



**ANODIZADO DE ALEACIONES DE TITANIO (Ti6Al4V), ELI,
UTILIZADOS EN LA FABRICACION DE IMPLANTES**

**DIANA MARCELA ESPINOSA RATIVA
MARTHA LILIANA JAIMES GARCIA**

**FACULTAD DE INGENIERIAS FISICO-QUIMICAS
ESCUELA DE INGENIERIA METALURGICA Y
CIENCIA DE MATERIALES**

BUCARAMANGA

2006

**ANODIZADO DE ALEACIONES DE TITANIO (Ti6Al4V), ELI,
UTILIZADOS EN LA FABRICACION DE IMPLANTES**

**DIANA MARCELA ESPINOSA RATIVA
MARTHA LILIANA JAIMES GARCIA**

**Tesis de grado para optar al título de
Ingeniero Metalúrgico**

Director

**LUIS EMILIO FORERO GOMEZ
P.h. D. C. M. Sc. Ing. Metalúrgico**

**FACULTAD DE INGENIERIAS FISICO-QUIMICAS
ESCUELA DE INGENIERIA METALURGICA Y
CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA**

2006

Dedicado a:

Este proyecto de grado, esta dedicado desde el principio hasta el final, a mis papás, Raúl Arturo y Carmenza, porque a pesar de todos los tropiezos, siempre estuvieron ahí, junto a mi, para que saliera adelante y lograra este segundo triunfo, ser profesional.

Diana Marcela Espinosa Rativa

Dedicado a:

Mis padres Alfonso Jaimes (Q:D:P) y Rosa García
quienes gracias a sus esfuerzos han hecho que
culmine con éxito una etapa mas de mi vida.
A mi hermana Diana que fue mi guía y mi ejemplo a seguir.
A Leonardo por su amor y apoyo incondicional.

Martha Liliana Jaimes García

*Nunca desistas de un sueño sólo trata de ver las
señales que te llevan a él.*

Paulo Coelho

AGRADECIMIENTOS

Ante todo agradecemos a Dios, por la oportunidad y la capacidad física, espiritual e intelectual que nos brindó. También al director del proyecto, el profesor Luis Emilio Forero y la empresa Medimplantes quienes siempre nos estuvieron asesorando y guiando en el desarrollo del proyecto. De igual forma a los técnicos de la escuela de Ingeniería Metalúrgica y al profesor Arturo Plata de la escuela de Física.

Además, a nuestros papás, hermanos, amigos cercanos y profesores, que siempre nos dieron sus voces de aliento en momentos difíciles y sus sonrisas en los momentos de felicidad y logros alcanzados.

ABSTRACT

TITLE: ANODIZING OF TITANIUM ALLOYS (Ti6Al4V)- ELI, USED IN THE FABRICATION OF IMPLANTS

DIANA MARCELA ESPINOSA RATIVA, MARTHA LILIANA JAIMES GARCIA

KEY WORDS:

Anodizing, Titanium, oxide film, voltage, density of current, orthopedic implants

The anodizing process gives rise to titanium oxide layers, which thicknesses are greater than those of the layers of oxide obtained naturally.

The main objective of this project is to study and develop the anodizing process of titanium alloys, Ti6Al4V- ELI; employed in the fabrication of devices and/or implants for orthopedic purposes. For this goal, the alloy was submitted to a galvanostatic anodizing in three electrolytes, H_2SO_4 , $H_2SO_4+CH_3OOH$ y NaOH, from which it was observed its topography in an interferometric microscope, the roughness was measured before and after the anodized, the ranges of voltage for the more stable colors were measured, the minimal exposure times and their current density values for each one of the electrolytes used.

The results indicated that the range of voltage for the formation of the more stable layer is between the 27 and 55 volts for each one of the electrolytes studied, i.e., thicknesses between the 70 and 130 nanometers. The results also indicated that the roughness values before and after the anodizing were similar and that the decrease of current density exhibits a typical behavior for each type of piece in a determined electrolyte.

*Degree Project

** Facultad of Physique Chemical Engineerings, School Metallurgica Engineerings and science of materials, Director: Ing. Luis Emilio Forero Gomez

RESUMEN

TITULO: ANODIZADO DE ALEACIONES DE TITANIO (Ti6Al4V)- ELI, UTILIZADOS EN LA FABRICACION DE IMPLANTES*

DIANA MARCELA ESPINOSA RATIVA, MARTHA LILIANA JAIMES GARCIA**

PALABRAS CLAVES:

Anodizado, Titanio, aleación de titanio, película de óxido, voltaje, densidad de corriente, implantes ortopédicos.

El proceso de anodizado da origen a capas de óxido de titanio, con espesores mayores a las capas de óxido obtenidas naturalmente.

El objetivo principal de este proyecto es estudiar y desarrollar el proceso de anodizado de aleaciones de Titanio, Ti6Al4V-ELI; empleado para la fabricación de dispositivos y/o implantes de uso ortopédico. Para ello se sometió la aleación a un proceso de anodizado galvanoestático en tres electrolitos H_2SO_4 , $H_2SO_4+CH_3OOH$ y $NaOH$, del cual se observó su topografía en un microscopio interferométrico, se midió la rugosidad antes y después del anodizado, se determinó los rangos de voltaje para los colores más estables, el tiempo mínimo de exposición y sus valores de densidad de corriente para cada uno de los electrolitos utilizados.

Los resultados indicaron, que el rango de voltaje para la formación de capa más estable, está entre los 27 y 55 voltios para cada uno de los electrolitos estudiados, es decir espesores entre los 70 y 130 nanómetros; que los valores de rugosidad antes y después del anodizado son similares y que la disminución de la densidad de corriente, exhibe un comportamiento propio para cada tipo de pieza en un determinado electrolito.

*Proyecto de grado.

**Facultad de Ingeniería Físico-químicas, Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales, Director Ing. Luis Emilio Forero Gómez

CONTENIDO

	Página
INTRODUCCION	16
2. MARCO TEORICO	19
2.1. ALEACION DE TITANIO. Ti6Al4V, ELI.	19
2.1.1. MICROESTRUCTURA	22
2.2. TIPOS DE DIOXIDO DE TITANIO	23
2.3. ANODIZADO	27
2.4. VARIABLES QUE AFECTAN LA CAPA DE OXIDO	30
2.4.1. EFECTOS DEL VOLTAJE	30
2.4.2. EFECTOS DE LA CONCENTRACION DEL ELECTROLITO	31
2.4.3. EFECTOS DEL TIEMPO DE EXPOSICION	33
2.4.4. EFECTOS DEL ESPESOR DE LA CAPA EN EL COLOR	34
2.5. ANALISIS DE LA CAPA DE OXIDO DE TITANIO	37
2.5.1. ESPESOR Y ANALISIS QUIMICO DE LA CAPA DE OXIDO	37
2.5.2. RUGOSIDAD DE LA PIEZA	39
2.5.2.1. INTEFEROMETRIA	41
2.6 APLICACIONES BIOMEDICAS	42
3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	47
3.1. MUESTRAS MECANIZADAS	48
3.2. CARATERIZACION DE LA ALEACION Ti6Al4V-ELI	49
3.3. PULIDO MECANICO	50
3.4. TOMA DE RUGOSIDAD	51
3.5. ANODIZADO	53

3.5.1. ELECTROLITO DE ACIDO SULFURICO Y DE ACIDO SULFURICO CON ACIDO OXALICO	54
3.5.2. ELECTROLITO DE HIDROXIDO DE SODIO	57
3.6. DETERMINACION DEL TIEMPO DE EXPOSICION	58
3.7. VARIACIÓN DE LA DENSIDAD DE CORRIENTE	58
3.7.1. DIFERENTES ELECTROLITOS Vs DENSIDAD DE CORRIENTE	58
3.7.2. DIFERENTES VOLTAJES Vs DENSIDAD DE CORRIENTE	58
3.7.3. DIFERENTES FORMAS Y TAMAÑOS DE PIEZAS Vs DENSIDAD DE CORRIENTE	59
4. RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS	61
4.1. CARACTERIZACION DE LA ALEACION Ti6Al4V, ELI	61
4.2. RUGOSIDAD	62
4.3. ANODIZADO	75
4.3.1. ELECTROLITO DE ACIDO SULFURICO	75
4.3.2. ELECTROLITO DE HIDROXIDO DE SODIO	79
4.3.3. ELECTROLITO DE ACIDO SULFURICO CON ACIDO OXALICO	84
4.4. VARIACIÓN DE LA DENSIDAD DE CORRIENTE	88
4.4.1. DIFERENTES ELECTROLITOS Vs DENSIDAD DE CORRIENTE	88
4.4.2. DIFERENTES VOLTAJES Vs DENSIDAD DE CORRIENTE	89
4.4.3. DIFERENTES FORMAS Y TAMAÑOS DE PIEZAS Vs DENSIDAD DE CORRIENTE	93

5. CONCLUSIONES	98
6. RECOMENDACIONES	100
BIBLIOGRAFIA	101

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1. Ti6Al4V, ELI estado recocido 50 μ m.	22
Figura 2. Diagrama de fases del sistema Binario Ti-O.	24
Figura 3. Estructura cristalina del rutilo.	25
Figura 4. Capas de oxido formadas por anodizado a diferentes voltajes.	29
Figura 5. Comportamiento del rayo de luz blanca.	35
Figura 6. Esquema del promedio de rugosidad Ra y su ecuación.	40
Figura 7. Esqema del promedio de rugosidad Rq y su ecuación.	40
Figura 8. Fenómeno de reflexión.	41
Figura 9. Prótesis de cadera.	43
Figura 10. Implantes endóseos.	45
Figura 11a Implantes sobre la columna.	45
Figura 11b. Piezas de fijación para la columna.	46
Figura 12a. Piezas planas para múltiples ensayos.	48
Figura 12b. Implantes ortopédicos de trabajo.	49
Figura 13. Probeta de ataque.	49
Figura 14. Molino rotatorio con el barril de trabajo.	50
Figura 15. Interferómetro.	52
Figura 16. Ultrasonido.	53
Figura 17. Celda de trabajo.	55
Figura 18. Fuente de potencia.	56
Figura 19. Esquema del circuito equivalente de la celda.	59
Figura 20a. Microestructura longitudinal a 50x.	62
Figura 20b. Microestructura transversal a 50x.	62

Figura 21a. Superficie pulida con lija 400.	63
Figura 21b. Topografía de la superficie pulida con lija 400.	64
Figura 22a. Superficie pulida con lija 600.	65
Figura 22b. Topografía de la superficie pulida con lija 600.	66
Figura 23a. Superficie de una pieza mecanizada.	67
Figura 23b. Topografía de la superficie de una pieza mecanizada.	68
Figura 24a. Superficie de una pieza mecanizada, pulida con alumina.	71
Figura 24b. Topografía de la superficie de una pieza mecanizada, pulida con alumina.	72
Figura 25a. Superficie pulida con lija 600 y anodizada.	73
Figura 25b. Topografía de la superficie pulida con lija 600 y anodizada.	74
Figura 26. Gama de colores con H_2SO_4 .	77
Figura 27. Piezas ensayadas a 27.4V en H_2SO_4 a 24°C.	79
Figura 28. Piezas ensayadas a 30V y 55V con NaOH 1M a 24°C.	80
Figura 29. Gama de colores para el NaOH.	82
Figura 33. Pieza ensayada 82V en NaOH 0.1M a 24°C.	83
Figura 31. Piezas ensayadas a 46.8Vn en NaOH a 24°C.	84
Figura 32. Gama de colores para el $H_2SO_4 + CH_3COOH$.	86
Figura 33. Piezas ensayadas a 62.5V en $H_2SO_4 + CH_3COOH$.	87
Figura 34. Ganchos torácicos y gancho pedicular ensayados en H_2SO_4 , $H_2SO_4 + CH_3COOH$ y NaOH.	88
Figura 35. Tornillos poliaxiales en H_2SO_4 , a. 26V, b. 38V, c. 46V y d. 57V.	91
Figura 36. Tornillos poliaxiales en $H_2SO_4 + CH_3COOH$, a. 26V, b. 38V, c. 46V y d. 57V.	92

Figura 37. Tornillos poliaxiales en NaOH, a. 26V, b. 38V, c. 46V y d. 57V.	93
Figura 38. Implantes ortopédicos de diferentes formas y tamaños en NaOH a 40V hasta 45 seg.	94

LISTA DE GRAFICAS

	Página
Gráfica 1. Densidad de corriente vs Tiempo, a diferentes voltajes en H_2SO_4 y $23^\circ C$.	31
Gráfica 2. Densidad de corriente vs. Tiempo a a diferentes concentraciones de H_2SO_4 , 15V y $23^\circ C$.	33
Gráfica 3. Perfiles de la topografía de la superficie pulida con lija 400.	64
Gráfica 4. Perfiles de la topografía de la superficie pulida con lija 600.	66
Gráfica 5. Perfiles de la topografía de una pieza mecanizada.	68
Gráfica 6. Perfiles de la topografía de una piezas mecanizada pulida con alumina.	72
Gráfica 7. Perfiles de la topografía de la superficie pulida con lija 600 y anodizada.	75
Gráfica 8. Curvas de densidad de corriente en H_2SO_4 , $H_2SO_4 + CH_3COOH$ y $NaOH$ a 40V hasta 30 seg y a $24^\circ C$.	89
Gráfica 9. Curvas de densidad de corriente en H_2SO_4 hasta 40 seg y a $24^\circ C$.	90
Gráfica 10. Curvas de densidad de corriente en $H_2SO_4 + CH_3COOH$ hasta 40 seg y a $24^\circ C$.	91
Gráfica 11. Curvas de densidad de corriente en $NaOH$ hasta 40 seg y a $24^\circ C$.	92
Gráfica 12. Curvas de densidad de corriente en $NaOH$ a 40V hasta 45 seg y a $24^\circ C$.	95

Gráfica 13. Curva de densidad de corriente vs
área de exposición.

LISTA DE TABLAS

	Página
Tabla 1. Composición de la aleación.	20
Tabla 2. Propiedades mecánicas de la aleación.	21
Tabla 3. Propiedades físicas del dióxido de titanio.	25
Tabla 4a. Valores del espesor de capa de oxido según el voltaje.	36
Tabla 4b. Gama de colores según el voltaje.	37
Tabla 5a. Solución de anodizado para el Ácido Sulfúrico y sus condiciones de operación.	55
Tabla 5b. Solución de anodizado para el Ácido Sulfúrico + Ácido Oxálico y sus condiciones de operación.	56
Tabla 6. Solución de anodizado para el Hidróxido de Sodio y sus condiciones de operación.	57
Tabla 7. Valores de rugosidad de trabajo.	69
Tabla 8. Valores de rugosidad al paso de los abrasivos.	70
Tabla 9. Tabla de colores, H ₂ SO ₄ . 76	
Tabla 10. Tabla de colores, NaOH.	81
Tabla 11. Tabla de colores, H ₂ SO ₄ + CH ₃ COOH.	85
Tabla 12. Implantes ortopédicos utilizados con su área de exposición.	96

INTRODUCCION

En la actualidad, el deterioro que está sufriendo el sistema óseo de la humanidad, está siendo solucionado por los implantes ortopédicos, que han sido una de las mejores alternativas, debido a que se fabrican en diferentes materiales como metálicos, cerámicos y hasta en polímeros; donde estos materiales minimizan el rechazo del implante por parte del cuerpo y finalmente mejoran la calidad de vida de la humanidad.

En este proyecto, se trabajará con implantes ortopédicos de tipo metálico, elaborado con una aleación de titanio, Ti6Al4V, ELI; porque esta aleación a pesar de presentar buena biocompatibilidad por el titanio, posee una baja resistencia al desgaste, siendo una propiedad mecánica muy importante en el momento de ser ubicado el implante ortopédico.

Esta baja resistencia al desgaste de la aleación, conlleva a que se produzca un efecto liberador de iones, como son el vanadio y el aluminio, sobre el hueso y los tejidos que lo circundan, teniendo como consecuencia la extracción del implante o el desarrollo de una citotoxicidad, entre otras enfermedades o problemáticas.

Con base a esta problemática que son el desprendimiento de los iones y la baja resistencia al desgaste, presente en los implantes fabricados con este material, se ha desarrollado un proceso llamado anodizado u oxidación anódica, que da origen a la formación de un recubrimiento de tipo cerámico con espesores en nanómetros y constituido principalmente de dióxido de titanio, que conservará la biocompatibilidad y en parte mejorar la resistencia al desgaste del

implante. Además, el anodizado le da un aspecto final muy llamativo al implante, en diferentes colores.

Con este trabajo se busca establecer las mejores condiciones de operación como el voltaje, el tiempo de exposición y composición del electrolito; con la finalidad de obtener un proceso de anodizado reproducible, fiable y duradero desarrollado en nuestro medio y con los instrumentos que estén a nuestro alcance, para así suplir las necesidades médicas u ortopédicas presentes en nuestro país.

OBJETIVO

OBJETIVO GENERAL

Estudiar y desarrollar el proceso de anodizado de aleaciones de Titanio, Ti6Al4V, ELI; empleado para la fabricación de dispositivos y/o implantes de uso ortopédico.

OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Identificar la influencia del tamaño y forma de las piezas a tratar, sobre la densidad de corriente y el voltaje aplicado, en el anodizado.
- Determinar los valores del voltaje, para lograr diferentes espesores (a partir del color obtenido) de capa de dióxido de Titanio, en el proceso.
- Establecer la influencia del tiempo de exposición requerido para lograr determinados valores de espesores (a partir del color obtenido) de capa de óxido de Titanio, en función del electrolito utilizado y a diferentes voltajes.

2. MARCO TEORICO

2.1. ALEACION DE TITANIO. Ti6Al4V, ELI.

El titanio, es un material alotrópico, tenaz y dúctil, pero posee baja resistencia al desgaste debido a la relación mínima que tienen los parámetros de red c/a , con un valor de 1.59, que es característico de las estructuras hcp. Respecto a su composición química, el titanio comercialmente puro (cp), consiste en un titanio del 98.6 - 99.5% de pureza que presenta impurezas intersticiales de C, H, O, N, Fe entre otras que incrementan la relación c/a , el cual mejora sus propiedades mecánicas y disminuyen su reactividad, haciendo que pocas sustancias sean capaces de alterar al titanio y sus aleaciones, como altas concentraciones de HCL, H₂SO₄, NaOH y HF en caliente.

Es también muy frecuente alear el titanio con elementos aleantes tanto intersticiales como sustitucionales. Hay elementos como el Al, Ga, Ge, C, O y N que tienden a estabilizar la fase α . Hay otros elementos, que tienden a estabilizar la fase β , como son el Mo, V, Ta y Nb. Por esto, las aleaciones de titanio se clasifican en tipo α , tipo α/β y tipo β , según sus elementos aleantes presentes que se comportan como estabilizadores de fases. [2]

Las aleaciones tipo α/β se clasifican en casi α , cuando presentan una estructura básicamente α a temperatura ambiente, y casi β cuando presentan una estructura principalmente β a temperatura ambiente. El aluminio en la aleación tipo α/β incrementa la temperatura de transformación entre fases y disminuye la densidad de la aleación. El

vanadio tiene un efecto contrario en la aleación tipo α/β , disminuyendo la temperatura de transformación.

Las propiedades de estas aleaciones (tipo α , tipo α/β y tipo β), pueden controlarse a través de tratamiento térmico donde se ajustan los diferentes tipos de fase y la cantidad que se espera esté presente.

El Ti6Al4V, ELI, es la aleación de titanio de uso más común para la fabricación de dispositivos quirúrgicos u ortopédicos (tabla 1), como: reemplazo de cadera, articulaciones de la rodilla, clavos y tornillos como sistema de fijación, prótesis óseas y prótesis dentales; debido a su alta biocompatibilidad, su baja densidad de 4,43 gr/cc (el 55% de la del acero) y sus buenas propiedades mecánicas (tabla 2) como la resistencia a la fatiga.

		Composición (wt%)						
ASTM	Al	V	Fe	C	O	N	H	Ti
F-136	6	4	0.14	0.13	--	--	--	90

Tabla 1. Composición de la aleación.[21]

La presencia de los elementos aleantes es importante en esta aleación, ya que son los encargados de modificar las propiedades que presenta el Ti6Al4V, por lo tanto cuanto mayor es el contenido de oxígeno, nitrógeno, aluminio o vanadio, mayor es la tenacidad, y de forma inversa, cuanto menor es el contenido de los elementos anteriores, mayor es la ductilidad, la resistencia a la corrosión inducida por tensión y la velocidad de propagación de grieta. [2]

El concepto ELI significa Extra Low Intersticial que indica la baja presencia de elementos intersticiales. En la aleación Ti6Al4V, ELI, las trazas intersticiales extra bajas, especialmente del hierro y del oxígeno, proporcionan un incremento en la ductilidad y refuerzan algunas propiedades a las temperaturas criogénicas.

PROPIEDADES MECANICAS	VALORES
Dureza Brinell	326 HB
Dureza Vickers	341 HV
Dureza Rockwell C	35 HRC
Módulo de Elasticidad	113,8 GPa
Esfuerzo último a la Tensión	860 MPa
Esfuerzo de tensión en el punto de sedencia	790 MPa
Esfuerzo de compresión en el punto de sedencia	860 MPa
Elongación	15%
Modulo de corte	44 GPa
Esfuerzo de corte	550 MPa
Esfuerzo de fatiga	140 MPa
Tenacidad de la fractura	100 MPa-m ^{1/2}
Impacto Charpy	24 J
Relación de Poisson's	0,342

Tabla 2. Propiedades mecánicas de la aleación [35]

2.1.1. MICROESTRUCTURA

El Ti6Al4V, ELI según el tratamiento termomecánico aplicado, presenta una gran variedad de microestructuras. Las microestructuras se pueden clasificar en varias categorías, según el estado en que se encuentre el material, siendo las más comunes: la equiaxial, la martensítica, la laminar y la bimodal (mezcla equiaxial y laminar).

Esta aleación, se encuentra frecuentemente con una microestructura recocida de categoría equiaxial (figura 1), la cual proporciona una buena combinación de tenacidad, ductilidad y resistencia a la fatiga.

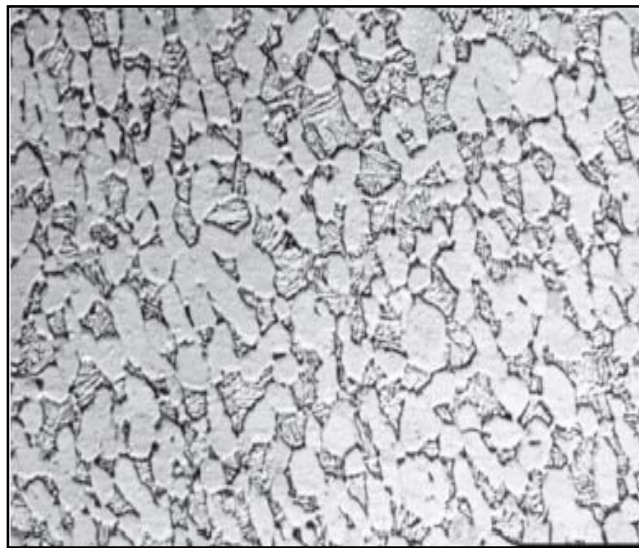


Figura1. Ti6Al4V, ELI estado recocido 50 μm . [31]

La estructura equiaxial, formada por granos finos de fase α y fase β se obtiene al trabajar primero mecánicamente el material en el rango de temperaturas $\alpha+\beta$, que es de $882 \pm 2^\circ\text{C}$ y segundo aplicar un recocido a temperaturas menores a la temperatura de transformación o de inicio de la martensita. Esta estructura es conocida también como “estructura recocida”.

Al enfriar el material, la fase α primaria no se transforma, por lo que mantiene su morfología original, pero la fase β si se transforma donde la estructura final, es dependiente de la velocidad de enfriamiento desde la temperatura de recocido.

2.2. TIPOS DE OXIDOS DE TITANIO

Como el oxígeno presenta una alta solubilidad en el titanio, da lugar a la formación de óxidos con una relación de O/Ti muy extensa (rango de 0-2), por esto, este metal hasta en condiciones extremas de ausencia de oxígeno, forma fácilmente óxidos estables termodinámicamente y con propiedades físicas variadas. [2]

En la figura 2, se presenta el diagrama de fase de los diferentes óxidos de titanio que se pueden formar, según la temperatura a la que esté sometido el titanio.

Al formarse una solución sólida entre el oxígeno y el titanio, el oxígeno se ubica en los intersticios de la estructura cristalina del titanio y dependiendo del porcentaje de oxígeno incorporado da origen a óxidos tales como TiO_x con $x < 0.7$, entre las que se encuentran el Ti_6O , el Ti_3O , el Ti_2O y el Ti_3O_2 , con concentraciones de oxígeno inferiores al 40%.

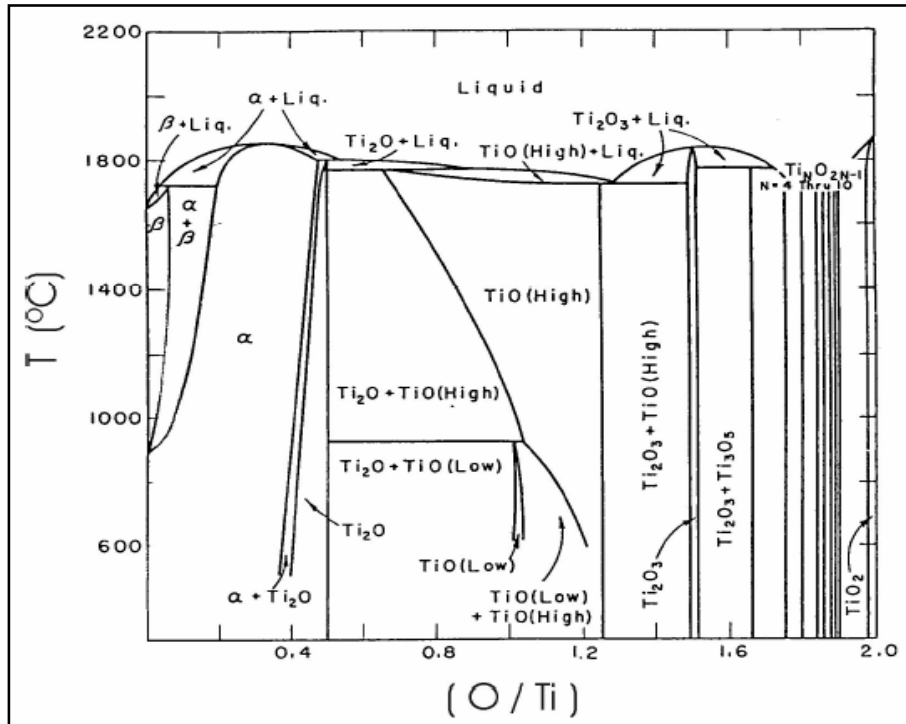


Figura 2. Diagrama de fases del sistema Binario Ti-O. [2]

Del grupo de los dióxidos de titanio, TiO_2 , el más importante y abundante es el Rutilo (tetragonal), seguido de la Anatasa (tetragonal) y la Brookita (romboédrica).

Cada tipo de óxido, en especial el dióxido de titanio (que son el rutilo, anatasa y brookita), presenta propiedades inherentes diferentes, como la estructura cristalina, (figura 3), los parámetros de red así como algunas de propiedades físicas (tabla 3).

Estos dióxidos de titanio, presentan elevada resistividad eléctrica, considerable dureza porque son de tipo cerámico, estimada en el rango 5 - 6.5 en la escala de Mohs, son transparentes en el espectro visible, birrefringentes [33] y con los mayores valores de índice de refracción de los óxidos conocidos.

	Parámetros de red (Å)			Densidad (g/cm ³)	Resistencia eléctrica (Ωm)	Índice de refracción
	a	b	c			
Brookita	9,18	5,45	5,15	4,14	10 ¹³	2,58
Anatasa	9,79	3,79	9,51	3,89	10 ¹³	2,55
Rutilo	4,59	4,59	2,96	4,25	10 ¹³	2,62

Tabla 3. Propiedades físicas del dióxido de titanio. [2]

La brookita es un dióxido muy difícil de obtener de forma artificial, mientras que la anatasa, sufre una transición de fase irreversible a rutilo entre los 750°C y los 1000°C.

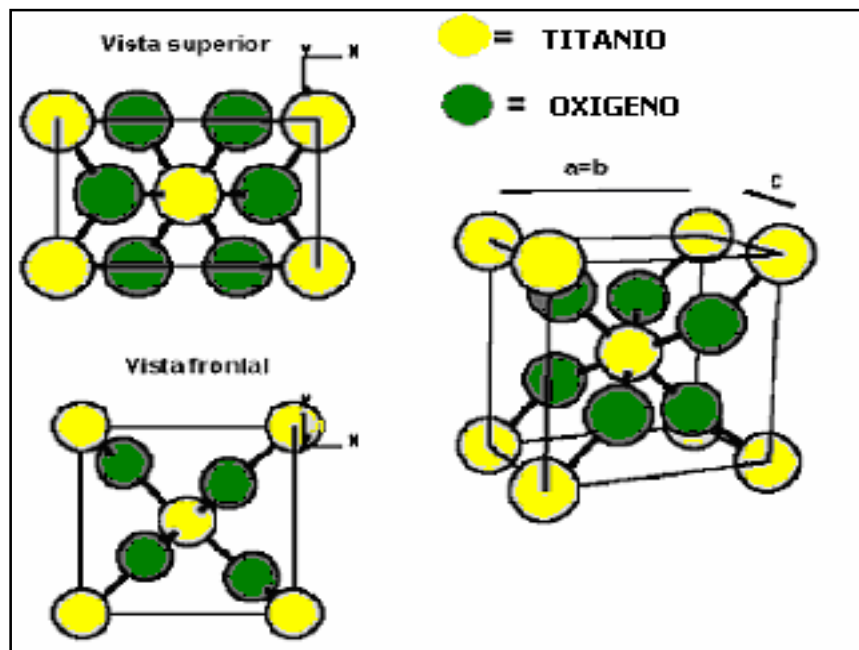


Figura 3. Estructura cristalina del rutilo. [34]

El rutilo es de gran importancia en el proceso de osteointegración de los implantes médicos de titanio, porque al exponer el titanio al oxígeno, de

forma natural se forma una capa continua de rutilo nativo de pocos nanómetros de espesor que lo recubre completamente. Este óxido es muy estable, adherente, biocompatible y presenta buenas propiedades mecánicas. Además, ofrece una enorme resistencia a la acción de sustancias corrosivas e impide la difusión de átomos metálicos perjudiciales desde el implante hacia el organismo que lo contiene. [2]

El tipo de óxido TiO_x con $0.7 < x < 1.3$ es un monóxido, que para fines prácticos se trabaja cuando se presenta en su fase γ , el cual es formado a partir de los $800 - 900^\circ C$, aunque es muy soluble en HF, ofrece una aceptable resistencia a la corrosión ante sustancias como el HCl, el H_2SO_4 , el HNO_3 y el NaOH.

El Ti_2O_3 presenta dos formas alotrópicas, una hexagonal compacta (fase α), donde su temperatura de fusión es de $2127^\circ C$, [19], y otra romboédrica (fase β) con temperatura de fusión de $1900^\circ C$.

Los Ti_nO_{2n-1} , son una serie de óxidos de titanio, que abarcan el rango $n = 3 - 10$, donde si $n = 3$ da origen al Ti_3O_5 y si n varía de $4 - 10$ da origen a una serie homologa de óxidos desde el Ti_4O_7 hasta el $Ti_{10}O_{19}$, de estructura triclinica. [4]

2.3. ANODIZADO

El proceso de anodizado consiste en obtener de manera artificial películas de óxido de titanio de mayor espesor y con mejores características de protección, que las capas formadas naturalmente.

Esta capa se obtiene mediante procesos químicos y electrolíticos, donde el oxígeno procedente de la disociación electrolítica del agua (manteniendo un equilibrio con oxígeno del ambiente), se utiliza para oxidar el ánodo (en este caso la aleación de Titanio, Ti6Al4V, ELI); de aquí la expresión *Oxidación Anódica*.

El proceso electrolítico puede ser de dos tipos:

Tipo 1: Los electrolitos que no tienen acción disolvente sobre la capa de óxido. Se forma una película muy adherente y no conductora, por lo tanto, el crecimiento de la película se forma hasta que su resistencia eléctrica es tan elevada, que impide la circulación de la corriente hacia el ánodo. [5]

Tipo 2: Los electrolitos que tienen una acción disolvente sobre la capa de óxido. El metal mismo se disuelve y los productos de reacción son solubles en el electrolito, teniendo como consecuencia la no formación de una capa de óxido. [5]

El proceso electrolítico de tipo 1, puede desarrollarse de diferentes formas, como se enumeran a continuación:

1. Potenciodinámico: Se obtiene granos homogéneos y un espesor de capa mayor respecto a los otros procesos.

2. Galvanoestático: Se obtienen granos heterogéneos en forma de racimos.
3. Potenciodinámico y Galvanostático: Se obtiene granos heterogéneos y el proceso se da a valores bajos de densidad de corriente, respecto a los otros procesos. [7]

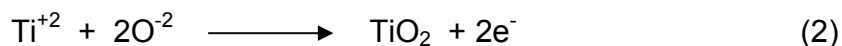
La reacción de oxidación en el ánodo, se lleva a cabo por medio de un campo eléctrico que lleva al movimiento de los iones de metal (Ti^{+2}) y del oxígeno ($2O^{-2}$); pero se debe tener presente que las propiedades estructurales y químicas de la oxidación anódica sobre el titanio y sus aleaciones, pueden variar ampliamente, controlando el potencial anódico, la temperatura, la composición del electrolito y la densidad de corriente.

Los electrolitos utilizados pueden ser ácidos o bases diluidos como: ácido sulfúrico, ácido acético, ácido fosfórico e hidróxido de sodio, ya que estos afectan directamente al titanio y sus aleaciones.

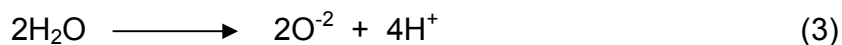
Este tipo de proceso electrolítico, requiere tener un cátodo de aproximadamente el doble del área de la superficie del ánodo, para alcanzar una cobertura total del ánodo y así halla una formación y crecimiento de una capa uniforme en toda el volumen de la pieza.

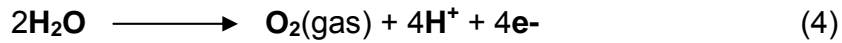
Las reacciones que se presentan en este proceso son:

1. Ánodo:



2. Electrolito:





3. Cátodos:



Los iones de Ti y O_2 son formados en las reacciones redox, donde el oxígeno es conducido a través del electrolito y atraído por el ánodo en el momento de aplicar el campo eléctrico, produciendo el crecimiento de la capa de óxido de forma artificial (figura 4). Por lo tanto, el campo eléctrico debe ser suficiente para mover los iones a través de la capa de óxido, indicando que el espesor final de la capa durante el anodizado, es linealmente dependiente del voltaje aplicado.

Al interior de la capa anodizada, se presenta la formación de nanocristales, formando una interfase metal/película; a diferencia con la película formada en la interfase metal/electrolito que es amorfa.

Por medio de estudios de difracción, se puede ver que las capas de óxido formadas, son amorfas y en algunas partes son cristalinas, pero la composición química no está totalmente definida ya que ésta puede variar principalmente entre los dióxidos de Anatasa y Rutilo. [23]

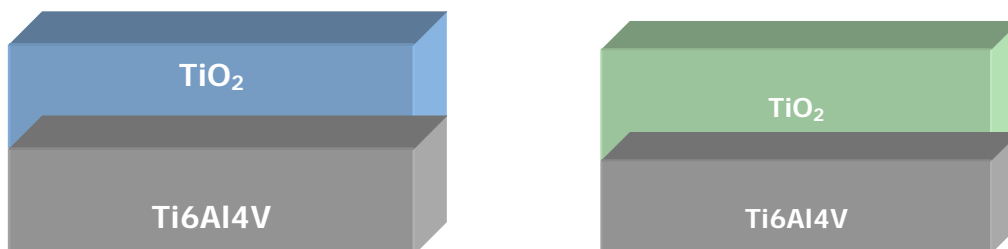


Figura 4. Capas de óxido formadas por anodizado a diferentes voltajes.

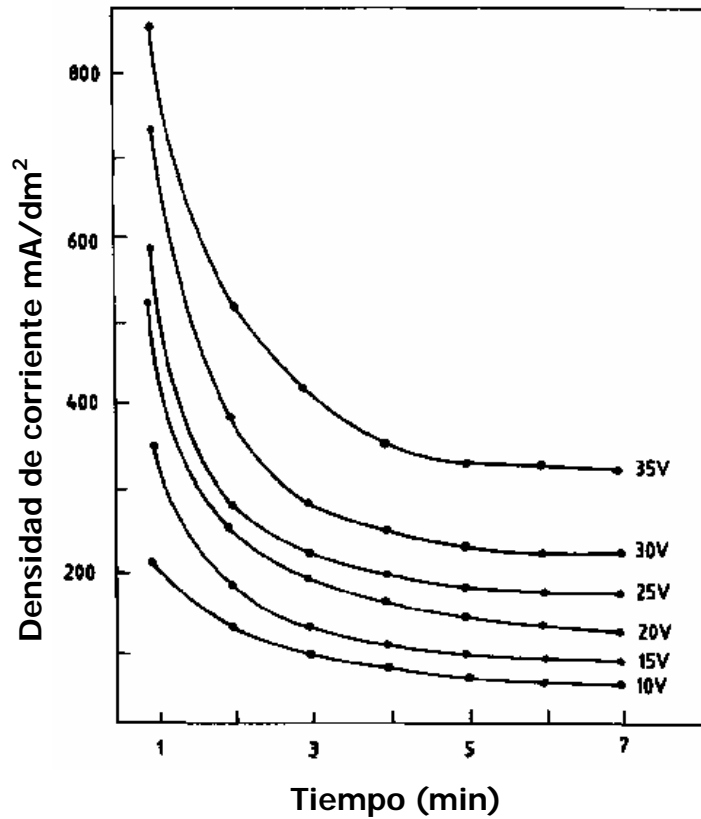
La adición de elementos aleantes como por ejemplo el Si y Al, suprimen la formación y crecimiento del óxido cristalino sobre el ánodo, favoreciendo la nucleación y crecimiento de la película amorfa uniforme, libre de burbujas de aire. [13]

2.4 VARIABLES QUE AFECTAN LA CAPA DE OXIDO

2.4.1. EFECTO DEL VOLTAJE

Durante el proceso de anodizado, se da la formación de una capa de óxido a través del tiempo, la cual ofrece una resistencia al flujo de corriente, variando la densidad de corriente. En el momento de inicio, la densidad de corriente, da valores muy altos (picos), que disminuyen rápidamente hasta llegar a valores constantes, indicando una velocidad de crecimiento de la capa muy alta al inicio y lenta en el intermedio, hasta llegar a ser constante y finalmente nula, (gráfica 1).

Este último crecimiento de la capa, es tan pequeño que se puede asumir despreciable. Por esto, al aplicar altos voltajes, se presentará una disminución de densidad de corriente drástica en corto tiempo. Pero al aplicar voltajes bajos, se presentará picos bajos y una disminución de densidad de corriente moderada, pero de igual forma, en un corto tiempo.



Gráfica 1. Densidad de corriente vs. Tiempo, a diferentes voltajes en H₂SO₄ y 23°C. [1]

[Sharma (1992)], encontró que la densidad de corriente aumentaba al aumentar el voltaje aplicado con un valor constante de temperatura del electrolito y disminuyó al disminuir la temperatura del electrolito, para un valor constante de voltaje aplicado.

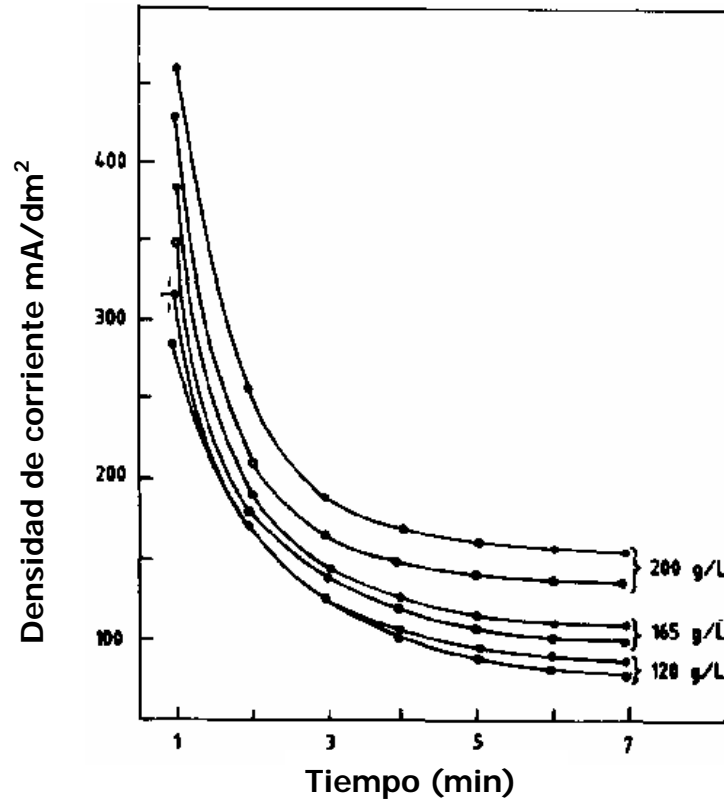
2.4.2. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DEL ELECTROLITO

El electrolito es el medio que proporciona la conductividad para que los iones tengan movilidad y por consiguiente puedan desplazarse, ya sea

al polo negativo o al polo positivo. Por lo tanto a mayor concentración del electrolito, mayor conductividad y movilidad de los iones a sus respectivos polos. Pero una alta concentración, lleva a que se presente un pico inicial de densidad de corriente muy alto (gráfica 2), no siendo algo favorable porque se dificultará el control de un crecimiento homogéneo del espesor de la capa de óxido y por lo tanto el control de proceso.

[Sharma (1992)] encontró que las capas de óxido de titanio obtenidas en el electrolito de ácido sulfúrico, son las más estables.

[Her-Hsiung Szu-Jung, Yu-Ling (2004)] ensayaron una lámina de titanio puro como ánodo y un cátodo de platino, en una solución de NaOH 5M a una temperatura de 25°C. Los voltajes fueron de 10, 15 y 20 voltios utilizando el proceso potenciodinámico. Sin tener presente el voltaje aplicado, se obtuvo como resultado en todas las muestras, una capa principalmente constituida de anatasa (TiO_2) y sesquióxido de titanio (Ti_2O_3), que por medio de un analizador de imágenes, se determinó un parámetro de red entre 10 y 30 nm según del voltaje de anodizado.



Gráfica 2. Densidad de corriente Vs Tiempo, a diferentes concentraciones de H₂SO₄, 15V y 23°C. [1]

2.4.3. EFECTO DEL TIEMPO DE EXPOSICION

El proceso de anodizado requiere de un tiempo de exposición que puede ser en segundos o minutos, dependiendo de las condiciones de operación como el voltaje (15V - 380V), la temperatura (25°C - 80°C), tipo de electrolito (ácidos o básicos) y la forma de llevar a cabo la oxidación (plasma, rayo láser y electroquímico).

En el anodizado electroquímico el tiempo está directamente relacionado con la variación de la densidad de corriente, cuando estos valores sean constantes indica que el crecimiento de la capa es casi nula por lo tanto, el tiempo de anodizado ha finalizado.

Pero un tiempo adicional de exposición puede llegar a variar la intensidad del color reflejado de forma mínima, ya que el color está relacionado únicamente con el voltaje aplicado.

2.4.4. EFECTO DEL ESPESOR DE LA CAPA EN EL COLOR

Cuando una pieza de titanio ó de aleación de titanio, es sumergida en un electrolito por la cual se hace pasar una corriente, el oxígeno reacciona con el titanio formando una capa de óxido transparente, donde a mayor voltaje aplicado, mayor espesor de capa, donde luego esa capa presenta los fenómenos de reflexión, refracción y absorbancia de la luz por la porosidad de la capa, dándole finalmente un color determinado a la pieza.

La luz blanca que absorbe la película de óxido se refleja y se transmite, (figura 5). El fragmento transmitido que alcanza la superficie del metal, se absorbe de nuevo pero refleja una gran cantidad de rayos en la parte anterior de la película del óxido. El grado de absorción y la reflexión múltiple depende del espesor de la película. La luz con un color determinado, es decir la luz de la longitud de onda restringida, es el resultado de la interferencia óptica de ondas ligeras.

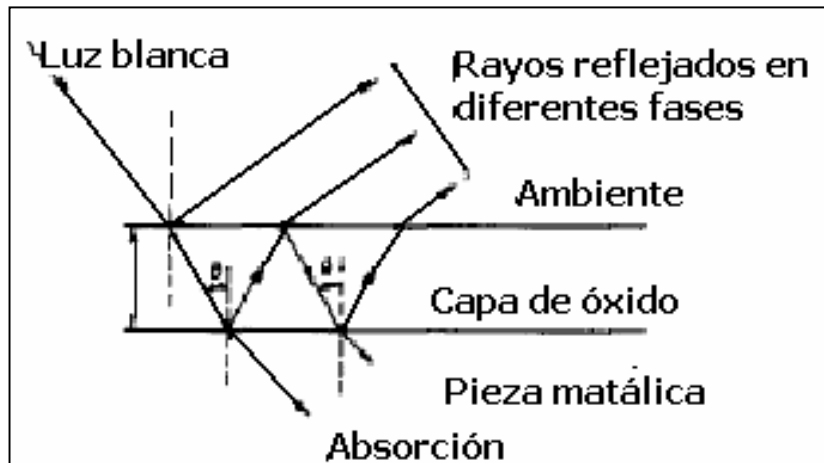


Figura 5. Comportamiento del rayo de luz blanca. [25]

El fenómeno de interferencia es la causa de la coloración, la cual establece la teoría de la “interferencia de múltiples capas”. [17]

El fenómeno de interferencia consiste en que la luz blanca es una superposición incoherente de ondas de todas longitudes de onda del espectro visible. Al ser reflejada por la película de óxido, algunas ondas sufrirán interferencia destructiva y serán eliminadas mientras que otras persistirán porque pasaron por una interferencia constructiva. La luz que sale es una luz “blanca” a la que le faltan algunos colores: en realidad ya no es luz blanca, tendrá el color complementario de los colores que fueron eliminados por interferencia destructiva. Por ejemplo si el grosor de la película es tal que se elimina el rojo, el color resultante que presenta la película será un azul-violeta.

La variedad de colores que produce el anodizado en el titanio y en sus aleaciones, depende del espesor de capa según el voltaje aplicado, como se indica en la tabla 4. Cabe mencionar que si el metal base presenta elementos aleantes como el titanio, niobio y tántalo, su capa

de óxido presenta un color brillante debido al elevado índice de refractivo que poseen estos elementos respecto al diamante.

Como el color es la interpretación psicológica de la respuesta de la retina estimulada por una radiación electromagnética de composición espectral determinada. La absorción y/o reflexión selectiva de la luz incidente sobre un material dará lugar al cambio de la composición espectral de ésta, de manera que será identificada por el observador como un cambio del color. En gran medida, este cambio dependerá de la composición del material y de la morfología del mismo. [25]

VOLTAGE	COLOR DE CAPA	ESPESOR DE CAPA
Voltios		Nanómetros
2	Plata	< 20
6	Marrón claro	24,1
10	Marrón dorado	36,2
15	Azul morado	49,1
20	Azul oscuro	58,6
25	Azul cielo	70,2
30	Azul pálido	81,5
35	Azul acero	92,6
40	Verde claro	103,6
45	Amarillo verdoso	114,7
50	Amarillo limón	124,6
55	Dorado	131,9
60	Rosado	141,0
65	Morado claro	157,3
75	Azul	176,9
95	Plateado	> 180

Tabla 4a. Valores del espesor de capa de óxido según el voltaje. [1]

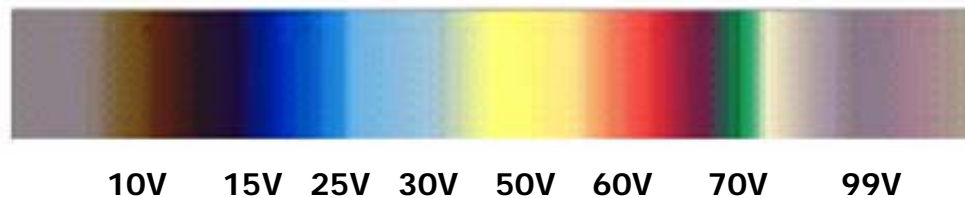


Tabla 4b. Gama de colores según el voltaje. [32]

2.5 ANALISIS DE LA CAPA OXIDO DE TITANIO

2.5.1. ESPESOR Y ANALISIS QUIMICO DE LA CAPA DE OXIDO

La gran reactividad del titanio con el oxígeno origina la rápida formación de una capa superficial de óxido. Los óxidos formados van desde el TiO hasta Ti_7O_{12} , cada uno de los cuales muestran una graduación diferente, y para capas delgadas, muestran una superficie multicolorada. De esta forma el metal queda protegido por una capa inerte que lo protege de la corrosión. El titanio comparte esta característica con el aluminio, si bien la protección que proporciona la capa de óxido de titanio es muy superior a la de óxido de aluminio, tanto frente a la corrosión como a la oxidación. Esta notable propiedad hace del titanio un excelente material para su uso en ambientes corrosivos y en la industria en general. [8]

Los valores del espesor de óxido de titanio logrados por medio del anodizado son medidos en nanómetros al igual que su capa formada espontáneamente; a pesar que son unidades muy pequeñas son

valores grandes ya que este óxido presenta una gran estabilidad por la rápida reacción que tiene el titanio con el oxígeno.

[Aphesteguya y Duffob (2000)] encontraron que para láminas de titanio puro anodizadas en sulfato de amonio durante 2 horas a 30°C y por medio de la técnica XPS con barridos de argón, los valores medidos para las capas de óxido formadas fueron los siguientes: para 6V, 300 Ångstrom; para 12 V, 500 Ångstrom; para 18V, 750 Ångstrom y para 24V, 1000 Ångstrom, concluyendo que el crecimiento de la capa de óxido es linealmente dependiente del voltaje y que el único óxido de titanio formado es el TiO_2 en su variedad rutilo.

La composición que presenta este recubrimiento está constituido principalmente de óxidos de titanio así como elementos del electrolito y en la parte más externa de la capa, se identifica la presencia del hidrógeno. [24]

La aleación Ti_6Al_4V , se comporta como el titanio, aunque es evidente una mayor concentración del aluminio en el óxido que en el metal y una dispersión del vanadio en las capas más externas del óxido. [10]

Estudios de difracción, muestran que el óxido es totalmente amorfo ó parcialmente cristalino, porque las fases observadas pueden ser anatasa y rutilo (ambas tetragonales), siendo la más frecuente por su fácil obtención ó también Ti_3O_5 y brookita (ortorrómbica o tetragonal). [24]

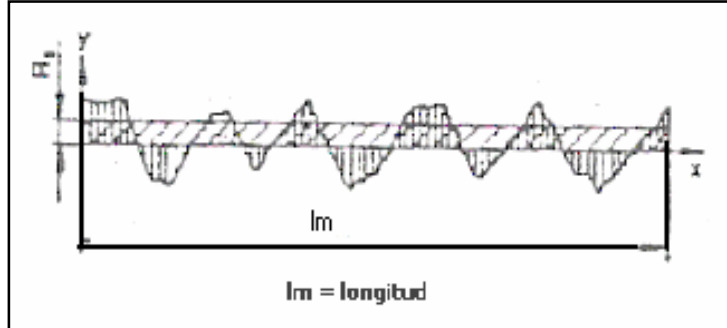
2.5.2. RUGOSIDAD DE LA PIEZA

La apariencia de un sólido viene a menudo determinada por la reflexión de la luz en su superficie. Si dicha superficie es muy lisa la reflexión es especular, mientras que si la superficie es rugosa la reflexión es difusa. En la reflexión especular el haz de luz reflejado presenta el mismo ángulo respecto a la superficie que el haz incidente, sin embargo, en la reflexión difusa el haz incidente es reflejado en todas direcciones. La componente de reflexión difusa aumenta con la rugosidad a expensas de la componente especular que, para un observador, se traduce en una disminución del brillo.

Toda superficie posee imperfecciones, las cuales pueden ser de dos tipos: rugosidades producto de las huellas de una herramienta u ondulaciones causadas por desajustes entre la máquina y la herramienta utilizada en el mecanizado. Ambos defectos pueden aparecer conjuntamente.

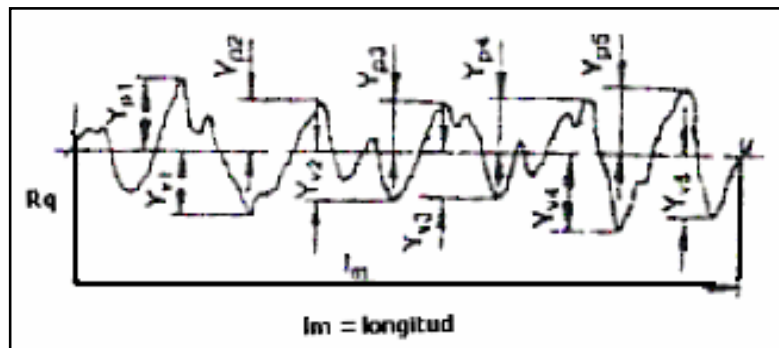
La rugosidad de la superficie se describe normalmente utilizando dos derivaciones aritméticas:

1. Ra-media aritmética: El valor promedio aritmético de todas las distancias absolutas del perfil de rugosidad, R , desde la línea central dentro de la longitud de medición, l_m , (figura 6).
2. Rq raíz cuadrada media: Esta es una alternativa al Ra, se define como el valor RMS de un perfil calculado a lo largo de una sola longitud de muestreo, pero se puede expresar como el resultado medio de 5 longitudes de muestreo consecutivas, (figura7).



$$Ra = \frac{1}{Im} \int_{x=0}^{x=Im} |y| dx \quad (6)$$

Figura 6. Esquema del promedio de rugosidad Ra y su ecuación. [30]



$$Rq = \sqrt{\frac{1}{Im} \int_0^{Im} y^2(x) dx} \quad (7)$$

Figura 7. Esquema del promedio de rugosidad Rq y su ecuación. [30]

2.5.2.1. INTERFEROMETRIA

Esta técnica se basa en el interferómetro de Michelson, donde se emplean dos haces coherentes de luz. En la figura 8, se muestra un esquema de la marcha de los rayos. La luz procedente de la fuente externa L (usualmente monocromática), incide bajo un ángulo de 45° sobre la lámina plano-paralela y se divide en dos haces que se reflejan en los espejos E_1 y E_2 . La luz reflejada por E_2 pasa tres veces por la lámina P, mientras que la reflejada por E_1 sólo pasa una vez. Debido a esto existe una falta de simetría en la trayectoria de los rayos.

Para evitarla, se intercala una lámina P_1 , de igual espesor y paralela a P que es la lámina compensadora (la cual es fundamental si se ilumina el interferómetro con luz blanca). Como los recorridos en las dos láminas son iguales, la diferencia de marcha entre los dos haces se reduce a la de sus recorridos en el aire a partir del punto de incidencia. Donde finalmente este rayo se interpreta con un software que muestra la topografía de la superficie de la pieza u objeto incidido.

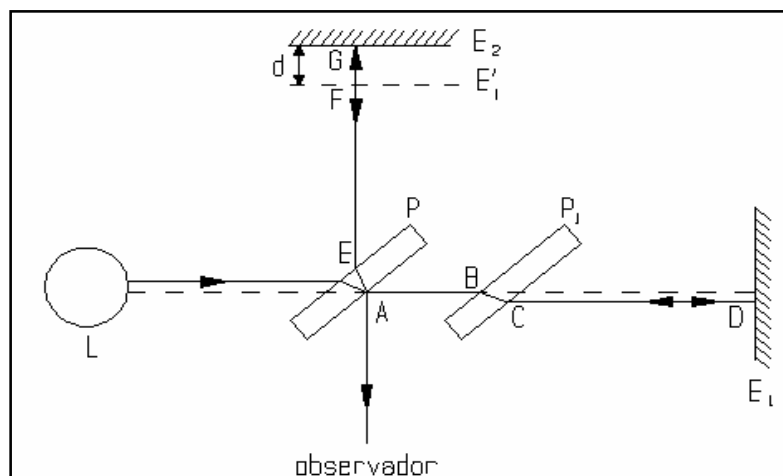


Figura 8. Fenómeno de reflexión. [15]

2.6 APLICACIONES BIOMEDICAS

El titanio y sus aleaciones presentan una destacada resistencia a la corrosión de los fluidos del cuerpo, superior a la de los aceros inoxidable. Además también posee una alta resistencia a la corrosión bajo tensión, altas propiedades mecánicas y una aceptable tolerancia de los tejidos que lo hace un material idóneo para ser implantado.

La forma más común de titanio utilizado en aplicaciones ortopédicas es la aleación de titanio Ti6Al4V, (ASTM F136); esta aleación fue desarrollada para la industria aeroespacial como un material con una relación de tenacidad y peso elevada. La aleación es usada en implantes ortopédicos en su forma intersticial extra baja, en la cual la concentración de oxígeno es mantenida muy baja para evitar su fragilización y maximizar su resistencia y ductilidad, lo que permite que sea utilizada en diversas aplicaciones clínicas como clavos y tornillos fijados al hueso, endoprótesis ortopédicas las cuales vienen a sustituir una articulación en las se encuentra prótesis de cadera, rodilla, hombro, codo, tobillo y muñeca y finalmente un campo importante de aplicación que son los implantes dentales los cuales debe tener una excelente biocompatibilidad y elevada resistencia a la corrosión ya que se encuentran en interacción con diversas sales, compuestos orgánicos y microorganismos presentes en la saliva.

a) PROTESIS DE CADERA

La sustitución protésica de la cadera es una operación diseñada para reemplazar una cadera que se encuentra dañada normalmente por la artrosis. La cadera es una articulación constituida por una esfera dentro de una cavidad. La esfera está formada por la cabeza del hueso de la cadera (fémur) y se ajusta perfectamente a la cavidad, el acetábulo.

Las superficies de estos huesos están cubiertas de una superficie lisa denominada cartílago articular. La artrosis aparece cuando el cartílago articular se desgasta, exponiendo el hueso que hay debajo, causando dolor, deformidad y pérdida de movilidad.

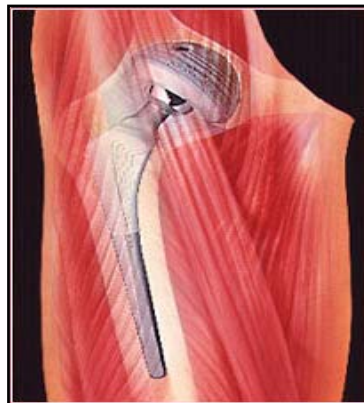


Figura 9. Prótesis de cadera. [36]

En una cirugía de sustitución de la cadera, el cirujano sustituye la cabeza gastada del hueso de la cadera (fémur) con una esfera metálica o de cerámica que va montada sobre un tallo (vástago); la cavidad que contiene esta cabeza es sustituida por un polietileno (plástico) ó un polietileno apoyado sobre un soporte metálico (figura 9). La prótesis

puede anclarse en el hueso mediante cemento o quedar fijada mediante un encaje a presión sin cemento.

b) **IMPLANTES DENTALES**

La mayor causa de la pérdida de dientes en los adultos se presenta por la enfermedad periodontal que no es otra cosa que la infección de los tejidos que rodean y soportan los dientes, provocando la pérdida de éstos y como consecuencia una sustitución por un implante dental. Los implantes dentales se pueden dividir en dos grupos: los que dan soporte a la dentadura (implantes subperiostales) y los que sustituyen a los dientes (implantes endóseos, figura 10), el cual consisten en una pieza de titanio ó aleación de titanio en forma de cilindro, que es introducida en el interior del hueso maxilar ó mandibular, mediante una pequeña intervención quirúrgica.

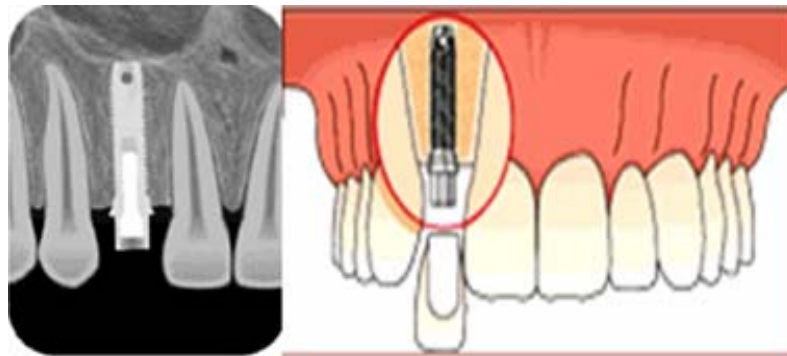


Figura 10. Implantes endóseos.[37]

c) **IMPLANTES PARA LA COLUMNA VERTEBRAL**

La columna vertebral está compuesta por huesos perfectamente estructurados y articulados unos sobre otros, que le da a cada

segmento una funcionalidad específica, dinámica y estable. Pero en algunos casos esa estructura armónica se ve afectada por enfermedades en las propias vértebras ó en su contenido como son las raíces nerviosas o la médula espinal.

Existe una amplia variedad de implantes (figura 11a y 11b) que están disponibles para el tratamiento de desórdenes de la columna, originados en enfermedades degenerativas, trauma, infección, tumores etc. Estos implantes difieren entre sí en muchos aspectos, como son: el sitio y método de unión a la columna, el diseño y la construcción de los componentes y el ensamble de los componentes entre sí.



Figura 11a. Implantes sobre la columna [38]

Tanto la rigidez del implante en flexoextensión y en cargas axiales como su flexibilidad son altamente dependientes de las propiedades

mecánicas de cada uno de sus elementos como del mecanismo que lo conforma.

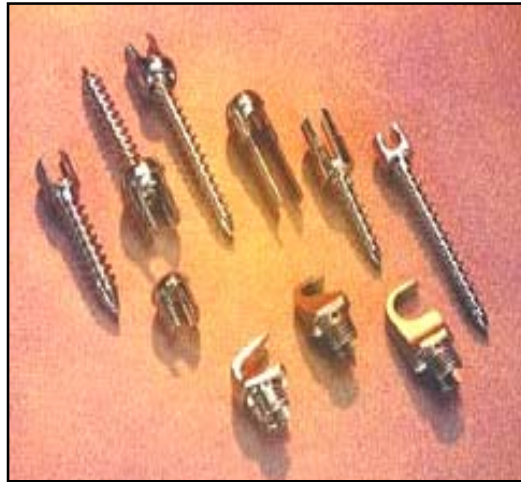
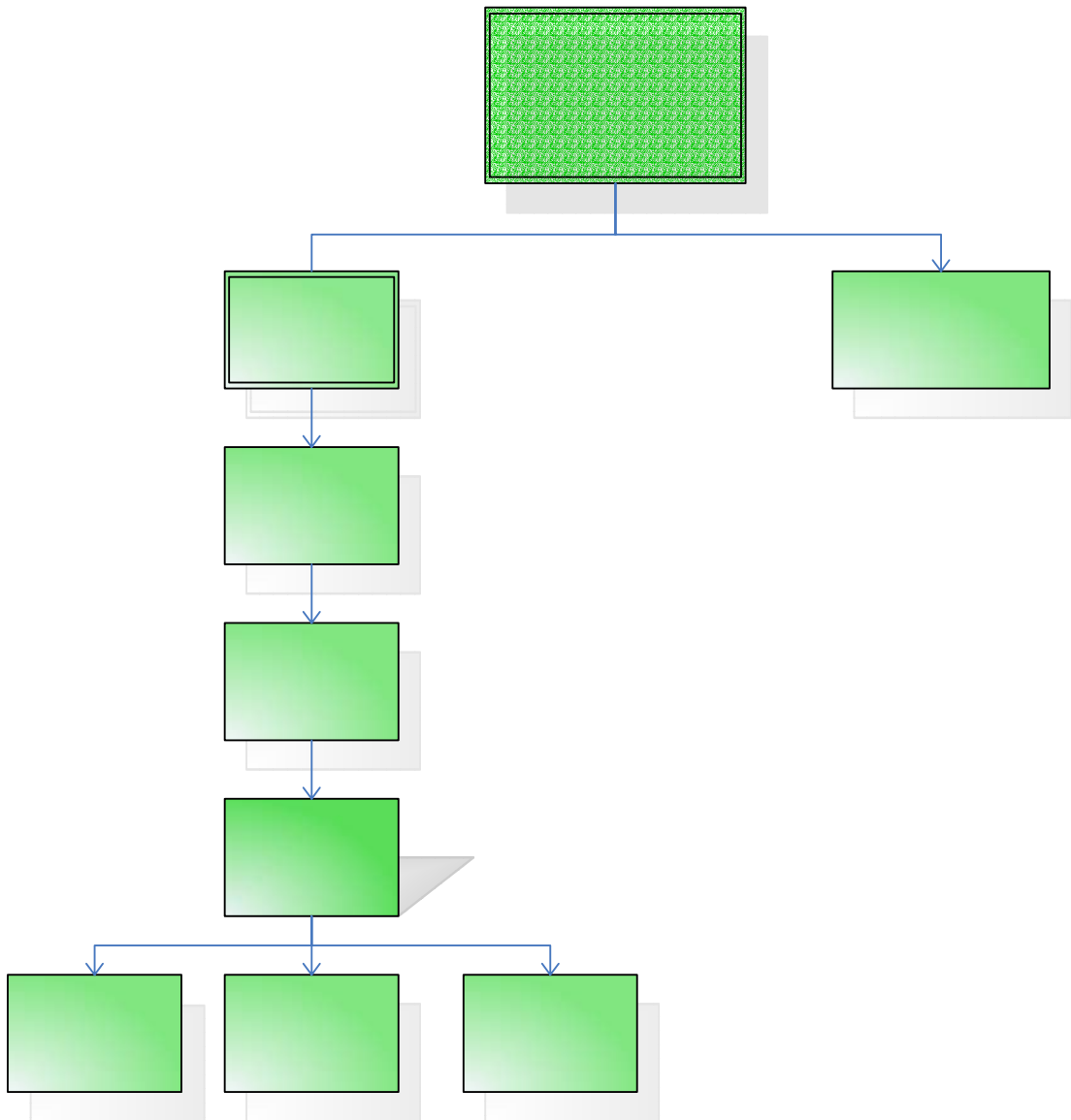


Figura 11b. Piezas de fijación para la columna. [38]

3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

La metodología llevada a cabo para el desarrollo experimental del proceso de anodizado, fue la siguiente.



3.1 MUESTRAS MECANIZADAS

Las piezas de trabajo utilizadas, fueron placas de diferentes áreas: 8.45 cm^2 y 11.62 cm^2 (figura 12a) y tornillos de diferentes formas o diseños, (figura 12b). Las placas se utilizaron para ensayos previos, debido a la facilidad que presenta para retirar el recubrimiento, sin dejar rastro alguno. Los tornillos fueron utilizados para comprobar los mejores resultados y de igual forma identificar si se presentaba alguna variación por el cambio de área de exposición con relación a la densidad de corriente.

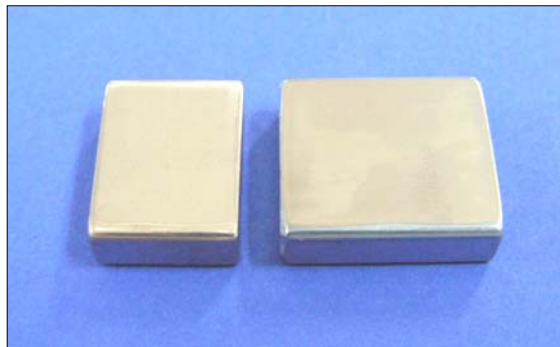
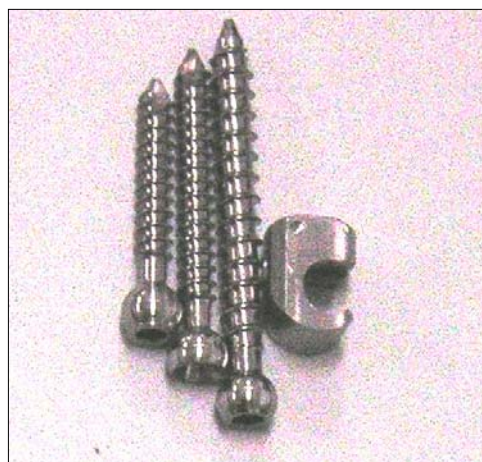


Figura 12a. Piezas planas para múltiples ensayos.



a. Tuercas.



b. Ganchos.



c. Tornillos.

Figura 12b. Implantes ortopédicos de trabajo, a. Tuercas, b. Ganchos, c. Tornillos.

3.2. CARACTERIZACION DE LA ALEACION Ti6Al4V, ELI

Se cortó un tornillo de forma transversal y longitudinal, el cual se montó en baquelita para facilitar su manipulación (figura 13). Se pulió a lija 400 y 600, se llevo a paño Selvit con adición de alumina de $0.05\ \mu\text{m}$; luego se atacó con solución Kroll para revelar su microestructura. Sobre los tornillos, se tomaron valores de dureza Rockwell y microdureza Vickers, según norma ASTM E-389.



Figura 13. Probeta de ataque.

3.3. PULIDO MECANICO

Las placas fueron pulidas a lija 400 y 600, para determinar sus valores de rugosidad producidos por la abrasión de las mismas, los cuales se compararon con los valores de rugosidad que presentaron los tornillos en su momento de entrega, después de ser maquinados siendo éste su proceso de fabricación.

Con el fin de disminuir la rugosidad y dar una uniformidad a la superficie de los tornillos, estos fueron sometidos a un pulido con abrasivos de diferentes granulometrías: rutilo (pasante de malla 20 = 841 μm), carburo de silicio (pasante de malla 110 = 125 μm), alumina (3 μm) y TiO_2 De Gussa-Hüls (70% anatasa y 30% Rutilo = 30 nm); en un molido rotatorio (elaborado por los autores, figura 14), a 358.8 RPM, a diferentes tiempos y así determinar el tiempo de pulido más adecuado.

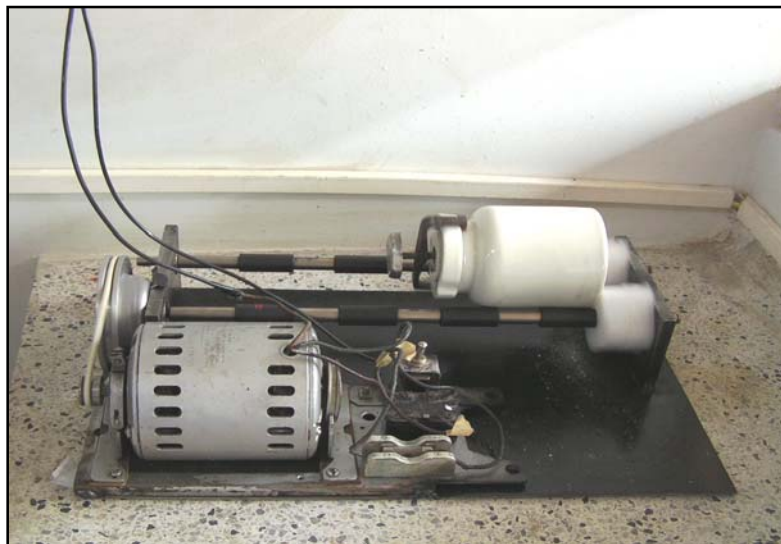


Figura 14. Molino rotatorio con el barril de trabajo.

3.4. TOMA DE RUGOSIDAD

Para la toma de los valores de rugosidad, se utilizó un microscopio interferométrico donde las piezas fueron ubicadas sobre un piezoeléctrico el cual permite que se lleve a cabo el fenómeno de Mirau (figura 15).

Las muestras fueron observadas por un objetivo de 50X, el microscopio tiene una cámara conectada, la cual lleva la imagen a un computador donde se encuentra el software encargado de procesar la información, arrojando como resultado imágenes de la topografía de la superficie observada y perfiles sobre los cuales se harán las lecturas de rugosidad con ayuda de un programa trabajado en Matlab.

En Matlab, se diseñó un programa (en conjunto con el profesor Arturo Plata, de la escuela de física), donde se analizó la imagen obtenida del interferómetro, siendo esta la superficie de la pieza que se divide en un número determinado de filas (eje X) y columnas (eje Y). Los valores del eje Z, representan la rugosidad; estos valores multiplicados por un factor, los convierten en micras. El factor es establecido por un software creado por el profesor Arturo Plata, a partir de la imagen captada por el interferómetro.

El valor numérico que definirá la rugosidad superficial del material es el R_a , se calcula en micras y es el parámetro más general y comúnmente utilizado para describir la rugosidad.

En investigación no hay normativa que regule el número de mediciones a realizar para obtener la rugosidad superficial. Sin embargo se pueden encontrar recomendaciones en la literatura. Quizás de todas ellas, la

más universalmente aplicable es la que propusieron Bennett y Mattsson (1989), sugiriendo que se debe realizar tantas lecturas como sea necesario para conseguir que la desviación estándar de Ra se encuentre entre 0,1 y 0,2, al promediar los parámetros. [8]

A las piezas de trabajo, se les tomó la rugosidad, antes y después del pulido mecánico y después del anodizado. Además, se les eliminó la grasa o impurezas presentes, ya que estas podían incrustarse en los valles de la rugosidad y distorsionar la lectura de la topografía de la pieza.



Figura 15. Interferómetro.

3.5. ANODIZADO

Antes realizar el anodizado de la aleación de Titanio Ti6Al4V, ELI, se requiere realizar una preparación adecuada de la superficie. Esto consiste en eliminar primero la grasa y suciedad que pueda existir en la superficie, ya que ésta impide la formación de la capa de óxido protectora. Posteriormente se elimina completamente la capa fina de óxido formada espontáneamente, para poder desarrollar mediante el anodizado una capa de óxido con un espesor deseado.

Todas las piezas a anodizar, fueron sometidas a una limpieza con ultrasonido por 90 segundos (figura 16), en una solución de bórax con trifosfato de sodio de pH = 9.11, para desengrasarlas y eliminar cualquier rastro de abrasivo. Se trabajó con agua deionizada todo el tiempo.



Figura 16. Ultrasonido.

Para la eliminación de la capa de óxido formada espontáneamente, puede sumergirse la pieza en ácidos diluidos; este procedimiento puede variar según el tipo de electrolito a utilizar.

3.5.1. ELECTROLITO DE ACIDO SULFURICO Y DE ACIDO SULFURICO CON ACIDO OXALICO

Se sometieron a un decapado con una mezcla de 150 ml ácido Nítrico (70%) y 10 ml ácido Fluorhídrico (40%) por tiempo de 1 a 2 minutos, luego se lavaron con agua y se introduce en la celda (figura 17) con el electrolito de composición según tabla 5a y tabla 5b respectivamente, donde se conecta a la fuente de potencia (figura 18) con un valor de voltaje establecido y finalmente se llevara a cabo la oxidación anódica dejando pasar un tiempo determinado de 3 minutos.

Después de anodizar, la pieza es lavada con agua y alcohol etílico de forma alterna donde luego se sometieron a un sellado con agua a una temperatura entre 80°C y 100°C durante 15 a 20 segundos con agitación.

La pieza es secada con aire frío de forma inmediata.



Figura 17. Celda de trabajo.

Solución ácido sulfúrico	1 M
Temperatura	24 ± 1°C
Ánodo	1 pieza de Ti6Al4V
Cátodo	2 Barras de Ti
Voltaje	10 – 110 V
Tiempo	Máximo 5 min.
Distancia ánodo - cátodo	20 cm aproximados

Tabla 5a. Solución de anodizado para el Ácido Sulfúrico y su condiciones de operación.



Figura 18. Fuente de potencia.

Solución ácido sulfúrico con ácido oxálico	2M
Temperatura	24 ± 1°C
Ánodo	1 pieza de Ti6Al4V
Cátodo	2 Barras de Ti
Voltaje	10 – 110 V
Tiempo	Máximo 5 min.
Distancia ánodo - cátodo	20 cm aproximados

Tabla 5b. Solución de anodizado para el ácido Sulfúrico + ácido Oxálico y sus condiciones de operación.

3.5.2. ELECTROLITO DE HIDROXIDO DE SODIO

Las piezas son sometidas a un decapado con Ácido Nítrico al 60% por un tiempo de 10 minutos y posteriormente en Ácido Fluorhídrico al 40% por un tiempo de 10 segundos, se lava con agua y se introduce en la celda (figura 17) con el electrolito de composición según la tabla 6, donde se conecta a la fuente de potencia (figura 18) con un valor de voltaje establecido y finalmente se llevaba a cabo la oxidación anódica dejando pasar un tiempo determinado de 5 minutos.

Después de ser anodizado, las piezas son lavadas con agua y alcohol etílico de forma alterna, donde luego son sometidas a un sellado con agua a una temperatura entre 80°C y 100°C durante 15 a 20 segundos con agitación; las piezas son secadas con aire frío de forma inmediata.

Solución hidróxido de sodio	0.1M
Temperatura	24 ± 1°C
Ánodo	1 pieza de Ti6Al4V
Cátodo	2 Barras de Ti
Voltaje	10 – 110 V
Tiempo	Máximo 5 min.
Distancia ánodo - cátodo	20 cm aproximados

Tabla 6. Solución de anodizado para el Hidróxido de Sodio y sus condiciones de operación.

3.6. DETERMINACION DEL TIEMPO DE EXPOSICION

A medida que se someten las piezas al anodizado, se analizó la variación del color y la intensidad de éste, para confirmar si el tiempo de exposición de 5 minutos era el indicado.

Luego se tomaron muestras de los colores más estables y se anodizaron a tiempos menores y mayores, para así identificar de forma precisa, el tiempo mínimo de exposición requerido.

3.7. VARIACION DE LA DENSIDAD DE CORRIENTE

3.7.1. DIFERENTES ELECTROLITOS Vs DENSIDAD DE CORRIENTE

La variación de la densidad de corriente de forma inicial, se analizó sometiendo tres piezas, como son: dos ganchos torácicos y un gancho pedicular, en cada uno de los tres electrolitos utilizados, que son: H_2SO_4 , NaOH y $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CH}_3\text{COOH}$, aplicando un mismo valor de voltaje en un mismo tiempo de exposición.

3.7.2. DIFERENTES VOLTAJES Vs DENSIDAD DE CORRIENTE

Se analizó la variación de la densidad de corriente a diferentes voltajes en cada uno de los electrolitos utilizados, (H_2SO_4 , NaOH y $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CH}_3\text{COOH}$) y con una misma forma y tamaño de pieza.

3.7.3. DIFERENTES FORMAS Y TAMAÑOS DE PIEZAS Vs DENSIDAD DE CORRIENTE

Se analizó la variación de la densidad de corriente respecto a la forma y tamaño que pueden presentar los diferentes implantes ortopédicos, por ejemplo: tornillo de reducción corto, tornillo mono axial de reducción, gancho torácico, tornillo poliaxial, tornillo poliaxial corto, placa y tornillo de reducción largo; a un mismo valor de voltaje y en un mismo electrolito.

Estos ensayos se determinaron con un Fluke; un equipo que almacena los valores de voltaje en un determinado rango tiempo.

Para determinar los valores de corriente, se instaló en la celda una resistencia térmica, (R), de 27.7Ω . Este valor de resistencia, fue el valor mínimo que se consiguió, para evitar alteraciones del consumo de corriente durante el proceso del anodizado.

El circuito equivalente (figura19), representa la conexión en serie de la resistencia térmica con respecto a la pieza de trabajo, y así garantizar que el paso de la corriente sea igual tanto por la pieza como por la resistencia.

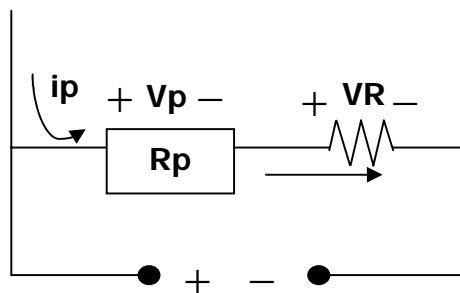


Figura 19. Esquema del circuito equivalente en la celda.

A partir de este esquema, se calcula el valor de la corriente (i_p), donde los valores de voltaje leídos (V_R) por el equipo, se dividieron por el valor de la resistencia térmica, ($V_R = i_p \cdot R$). Luego este valor de corriente, fue dividido por el área superficial de cada una de las piezas, para finalmente obtener el valor de la densidad de corriente.

4. RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS

4.1 CARACTERIZACIÓN DE LA ALEACIÓN Ti6Al4V, ELI

La medida de la dureza de la aleación Ti6Al4V, ELI, en estado de recocido y posterior mecanizado, es de aproximadamente 39 HRC (muy cercano a una acero AISI 1045) y tiene una microdureza de 364 HV; estos valores son muy similares a los presentados en la tabla 2.

Los valores son mayores, debido a que las piezas han sufrido una deformación (mecanizado), el cual han producido un endurecimiento del material.

Su estructura metalográfica, esta constituida por una fase α (parte clara) siendo la zona blanda y una fase β (parte oscura) siendo la zona dura del material.

La figura 20a, es la microestructura obtenida a partir de un corte longitudinal de una pieza de trabajo, revelando mas zonas oscuras, es decir mas fase β vista en esa dirección de corte.

La figura 20b, es la microestructura obtenida a partir de un corte transversal sobre la misma pieza, revelando una mayor zona blanca, es decir mas fase α vista en esta dirección de corte.

A pesar de no haber obtenido una microestructura similar a la figura 1, porque no proviene directamente de un proceso de recocido, sino de mecanizado; esta microestructura es característica también de una

aleación de Ti6Al4V, ELI; porque estas microestructuras difieren por las deformaciones producto del mecanizado de las piezas.

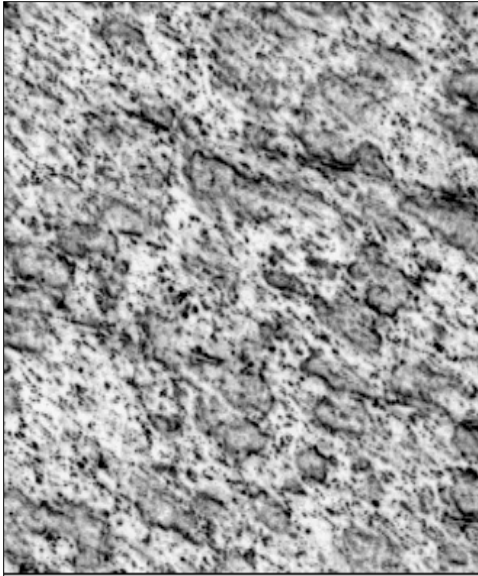


Figura 20a. Microestructura longitudinal a 50X, atacada con solución Kroll.

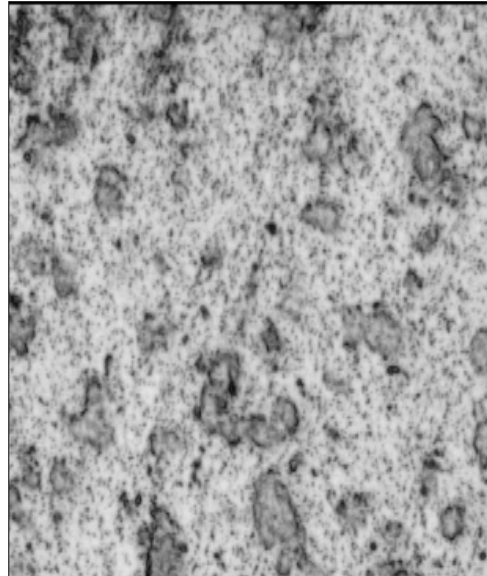


Figura 20a. Microestructura transversal a 50X, atacada con solución Kroll.

4.2 RUGOSIDAD

La primera toma de datos de rugosidad, se realizó sobre las placas cuadradas, pulidas con lija 400 y 600, teniendo presente que este material por ser dúctil, se manipuló con poca presión, ya que fácilmente en las caras planas de la pieza, podían formarse planos en diferentes direcciones y el rastro de las rayas serían muy marcadas, conllevando a resultados no esperados y lejanos a la realidad.

Todos los tornillos se observaron previamente al microscopio, para identificar y comparar que tan profundas son las marcas dejadas por el

proceso de mecanizado y así determinar un rango de rugosidad inicial, que tendrían todas las piezas antes de ensayarlas.

El interferómetro, nos ofreció un perfil de diferentes puntos analizados, una superficie de la pieza e imágenes de la topografía del material.

1. Resultados de la rugosidad de las piezas al paso de la lija 400:

La figura 21a, es la superficie seleccionada por el autor, que analizó el interferómetro; el cual indica el factor de conversión de 0.0075 con que se trabajó, para así conocer el valor de la rugosidad en micras, ubicado en el eje "z". Se observa la profundidad de las trazas dejadas por la lija.

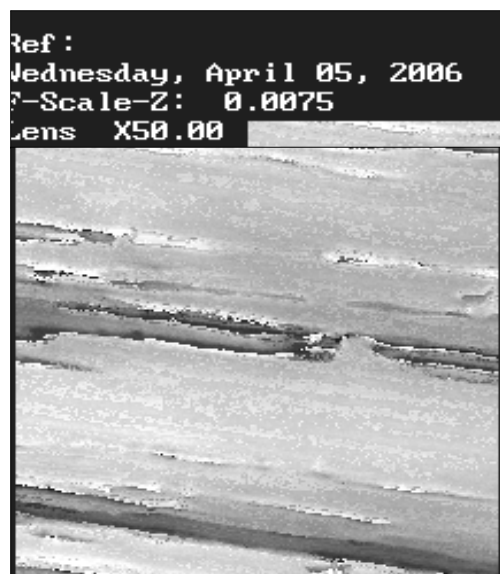


Figura 21a Superficie pulida con lija 400.

La figura 22b, es una imagen de la topografía de la superficie seleccionada, por medio del programa Matlab, (numeral 3.4). En esta

imagen se identifica el valor máximo de rugosidad leído, siendo de 1.5 μm al interior de la superficie.

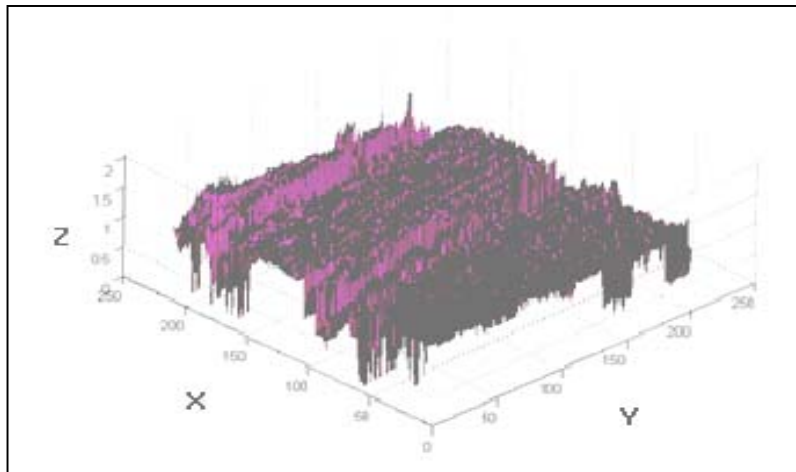
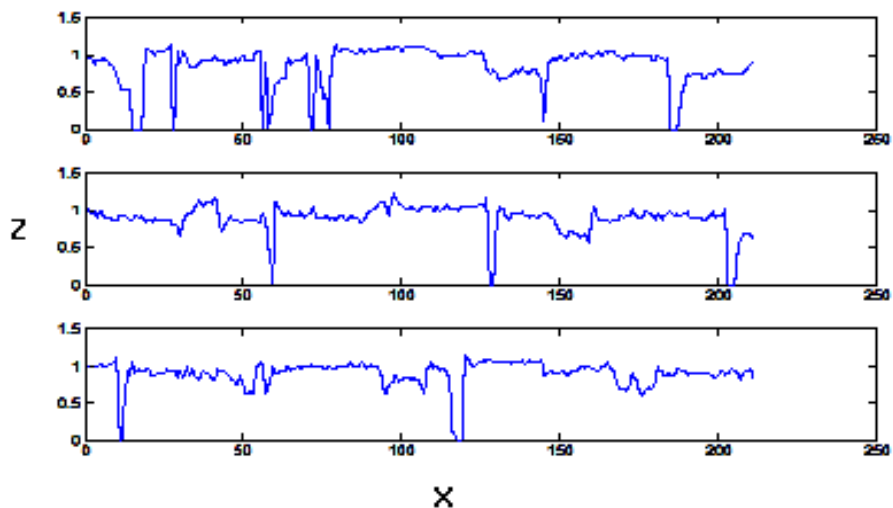


Figura 21b Topografía de la superficie pulida con lija 400.

La gráfica 3, es el perfil de la topografía, pero para una mayor claridad, solo se seleccionaron tres puntos intermedios de la superficie a través del eje "y", (tabla 7). Con estas curvas se obtienen valores más precisos de la rugosidad y una imagen mas detallada de la superficie.



Gráfica. 3 Perfiles de la topografía de la superficie pulida con lija 400.

2. Resultados de la rugosidad de las piezas al paso de la lija 600:

La figura 23a, es la superficie seleccionada por el autor, que analizó el interferómetro; donde a pesar de observarse algunas cavidades dejadas por las zonas duras del material que fueron removidas, (fase β); las trazas son mas suaves y continuas, dando una rugosidad mas uniforme. El factor de conversión, fue de 0.0054.



Figura 22a Superficie pulida con lija 600.

La figura 23b, es una imagen de la topografía de la superficie seleccionada, por medio del programa Matlab, (numeral 3.4). En esta imagen se observa una superficie con mas picos pero más amplios y uniformes. El valor máximo de rugosidad, es de $1\mu\text{m}$ aproximadamente, al interior de la superficie.

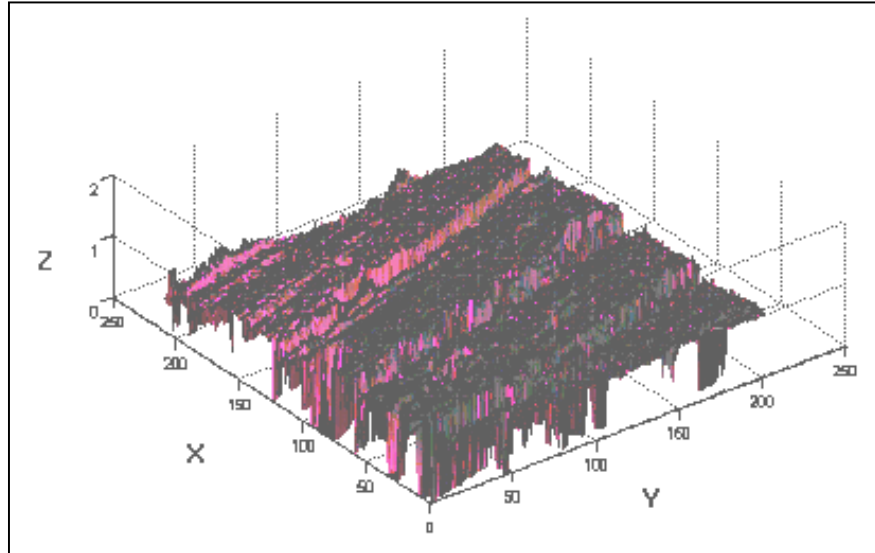
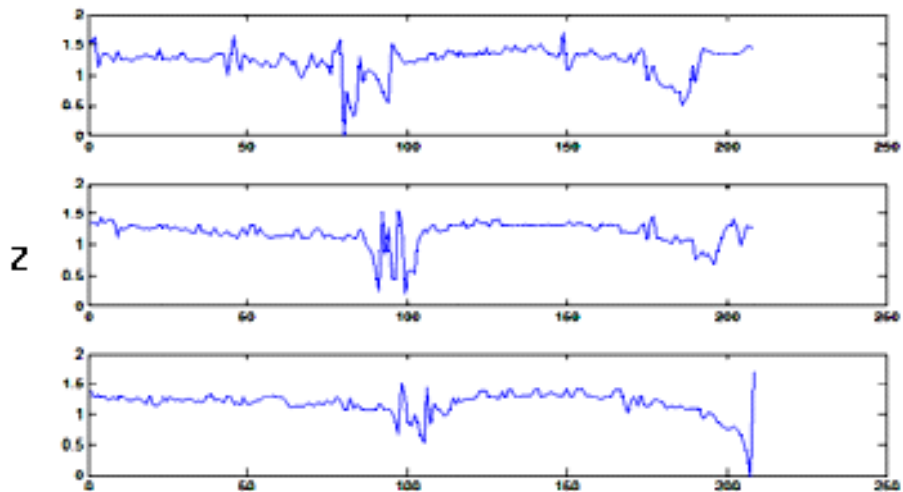


Figura 22b Topografía de la superficie pulida con lija 600.

La gráfica 4, es el perfil de la topografía, pero solo en tres puntos seleccionados de la superficie analizada a través del eje “y”. Con estas curvas se obtienen valores más precisos de la rugosidad obtenida al paso de la lija 600 y una imagen más clara de la rugosidad obtenida.



Gráfica. 4 Perfiles de la topografía de la superficie pulida con lija 600.

3. Resultados de la rugosidad de las piezas mecanizadas:

La figura 24a, es la superficie seleccionada por el autor, que analizó el interferómetro; el cual se observan trazas en diferentes direcciones, no muy profundas pero se diferencian de las anteriores, que son trazas también hacia el exterior de la superficie. El factor de conversión, fue de 0.0229.



Figura 23a Superficie de una pieza mecanizada.

La figura 24b, es una imagen de la topografía de la superficie seleccionada, por medio del programa Matlab, (numeral 3.4). En esta imagen se observan picos estrechos tanto al interior como al exterior de la superficie, además no presenta una rugosidad uniforme. El valor de rugosidad máximo es de 5 μm .

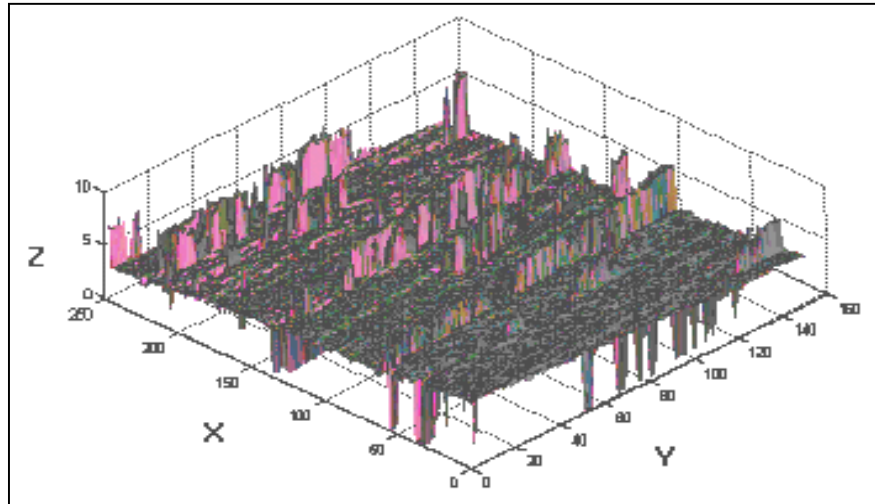
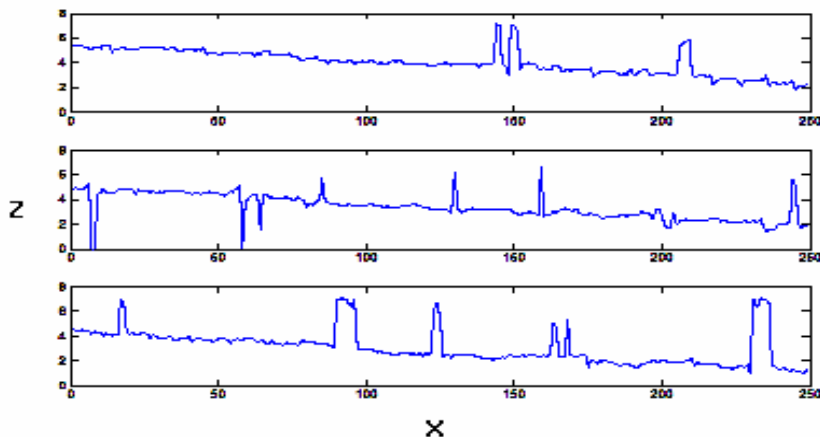


Figura 23b Topografía de la superficie de una pieza mecanizada.

La gráfica 5, es el perfil de la topografía, pero solo se seleccionaron tres puntos intermedios de la superficie analizada a través del eje “y”. Con estas curvas se obtienen valores más precisos de la rugosidad obtenida al paso de la lija 600. Aunque se observa una superficie muy uniforme en algunas zonas, los picos bruscos que se presentan, distorsionan la rugosidad resultante. Los picos hacia el exterior indican deformación del material más no una remoción de este.



Gráfica. 5 Perfiles de la topografía de la superficie de una pieza mecanizada.

Al analizar los perfiles, se calcularon los valores de rugosidad Ra, (tabla 7), y la desviación estándar respectiva; donde se obtuvieron los siguientes resultados:

Estado de la muestra	Línea de la matriz*		
	60	120	180
400	0,9708 μ	0,9584 μ	0,9532 μ
400a	1,0455 μ	1,0038 μ	1,0143 μ
400b	1,2630 μ	1,1886 μ	1,1727 μ
600	0,5051 μ	0,4987 μ	0,5049 μ
600a	0,7099 μ	0,7544 μ	0,7592 μ
600b	0,8547 μ	0,8948 μ	0,8967 μ
Tornillo	3,9500 μ	3,1867 μ	3,4488 μ
Tornillo1	4,4201 μ	3,8304 μ	3,0841 μ
Tornillo2	2,7586 μ	2,0632 μ	2,2963 μ
Tornillo3	4,0968 μ	3,8575 μ	3,6780 μ

Tabla 7. Valores de rugosidad de trabajo.

*La matriz está constituida de filas, siendo el eje X y columnas, siendo el eje Y: 60 - 120 – 180. Estos son los puntos donde se mide la rugosidad de la superficie analizada.

La rugosidad de una pieza que es pasada por lija 400 es de 1.0634 \pm 0.1149 μm , para la lija 600 es 0.7009 \pm 0.1670 μm y para las piezas provenientes del mecanizado es 3.3892 \pm 0.73 μm .

Los datos obtenidos son comparables, ya que en la literatura se encontraron valores de rugosidad para la lija 600 que coinciden con los obtenidos por medio del interferómetro. [28]

4. Pulido mecánico para disminuir la rugosidad en las piezas.

Los abrasivos utilizados fueron:

Carburo de silicio: pasante de malla 110 (125 μm).

Rutilo: 0.02 pulgadas (aprox. 841 μm = 20 mallas).

Alumina: 3 μm .

TiO₂ De Gussa-Hüls (70% anatasa- 30% Rutilo): 30 nm.

Al medir su rugosidad, se encontró que no hubo una disminución notoria, al contrario, al pulir con el carburo y el rutilo, tendió a aumentar la rugosidad, (tabla 8); pero al pulir con la alumina, la rugosidad no disminuyó mucho y se observó una mayor uniformidad de la superficie, que era parte del objetivo del pulido mecánico, la uniformidad.

Abrasivo	Columna de la matriz		
	60	120	180
Rutilo	5,1771	5,1714	4,9520
Rutilo1	2,6024	3,3124	2,9526
Carburo	3,8924	3,4833	3,0673
Carburo1	4,0579	5,2136	4,3202
Alumina	3,0801	2,5936	1,8772
Alumina1	5,1143	4,4757	3,9850
Anatasa	3,5996	3,5723	3,4720
Anatasa1	3,6717	3,1410	2,6255

Tabla 8. Rugosidad al paso de los abrasivos.

Por lo tanto, las piezas provenientes del mecanizado, solo se pulieron con el abrasivo alumina y por un tiempo de 20 minutos.

La figura 25a, es la superficie analizada, donde se observa las trazas hacia el exterior, dejadas por el mecanizado; pero de igual forma son suaves y continuas. El factor de conversión, fue de 0.0190.

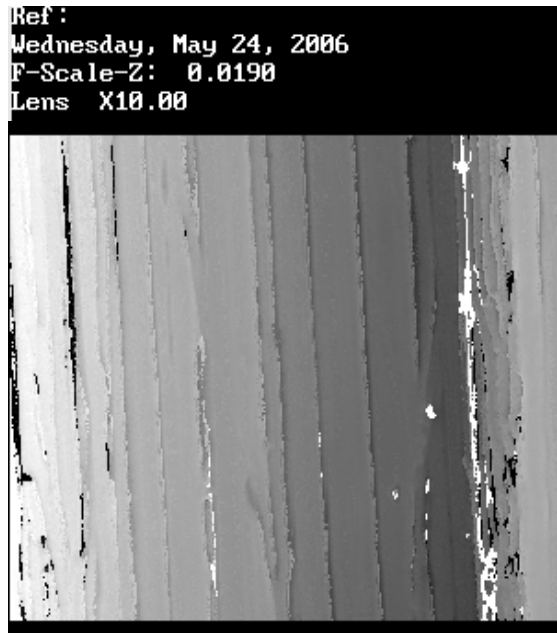


Figura 24a Superficie de una pieza mecanizada pulida con alumina

La figura 25b, es la topografía obtenida de la superficie pulida con alumina, el cual se observa una uniformidad a pesar de presentar unos picos tanto al interior como el exterior de la superficie. El valor de rugosidad es en promedio de $2.5\mu\text{m}$. Aunque los valores exactos obtenidos, fueron de: $2.7872 - 2.1182 - 1.6370\mu\text{m}$.

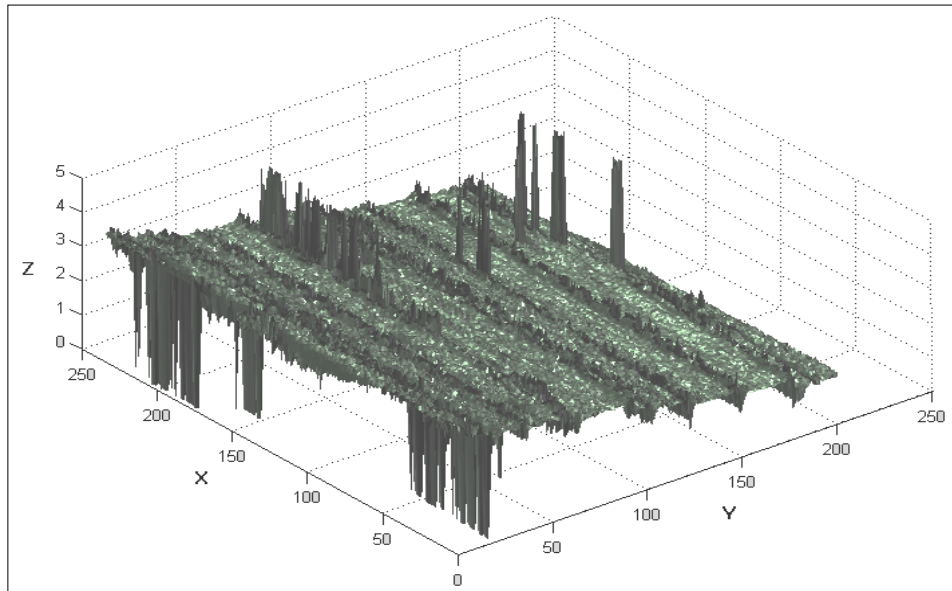
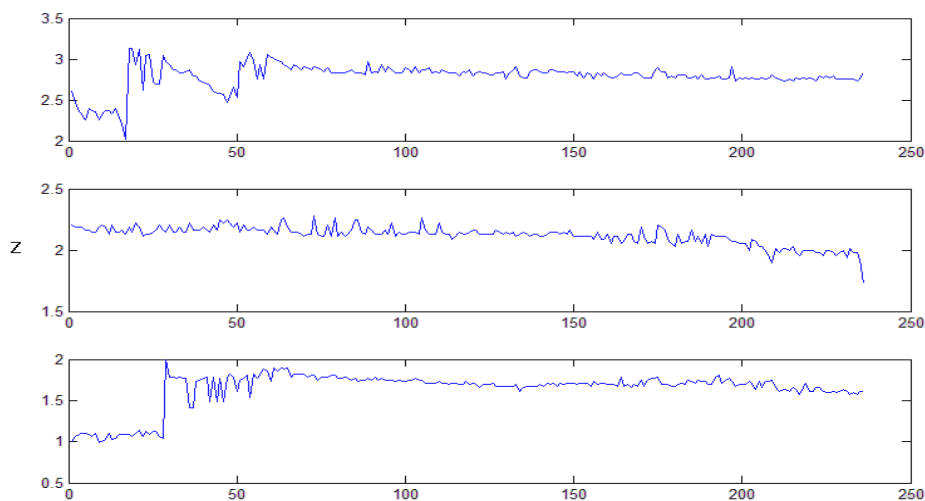


Figura 24b Topografía de la superficie de una pieza mecanizada pulida con alumina

La gráfica 6, es el perfil obtenido a partir de la topografía. Se observa de forma mas detallada, la rugosidad y algunos de los picos.



Gráfica 6. Perfiles de la topografía de una pieza mecanizada pulida con alumina.

Estas curvas comparadas con las curvas de la gráfica 5, es evidente el efecto positivo del pulido mecánico con el abrasivo alumina.

5. Rugosidad luego del anodizado.

Una placa pulida con lija 600 (rugosidad de 0.7009), fue anodizada en Ácido Sulfúrico a 50V. Se obtuvo el color característico, dorado, y los valores de rugosidad luego del anodizado, fueron de: 0,8945 μ - 0,8442 μ - 0,8400 μ .

La figura 26a, es la superficie anodizada y analizada; del cual se observa una apariencia diferente a las otras superficies, donde las trazas dejadas por el paso de la lija son evidentes, pero también se observan trazas del recubrimiento. El factor de conversión, fue de 0.0082.



Figura 25a Superficie de una pieza pulida con lija 600 y anodizada.

La figura 26b, es la topografía de la superficie anodizada, donde se observa que la superficie no tiende a ser plana, si no que conserva su rugosidad inicial.

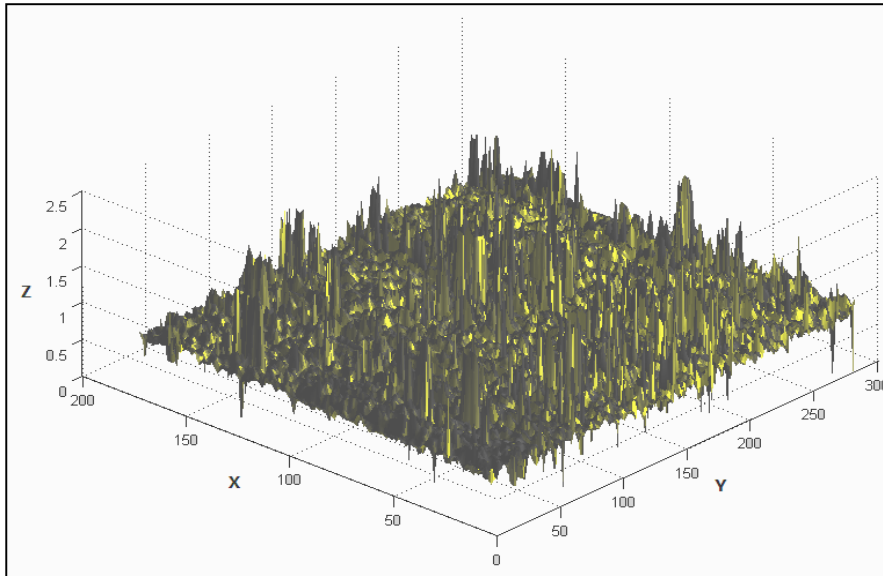
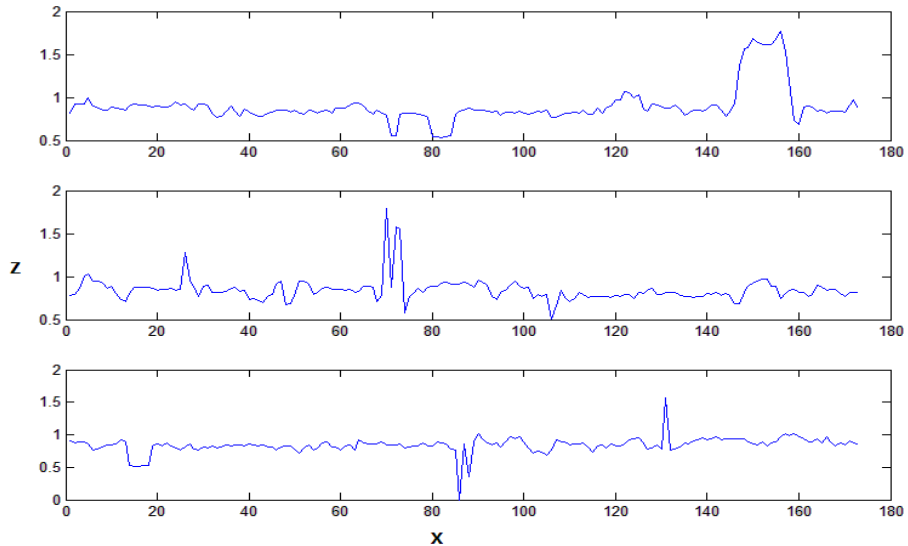


Figura 25b Topografía de la superficie de una pieza pulida con lija 600 y anodizada.

La gráfica 7, es el perfil de la topografía, del cual se observa como los picos son más abiertos y suaves, comparado con el perfil de la lija 600 (gráfica 4), pero conserva su profundidad a pesar del recubrimiento presente.



Gráfica 7. Perfiles de la topografía de una pieza pulida con lija 600 y anodizada.

4.3. ANODIZADO

4.3.1 ELECTROLITO DE ACIDO SULFURICO

Los ensayos realizados con este electrolito ($\text{pH} = 1.01$), fueron a partir de una concentración tomada directamente de la literatura al igual que el proceso de decapado (numeral 3.5.1) [1], donde desde un principio se obtuvieron resultados favorables.

En los primeros ensayos realizados, se observaba que las piezas al secarse, quedaban manchadas; por lo tanto se vio la necesidad de un sellado con agua caliente ($80^{\circ}\text{C} - 85^{\circ}\text{C}$). Los resultados fueron muy evidentes, porque el aspecto del color fue más uniforme, sin manchas de agua, debido a que el secado se lograba de forma rápida.

Como la fuente de potencia no presentó un indicador directo del voltaje, por lo tanto hubo la necesidad de establecer una relación entre el número señalado por la perilla (de 1 a 100) y el valor de voltaje entregado (de 0v a 110v). Para esto se realizaron unos ensayos previos con el fin de determinar el valor de voltaje preciso entregado según la posición de la perilla.

Con estos inconvenientes solucionados, a continuación se presentan los diferentes colores, (tabla 9 y figura 27), que se pueden obtener con este electrolito, dentro del rango de voltaje, aportado por la fuente.

POSICIÓN PERILLA*	VOLTAJE REAL	COLOR	TIEMPO (min.)
10	10.8	Café - dorado	3
15	16.5	Azul - morado	3
20	21.7	Azul oscuro	3
25	27.4	Azul cielo	3
30	33.3	Azul pálido	3
35	38.5	Azul acero	3
40	44.0	Verde claro	3
45	49.9	Amarillo limón	3
50	56.1	Dorado	3
55	61.8	Rosado – dorado	3
60	66.8	Morado claro	3
65	72.7	Azul – morado	3
75	82.5	Azul aguamarina	1
95	103.4	Gris oscuro	0.5

Tabla 9. Tabla de colores, H₂SO₄

* Es la posición de la perilla que representa un porcentaje del valor máximo de voltaje, que arroja la fuente potencia.

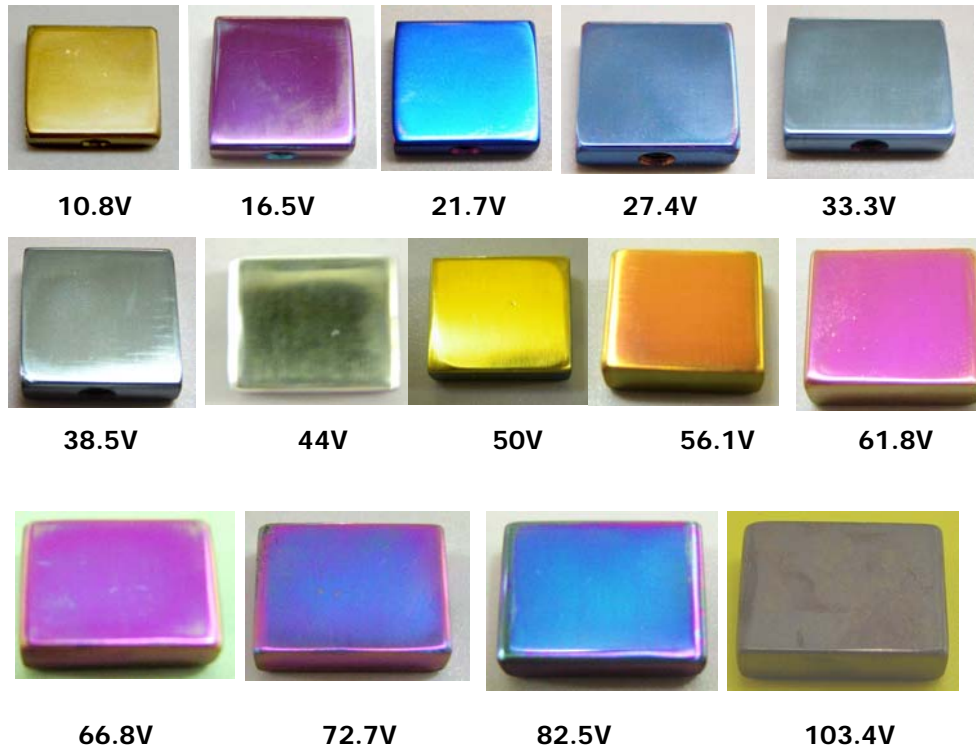


Figura 26 Gama de colores, H_2SO_4

Como se puede observar en la tabla 9, no hay un reporte de voltajes mayores de 82.5V, debido a que se presentó una gran emisión de gases y efervescencia en el ánodo; por ello estos dos últimos ensayos fueron a tiempos menores. Se decidió realizar el último ensayo con el valor máximo de voltaje para obtener un registro del color que se puede lograr bajo estas condiciones.

Los colores obtenidos con este electrolito, son brillantes; debido a que la rugosidad inicial no varía durante el proceso de decapado, ya que este proceso se encarga de remover el óxido formado naturalmente. Por lo tanto las piezas adquieren una brillantez que se conservaba en el proceso de anodizado.

Pero se observa que a los 103.4V, la pieza es opaca, dándose una superposición de capas que no dejar ver un color definido; debido a que en este punto, la gama de colores empieza de nuevo.

1. Determinación de los colores más estables.

Luego de finalizado el proceso de anodizado por cada uno de los voltaje, las piezas se manipularon con las manos y se dejaron a la intemperie, con el fin de identificar cuales presentaban alguna alteración del color al paso del tiempo o variación del color al cambiar el ángulo de incidencia de la luz.

Con base en esto, los colores más estables e inalterables con el electrolito de Ácido Sulfúrico, fueron los obtenidos a voltajes entre los 27.7V a 56.8V, es decir la gama de los azules, verdes y el dorado.

2. Influencia del tiempo de exposición.

Una vez determinados los colores estables, se realizaron ensayos a tiempos de 2, 3 y 5 minutos; tiempos escogidos por los autores, a partir de los cambios que se observaban durante el anodizado.

Se observó que pasado los 3 minutos, las piezas no presentaban un cambio notorio en la intensidad del color (figura 28); como si sucedió a tiempos menores a los 3 minutos, donde el color era de baja tonalidad, pero al manipularlo con las manos, no era estable. Con base en esto, se confirmó que el tiempo de exposición adecuado con el Ácido Sulfúrico, fue de 3 minutos.

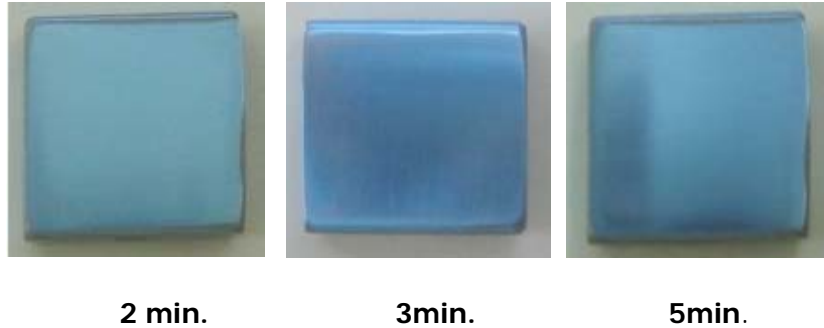


Figura 28 Piezas ensayadas a 27.4V en H₂SO₄ a 24°C

4.3.2. ELECTROLITO DE HIDROXIDO DE SODIO

Los primeros ensayos, se desarrollaron con una concentración inicial del electrolito tomada de la literatura. [14]. El proceso de sellado, (numeral 3.5.2), se realizó de igual forma que con el Ácido Sulfúrico, obteniendo buenos resultados.

El proceso de decapado se desarrolló de la siguiente manera: Se ensayó con los ácidos (nítrico y fluorhídrico) por separado, (numeral 3.5.2) donde las piezas tomaban un aspecto opaco e incluso finalizado el anodizado; y un segundo ensayo con la mezcla de ácidos, utilizado para el electrolito de ácido sulfúrico (numeral 3.5.1), donde las piezas adquirirían un aspecto brillante, incluso finalizado el anodizado.

Se determinó decapar con los ácidos por separados, porque como el ácido fluorhídrico que presenta una concentración más alta, es más agresivo, garantizando la eliminación total de la capa de óxido adquirida de forma natural.

Determinado el decapado, se empezaron a realizar los ensayos de anodizados, pero se observó que en el voltaje de 35V, se formaba una capa blanca (figura 29) y un picado en la superficie del ánodo, originándose en la unión soporte – pieza, a un tiempo menor a los 2 minutos.

Se ensayó a voltajes menores (25V y 30V), donde llegando a los 5 minutos, se empezaba a formar nuevamente la capa blanca y un leve picado en la unión soporte – pieza.

Se observaron las piezas al microscopio y por lo que se concluyó que la capa blanca fue una precipitación de NaOH; con base a esto, se disminuyó la concentración del electrolito a un valor de 1M, pero la precipitación se seguía presentando, en los mismos voltajes.

Se ensayó con una concentración mucho menor, de 0.1M, donde las piezas no se picaron ni hubo la formación de la capa blanca a voltajes por encima de los 35V.



Figura 29. Piezas ensayadas a 30V y 55V con NaOH 1M a 24°C.

La tabla 10 y la figura 30, indican los diferentes colores que se obtuvieron con este electrolito, de pH =11.56, siendo colores opacos. Aunque con este electrolito, los colores que se obtiene entre el verde claro y el rosado, requieren de un voltaje de menor valor, que el requerido con el ácido sulfúrico.

Se determinó, que el tiempo de exposición para el NaOH, es mayor respecto a los 3 minutos que requiere el proceso con el ácido sulfúrico, debido a la formación controlada de la capa de óxido, por la baja concentración del electrolito.

POSICION PERILLA	VOLTAJE REAL	COLOR	TIEMPO (min.)
10	9.5	Café	5
15	14.6	Morado	5
20	21.1	Azul oscuro	5
25	26.2	Azul cielo	5
30	31.5	Azul pálido	5
35	36.2	Azul acero	5
40	41.8	Verde claro	5
45	46.8	Dorado	5
50	52.3	Rosado-dorado	5
55	57.3	Fucsia	5
60	62.9	Lila	5
65	68.8	Azul-morado	5
70	74	Azul aguamarina	5
75	79.6	Verde	5
80	85.3	Verde aguamarina	5
85	91	Aguamarina manchado	5
90	98.5	Rosa -verde	5
95	105.2	Rosa-verde	5

Tabla 10. Tabla de colores, NaOH

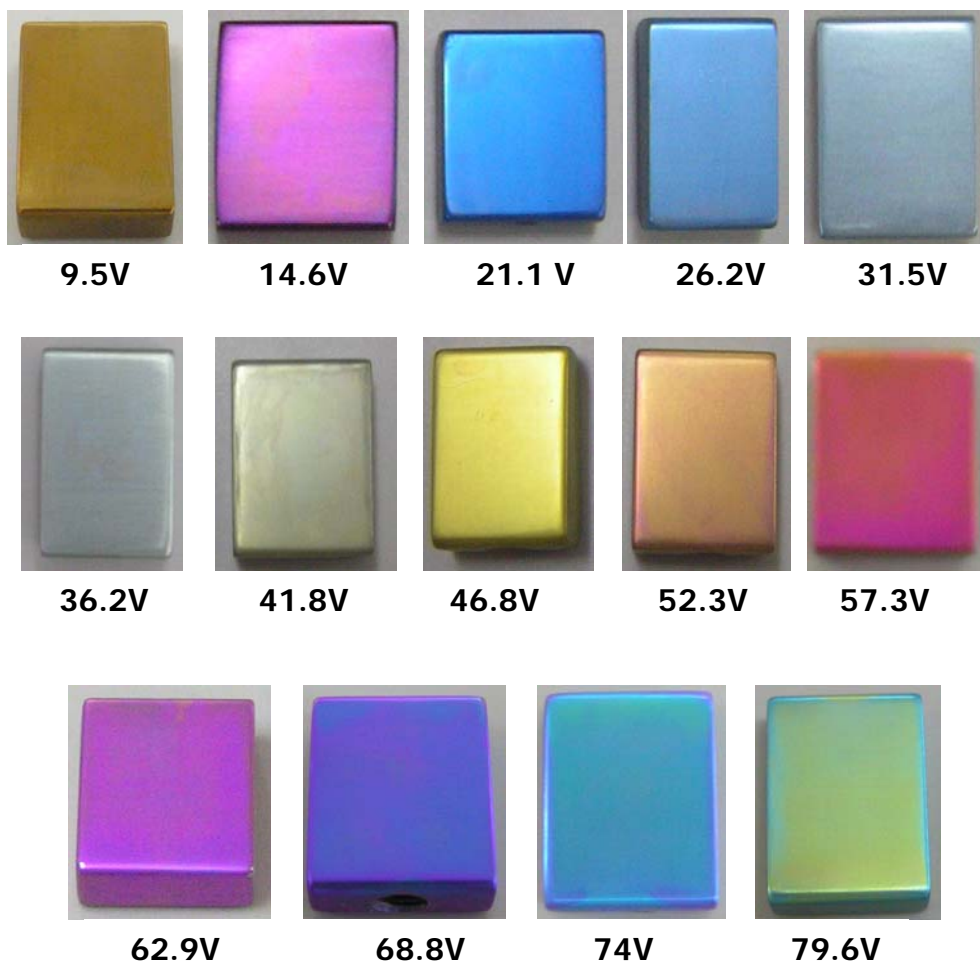


Figura 29. Gama de colores, NaOH

También se encontró que a voltaje mayores de 80V, no había una formación de capa uniforme, por el color adquirido, siendo un degrade de verde a azul claro (figura 31). Además las piezas quedaban muy manchadas a pesar del sellado.



Figura 30 Pieza ensayada a 82V en NaOH 1M a 24°C.

1. Determinación de los colores más estables.

Los colores más estables, que no presentaron ninguna alteración y ningún aspecto iridiscente con el NaOH, fueron a voltajes entre 26,2V y 52.3V; luego de manipularse con las manos y dejar las probetas al ambiente.

2. Influencia del tiempo de exposición.

Una vez determinados los colores estables, se realizaron ensayos a tiempos de 3, 5 y 7 minutos a un voltaje de 47.8V, (figura 32); tiempos escogidos por los autores, porque durante los ensayos se observó de forma evidente el cambio de color.

Se observa que a los 3 minutos, el color es diferente a la pieza expuesta a los 5 minutos. Por lo tanto se concluye que el tiempo mínimo de exposición para el NaOH, es de 5 minutos, ya que a los 7 minutos el color sigue siendo el mismo.

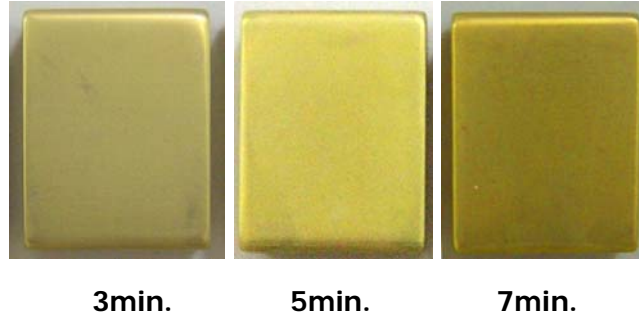


Figura 31. Piezas ensayadas a 46.8V en NaOH a 24°C.

4.3.3. ELECTROLITO DE ACIDO SULFURICO CON ACIDO OXALICO

Los ensayos realizados con este electrolito, fueron a pH = 0.82 y una concentración aproximadamente de 2M, [20]. El proceso de sellado y decapado (numeral 3.5.1), fue el mismo al utilizado con el electrolito de Ácido Sulfúrico.

Con este electrolito, el proceso de anodizado a voltajes superiores a los 50V, se observó que en el punto de contacto soporte - pieza, se formaba el color que se obtiene a voltajes mayores al aplicado. Esto es debido quizás, a la mayor concentración que presenta este electrolito y porque el punto de contacto soporte – pieza, tiene un mínimo valor de resistencia y además es el lugar de distribución de la corriente. También, a voltajes mayores a los 74.5V se presentó emisión de gases y formación de burbujas en el punto de contacto soporte - pieza del ánodo.

En la tabla 11, se reportan los voltajes y los colores obtenidos con el ácido sulfúrico + ácido oxálico, siendo colores muy brillantes, (figura

33). Los colores obtenidos a partir del voltaje 79.4V, no presentaron mucha variación, ya que es una combinación entre azul y verde, con un aspecto iridiscente.

# PERILLA	FUENTE (V)	COLOR	TIEMPO (min)
10	9.9	Ocre	3
15	15.4	Vinotinto	3
20	20.9	Morado oscuro	3
25	26.7	Azul cielo	3
30	31.5	Azul pálido	3
35	37.8	Azul acero	3
40	42.7	Verde	3
45	47.9	Amarillo limón	3
50	53.1	Dorado	3
55	58.6	Dorado-rosado	3
60	62.5	Fucsia	3
65	68.7	Morado	3
70	74.5	Morado-azul	3
75	79.4	Azul verdoso	1
80	84.8	Verde-azul	35 seg
85	89.5	Rosado-verde	15 seg

Tabla 11. Tabla de colores, $H_2SO_4 + CH_3COOH$



Figura 32. Gama de colores $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CH}_3\text{COOH}$

1. Determinación de los colores más estables.

Con este electrolito, la mayoría de los colores fueron estables desde un voltaje de 15.4V hasta 58.6V.

2. Influencia del tiempo de exposición.

Una vez determinados los colores estables, el desarrollo de la influencia del tiempo de exposición, fue igual al ácido sulfúrico. A tiempos de 2, 3 y 5 minutos a un voltaje de 62.5V, (figura 34). Como se observa, el color a los 2 minutos presenta una intensidad menor al color obtenido a los 3 minutos; siendo constante este hasta los 5 minutos de exposición.

Por lo tanto, el tiempo mínimo de exposición recomendado para el ácido sulfúrico + ácido oxálico, es de 3 minutos.

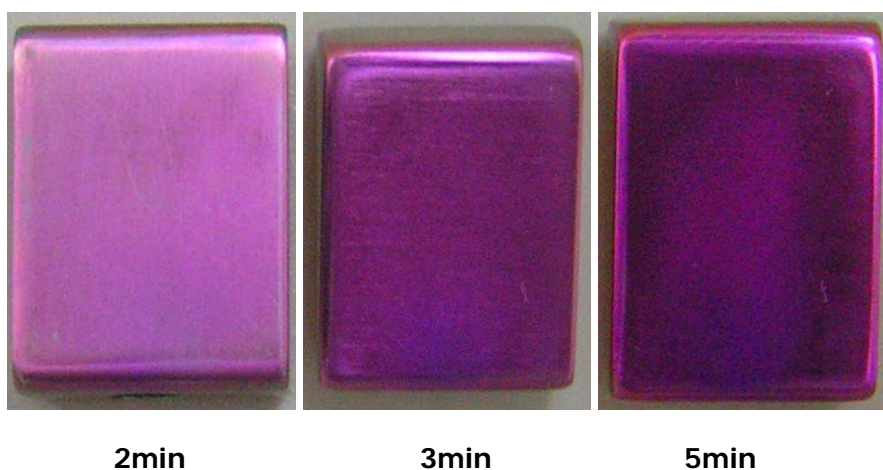


Figura 33 Piezas ensayadas a 62.5V en $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CH}_3\text{COOH}$ a 24°C .

4.4. VARIACION DE LA DENSIDAD DE CORRIENTE

4.4.1. DIFERENTES ELECTROLITOS Vs DENSIDAD DE CORRIENTE

Las piezas ensayadas, fueron ganchos torácicos y ganchos pedicular, como se indica en la figura 35. Estas piezas presentan un aspecto final característico, tanto en su color como en su brillo para los ácidos y un color opaco para el NaOH

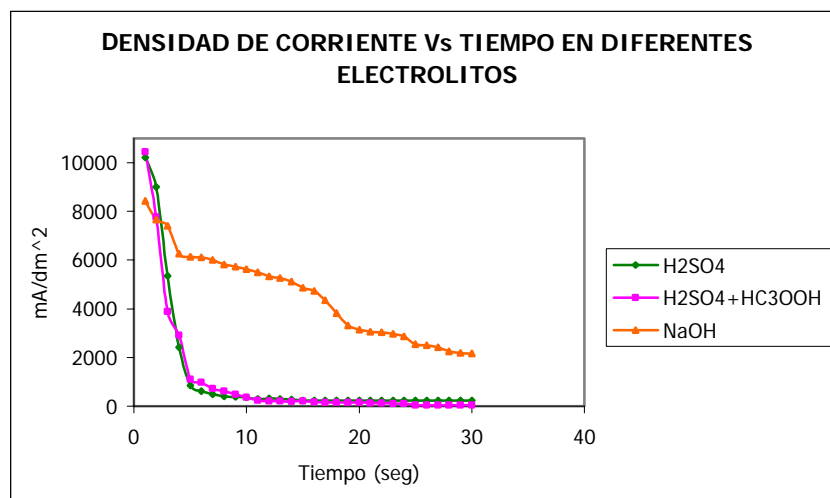


Figura 34 Ganchos torácicos y gancho pedicular ensayados en H_2SO_4 , $H_2SO_4 + CH_3COOH$ y NaOH.

Como se observa en la gráfica 8, el valor inicial obtenido de la densidad de corriente, para los electrolitos H_2SO_4 , y $H_2SO_4 + CH_3COOH$, son muy cercanos, debido a que su componente principal el ácido Sulfúrico, proporciona un comportamiento rápido y similar durante el proceso de anodizado, dando la formación de capas uniformes.

Pero el electrolito de ácido Sulfúrico + ácido Oxálico, presenta un valor inicial de densidad de corriente mayor, debido a que el oxálico, acelera aún mas, el proceso de formación de las capas.

La curva con el NaOH, presenta un proceso más lento, debido a su baja concentración, pero de igual manera da la formación de capas más densas.



Gráfica 8. Curvas de densidad de corriente en H₂SO₄, H₂SO₄ + CH₃COOH y NaOH a 40V por 30 seg y a 24°C.

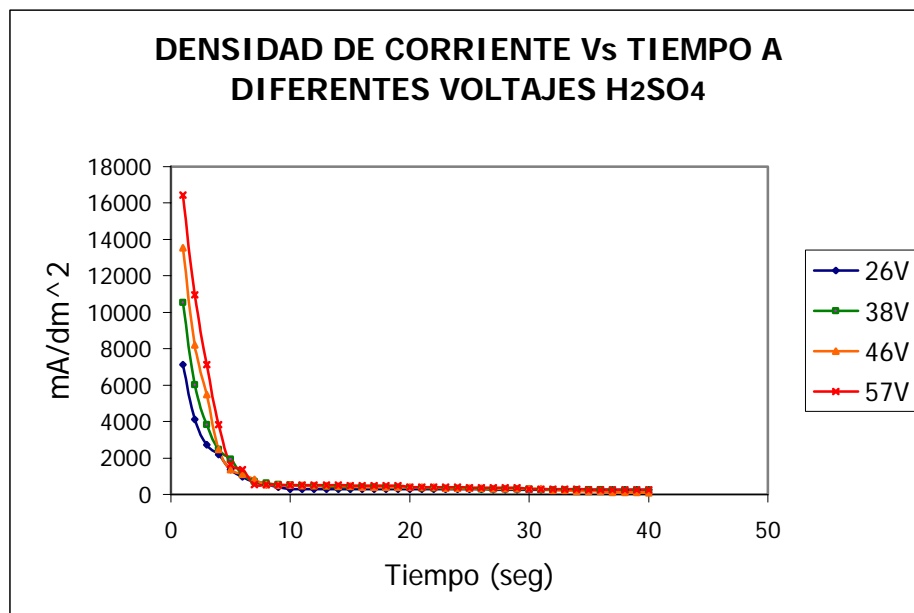
Este comportamiento de las curvas, era lo esperado, según lo encontrado en la literatura. [1]

4.4.2. DIFERENTES VOLTAJES Vs DENSIDAD DE CORRIENTE

En las siguientes curvas (gráficas 9, 10 y 11), se observa que los valores de densidad de corriente son mayores a medida que se aplican voltajes mayores. Este comportamiento era el esperado, debido a que

el proceso de anodizado desde un principio, no presenta ninguna resistencia al paso de la corriente, es decir que la pieza consumirá toda la corriente que se le aplique.

Pasado el tiempo, las curvas se encuentran en un punto donde el crecimiento de la capa o el consumo de corriente, es constante y mínimo. Esto se debe a que la capa formada ofrece gran resistencia al consumo de la corriente.

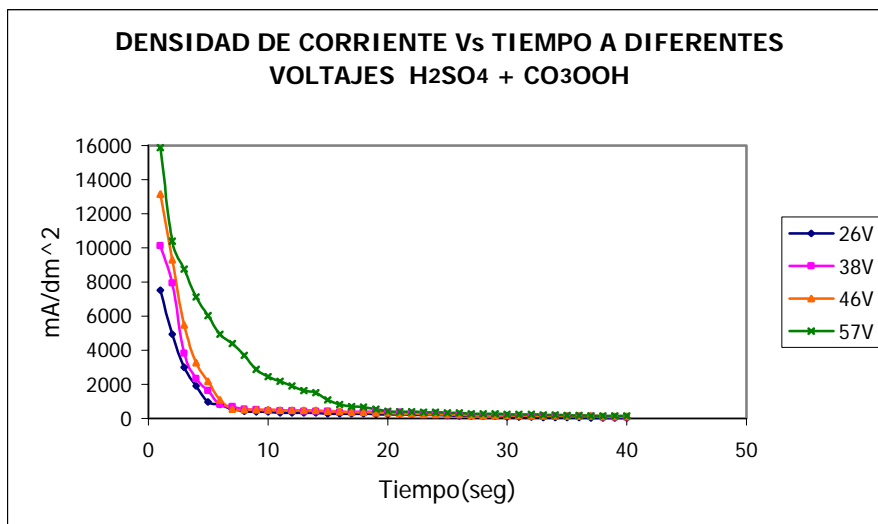


Gráfica 9. Curvas de densidad de corriente en H₂SO₄ por 40 seg y a 24°C.

Las piezas ensayadas (figura 36), fueron tornillos poliaxiales, el cual presentan el color característico para cada voltaje (según tabla 9) y un aspecto brillante para el ácido Sulfúrico.



Figura 35. Tornillos poliaxiales en H_2SO_4 , a. 26V, b. 38V, c. 46V y d. 57V.



Gráfica 10. Curvas de densidad de corriente en $H_2SO_4 + CH_3COOH$ por 40 seg y a $24^\circ C$.

Las piezas ensayadas (figura 37), fueron tornillos poliaxiales que presentan gran brillantez, algo característico del Ácido Sulfúrico + Ácido Oxálico. Además el color obtenido para cada voltaje es el establecido, según tabla 10.

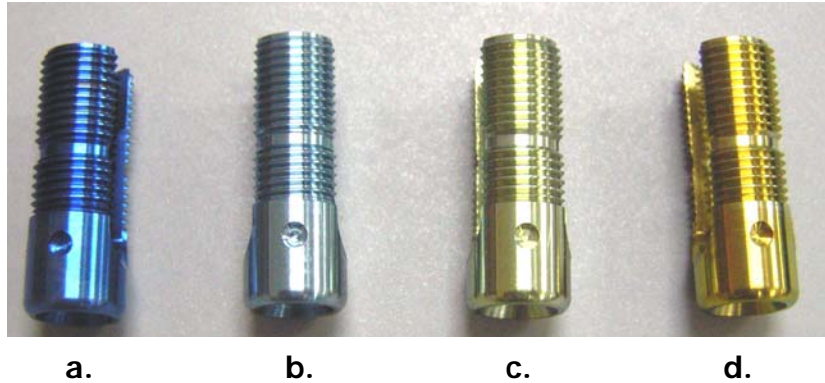
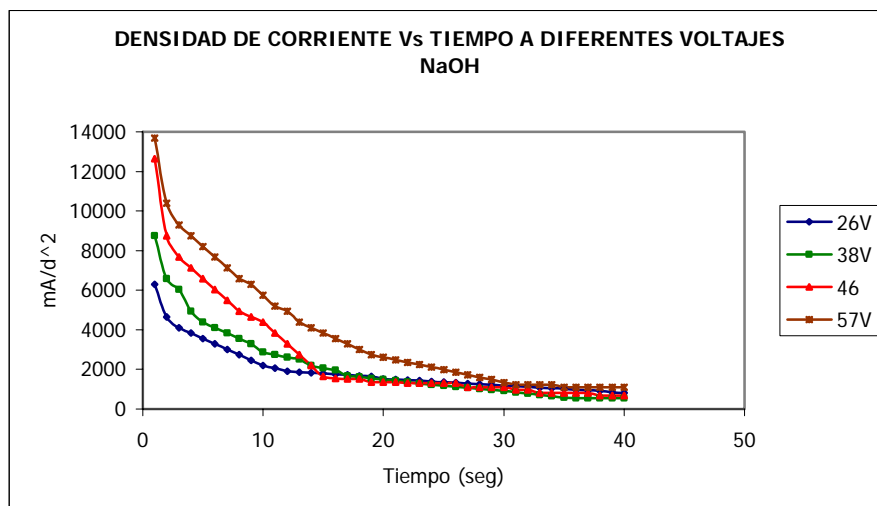


Figura 36. Tornillos poliaxiales en $H_2SO_4 + CH_3COOH$,
a. 26V, b. 38V, c. 46V y d. 57V.



Gráfica 11. Curvas de densidad de corriente en NaOH por 40 seg y a 24°C.

Las curvas obtenidas en NaOH, presentan un descenso de la densidad de corriente en un largo tiempo, debido a que el proceso de anodizado con este electrolito, es más lento. Pero de igual forma, pasado el tiempo, presentan el punto de encuentro entre las curvas, indicando el

constante y mínimo crecimiento de la capa de óxido y el consumo de la corriente.

Las piezas ensayadas (figura 38), fueron tornillos poliaxiales, con su color respectivo al voltaje aplicado y con su aspecto opaco debido al proceso de decapado utilizado para este electrolito.

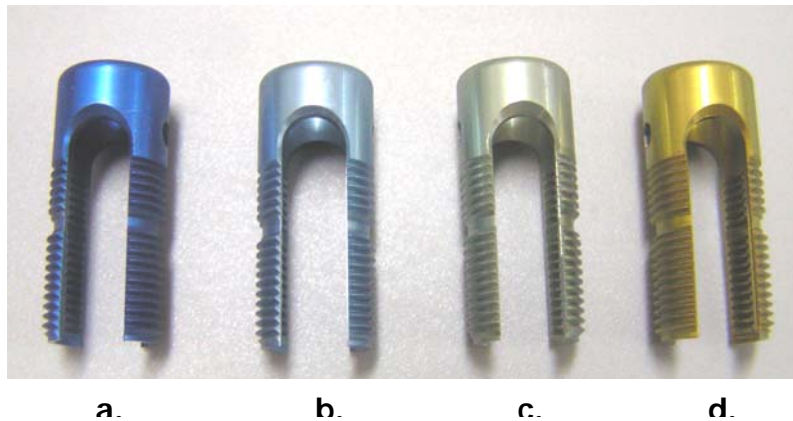


Figura 37 Tornillos poliaxiales en NaOH, a. 26V, b. 38V, c. 46V y d. 57V.

4.4.3. DIFERENTES FORMAS Y TAMAÑOS DE PIEZAS Vs DENSIDAD DE CORRIENTE

De izquierda a derecha, las piezas ensayadas (figura 38), fueron: **1.** Tornillo de reducción corto, **2.** Tornillo monoaxial de reducción, **3.**

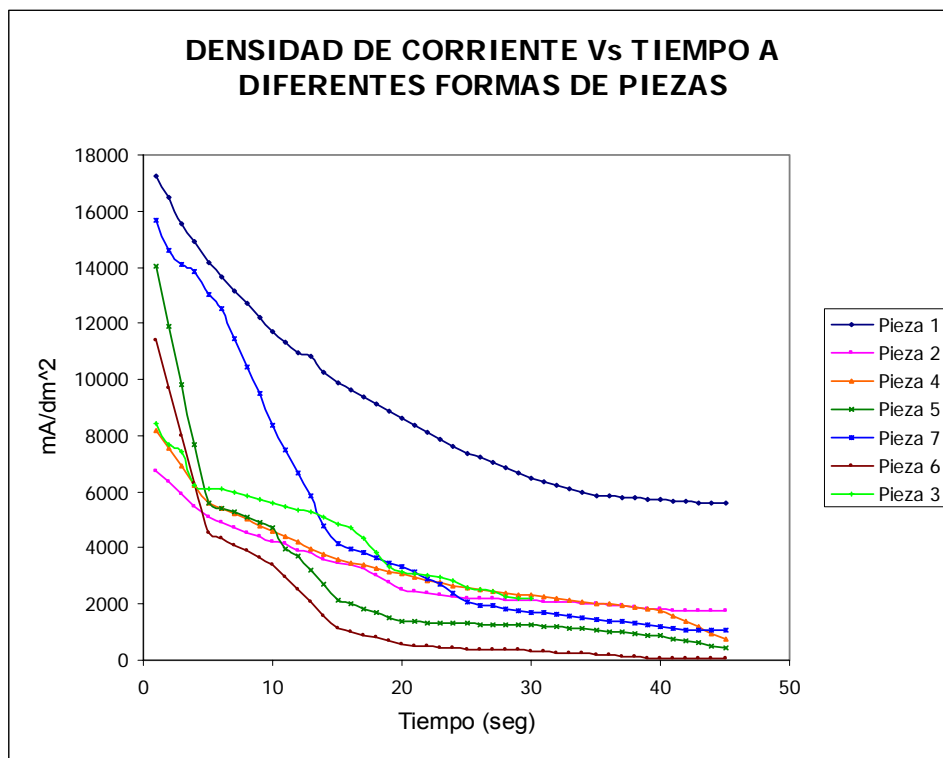
Gancho torácico, 4. Tornillo poliaxial, 5. Tornillo poliaxial corto, 6. Placa y 7. Tornillo de reducción largo.



Fig. 38 Implantes ortopédicos de diferentes formas y tamaños en NaOH a 40V hasta 45 seg.

En las curvas presentadas en la gráfica 12, se observa que cada tipo de implante ortopédico, describe un comportamiento particular, a pesar de aplicarse el mismo valor de voltaje; indicando que la forma y tamaño de la pieza es un factor muy importante a tener en cuenta en el proceso de anodizado. Es decir, que antes de los 2 minutos transcurridos del anodizado, la velocidad de crecimiento de la capa de óxido es diferente para cada tipo de pieza. Aunque se debe tener presente, que pasado el tiempo mínimo de exposición (5 minutos) el color final que se obtiene, es el establecido en la tabla 10, donde se relaciona el voltaje aplicado y el color obtenido de la pieza.

Las curvas presentan una caída de densidad de corriente en un largo tiempo, por la concentración del electrolito e independiente a la forma y tamaño de las piezas.



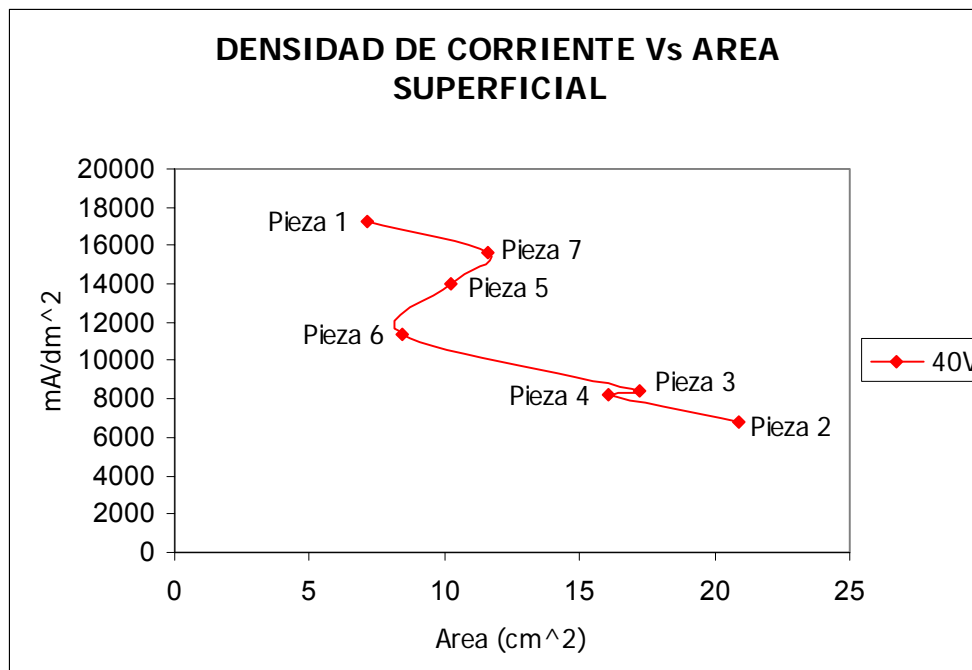
Gráfica 12. Curvas de densidad de corriente en NaOH a 40V por 45 seg y a 24°C.

Como se observa en la gráfica 13, el valor de la densidad de corriente inicial, está relacionada con el área superficial de las piezas (tabla 12). Este comportamiento se debe a que a menor área superficial, menor resistencia al paso de la corriente durante el proceso de anodizado.

Pero también se observa que las piezas con valor de área superficial similar, que presentan formas más complejas (roscas) su valor inicial de densidad de corriente aumenta y las piezas con formas sencillas (superficie lisa), su valor inicial de densidad de corriente es menor.

	Tipo de piezas	Área	Densidad de corriente inicial
Pieza 1	Tornillo de reducción corto	0.0715dm ²	17251.47 mA/dm ²
Pieza 2	Tornillo monoaxial de reducción	0.2086dm ²	6757.86 mA/dm ²
Pieza 3	Gancho torácico	0.1724dm ²	8432.39 mA/dm ²
Pieza 4	Tornillo poliaxial	0.1604dm ²	8176.86 mA/dm ²
Pieza 5	Tornillo poliaxial corto	0.1021dm ²	14022.70 mA/dm ²
Pieza 6	Placa	0.0845dm ²	11402.81 mA/dm ²
Pieza 7	Tornillo de reducción largo	0.1159dm ²	15640.07 mA/dm ²

Tabla 12. Implantes ortopédicos utilizados con su área de exposición.



Gráfica 13. Curva de densidad de corriente vs área de exposición.

Se encontró, que para áreas superficiales muy cercanas, por ejemplo: pieza 5 =0.1021 dm² y pieza 7 =0.1159dm²; pero con formas muy

diferentes, el valor inicial de la densidad de corriente, difieren de forma notoria. Esto se debe a que una pieza no presenta áreas planas o sin cambios abruptos de sección, (rosca u orificio), aportando mayor resistencia, mientras que la otra pieza presenta áreas planas y una sección mínima de rosca.

También se encontró, que para áreas superficiales muy cercanas, por ejemplo: pieza 4 =0.1604 dm² y pieza 3 =0.1724 dm², pero con formas muy similares (iguales secciones planas y secciones con rosca), el valor inicial de la densidad de corriente, fue muy cercano.

CONCLUSIONES

1. Se estudió y desarrolló el proceso de anodizado para tres electrolitos, encontrando las condiciones de decapado, anodizado y sellado para cada electrolito, teniendo en cuenta las diferentes formas de los implantes, donde se destacan los siguientes aspectos:
 - a) La relación voltaje – color en el ácido sulfúrico y ácido sulfúrico + ácido oxálico es constante.
 - b) La relación voltaje – color para el NaOH, varia el color en el rango de voltaje de 41.8V y 57.3V, debido a que el proceso tiene una cinética lenta con respecto a los dos electrolitos anteriores.
 - c) El efecto del tiempo de exposición en voltajes mayores a 26.2V, es muy notorio, ya que presentaban una variación tanto en el color como en la intensidad de éste. Por esto, se determinó que el tiempo mínimo de exposición fuera de 5 minutos para el NaOH.
 - d) El efecto del tiempo de exposición para el ácido sulfúrico y ácido sulfúrico + ácido oxálico, se determino que fuera de 3 minutos ya que pasado este tiempo no se observo ninguna variación, especialmente entre 26.7V y 53.1V.
2. Los valores de rugosidad trabajados en este estudio, no afectan el proceso de formación y crecimiento de la capa de óxido de titanio, porque el valor de la rugosidad de la pieza antes y

después del anodizado no varía, y el aspecto final del color (intensidad y brillo), es el mismo.

3. Se encontró que la brillantez final del color de la pieza, es dependiente del proceso de decapado aplicado; debido al fuerte ataque químico que sufre la pieza al decaparse con soluciones por separado, mientras que una mezcla de soluciones el decapado es mas suave, conservado el brillo inicial de la pieza.
4. El tiempo de exposición fue de 3 minutos para el ácido sulfúrico y ácido sulfúrico + ácido oxálico, el cual se obtuvieron colores estables, sin manchas ni aspecto de iridiscencia.
5. La determinación del tiempo conlleva a concluir que el voltaje de formación de la capa más estable, está entre los 27 y 55 voltios para cada uno de los electrolitos estudiados. Porque desde el inicio del anodizado (aplicación del voltaje), el tono del color es el mismo, indicando un crecimiento uniforme de la capa.
6. Aunque el valor inicial de la densidad de corriente fue diferente para cada forma y tamaño de pieza, no se observó ninguna variación notoria en el color final obtenido, a un mismo voltaje.
7. El electrolito más indicado para anodizar los implantes ortopédicos, es el NaOH, porque su capa es más apta para futuros tratamiento de hidroxiapatita y se requiere de un menor voltaje para obtener un espesor mayor (a partir del color obtenido) de capa de dióxido de titanio.

RECOMENDACIONES

1. Se recomienda para futuros trabajos, medir el espesor de las capas de dióxido de titanio, obtenidas para cada voltaje y tipo de electrolito e identificar si se presentan alguna variación notoria.
2. Con el fin de identificar la composición de la capa, se recomienda realizar el análisis químico de la misma, para cada electrolito, e identificar si se presenta algún elemento del electrolito en el recubrimiento.
3. Realizar ensayos mecánicos de resistencia a la fricción, para confirmar el rango de voltaje que proporciona capas estables y adherentes.
4. Someter las piezas a fluidos fisiológicos, para evaluar la resistencia a la corrosión de los implantes ortopédicos, antes y después del anodizado.

BIBLIOGRAFIA

1. A.K. Sharma. Anodizing Titanium for space applications. Thermal Systems Division, ISRO Satellite Centre. Bangalore, India. (1992)
2. A. Pérez del Pino., Coloración del titanio mediante el tratamiento superficial de oxidación con láser. Universidad de Barcelona. (2003)
3. Andrei Ghicov, Hiroaki Tsuchiya, Jan M, Macak, Patrik Schmuki. Titanium oxide nanotubes prepared in phosphate electrolytes. *Electrochemistry communications* (2005)
4. A. Afir, M. Achour, N. Saoula, X-ray diffraction study of Ti-O-C system at high temperature and in a continuous vacuum. *Journal Alloys Compounds*. Vol 288. (1999).
5. D.M. Brunette, P. Tengvall, M. Textor, P. Thomsen. *Titanium in Medicine*. (2000)
6. Dorr L.D., Bloebaum R., Emmanuel J., Meldrum R., Histologic, Biochemical and ion analysis of tissue and fluids retrieved during total hip arthroplasty, *Clinical Orthopaedic and Related Research*, 261, pp. 82-95. (1990)
7. Delplancke J.L., Garnier A., Massiani Y., Winand R. Influence of the anodizing procedure on the structure and the properties of titanium oxide films and its effect on copper nucleation. *Electrochimica* vol. 39 (1993)

8. Fabregat Arnal, Gerard. Mejora de la resistencia ala corrosión de titanio mediante sellado. Universidad de Cataluña (2005)
9. Goldberg Ray J., Gilber Jemery L. The electrochemical and mechanical behavior of passivated and TiN/AlN – coated CoCrMo and Ti6Al4V alloys. Biomaterials Vol 25(2004)
10. Gobbo, Pierre. Anodizado por medio de un plasma químico de Ti6Al4V para implantes dentales. Universidad de Cataluña (2006)
11. Hirakawa K., Bauer T.W., Stulberg B.N. Wilde A.H., Secic M., Characterization and comparison of wear debris from failed total hip implants of different types, Journal of Bone and Joint Surgery. The Journal of Bone and Joint Surgery 78:1235-43 (1996)
12. H.K. Pulker, Coatings on Glass, Elsevier, Segunda edición elsevier, 293 pp. (1984)
13. Habazaki H., Uozumi M., Cono H., Shimizu K. Skeldon P., Thompson G.E., Crystallization of anodic titania on titanium and its alloys. Corrosion Science 45 (2002) 2063- 2073
14. Her-Hsiung Huang, Szu-Jung Pan, Yu-Ling Lai, Tzu-Hsin Lee, Chun-Cheng Chen, Fu-Hsing Lu. Osteoblast-like cell initial adhesion onto a network-structured titanium oxide layer Scripta Materialia. Volumen 51 (2004)
15. J. R. De Fore, .J. Opt. Soc. Am., 41, 417. (1951).

16. J. Cl. Puipe, Surface Treatments of Titanium Implants. European cells and Materials, Vol 5. Suppl. 1. (2003)
17. J.L Deplancke, M. Degrez, A. Fontana y R. Winand. Self-Colour anodizing of titanium. Surface Technology, 16 (1982) 153 - 162
18. J. Apesteguya y G.S. Duffo. Películas anódicas sobre titanio. Caracterización para su aplicación en implantes oseointegrables. Jornadas SAM 2000 - IV Coloquio Latinoamericano de Fractura y Fatiga, 759-765 (2000)
19. K. Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology 24. Wiley-Interscience Publication, New York. (1997)
20. Metalast, Technical reports. Anodizing Titanium and Evaluation of anodizing process capability.
21. Norma ASTM F-136. (2002)
22. Polmear I.J., Light Alloys Metallurgy of the light metals (3^a edition), ed. Arnold, Great Britain. (1995)
23. Roger S.D., Howie D.W., Haynes D.R., Percy M.J., The in vitro response to particulate titanium alloy. Medical application of titanium and its alloys, editors Brown S.A. (1996)
24. R. Chiesa, E. Sandrini, M. Santin, G. Rondelli, A. Cigada. Osteointegration of titanium and its alloys by anodic spark

deposition and other electrochemical techniques: a review.
Journal of Applied Biomaterials and Biomechanics. (2003)

25. R.J.D. Tilley, Colour and the Optical Properties of Materials. John Wiley and Sons LTD, Chichester. (2000)

26. Shanbhag A.S., Jacobs J.J., Black J., Galante J.O., Glant T.T.,
Effects of particles of fibroblast proliferation and bone resorption
in vitro, Clinical Orthopaedics, 324. (1997)

27. Welsh G, Boyer R., Collins E.W., Material Properties Hand-book:
Titanium alloys, ASM, Ohio, EE.UU. (1994)

28. W. Chrzanowski, J. Szewczenko, J. Tyrlik-Held, J. Marciniak, J.
Zak. Influence of the anodic oxidation on the physicochemical
properties of the Ti6Al4V ELI alloy. Advances in Materials and
Processing Technology (2005)

29. www.prodigyweb.net.mx

30. www.icmm.csic.es

31. www.tdx.cesca.es

32. www.ranf.com

33. www.es.wikipedia.org/wiki/Birrefringencia

34. [tolueno.shtml](#)

35. www.matweb.com