse como un resorte que liga dos masas. La frecuencia de vibración de los enlaces depende de múltiples parámetros físicos y químicos como la naturaleza química de los átomos ligados, el tipo de enlace y la molécula y/o cristal. De esta manera, la frecuencia de vibración puede ser utilizada para identificar el material estudiado, ya que cada molécula o cristal específico tiene sus propias frecuencias de vibración ([11]). La interacción con las vibraciones induce un desplazamiento en la longitud de onda de excitación que puede ser medido para obtener un espectro Raman del material. Además, la intensidad relativa de un pico, relacionada con la concentración del material, contribuye al análisis semi cuantitativo del material analizado.

### 3.1.5 Difracción de Rayos X (DRX)

Esta técnica de caracterización contribuye a la identificación del óxido formado. La comparación de los espectros obtenidos con bibliografía permite determinar la fase cristalina correspondiente al óxido anódico. La circona puede presentarse en fase monoclinica, tetragonal o cúbica, aunque, cuando pura, suele presentarse como monoclinica a temperatura ambiente ([2], [11]). Una variante de la técnica de DRX es GIDRX o *grazing incidence X-ray diffraction*, que se usa fundamentalmente para caracterizar materiales depositados o crecidos sobre sustratos tanto amorfos como cristalinos, pudiendo realizar identificación de fases,

cambios de fase, cálculo de tamaño de grano, deformaciones de red, estudios en perfil, estado de oxidación y propiedades mecánicas superficiales. Esta variante suele utilizarse para eliminar la contribución de información relacionada al sustrato, y a utilizarla debe considerarse que se pueden presentar desdoblamiento de picos, desplazamientos angulares o picos relacionados al sustrato cristalino ([10]).

## 3.2 Técnicas Electroquímicas

### 3.2.1 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

La espectroscopía de impedancia electroquímica es una técnica que se basa en el uso de una corriente alterna, de baja intensidad y frecuencia variable, y que tiene como objetivo estudiar la variación de la impedancia de un material en función de la frecuencia. Usualmente se aplica un potencial de baja intensidad a un electrodo y se mide la respuesta en corriente al variar la frecuencia de la tensión. Para un resistor ideal la respuesta de la corriente está en fase con el campo aplicado, mientras que cuando el resistor no es ideal existe un desfase en la respuesta, dando lugar a una componente imaginaria y una real de la impedancia.

La información obtenida por esta técnica puede representarse de varias maneras, pero en el presente trabajo se utilizan gráficos de Bode, donde se explicitan el módulo de impedancia,  $Z$ , y el ángulo de desfase,  $\theta$ , en función de la frecuencia de la tensión aplicada.

Adicionalmente a la información que proporciona el ensayo, esta técnica permite modelar las curvas obtenidas con un circuito eléctrico equivalente para caracterizar las propiedades eléctricas del óxido formado ([7]).

Típicamente, el modelado de las curvas de recubrimientos de metal se realiza utilizando un circuito simple, como el que se presenta en la Figura 3.1, donde  $R_s$ ,  $R_{ct}$  y  $R_{po}$  son la resistencia del electrolito, a la transferencia de carga y la del electrolito en el interior de los poros, respectivamente,  $C_c$  y  $C_{dl}$  son las capacitancias del recubrimiento intacto y la doble capa ([4 - 6]). A pesar de la simpleza del circuito la interpretación de los procesos físicos resulta compleja y para la aplicación de un modelo deben realizarse algunas suposiciones ([4]). El modelo presentado en la Figura 3.1 sugiere implícitamente que el recubrimiento no es perfecto, por lo que se generan “poros” donde accede el electrolito.

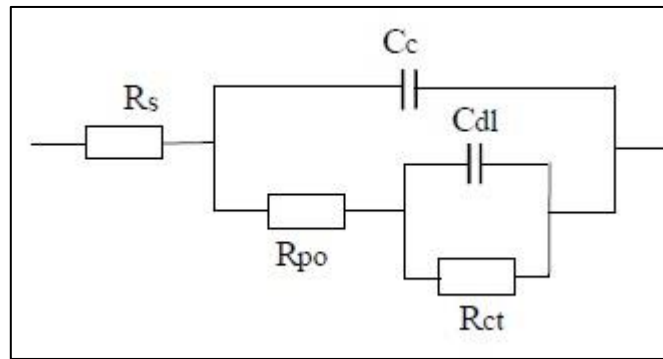


Figura 3. 1. Circuito equivalente típicamente usado para recubrimientos de metales.

Para óxidos anódicos formados en solución de ácido fosfórico muchos investigadores coinciden en una estructura de doble capa, donde la aleadaña a la solución resulta una capa menos densa, en algunos casos porosa, con presencia de especies químicas derivadas del electrolito ([7], [9]). Asimismo, en caso de existir disolución de la capa anódica en un electrolito, la velocidad de disolución de la capa externa, amorfa o con mayor cantidad de defectos que la interna, resulta mayor ya que defectos estructurales como poros y tensiones residuales, producto de la incorporación de aniones del electrolito, incrementan la velocidad de disolución. Este fenómeno ha sido observado en films formados en soluciones de  $H_3PO_4$ , encontrando que cuanto mayor es la disolución del ácido, mayor es la generación de defectos y, por ende, mayor la velocidad de disolución ([12])

### 3.2.2 Polarización Anódica

Las curvas de polarización constituyen uno de los ensayos electroquímicos de corriente continua más utilizados. Este ensayo mide el flujo de corriente como función del potencial de polarización, o viceversa, y permite calcular la densidad de corriente y la velocidad de corrosión en el medio en que se realiza el ensayo. Cuando se analiza la rama anódica, se puede establecer, de acuerdo a la forma de dichas curvas, la ocurrencia de fenómenos como picado del metal, la bondad de la película superficial si la hubiere, y formación o engrosamiento de óxidos aislantes.



## 4 Experimental

### 4.1 Electroodos

La construcción de los electrodos se realizó a partir de una varilla de circonio comercialmente puro (circonio 702, Roberto Cordés S.A), cilíndrica, de 6 mm de diámetro, cortada longitudinalmente en partes de 5 mm de altura. El contenido de impurezas presentes en el circonio se presenta en la Tabla 4.1. Para el contacto eléctrico se utilizó un cable de cobre soldado con estaño a una de las caras planas o adherido mediante cinta bifásica de cobre. Cada uno de los electrodos se incluyó en resina acrílica autocurable Subiton cuidando que el contacto eléctrico quede completamente sumergido en la matriz de resina y que la superficie metálica expuesta correspondiera a la sección plana circular restante (Figura 4.1). Una vez curada la resina se verificó la calidad del contacto eléctrico midiendo la resistencia eléctrica y considerando que ésta debía estar por debajo de 15 ohm. Además se pulió la cara expuesta con lija al agua #600 y se verificó en un microscopio que no existieran espacios en la interfase resina/metal que pudieran generar corrosión por rendija. El área de metal expuesta a los ensayos fue  $0,283 \text{ cm}^2$ .

Elemento	Porcentaje
Circonio, Zr	99.2 - 100 %
Hafnio, Hf	0 - 4.5 %
Hierro, Fe	0 - 0.20 %
Cromo, Cr	0 - 0.20 %
Hidrógeno, H	0 - 0.005 %
Nitrógeno, N	0 - 0.025 %
Carbono, C	0 - 0.05 %
Oxígeno, O	0 - 0.16 %

Tabla 4. 1. Composición química del circonio utilizado para las muestras.



Figura 4. 1. Electroodos utilizados en este trabajo.

## 4.2 Soluciones

El anodizado y los ensayos electroquímicos que se realizaron sobre las muestras requirieron el uso de dos soluciones:

- Solución de  $H_3PO_4$ . La solución fue preparada a partir de ácido orto-fosfórico Cicarelli, 85% de pureza, y agua deionizada, obtenida con un equipo Millipore. La concentración de la solución utilizada en este trabajo fue 1 mol/L tanto para el anodizado como para los ensayos electroquímicos. Se optó por utilizar este electrolito debido a la posibilidad, de incorporar a la superficie especies de importancia biológica desde el electrolito durante el anodizado.
- Simulated Body Fluid o SBF. Es una solución con concentración de iones similar a la del plasma humano, y su principal uso es en la determinación de la capacidad de un material de adaptarse al hueso vivo, una vez implantado el material ([3]). La Tabla 4.2 muestra los reactivos de partida para la obtención de un litro de solución.

Componente	Cantidad
NaCl	8.035 g
NaHCO <sub>3</sub>	0.355 g
KCl	0.225 g
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O	0.231 g
MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0.311 g
HCl (1.0 mol/L)	39 ml
CaCl <sub>2</sub>	0.292 g
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.072 g
Trishidroxietilaminoetano	6.118 g
HCl (1.0 mol/L)	0 – 5 mL

Tabla 4. 2. Composición química de SBF. Cantidades por litro de solución.

## 4.3 Anodizado

El anodizado de las muestras se llevó a cabo en una celda de dos electrodos, como puede verse en la Figura 4.2, donde se puede apreciar al electrodo de trabajo y una malla de acero inoxidable como segundo electrodo. Las muestras se anodizaron a potencial constante en una solución de  $H_3PO_4$  de concentración 1 mol/L, durante 60 minutos. Los potenciales utilizados en este trabajo para el crecimiento de la película anódica fueron 30, 60, 90 y 120 V. Inmediatamente antes del anodizado, cada muestra fue pulida con una lija al agua #600, desgrasada con alcohol y agua deionizada y secada al aire. El equipo utilizado para anodizar los electrodos fue una fuente de potencia *Consort EV231*.

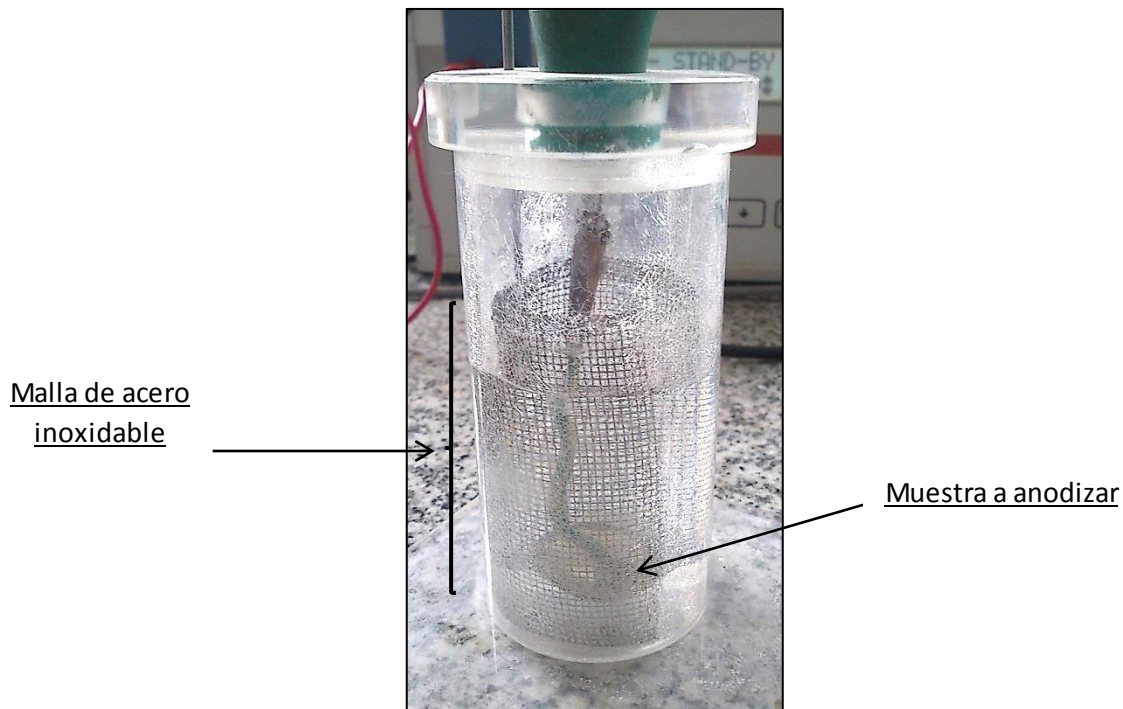


Figura 4. 2. Celda utilizada para anodizado de las muestras.

## 4.4 Técnicas cualitativas de caracterización

### 4.4.1 Determinación de color

Para la determinación del color de las películas anódicas se digitalizó una imagen de cuatro pares de electrodos anodizados a distinto potencial. La captura de la imagen se realizó utilizando un Scanner de computadora (Epson Stylus DX4400), privando completamente de luz externa a las muestras, de manera de asegurar que la iluminación fuera pareja para todas las muestras. La resolución de la imagen sobre la cual se corrió el software de análisis fue de 1000ppp.

### 4.4.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Se observaron 4 muestras, cada una anodizada a uno de los potenciales mencionados previamente, mediante microscopía electrónica de barrido a 100x, 900x y 4000x. En cada muestra observada se capturaron imágenes de distintas regiones, a diferentes aumentos, para poder examinar su morfología y establecer, a modo comparativo, cuál de las condiciones de anodizado resulta en un óxido de mayor integridad y capacidad de copiar la superficie del electrodo. Las muestras se observaron utilizando un equipo JEOL JSM/6460LV (Japón).

### 4.4.3 Espectroscopía por Dispersión de Energía

Un análisis químico de la superficie de los óxidos crecidos se realizó utilizando un equipo de Espectroscopía por Dispersión de Energía, EDAX Genesis XM4 – Sys 60 (EE.UU), del Laboratorio de Microscopía de la Universidad Nacional de Mar del Plata. Al igual que en el SEM, se analizaron cuatro muestras anodizadas a los potenciales de trabajo. En cada una de ellas se registró un espectro puntual y se determinaron cualitativamente los porcentajes presentes de Zr y O.

### 4.4.4 Espectroscopía Raman

Se obtuvieron espectros Raman de las muestras anodizadas a 30V y 120V, utilizando un equipo *Revishaw in Via Raman Microscope (Reino Unido)*. El equipo se calibró con base en silicio, y los ensayos se realizaron con un láser de  $786 \times 10^{-9}$  metros de longitud de onda y objetivo de 50x. Para cada una de las probetas ensayadas se registraron espectros en zonas puntuales y de manera sucesiva, barriendo a lo largo de una línea y registrando el espectro en 22 puntos consecutivos equiespaciados. El láser se utilizó a una potencia del 50%, y la extensión del intervalo varió de acuerdo al ensayo, a excepción de los barridos, donde éste se mantuvo, y abarcó desde 100 a  $1200 \text{ cm}^{-1}$ .

### 4.4.5 Difracción de Rayos X (DRX)

Los espectros DRX se obtuvieron en modo normal, abarcando de  $10^\circ$  a  $80^\circ$ , con una velocidad de barrido de  $0,02^\circ$  por segundo. En estas condiciones, se obtuvieron espectros para óxidos formados a 30, 60 y 120 volts, ensayándose una probeta por cada condición. Los ensayos se llevaron a cabo utilizando un equipo PANalytical X'Pert PRO (Holanda) aplicando un voltaje de 40 kV y una corriente de 40 mA. Se utilizó radiación de  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda=0,1542 \text{ nm}$ ).

## 4.5 Técnicas Electroquímicas

En este trabajo la caracterización de los óxidos por técnicas electroquímicas se dividió en dos etapas: “a tiempo cero” y “luego de inmersión”. En la primera etapa se evaluó la calidad de las películas de óxido, crecidas en  $\text{H}_3\text{PO}_4$  a distintos potenciales. Se realizaron ensayos de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) y de Polarización Anódica, inmediatamente después del anodizado. En la segunda etapa, con el fin de determinar el efecto de la exposición de los óxidos al medio de ensayo durante períodos prolongados, se ensayaron muestras anodizadas luego de permanecer en inmersión en  $\text{H}_3\text{PO}_4$  y SBF, por separado. El cuadro provisto en la Figura 4.3 resume las condiciones de anodizado trabajados en cada etapa experimental.

Los ensayos electroquímicos fueron realizados en una celda de tres electrodos, como puede verse en la Figura 4.4, utilizando como referencia un electrodo de Calomel saturado (ECS), 0,24 Volts vs electrodo normal de Hidrógeno, ENH), y como contra -electrodo un alambre de platino de área conveniente. Los ensayos se corrieron utilizando un equipo *Gamry Reference 600 (EE.UU)*, tanto en SBF cómo en  $H_3PO_4$ . Cada uno de los ensayos se realizó en muestras sin anodizar y anodizadas a distintos potenciales, no menos de 3 veces por condición. Dentro la celda los electrodos se colocaron de manera de minimizar la distancia entre ellos.

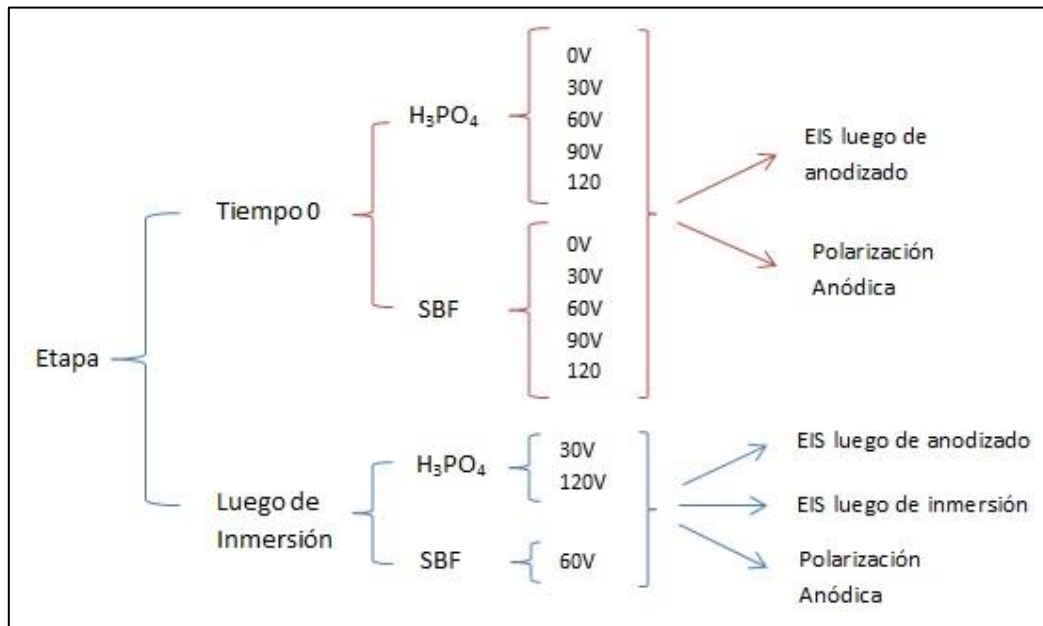


Figura 4. 3. Esquema de trabajo experimental.

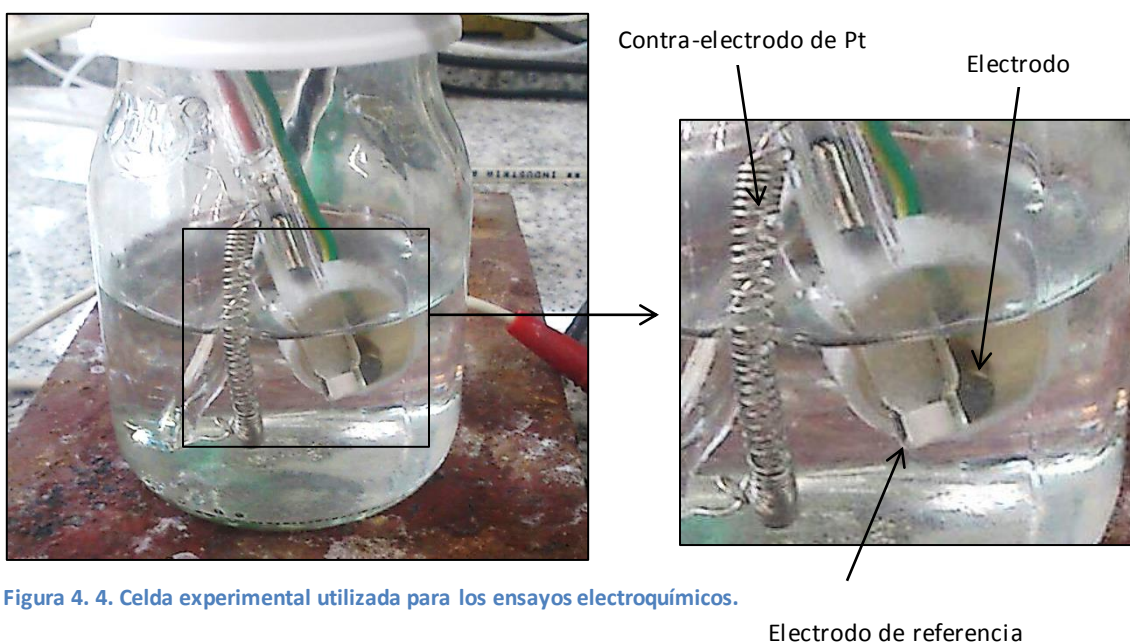


Figura 4. 4. Celda experimental utilizada para los ensayos electroquímicos.

## 4.5.1 Curvas de Polarización Anódica

### 4.5.1.1 En solución de $H_3PO_4$

Inicialmente se obtuvieron curvas de polarización anódica de muestras sin anodizar, o "as received", y de muestras anodizadas a 30, 60, 90 y 120 volts. Se registraron cinco curvas de cada una de las condiciones mencionadas. Posteriormente se ensayaron muestras anodizadas a 30 y 120 volts después de permanecer sumergidas durante 30 días en una solución de  $H_3PO_4$  idéntica a la solución de anodizado. En este caso se ensayaron tres muestras por condición. Las curvas se registraron a partir de un barrido potenciodinámico que abarcó desde el valor correspondiente al potencial de corrosión hasta 1 V vs ECS. Los ensayos se realizaron a una velocidad de 0.001 volts por segundo.

### 4.5.1.2 En SBF

En solución fisiológica simulada también se obtuvieron las curvas de polarización de muestras sin anodizar y anodizadas a distintos potenciales. En este caso se ensayaron tres muestras distintas por condición de formación de óxido.

Además, se ensayaron tres muestras anodizadas a 60 volts luego de 15 días de inmersión en SBF. Las condiciones de fueron las mismas que para las curvas ensayadas en  $H_3PO_4$ .

## 4.5.2 Espectroscopía de Impedancia electroquímica

### 4.5.2.1 En solución de $H_3PO_4$

El ensayo de EIS se realizó en todas las muestras instantes previo a la obtención de la curva de polarización. Las muestras, recién anodizadas, se ensayaron en un intervalo de frecuencias que abarca desde 0.02 Hz a 50 KHz, modulando el potencial 0.01 V rms vs SCE, en torno del potencial de corrosión.

Las muestras que fueron colocadas en inmersión se ensayaron tanto previo a la inmersión como una vez retiradas, previo a la polarización cíclica. En todos los casos se dejó un tiempo de retraso de 1000 segundos hasta el inicio del ensayo, tiempo que resultó suficiente para alcanzar en forma estable el potencial de corrosión.

#### **4.5.2.2 En SBF**

Los ensayos conducidos en solución fisiológica simulada se realizaron bajo las mismas condiciones de frecuencia, amplitud de tensión y tiempo de retraso que en solución de  $H_3PO_4$ . Por cada condición de potencial de anodizado se registraron curvas por triplicado. En adición, las muestras sumergidas durante 15 días en SBF, anodizadas a 60 volts, se ensayaron inmediatamente antes e inmediatamente después de la inmersión.

## 5 Resultados y discusión

### 5.1 Técnicas cualitativas de caracterización

#### 5.1.1 Determinación del color

Los resultados obtenidos de la aplicación de la técnica mencionada en 3.1.1 sobre electrodos anodizados a 30, 60, 90 y 120 volts se resumen en la Tabla 5.1. En esta puede verse una imagen de cada una de las superficies analizadas. Debajo, se presenta a un cuadro coloreado digitalmente con el color que resulta de la composición de los valores RGB. Los valores reportados corresponden al promedio de los valores RGB para cada color base.

		30 Volts	60 Volts	90 Volts	120 Volts
Superficie anodizada					
Cuadro coloreado digitalmente					
400 ppp	R	78 ±6	100 ±15	90 ±7	87 ±1
	G	95 ±4	95 ±10	77 ±2	110 ±6
	B	107 ±2	85 ±5	86 ±10	110 ±6
1000 ppp	R	74 ±6	95 ±20	87 ±8	82 ±1
	G	92 ±4	92 ±11	72 ±2	107 ±6
	B	105 ±2	81 ±6	84 ±10	18 ±6

Tabla 5. 1. Valores RGB según el análisis de color realizado con Software. Debajo de cada potencial de anodizado se presentan la imagen de la superficie analizada y el color obtenido por la composición de los valores RGB promedio.

De acuerdo a la Tabla 5.1, se puede ver que existe correlación entre el color del film anódico y el cuadro coloreado digitalmente a partir de los valores RGB. Por otro lado, considerando que en la mayoría de los casos la desviación es baja, se puede concluir que existe reproducibilidad de los colores obtenidos para cada condición de anodizado. De esta manera, la técnica puede ser implementada como un método simple de control del potencial de anodizado, siempre que las condiciones superficiales y el electrolito sean los mismos. Esta salvedad se hace en referencia a que existen otros factores que influyen en el color de las películas, tales como el electrolito, la rugosidad del sustrato, la uniformidad del espesor, la estequiometría y la presencia o no de defectos ([14], y las referencias allí mencionadas).

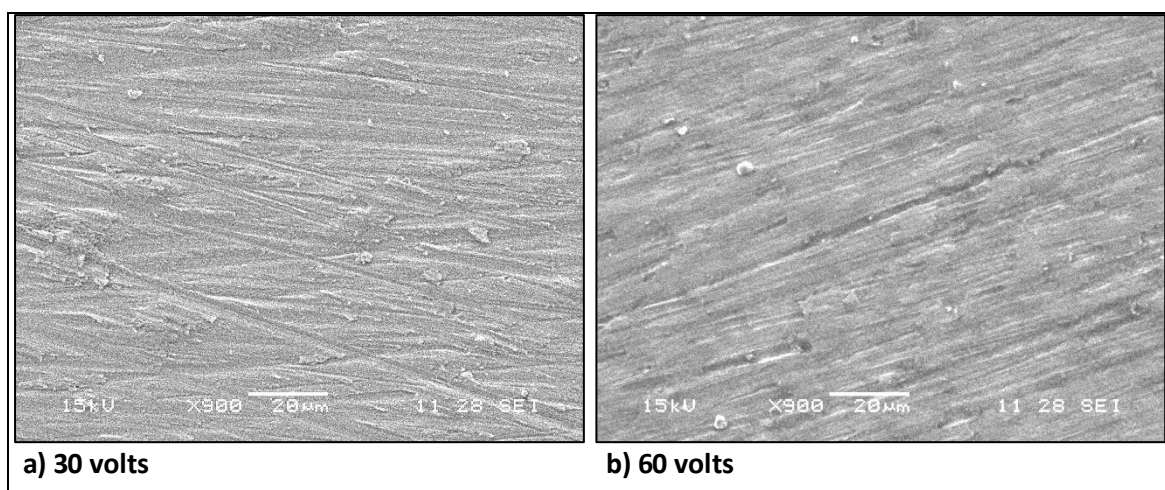


### 5.1.2 Microscopía electrónica de barrido

Las imágenes tomadas por microscopía electrónica de barrido se presentan en las Figuras 5.1 y 5.2, a 900x y 4000x respectivamente. Estas imágenes corresponden a las superficies de óxidos obtenidos a los distintos potenciales de anodizado. Comparando la imagen SEM del óxido crecido a 30 volts con la obtenida por Gomez Sanchez ([14]) en circonio “as received” se puede observar la favorable contribución del pulido mecánico a la homogeneidad del crecimiento del óxido ya que en el mencionado trabajo se reporta crecimiento en forma de islas, y no en toda la superficie.

En la literatura existen referencias a óxidos anódicos crecidos en solución de ácido fosfórico, de menor concentración que la utilizada en este trabajo, en los que la observación a estos aumentos revela óxido crecido en forma de islas o ampollas, con gran número de poros de unos micrones de diámetro ([13]). Contrario a ello, en las imágenes SEM presentadas en la Figura 5.1 puede verse un film continuo, homogéneo, con bajo o escaso contenido de defectos, que copia la superficie del sustrato donde creció. La diferencia, en lo que a defectos respecta, puede hallar explicación en las concentraciones de las soluciones de anodizado ya que las películas anódicas obtenidas en soluciones más diluidas son más defectuosas ([12]).

La capacidad del óxido de crecer copiando la superficie parece no variar en el rango de potenciales empleados, aunque si lo hacen el tipo y la cantidad de defectos. En principio no existe diferencia visible, a 900x, entre los óxidos producto del anodizado a 30, 60 y 90 volts, mientras que la imagen del óxido obtenido a 120 volts revela una superficie más irregular con poros, fisuras y zonas de relieve con aspecto de ampolla cerrada o parcialmente rota.



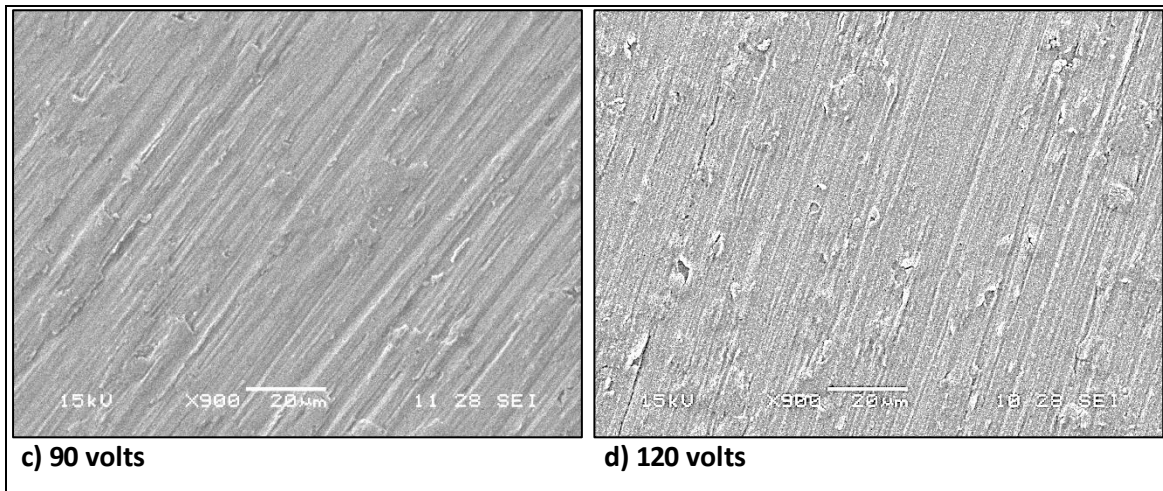
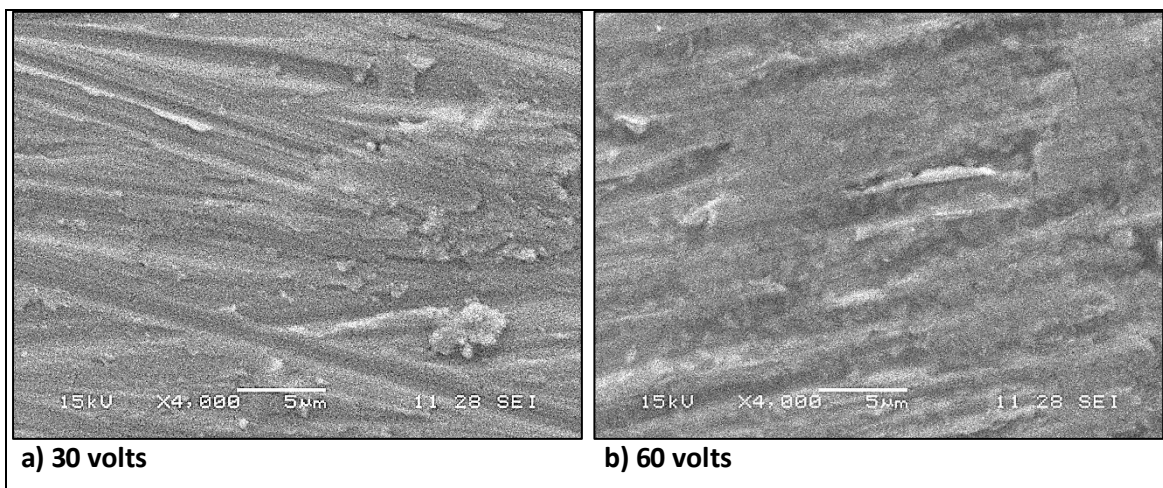


Figura 5. 1. Imágenes SEM de muestras anodizadas a distintos potenciales: a) 30V; b) 60V; c) 90V; d) 120V. Aumento: 900x.

En la Figura 5.2 las micrografías a) y b) muestran que las películas formadas a 30 y 60 volts son uniformes e íntegras, libres de defectos o poros. La película crecida a 90 volts presenta defectos puntuales con forma de poros de alrededor de un micrón de diámetro. Además se observan defectos prolongados que podrían ser grietas delgadas. Por otra parte, la micrografía d) revela que la película presenta poros, del mismo orden que las anodizadas a 90 volts, y fisuras constituidas.



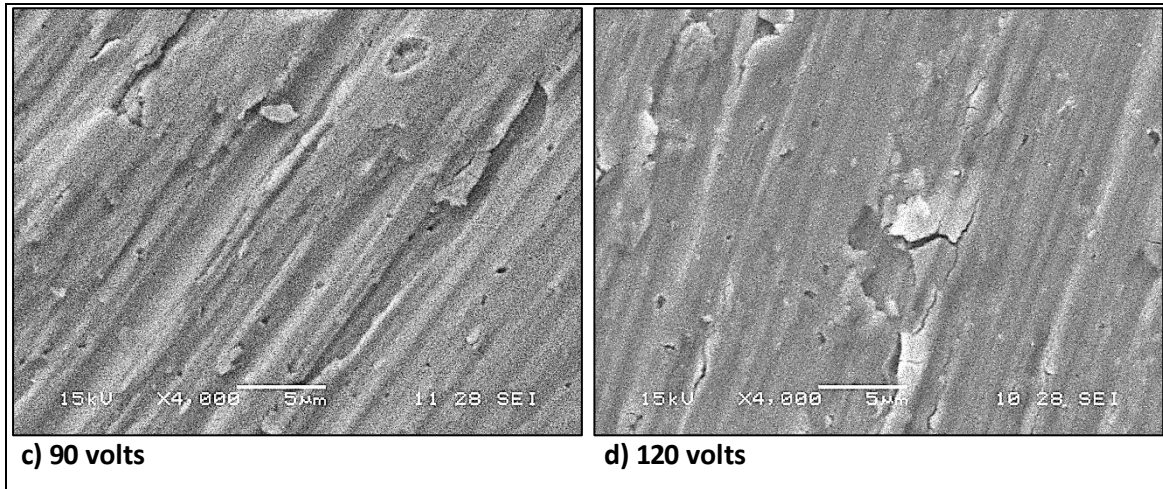
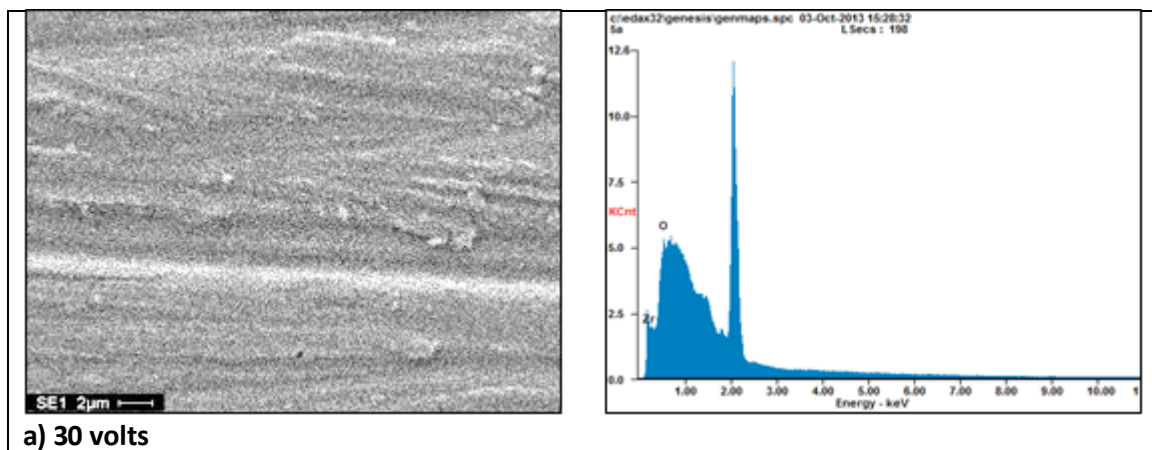


Figura 5. 2. Imágenes SEM de muestras anodizadas a distintos potenciales: a) 30V; b) 60V; c) 90V; d) 120V. Aumento: 4000x.

### 5.1.3 Espectroscopía por dispersión de Energía (EDS)

La Figura 5. 3 presenta los espectros tomados por EDS sobre muestras anodizadas a distintos potenciales. Junto a cada uno de los espectros puede verse una imagen SEM, correspondiente a la superficie analizada. En todos los espectros pueden verse picos atribuidos a circonio y a oxígeno, aunque de intensidad y anchos de banda variables. Los porcentajes relativos de cada uno de los elementos, que regularmente permiten un análisis semi cuantitativo del compuesto formado, carecen de validez en esta ocasión debido al delgado espesor de la película de óxido analizada. Al igual que para la técnica de DRX por incidencia normal, debido a la delgadez de las películas anódicas, parte de los datos obtenidos corresponden al sustrato sobre el que crece el óxido.

Por otro lado, es bien sabido que el pico correspondiente al fósforo se encuentra superpuesto con el de circonio, por lo que esta técnica tampoco sirvió para verificar la presencia de fosfatos en la superficie analizada.



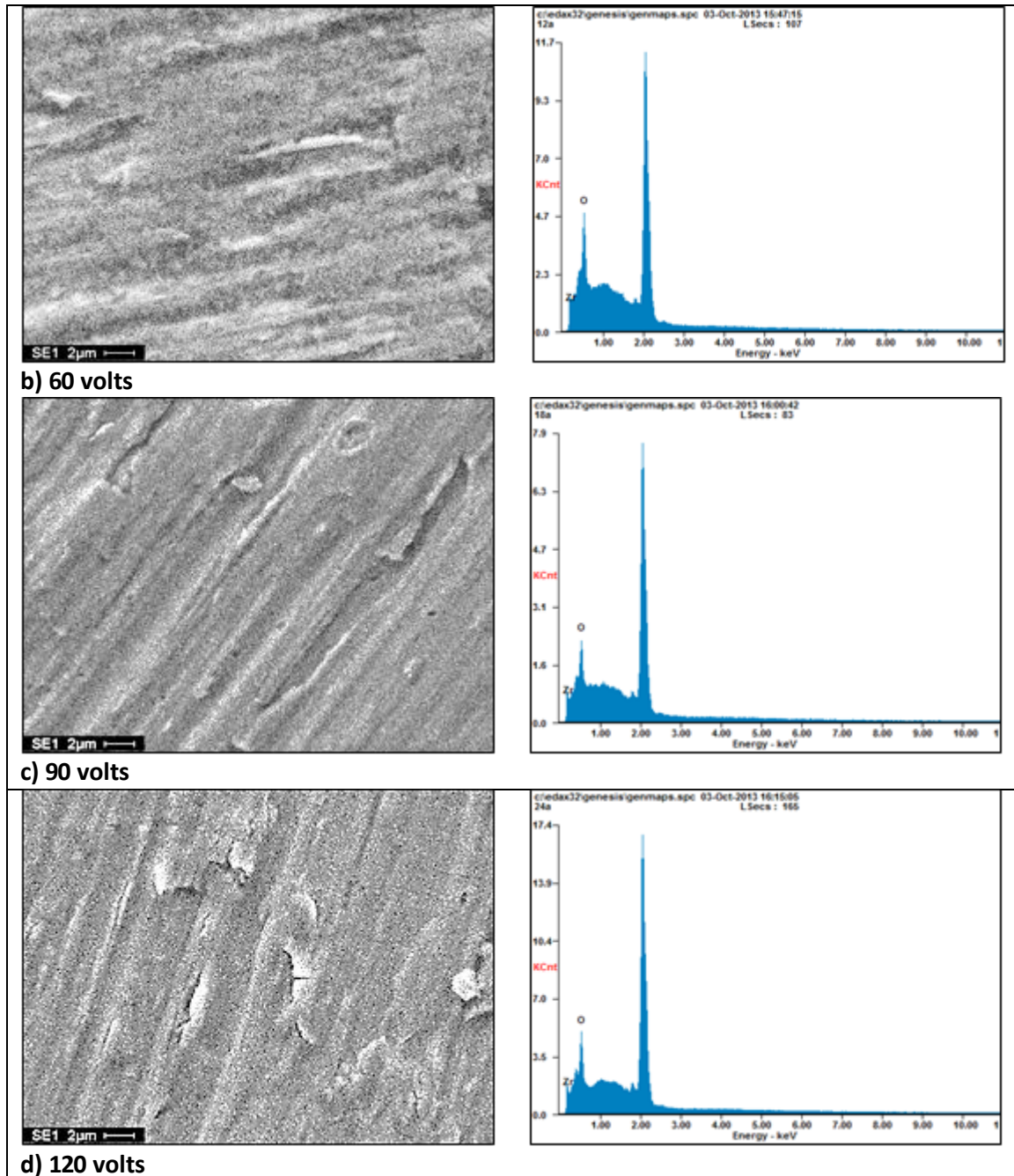


Figura 5. 3. Espectros EDS de las muestras anodizadas en solución de  $H_3PO_4$  a distintos potenciales.

### 5.1.4 Espectroscopía Raman

La Figura 5.4 muestra los espectros Raman obtenidos para muestras anodizadas a 30 y 120 volts, junto a los valores de los picos presentes en ellos. Los valores de corrimiento Raman de los picos se resumen en la tabla 5.2 junto a los correspondientes a las dos fases más comúnmente halladas en óxidos crecidos a presión atmosférica y temperaturas relativamente bajas ([11],[16]). Los espectros de circonita tetragonal y monoclinica difieren lo suficiente como para permitir un análisis cualitativo; por ejemplo, en la fase tetragonal se distinguen siete picos marcados, donde los más característicos son una banda aguda a  $142\text{ cm}^{-1}$  y una ancha a  $256\text{ cm}^{-1}$ , mientras que en la fase monoclinica suelen distinguirse 16 picos donde los más notables pertenecen un doblete a  $178$  y  $190\text{ cm}^{-1}$  ([11]). Los valores de picos reportados en la Tabla 5.2 corresponden a espectros tomados sobre circonita en polvo, por lo que pueden existir diferencias en las intensidades relativas. Algunos autores incluso reportan la existencia de algunos picos sólo para espectros tomados de circonita en polvo, para la fase tetragonal ([16]).

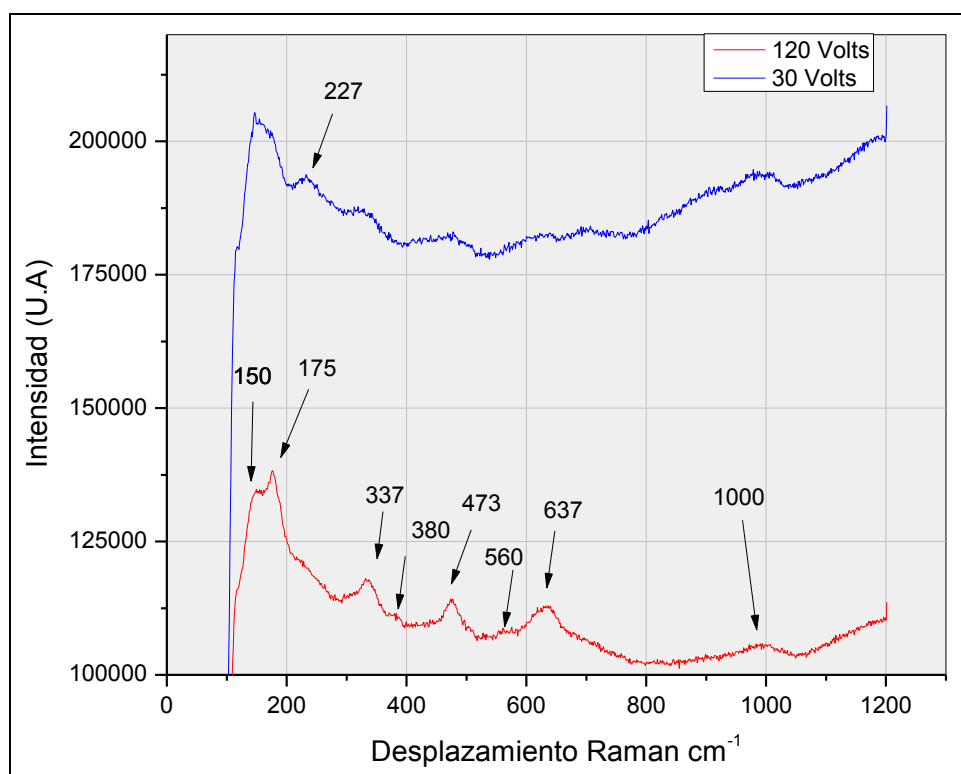


Figura 5. 4. Espectros Raman para muestra anodizada a 30V (azul) y 120V (rojo). Se pueden observar picos correspondientes a la fase cristalográfica monoclinica. El pico a  $1000\text{ cm}^{-1}$  se atribuye a la presencia de fósforo.

Circona Monoclínica	Circona Tetragonal	Óxido anódico	Diferencia
	142		
148		150	-2
178		175	3
190			
219		227	-8
	256		
303			
	320		
331		337	-6
345			
379		380	-1
	466		
474		473	1
500			
534			
559		560	-1
615			
	637		
638		637	1

Tabla 5. 2. Picos Raman de óxido de circonio: monoclinico, tetragonal y obtenido experimentalmente.

Si bien no todos los picos de circonia en polvo reportados en bibliografía encuentran un análogo en el espectro Raman realizado sobre los films anódicos, los que sí se están presentes pueden ser asignados a un pico de la fase monoclinica. Ensayos sobre muestras anodizadas a 30 volts en idénticas condiciones a las de este trabajo, ya habían arrojado espectros Raman donde los picos obtenidos se encuentran ligeramente desfasados respecto de los de bibliografía para fase monoclinica ([14]). Dichas diferencias fueron atribuidas a características de la película crecida como el espesor, incorporación de impurezas, existencia de tensiones residuales y densidad de defectos. La incorporación de fosfatos en los óxidos formados en condiciones potencioestáticas en solución de  $H_3PO_4$  ya fue informada por otros investigadores ([7]) y fue uno de los motivos de elección del medio de anodizado. En los espectros Raman mostrados en la Figura 5.4 se resalta un pico a  $1000\text{ cm}^{-1}$ , atribuible a la presencia de fosfatos ([17]).

Para descartar cambios de la fase cristalográfica, y verificar que la presencia de circonia monoclinica no fuera meramente local, se obtuvieron, para cada muestra, 22 espectros Raman a lo largo de una recta, bajo idénticas condiciones a las mencionadas en la sección 4.4.4. El barrido se llevó a cabo sobre las mismas muestras que sobre las que se registró el espectro puntual. Las Figuras 5.5 y 5.6 muestran la sucesión de espectros, donde se verifica que los picos mencionados en la Tabla 5.2, atribuidos a fase monoclinica, están presentes en todos los espectros. El análisis detallado de los espectros por separado permitió verificar que, en efecto,

las posiciones e intensidades relativas de los picos son similares por lo que se concluye la continua presencia de dicha fase. De igual manera, el pico a  $1000\text{ cm}^{-1}$  también se hace presente en todos los espectros.

La diferencia en las intensidades de los espectros ya fue reportada por Gomez Sanchez ([14]) para una muestra anodizada a 30 volts sobre metal "as received". Allí, las diferencias se atribuyeron a inhomogeneidad en la concentración de especies, con el respaldo de imágenes SEM que revelaban crecimiento no homogéneo de óxidos. Dicha explicación, para este caso, donde las micrografías SEM revelan crecimiento homogéneo de película anódica, no resulta satisfactoria. Sin embargo, las diferencias de intensidad podrían atribuirse a las rayas pulido del sustrato previo al anodizado, ya que, como se ve en la Figura 5.1, el óxido copia la superficie donde crece.

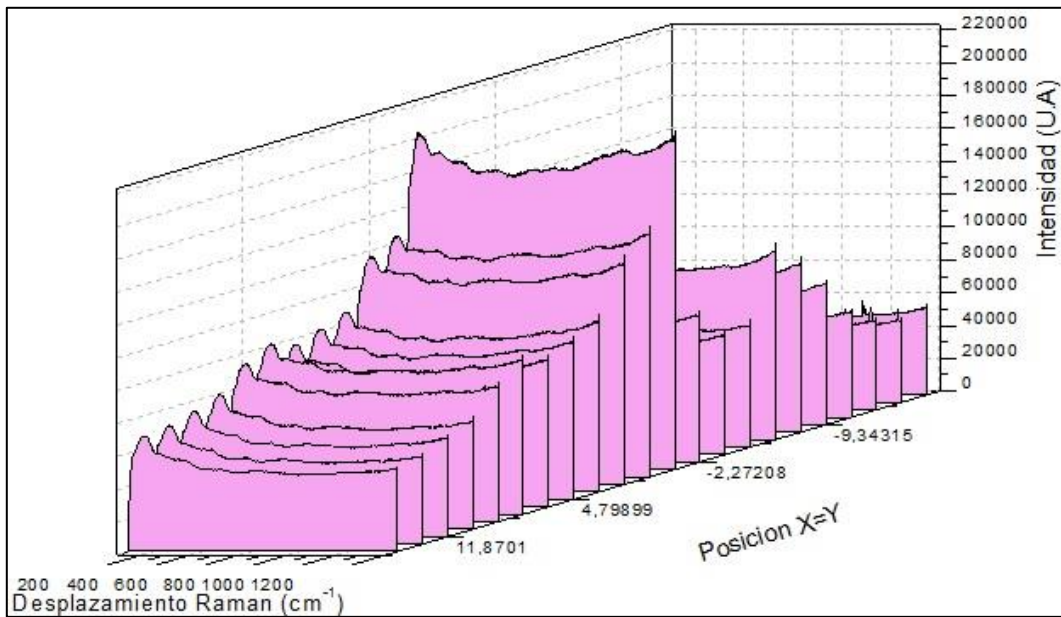


Figura 5. 5. Espectros Raman obtenidos por barrido sobre muestra anodizada a 30 Volts.

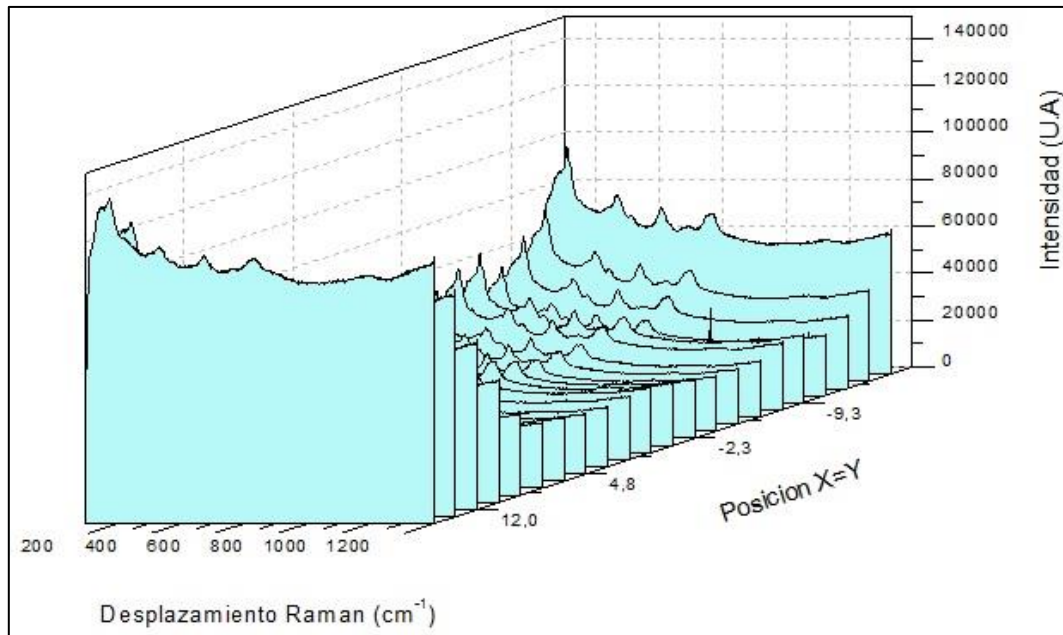


Figura 5.6 Espectros Raman obtenidos por barrido sobre muestra anodizada a 120 Volts.

### 5.1.5 Difracción de Rayos X

El análisis de espectros DRX de películas delgadas no es simple ya que es frecuente la aparición de picos correspondientes al sustrato donde se crece el óxido. Para sortear este problema es conveniente utilizar la técnica en configuración de ángulo rasante, que en este trabajo no fue utilizada por problemas inherentes al equipo.

La Figura 5.7 muestra los difractogramas obtenidos por difracción de rayos X, bajo las condiciones reportadas previamente en la sección experimental. Puede verse que los espectros obtenidos son idénticos en posición e intensidad relativa de los picos. Los valores de ángulo se identifican en la figura junto al pico correspondiente.

De acuerdo a algunos autores, los picos más intensos para la fase monoclinica de  $ZrO_2$  se encuentra a  $2\theta = 28,15^\circ$  y  $2\theta = 34,16^\circ$ , mientras que picos a  $30,14^\circ$  y  $36,48^\circ$  pueden asignarse a la fase tetragonal y al circonio metálico, respectivamente. ([13]). De esta manera, Trivinho y Pereira concluyen que el óxido anódico crecido en solución de ácido fosfórico se constituye de fases monoclinica y tetragonal, donde la primera abunda sobre la otra. La conclusión a la que llegan los autores es al menos cuestionable, debido a que, para el caso de la fase tetragonal, sólo se cuenta con un pico. Sin embargo, no son los únicos que concluyen la presencia de fase tetragonal por la sola presencia de su pico más intenso ([17]).



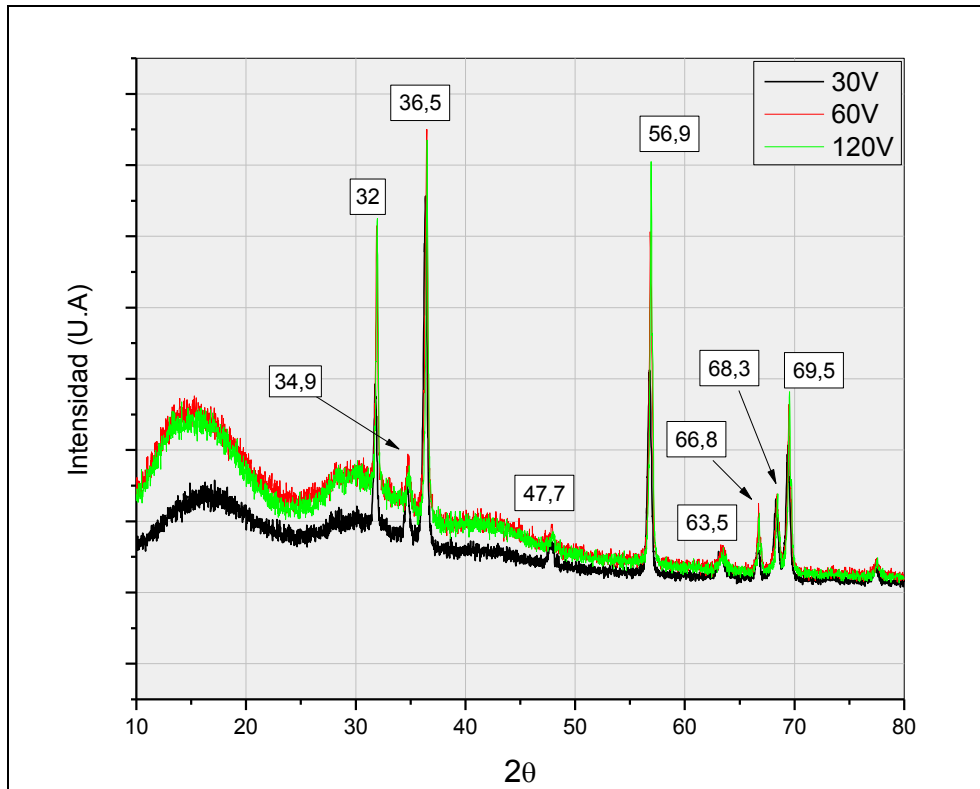


Figura 5. 7. Espectros obtenidos por DRX sobre muestras anodizadas.

El espectro obtenido experimentalmente es comparable al publicado por Esched *et al* ([18]), donde predomina la fase monoclinica sobre la tetragonal. La Tabla 5. 3 resume los valores de ángulo de los picos observados en los espectros DRX. Junto a ellos se reporta el valor del pico asignado, de acuerdo a bibliografía. Además, se indica la o las fases a la que pertenece cada uno de los picos.

2 Theta	
Eshel <i>et al</i>	Óxido Anódico
30,1 <sup>T</sup>	-
31,5 <sup>M</sup>	32
35 <sup>M</sup>	34,9
36 <sup>M,T, Zr</sup>	36,5
47 <sup>M</sup>	47,7
50,5 <sup>T</sup>	-
57 <sup>M</sup>	56,9
63 <sup>M,T</sup>	63,5
66 <sup>M</sup>	66,8
-	68,3
-	69,5

Tabla 5. 3. Valores de ángulo de los picos obtenidos por DRX. En la primera columna se presentan los valores de los picos asignados según bibliografía. El superíndice indica el tipo de fase. M: monoclinica; T: tetragonal; Zr: circonio.

A partir de la Tabla 5.3 puede concluirse que la fase presente es circona monoclínica. A pesar de no encontrarse presente uno de los dos picos de mayor intensidad correspondiente a esta fase ( $2\theta = 28^\circ$ ), a la mayoría de los presentes puede asignársele un pico correspondiente. De igual manera, la ausencia de los picos a  $30^\circ$  y  $50^\circ$  permitiría concluir que no se detecta fase tetragonal. No obstante, debido a la presencia de picos a  $63^\circ$  y  $36^\circ$ , que corresponden a ambas fases, no puede aseverarse que no exista circona tetragonal. En adición a esto, y como ya se mencionó previamente, es frecuente para films delgados que, cuando se hace DRX en incidencia normal, se obtenga información del sustrato. Para el caso analizado, esto no puede afirmarse ni negarse debido a que el único pico que podría asociarse al circonio también se lo encuentra en los espectros de la circona monoclínica y tetragonal.

## 5.2 Técnicas electroquímicas

Cuando se analizan curvas de impedancia para evaluar la calidad de un recubrimiento, se puede dividir el análisis en tres intervalos de frecuencia, alta, media y baja, que brindan información del sistema analizado:

- Un intervalo de frecuencias altas, típicamente mayores a 10.000 Hz, donde el ángulo de fase tiende a valores bajos (en módulo), de donde se puede obtener el valor de resistencia óhmica del electrodo, que incluye la resistencia del electrolito, la impedancia de los conductores y el electrodo de referencia.
- Un intervalo de frecuencias medias, que abarca de 10 a 10.000 Hz, donde el ángulo de fase es el más alto del espectro, y donde la pendiente del gráfico de  $\log(z)$  vs  $\log(f)$  es aproximadamente -1 (siendo -1 para un capacitor ideal).
- Un intervalo de frecuencias bajas, menores a los 10 Hz, que brinda información sobre procesos de relajación que pudieran suceder en la interfase óxido|electrolito o dentro de poros, como la transferencia de carga o masa.

En el análisis de las curvas presentadas en esta sección, al hablar de ángulo de fase, se utilizarán los términos “mayor” y “menor” en función del módulo del ángulo. De esta manera, siempre que se hable de bajo ángulo se estará haciendo referencia a los próximos a  $0^\circ$ , y cuando se hable de ángulos altos, se referirá a los que tiendan a  $-90^\circ$ .

El modelado de las curvas obtenidas por EIS se realizó usando un circuito equivalente similar al mostrado en la Figura 3.1, introduciendo elementos de fase constante (CPE, del inglés) en lugar de las capacitancias. La introducción del CPE en lugar del capacitor se debe a que existe una distribución de capacitancias en el film anódico, que puede atribuirse a varios factores: a un gradiente en la concentración de iones  $O^{2-}$  y cationes metálicos (o sus vacancias) ([7],[8]), a rugosidad superficial y heterogeneidades a nivel atómico, porosidad del electrodo, variación en la composición del óxido, y distribución no uniforme de corriente y potencial ([8] y las referencias citadas en éste). La Figura 5. 8 muestra el esquema del circuito con la nomenclatura utilizada en este trabajo:  $R_s$ ,  $R_{po}$  y  $R_p$  son las resistencias del electrolito, la del poro, y a la transferencia de carga, mientras que  $CPE_{ox}$  y  $CPE_{dl}$  responden los elementos de fase constante del óxido interno y externo. La impedancia de un CPE se puede expresar por la ecuación  $Z_{CPE} = \frac{1}{Q_o \omega^n} e^{-\frac{\pi}{2}ni}$ , donde  $Q_o = |Z|^{-1}$ .

Las curvas experimentales se ajustaron con un modelo de doble capa debido a la presencia de dos constantes de tiempo. Adicionalmente, Patrito y Macagno ([7],[9]), entre otros, determinaron que este es el tipo de estructura que se forma para óxidos crecidos en solución de  $H_3PO_4$ , minimizando el error en el ajuste de datos.

El software usado para el modelado de las curvas y la estimación de los parámetros eléctricos del óxido fue el *Zview - Impedance Software* ([28]).

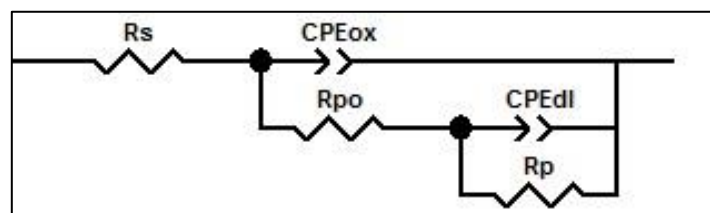


Figura 5. 8. Circuito equivalente para modelado de curvas de impedancia.

### 5.2.1 Comportamiento electroquímico en solución de $H_3PO_4$

La Figura 5. 9 y la Figura 5. 10, muestran las curvas de polarización anódica y las obtenidas por EIS, respectivamente, para las muestras anodizadas. También se presentan las correspondientes al metal pulido. En cada caso se enseña sólo una de las curvas obtenidas para cada potencial de anodizado.

En la primera puede verse que para la superficie metálica pulida existe una zona lineal de Tafel que se extiende hasta alcanzar pasividad, a un potencial de aproximadamente 0,1 V vs SCE. El sentido en que evolucionan los valores de corriente en función del potencial se indica con flechas en la figura, y evidencia la formación de un film anódico pasivo. El fenómeno de formación/engrosamiento de la película anódica, se repite para todo los potenciales, siendo mayor el efecto sobre el metal desnudo.

Para las películas anódicas, se observa que el potencial de corrosión oscila entre 0,1 y 0,2 V vs SCE, y que los valores de densidad de corriente están por debajo de  $1E-7$  A/cm<sup>2</sup>. Asimismo, la Figura 5. 9 muestra que el anodizado a 60 volts es la condición que resulta en una película anódica con menor flujo de corriente. Los bajos valores de densidad de corriente para la muestra se condicen con la homogeneidad e integridad del óxido formado, visto en las imágenes SEM correspondientes.

En la Figura 5. 10 puede verse que la pendiente de las curvas  $\log(z)$  versus  $\log(f)$  es aproximadamente -1, presentando leves cambios de pendiente, en algunos casos, que se corresponden con los puntos de inflexión de las gráficas de ángulo de fase versus frecuencia. El mencionado valor de pendiente, junto a ángulos de fase próximos a los  $-90^\circ$ , indica que las películas formadas presentan carácter capacitivo en casi todo el intervalo, a excepción del óxido crecido a 120 volts, donde se puede observar una disminución en la pendiente y ángulos de fase menores. El comportamiento de la última mencionada se correlaciona con las imágenes SEM, donde se aprecian defectos de gran tamaño. Por otro lado, es de destacar que las curvas pertenecientes al metal desnudo presentan un marcado carácter capacitivo para frecuencias de hasta 1.000 Hz. Esto se debe a la película anódica formada naturalmente sobre el metal.

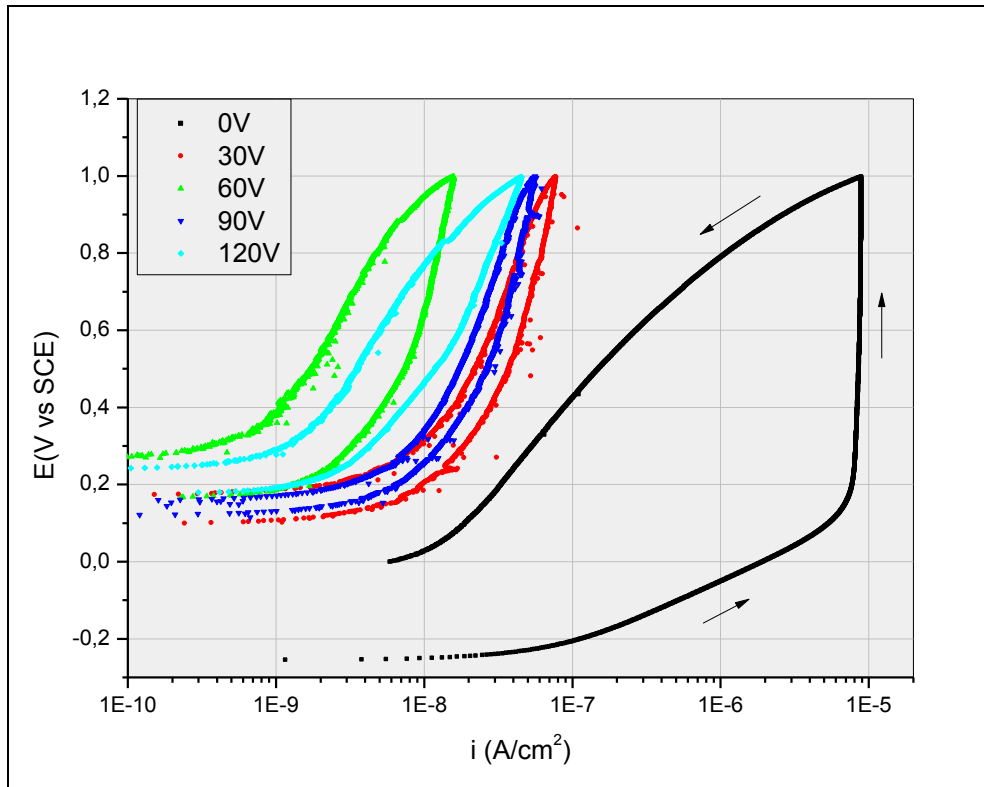


Figura 5. 9. Curvas de polarización anódica de muestras ensayadas en solución de  $H_3PO_4$  a "tiempo cero".

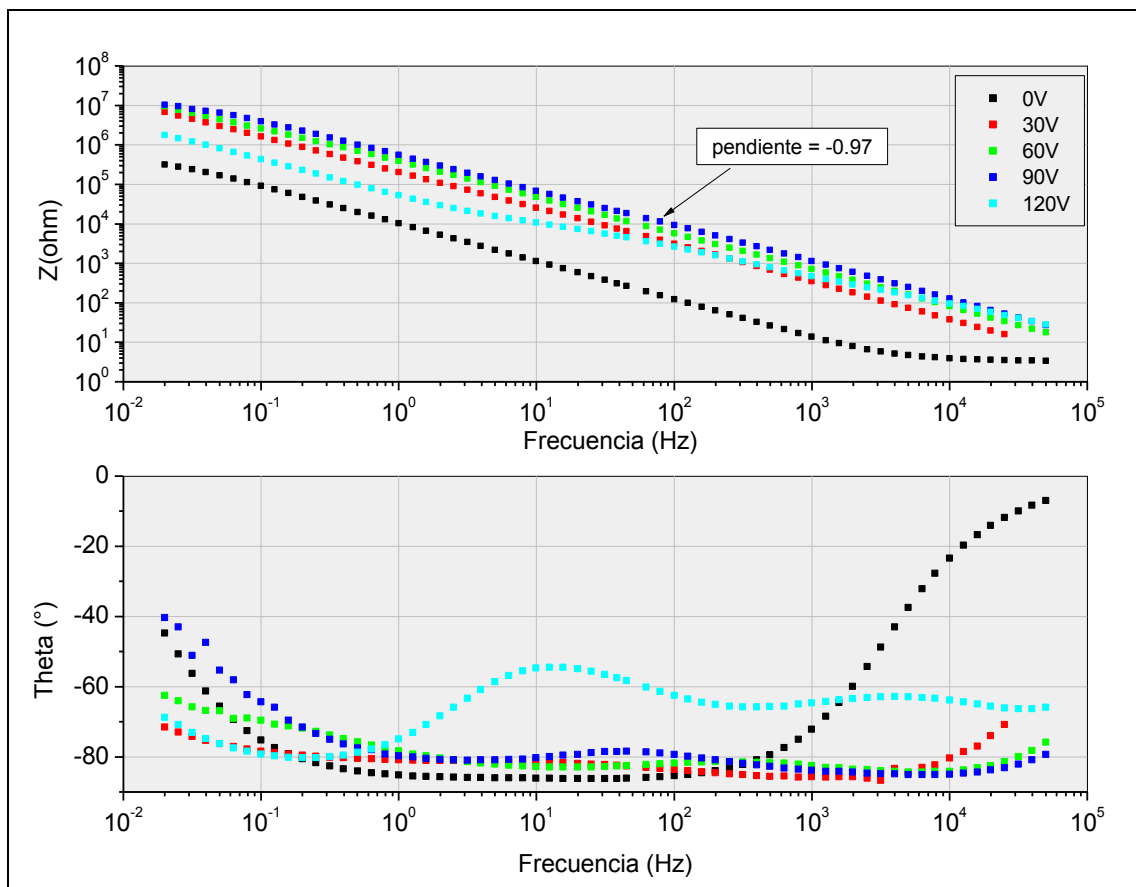


Figura 5. 10. Gráficos de Bode para las muestras ensayadas en solución de  $H_3PO_4$  a "tiempo cero".

Más detalladamente, los gráficos muestran que para las películas formadas a 30 y 60 volts el ángulo de fase se mantiene casi constante, próximo a los  $80^\circ$ , aunque existe una leve inflexión en las curvas. La inflexión, que para 90 y 120 volts resulta más evidente, indica la presencia de dos constantes de tiempo, que sugieren que el óxido está constituido por una estructura multicapa. La formación de este tipo de estructuras no es una novedad, y ya fue estudiada por múltiples autores, incluso para óxidos anódicos formados en solución de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Por ejemplo, Patrito y Macagno, encontraron que óxidos anódicos crecidos a potenciales menores a 12 volts pudieron ajustarse con un circuito equivalente a una estructura de doble capa, mientras que aquellos formados a potenciales mayores que 12 volts se ajustaron con un modelo de tres capas. La tercera capa introducida por los autores sería una de transición entre la externa, contaminada por fosfatos, y la interna ([7]).

En resumen, del análisis de las Figura 5. 9 y Figura 5. 10 puede concluirse que en solución de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  la única condición de anodizado para la cual se obtiene un film más defectuoso es para el crecido a 120 volts. Este hecho se correlaciona con las micrografías SEM tomadas, donde se observan fisuras en la película formada a 120 volts. Mientras tanto, las muestras anodizadas a los demás potenciales presentan dos constantes de tiempo que podrían implicar que el óxido está formado por una estructura multicapa.

Los valores de densidad de corriente máxima van, en general, de la mano con la calidad de la película formada; así, el film formado a 60 volts, que en las micrografías se revela íntegro y homogéneo, es el que tiene mayor carácter capacitivo. Las demás condiciones de anodizado resultan en densidades de corriente más altas, ya que los óxidos formados son: a) films íntegros y homogéneos, pero de menor espesor, en el caso de 30 volts; o b) películas con defectos puntuales o rajaduras, como es el caso de los formados a 90 y 120 volts respectivamente.

La Tabla 5. 4 resume los valores de los parámetros eléctricos obtenidos por ajuste de las curvas EIS, de acuerdo al circuito presentado previamente en la Figura 5. 8. El valor de resistencia del electrolito, para solución de ácido fosfórico fue de  $3,6 \pm 1,2$  ohm.

Capa Externa			
Potencial	CPEox-Q <sub>o</sub>	CPEox-n	R <sub>po</sub> (Ohm cm <sup>2</sup> )
0 Volts	1,49E-05 ± 1,35E-07	0,951 ± 0,001	7,535 ± 0,6
30 Volts	6,09E-07 ± 5,37E-09	0,967 ± 0,001	41933 ± 2752,4
60 Volts	2,48E-07 ± 3,06E-08	0,978 ± 0,011	2705 ± 1190,0
90 Volts	1,61E-07 ± 8,01E-09	0,978 ± 0,005	12512 ± 1570,5
120 Volts	2,56E-07 ± 5,38E-09	0,920 ± 0,002	16872 ± 1213,3
Capa Interna			
Potencial	CPEdl-Q <sub>o</sub>	CPEdl-n	R <sub>p</sub> (Ohm cm <sup>2</sup> )
0 Volts	1,60E-06 ± 1,32E-07	0,986 ± 0,004	4,78E+05 ± 1,36E+03
30 Volts	3,28E-07 ± 5,49E-09	0,774 ± 0,003	4,87E+07 ± 2,10E+06
60 Volts	3,11E-07 ± 3,05E-08	0,748 ± 0,016	3,57E+07 ± 2,28E+06
90 Volts	1,75E-07 ± 8,66E-09	0,830 ± 0,005	8,61E+06 ± 1,40E+05
120 Volts	2,09E-07 ± 5,59E-09	0,777 ± 0,002	2,35E+07 ± 3,74E+05

Tabla 5. 4. Valores obtenidos por ajuste de las curvas EIS mediante el modelado con el circuito equivalente, utilizando el software Z-view. Resistencia del electrolito:  $3,6 \pm 1,2$  ohm

Para ver el efecto del tiempo de inmersión en  $H_3PO_4$  se ensayaron muestras anodizadas a 30 y 120 volts. Cada ensayo se corrió a tiempo cero y luego de 30 días de inmersión en electrolito. La Figura 5. 11 y la Figura 5. 12 muestran, respectivamente, las curvas de polarización anódica y los gráficos de Bode correspondientes. En la Figura 5. 11 se verifica, para las dos condiciones, un desplazamiento de entre uno y dos órdenes de magnitud hacia valores mayores de densidad de corriente luego de la inmersión. Además, puede notarse que el potencial de corrosión no varía, y se mantiene en torno al observado en la Figura 5. 9.

Por otro lado, los gráficos de Bode de la Figura 5. 12 revelan, nuevamente, que las muestras anodizadas a 30 volts presentan carácter capacitivo, manifestado por ángulos de fase cercanos a  $90^\circ$  en casi todo el rango de frecuencias, y por una pendiente cercana a -1. Para la misma condición, luego de 30 días en inmersión, se observa que el film es menos capacitivo: a bajas frecuencias la pendiente del gráfico  $\log(z)$  versus  $\log(f)$  es menor, mientras que a la vez se observan menores ángulos de fase, indicando mayor carácter resistivo. En el caso del óxido crecido a 120 volts, tanto la curva de polarización anódica como las obtenidas por EIS difieren de las presentadas previamente: la máxima densidad de corriente es un orden de magnitud mayor, y los gráficos de Bode indican carácter más resistivo. En efecto, en las muestras anodizadas a 120 volts no se observó una tendencia definida, aunque si se verificó la formación de defectos superficiales. No obstante, comparando las curvas obtenidas previa y posteriormente a la inmersión se puede determinar que aumenta el carácter resistivo, al igual que para las anodizadas a 30 volts, pero la calidad del film, en cuanto al grado de protección que le confiere al sustrato, es menor. .

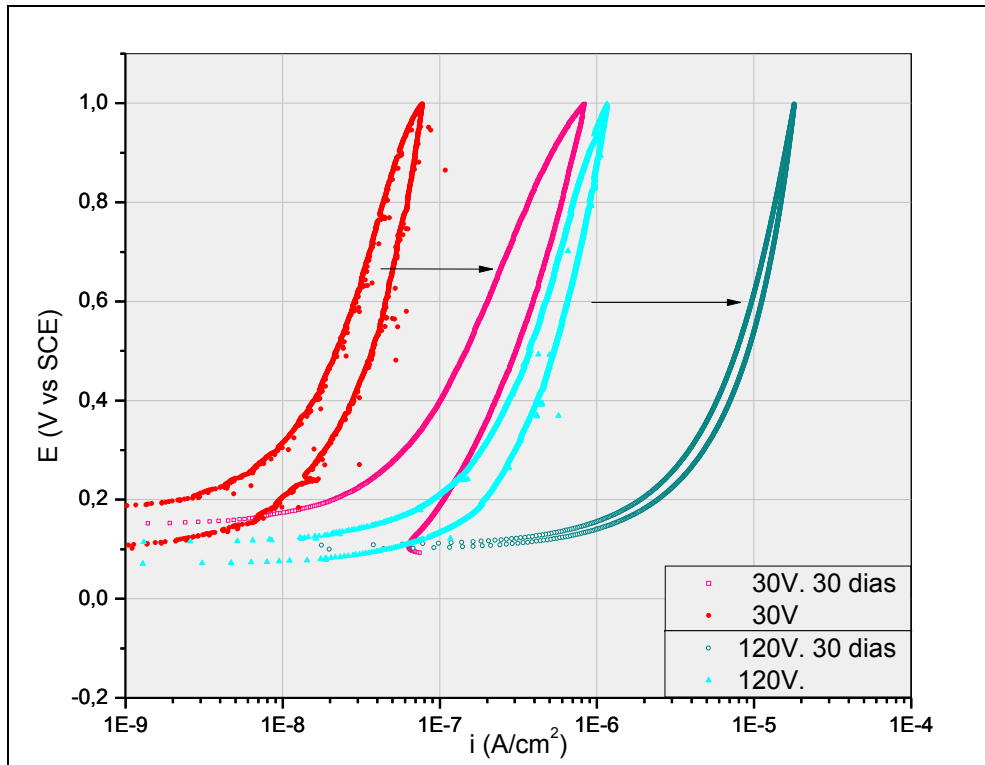


Figura 5. 11. Curvas de polarización en solución de  $H_3PO_4$  para muestras ensayadas antes y después de inmersión.

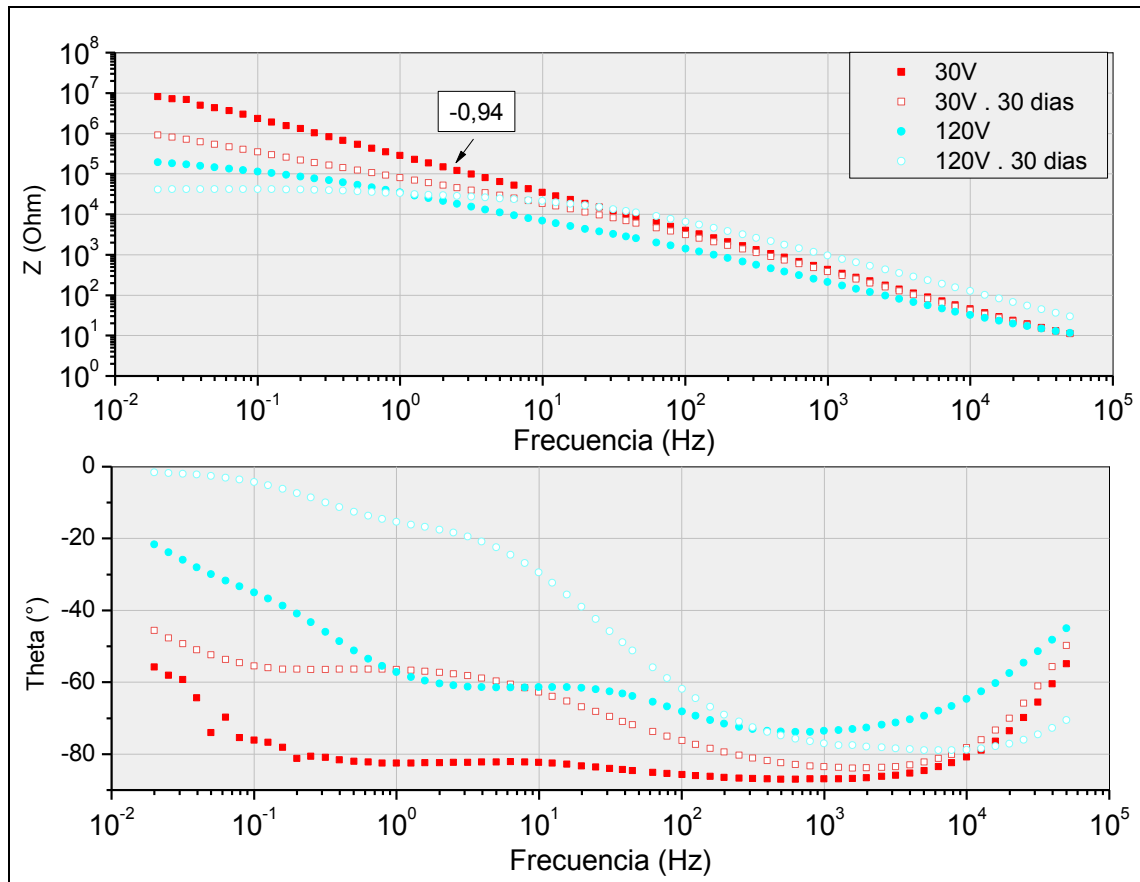


Figura 5. 12 Gráficos de Bode de muestras anodizadas a 30 y 120 Volts, ensayadas antes y después de inmersión en  $H_3PO_4$  durante 30 días.



### 5.2.1.1 Espesor y capacidad efectiva de los óxidos anódicos en $H_3PO_4$

A partir de los valores obtenidos del modelado de las curvas EIS (Tabla 5. 4), se calculó la capacidad efectiva ( $C_{eff}$ ) y el espesor de película anódica, para cada uno de los potenciales trabajados. Dichos cálculos se realizaron sólo para las muestras ensayadas en solución de  $H_3PO_4$  a “tiempo cero”.. El cálculo de la capacidad efectiva se realizó de acuerdo al modelo de Brug (ecuación 5.1), mientras que para los espesores de óxido se utilizó la ecuación 5.2. Los resultados numéricos se presentan en la Tabla 5. 55. La estimación de la  $C_{eff}$  y el espesor de la película formada no se realizó para curvas ensayadas en SBF ya que, es bien sabido, la inmersión en dicha solución conduce a la formación de compuestos como fosfatos de calcio y apatita. Así, el cálculo de la capacidad efectiva y/o espesor de film carecería de validez alguna

La Figura 5. 13 grafica los valores de  $C_{eff}^{-1}$  vs potencial de anodizado, mientras que la Figura 5. 14 muestra los valores de espesor de film anódico. Se optó por graficar la inversa de la capacidad debido a la proporcionalidad directa con el espesor, relación que se deduce de la ecuación 5.2. De esta manera, resulta más evidente la esperable similitud de la dependencia de estos dos parámetros con el potencial de anodizado. En los gráficos se presentan, junto a las curvas, los valores de  $R^2$  correspondientes a ajustes lineal y parabólico, que ilustran que ambas curvas ajustan con igual grado de bondad a los datos experimentales. En bibliografía se encuentra quienes concluyen que la variación de  $C^{-1}$  con el potencial de anodizado es parabólica y quienes sostienen que es lineal. Por ejemplo, Patrino y Macagno, mediante elipsometría, observaron una variación parabólica, mientras que por EIS obtuvieron un comportamiento lineal. La importancia de establecer si  $C^{-1}$  y el espesor varían linealmente con el potencial de anodizado radica en que esto permite corroborar que el espesor crece según la Ley de Campo Alto (ecuación 5.3). En efecto, reemplazando la ecuación 5.2 en 5.3, se obtiene la ecuación 5.4, que da forma a la dependencia de  $C^{-1}$  con el potencial de anodizado.

$$C_{eff} = Q^{\frac{1}{n}} (R_s^{-1} + R_{po}^{-1})^{\frac{1-n}{n}} \quad \text{Ecuación 5.1}$$

$$d = \frac{\text{Área} \varepsilon_o \varepsilon_{circ}}{C_{eff}} \quad \text{Ecuación 5.2}$$

$$d = d_o + \alpha (V_f - V_o) \quad \text{Ecuación 5.3}$$

$$C_{eff}^{-1} = \frac{d_o - \alpha V_o}{\varepsilon \varepsilon_o} + \frac{\alpha}{\varepsilon \varepsilon_o} V_f \quad \text{Ecuación 5.4}$$

Potencial	Espesor (nm)	Capacidad efectiva (F/cm <sup>2</sup> )
0 volts	3,06 ± 0,15	8,68E-06 ± 6,01E-07
30 volts	77,09 ± 4,80	3,45E-07 ± 2,06E-08
60 volts	172,35 ± 18,07	1,55E-07 ± 1,50E-08
90 volts	238,72 ± 9,58	1,11E-07 ± 4,47E-09
120 volts	376,48 ± 9,79	7,04E-08 ± 1,83E-09

Tabla 5. 5. Valores de espesor y capacidad efectiva de óxidos crecidos en solución de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

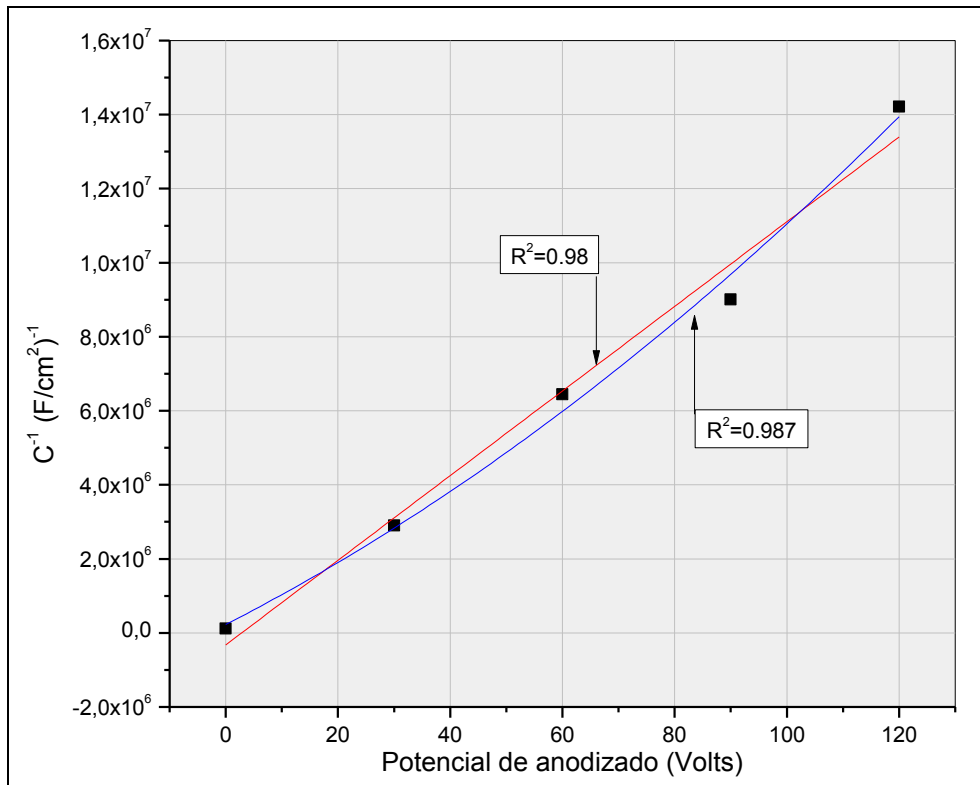


Figura 5. 13. Capacidad efectiva en función del potencial de anodizado de los films. Los valores experimentales pueden ajustarse por igual con una recta y una función parabólica.

En ambas figuras puede verse que tanto el ajuste con una función cuadrática como con una línea recta es bueno, por lo que en principio, no puede determinarse cuál corresponde. De todas formas, en caso de seguir una tendencia cuadrática, se puede concluir que, en las condiciones ensayadas en este trabajo, la aproximación lineal es igualmente confiable para determinar el espesor de film y su capacidad. Como corolarios, se desprende que, en las condiciones de anodizado y ensayo planteadas en esta sección: a) la permitividad de los óxidos formados no varía significativamente con el potencial de anodizado; b) el espesor del film formado anódicamente sigue la Ley de Campo Alto, creciendo prácticamente en forma lineal con el potencial de anodizado.

Gomez Sanchez ([14]) estudió estos parámetros en circonio anodizado en idénticas condiciones, hasta potenciales de hasta 30 volts. Los valores de capacidad efectiva y espesor obtenidos a 30 volts son comparables con los reportados en dicho trabajo, con errores de hasta un 15 por ciento. La diferencia puede bien deberse a que en el trabajo citado el anodizado se realizó sobre electrodos “as received”, sin ningún tipo de tratamiento previo.

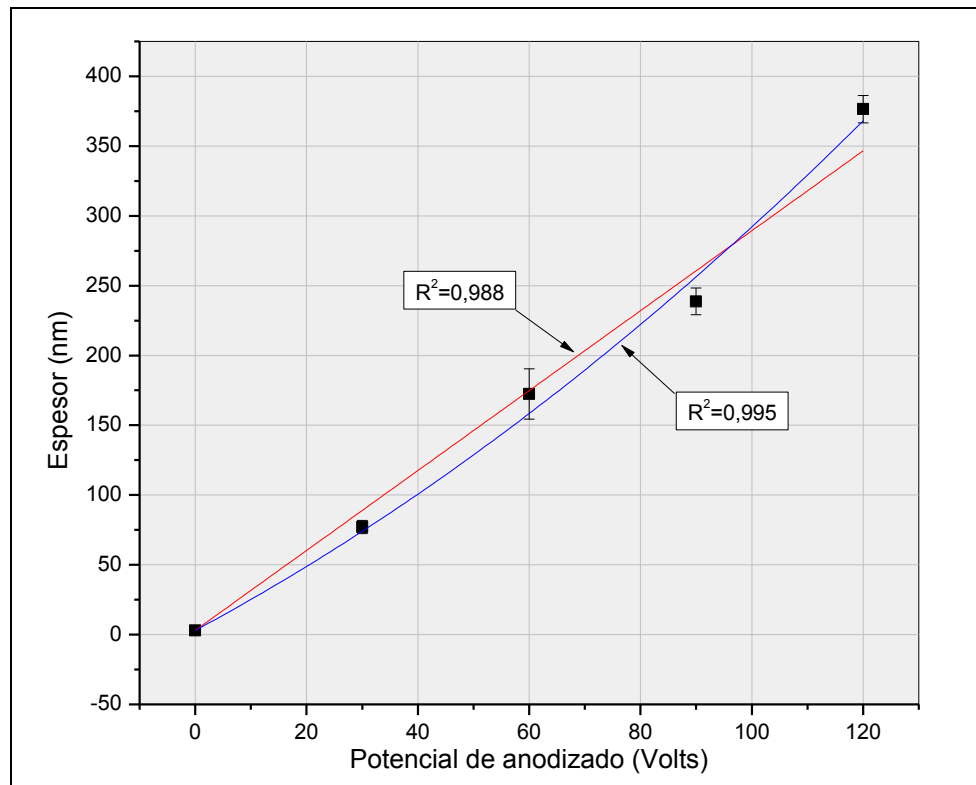


Figura 5. 14. Espesor (en nanómetros) de film en función del potencial de anodizado. Se grafican, además, las curvas que ajustan a los datos experimentales, junto a los valores de  $R^2$

### 5.2.2 Comportamiento electroquímico en SBF

La Figura 5. 15 muestra las curvas de polarización de las probetas ensayadas en solución fisiológica simulada, que, de acuerdo a la Tabla 4. 2 tiene alta concentración de iones agresivos como cloruros. Una comparación rápida con la Figura 5. 9 permite establecer algunas diferencias: a) en la muestra sin anodizar tiene lugar el fenómeno de corrosión por picado; b) las curvas se desplazan hacia mayores valores de corriente, siendo mayor el corrimiento en las anodizadas a 30 y 120 volts. Adicionalmente, puede observarse que el potencial de corrosión oscila en torno a  $-0,1$  volts, y que los films crecidos a 60 y 90 volts son los que resultan en menor flujo de corriente.

La Figura 5. 16 presenta los gráficos de Bode para las probetas. A diferencia de las obtenidas en solución de fosfórico, las curvas presentan inflexión más marcada, junto a un cambio en el valor de la pendiente. Es interesante remarcar que en estas condiciones, el cambio de pendiente es hacia una más pronunciada, lo que resulta al revés de lo visto para la muestra a 120 volts en la Figura 5. 10. Por otro lado, el gráfico de ángulo de fase versus frecuencia muestra que las películas tienen comportamiento capacitivo sólo a altas frecuencias, e incluso se observa que las películas formadas a 30 y 120 volts presentan constantes de tiempo muy próximas o formando un hombro. Asimismo, se observa que las probetas anodizadas a 60 y 90 volts tienen dos constantes de tiempo bien definidas, y, si bien distan del comportamiento observado en solución de fosfórico, presentan cierto carácter capacitivo en todo el intervalo de frecuencias. Puntualmente para la muestra a 60 volts, el gráfico log-log muestra que la pendiente cambia pero se mantiene relativamente próxima a  $-1$ , por lo que se concluye que es la condición más favorable en este medio. Un análisis de la variación del ángulo de fase con la frecuencia permite concluir lo mismo, ya que es la condición que resulta en un film más capacitivo en un intervalo mayor.

Al igual que con las curvas obtenidas por EIS en solución de  $H_3PO_4$ , las graficadas en la Figura 5. 16 se ajustaron usando el *software* Z-view ([28]), con el mismo circuito equivalente. La Figura 5. 17 presenta los valores de resistencia de del electrolito en los poros ( $R_{po}$ ) en función del potencial de anodizado, y evidencia que la mayor resistencia se obtiene para la condición de óxido a 60 volts. La diferencia entre los valores para los dos primeros potenciales puede entenderse considerando que el espesor de la película crecida a 30 volts es menor que para 60 volts. Por otro lado, la caída de  $R_{po}$  para mayores potenciales está asociada a los defectos de las películas, ya vistos en las imágenes SEM.

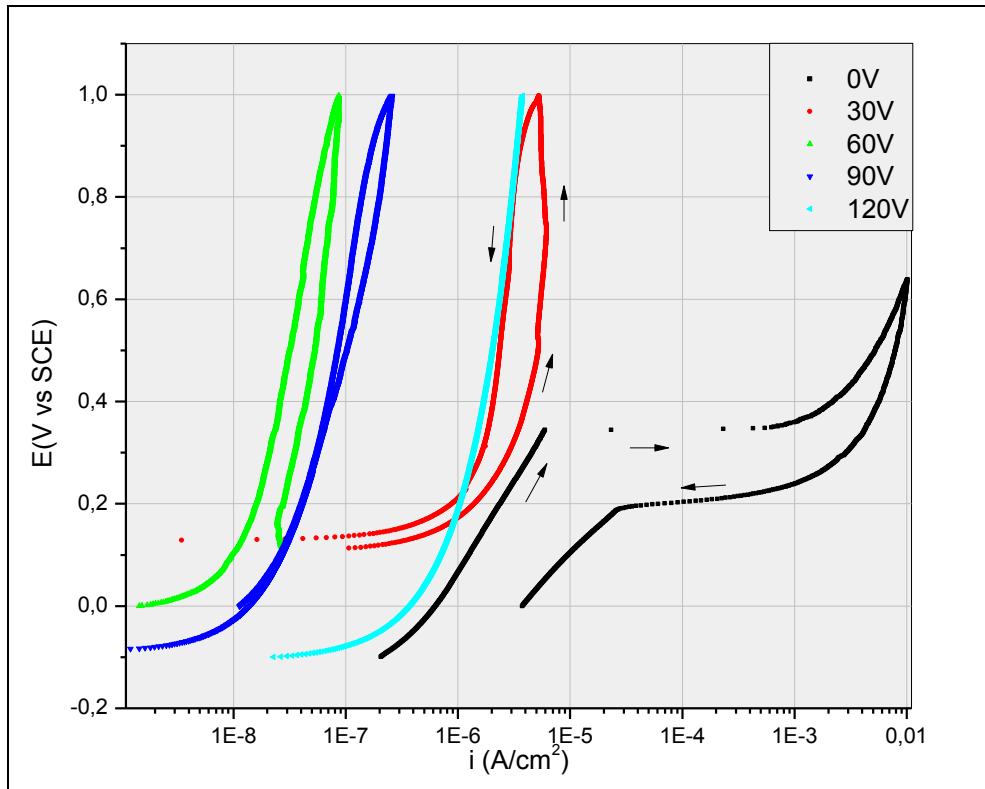


Figura 5. 15. Curvas de polarización anódica de muestras ensayadas en SBF a "tiempo cero".

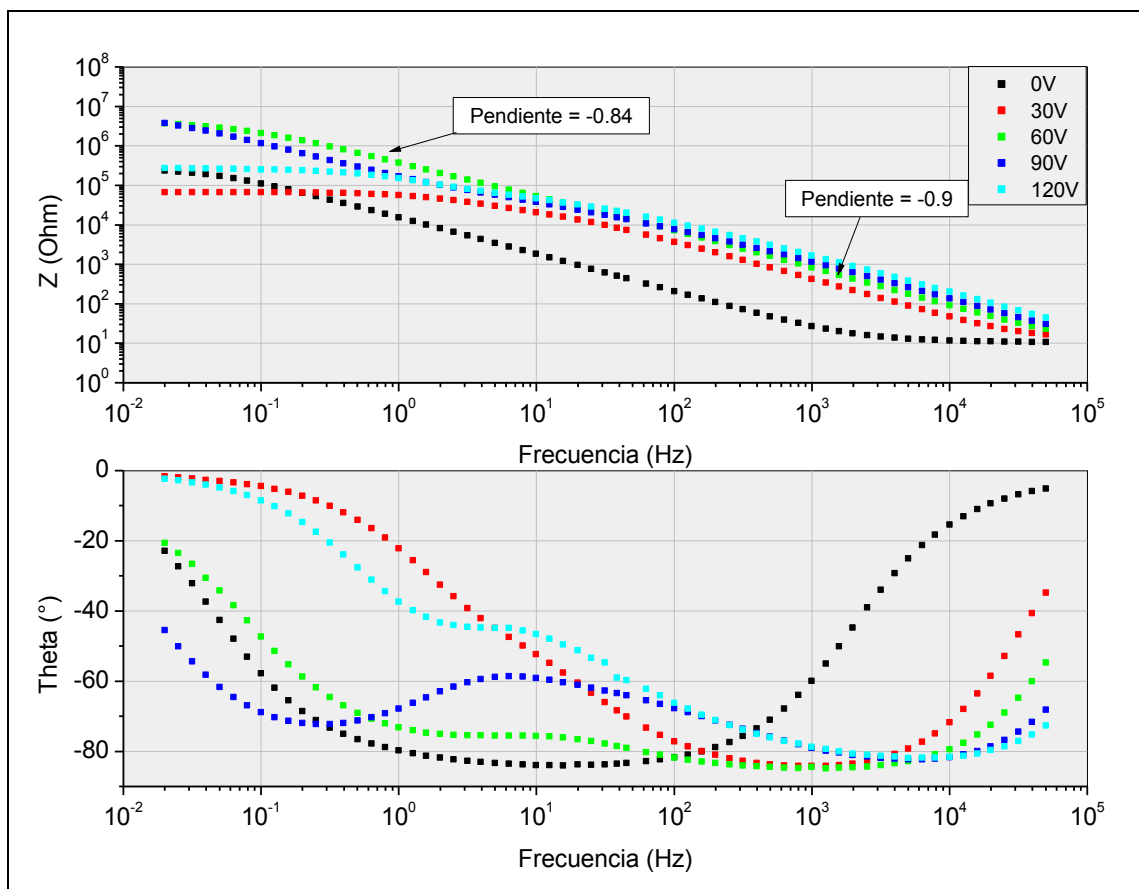


Figura 5. 16. Gráficos de Bode para las muestras ensayadas en SBF a "tiempo cero".

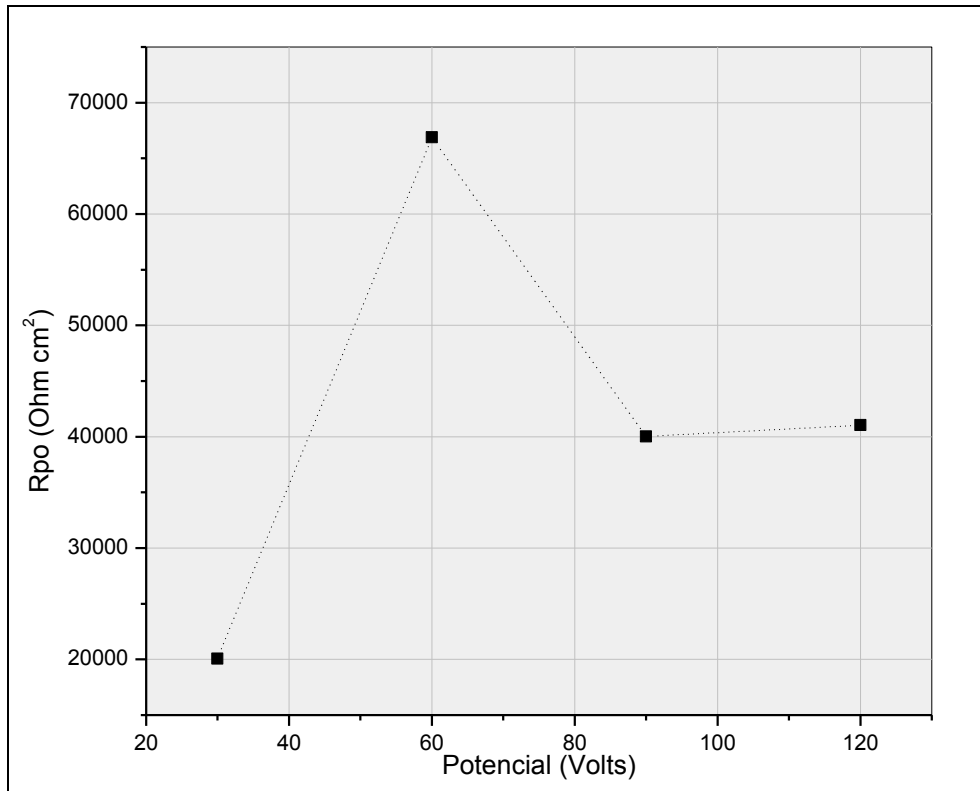


Figura 5. 17. Resistencia de poro Vs potencial de anodizado, para muestras ensayadas en SBF a tiempo cero. Resistencia del electrolito:  $10 \pm 2$  Ohm.

En conclusión, un análisis de las figuras permite establecer que el óxido crecido a 60 volts es el que resulta en un film más capacitivo en un medio en el que abundan iones cloruro, como SBF. Nuevamente, los defectos superficiales vistos en las muestras anodizadas a 90 y 120 volts, (poros y fisuras respectivamente) permiten entender el comportamiento visto. Puntualmente para la muestra a 90 volts, la diferencia en comportamiento frente a lo observado para solución de  $H_3PO_4$  es entendible considerando que los poros permiten el contacto entre el electrolito y el metal base permitiendo el ingreso de iones de pequeño tamaño como los cloruros.

El efecto del tiempo de inmersión en SBF puede ver en las Figura 5. 18 y Figura 5. 19. En la primera se evidencia un desplazamiento hacia mayores valores de densidad de corriente, lo que indica un deterioro y/o adelgazamiento de la capa anódica. Un desplazamiento similar se verificó para las muestras sumergidas en solución de ácido fosfórico, aunque para SBF es mayor que en aquellas. La diferencia entre los desplazamientos relativos es esperable, considerando la concentración, en SBF, de iones agresivos y de menor tamaño.

Por otro lado, la Figura 5. 19 muestra que, tanto antes como después de inmersión durante 15 días en SBF, en el intervalo de frecuencias bajas, el comportamiento es marcadamente resistivo. Para frecuencias medias y altas, antes de inmersión, ángulos de fase

más cercanos a  $90^\circ$  indican un carácter más capacitivo, también reflejado por la pendiente en el gráfico log-log, cuyo valor se indica en la figura. En el mismo rango de frecuencias, para las probetas ensayadas tras inmersión en SBF, la constante de tiempo se desplaza a menores frecuencias y menores ángulos, evidenciando un comportamiento capacitivo más pobre que la muestra anodizada.

En esta ocasión, el ajuste de las curvas de Bode permitió verificar un aumento de entre 30 y 50% en la resistencia de poro de las muestras sumergidas durante 15 días en SBF, en comparación con las mismas probetas antes de inmersión. Dicho aumento podría deberse al depósito de especies bioactivas, como hidroxiapatita o fosfatos, que aumentan la tortuosidad y dificultan el paso de corriente. Esta explicación permite entender el aumento de la resistencia, a pesar de verificarse en las curvas de polarización un marcado deterioro de la película anódica.

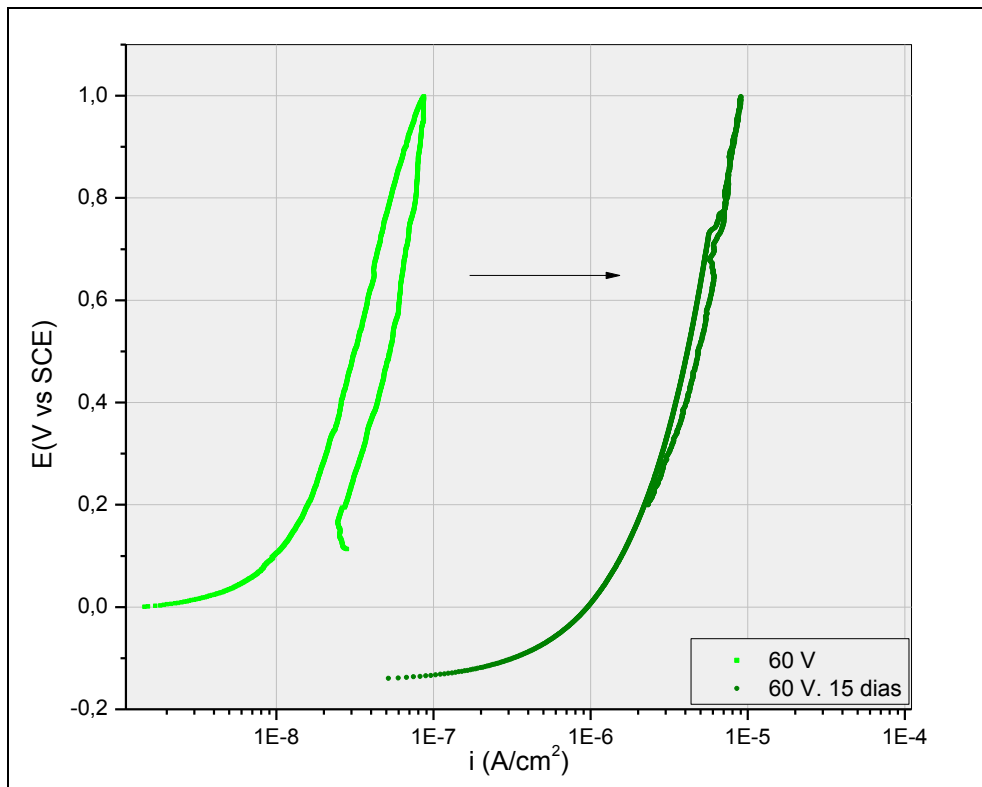


Figura 5. 18. Curva de polarización anódica antes y después de inmersión en SBF.

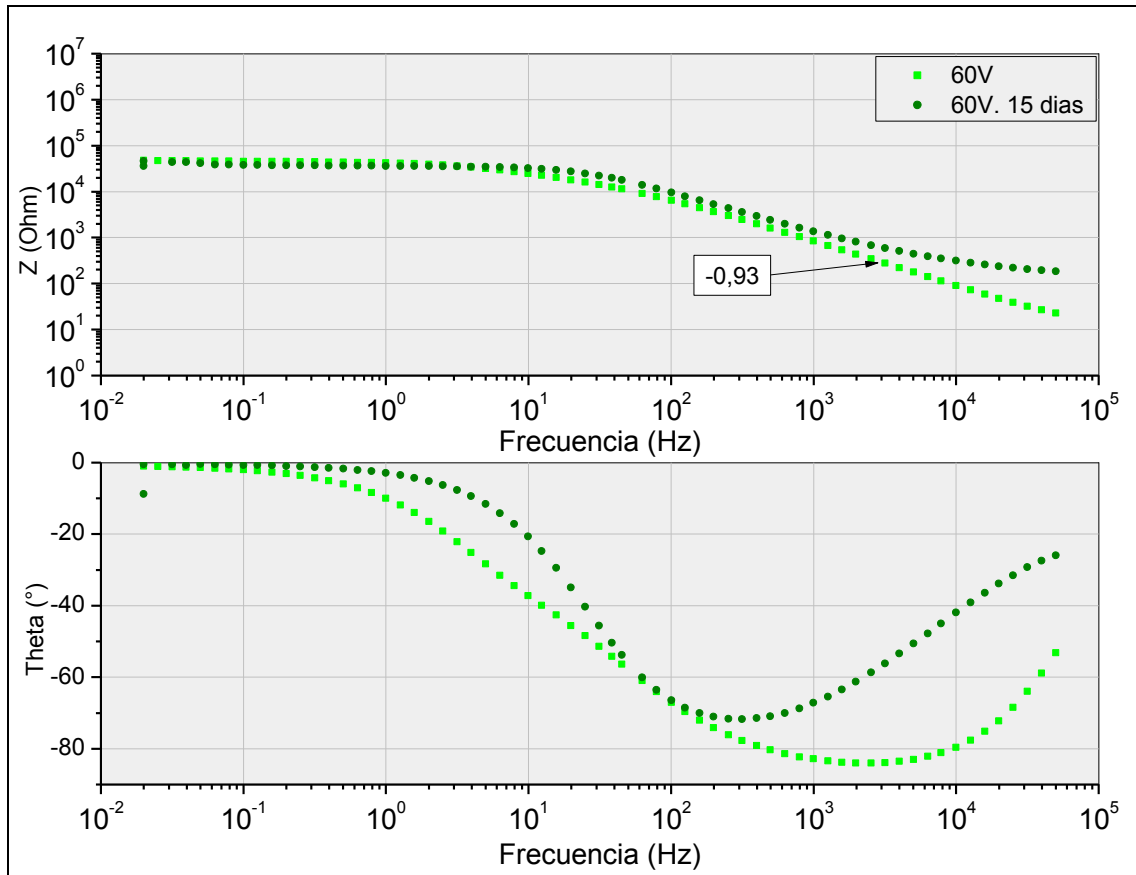


Figura 5. 19. Gráficos de Bode para muestra anodizada a 60 Volts, ensayadas antes y después de inmersión en SBF durante 15 días.

### 5.3 Resumen de resultados

A continuación se resumen los resultados de las técnicas de caracterización, y las conclusiones que de ellos se desprenden, que se encuentran a lo largo de la sección que precede:

- La técnica de análisis de valores RGB del color de las películas anódicas permitió obtener resultados fieles y repetitivos, con bajo margen de error. El color resultante de la composición de los valores RGB es representativo, por lo que la técnica podría ser de utilidad para un control rápido del espesor de film, para idénticas condiciones de anodizado
- Mediante SEM se observó que los óxidos crecidos copian bien la superficie sobre la que se los formó. Además, los obtenidos a 30 y 60 volts resultaron en films íntegros, con baja concentración de defectos. Por otro lado, en los crecidos a 90 y 120 volts se verificaron poros, para el primero, y defectos de gran tamaño para el segundo.



- Los ensayos de DRX y microscopía Raman permitieron concluir que en los óxidos formados se encuentra mayoritariamente fase monoclinica, aunque no se pudo determinar que sólo existe dicha fase. Además, mediante Raman se verificó la presencia de fosfatos, que podrían contribuir a una mejor oseointegración.
- El ajuste de las curvas de impedancia permitió medir el espesor de los óxidos, de acuerdo a potencial de anodizado. Así, se encontró que la dependencia es lineal, siguiendo la ley de campo alto.
- Los resultados de las curvas de polarización y los ensayos EIS tanto en solución de anodizado como en SBF coinciden con lo observado por SEM. Se determinó que el óxido formado a 60 volts es el que ofrece mayor resistencia a la corrosión y con menores densidades de corriente y mayor impedancia total en ambas condiciones de estudio, lo que induce a pensar que existiría una menor liberación de iones potencialmente tóxicos al medio biológico.

## 6 Conclusión

El tratamiento de anodizado en solución de  $H_3PO_4$ , de concentración 1 mol/litro, a 60 volts, permite obtener una película de óxido de circonio, de aproximadamente 170 nanómetros de espesor, que resulta en una baja velocidad de liberación de iones al medio biológico. El anodizado en dicho medio permite introducir en la composición del óxido especies bioactivas que pueden facilitar la oseointegración. Por lo tanto, se concluye que el circonio, anodizado en las condiciones estudiadas en este trabajo, es un material promisorio para implantes permanentes.

## 7 Trabajos citados

- [1]. (2007). Ioan Viorel Branzoi, Mihai Iordoc and Mirela Codescu. Electrochemical studies on the stability and Corrosion Resistance of new zirconium based alloys for biomedical applications. *Surf. Interface Anal.* 2008; 40: 167–173
- [2]. (1999). C. Piconi, G. Maccauro. Zirconia as a ceramic biomaterial, *Biomaterials* 201-25
- [3]. (2006). Tadashi Kokubo, Hiroaki Takadama. How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity? *Biomaterials* 27(2006) 2907–2915
- [4]. (s.f.). Spectroscopy, Basics of Electrochemical Impedance. Gamry Instruments: Application Notes.
- [5]. (1991). H.P. Hack, J.R Scully. Defect Area Determination of Organic Coated Steels in Seawater Using the Breakpoint Frequency Method. *J. Electrochem. Soc.* volume 138, issue 1, 33-40
- [6]. (1993). F. Deflorian, L. Pedrizzi, L. Bonora. Determination of Reactive Area of Organic Coated Metals Using the Breakpoint Method. *CORROSION* 50, 2: 113-119
- [7]. (1994). E.M Patrito, V.A Macagno. Influence of the forming electrolyte on the electrical properties of anodic zirconium oxide films. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 375 203-211
- [8]. (2006). Mark. E.Orazem, Bernard Tribollet, J.B Jorcin, N.Pébère. CPE analysis by local electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta* 51 1473–1479
- [9]. (1993). E.M Patrito, V.A Macagno. Influence of the forming electrolyte on the electrical properties of anodic zirconium oxide films. Part I: Ellipsometry. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 371 59-71
- [10]. (2002). Ramírez, P. Caracterización de Películas Pasivas Formadas Sobre Acero Inoxidable en Soluciones Modelos del Poro de Concreto. *Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Exactas*
- [11]. (2010). C. Wulfman, M. Sadoun, M. Lamy de la Chapelle. Interest of Raman spectroscopy for the study of dental material: The Zirconia Example. *IRBM* 31 257–262
- [12]. (1999). A.S. Mogoda. Electrochemical behaviour of zirconium and the anodic oxide film in aqueous solutions containing chlorides. *Thin Solid Films* 357 202-207
- [13]. (2008). F. Trivinho-Strixino, F Guimaraes, E.C Pereira. Zirconium oxide anodic films: Optical and structural properties. *Chemical Physics Letters* 461 82–86
- [14]. (2011). A. Gómez Sánchez. Evaluación in-vitro e in-vivo de la factibilidad del empleo de Zr como material para la fabricación de implantes oseointegrables. *CNEA - Depto. Materiales, CAC Div. Corrosión.. INTEMA - UNMdP/CONICET*

- [15]. (1997). P. Barberis, T Merle- Méjean, P. Quintard. On Raman spectroscopy of zirconium oxide films. *Journal of Nuclear Materials* 246 232-243
- [16]. (1975). E. Anastassakis, B. Papanicolau. Lattice Dynamics and Light Scattering in Hafnia and Zirconia. *Journal of Physics and chemistry of Solids*, 36 667-676
- [17]. (1998). Gamal A.H.Mekhemer. Characterization of phosphated zirconia by XRD, Raman. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 141 227–235
- [18]. (2011). M. Eshed, S.Pol, A. Gedanken, MBalasubramanian. Zirconium nanoparticles prepared by the reduction of zirconium oxide using the RAPET method. *Beilstein J Nanotechnol.* 2011; 2: 198–203
- [19]. (2010). M. Innocenti, R. Civinini. The 5-year Results of an Oxidized Zirconium Femoral Component for TKA, *Clinical Orthopaedic Related Research* 468 1258–1263.
- [20]. (2005). Alexander Michaelis. Valve Metal, Si and Ceramic Oxides as Dielectric Films. *Advances in Electrochemical Science and Engineering, Vol. 10* 1-101
- [21]. (2005). M. Stojilovic, E.T. Bender, R.D. Ramsier. Surface chemistry of zirconium. *Progress in Surface Science* 78 101
- [22]. (2008). I.V. Branzoi, M. Iordoch, M. Codescub. Electrochemical studies on stability and corrosion resistance of new Zr based alloys for biomedical application. *Impact Factor: 40* 167 - 173
- [23]. (2001). Jones F.H., Teeth and bones: applications of surface science to dental materials and related biomaterials, *Surface science reports* 42 75-205.
- [24]. (1999).C. Piconi, G. Maccauro. Zirconia as a ceramic biomaterial, *Biomaterials* 201-25
- [25]. (2007) Löf J., Svahn F., Jarmar T., Engqvist H., Pameijer C.H., A comparative study of the bioactivity of three materials for dental applications, *Dental Materials* 24 653–659.
- [26]. (2008). Navarro M., Michiardi A, Castaño O., Planell J.A, *Biomaterials in orthopaedics - Review, Journal of the Royal Society Interface* 5 1137-1158.
- [27]. (2009). Y. Tsutsumi, D. Nishimura, H.Doi, N, Nomura, T. Hanawa. Difference in surface reactions between titanium and zirconium in Hanks' solution to elucidate mechanism of calcium phosphate formation on titanium cathodic polarization. *Materials Science and Engineering*
- [28]. (1998). Zplot for Windows, Electrochemistry, Impedance Software Operating Manual, Part 1. Scribner Ass. Inc. Southern Pines, North Carolina, U.S.

## 8 Trabajo a futuro

A partir del desarrollo de este trabajo, quedan planteados los siguientes aspectos a abordar:

- Estudio a tiempos de inmersión más prolongados en SBF de electrodos anodizados a 60 volts. Análisis in vitro del depósito de compuestos ricos en Ca y P sobre la superficie.
- Desarrollo de superficies anodizadas con porosidad controlada por medio de la modificación de la solución de anodizado con sales de flúor. Estudio de la superficie y topografía, estudio electroquímico comparativo con la condición abordada en este trabajo.
- Prueba de los materiales seleccionados en los estudios in vitro como candidatos para los estudios in vivo en animales de laboratorio.