

**OBTENCIÓN DE RECUBRIMIENTOS DE FOSFATO DE CALCIO SOBRE
SISTRATOS DE Ti6Al4V POR MEDIO DE LA TÉCNICA DE ANODIZADO
POR PLASMA QUÍMICO**

**LEIDY BIBIANA RAMÍREZ PARADA
YULY KATHERINE VESGA PRADA**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2007

**OBTENCIÓN DE RECUBRIMIENTOS DE FOSFATO DE CALCIO SOBRE
SISTRATOS DE Ti6Al4V POR MEDIO DE LA TÉCNICA DE ANODIZADO
POR PLASMA QUÍMICO**

**LEIDY BIBIANA RAMÍREZ PARADA
YULY KATHERINE VESGA PRADA**

**Trabajo de investigación para optar el título de
Ingeniero Químico**

**Director: Ph.D. DARIO YESID PEÑA BALLESTEROS
Profesor UIS**

**Codirector: M.Sc. HUGO ARMANDO ESTUPIÑAN DURÁN
Profesor UIS**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2007

AGRADECIMIENTOS

Las autoras expresan sus agradecimientos a:

Darío Yesid Peña Ballesteros Ingeniero metalúrgico Ph.D, director de ésta investigación.

Hugo Armando Estupiñan Durán Ingeniero metalúrgico Ms.c codirector de ésta investigación.

Custodio Vásquez, miembro directivo del Grupo de Investigaciones en el área de Corrosión (GIC-Guatiguará).

Ambrosio Carrillo, Técnico de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica, UIS.

Jesús Ramírez, Jefe de Laboratorio de la Escuela de Química, UIS.

Enrique Mejía, y demás miembros del Laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular (LEAM), Escuela de Química, UIS.

A todas las personas que colaboraron en ésta investigación.

Inicialmente, y mi más especial agradecimiento es para Dios, en segunda instancia a mis papas, hermanos y demás familiares, quienes fueron aquellas personas incondicionales en éste proceso; a quienes me apoyaron en todo momento, a Jose por su gran apoyo y comprensión, a mi compañera de proyecto Bibi por su trabajo, paciencia y amistad brindada, Jaime e Iván unos excelentes amigos y compañeros, por ultimo a mi mejor amiga Yussy quien esta ahí siempre.

Yussy

À Dios por ser mi guía, a mi madre por ser esa voz de aliento por su amor y su compañía, a mi padre por su apoyo y comprensión, a mi hermana por enseñarme a ver la vida de una forma diferente. À mi familia por su incondicionalidad y a fecho. À Yuly por el apoyo, comprensión y amistad. À el padre Freddy por sus maravillosas oraciones. À todos los que de alguna manera quisieron se parte y creyeron en el éxito de este proceso

Gracias porque cada uno de ustedes son motivo para lograr se mejor cada día.

Bibiana

INDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
2. MARCO TEORICO	2
2.1 BIOMATERIALES	2
2.1.1 Biomateriales Cerámicos	2
2.2 TITANIO Y SUS ALEACIONES	3
2.2.1 Tratamiento de recubrimientos de titanio	4
2.2.1.1 Oxidación anódica	4
2.2.1.1.1 El proceso de anodinado	4
2.2.1.1.2 Oxidación anódica por debajo de la ruptura Dieléctrica	6
2.2.1.1.3 Anodizado por medio de un plasma químico (APQ)	6
2.2.1.1.3.1 Descripción del proceso de deposición	6
2.2.1.1.3.2 Propiedades y estructuras de las capas obtenidas con APQ	8
2.2.1.1.3.3 Propiedades mecánicas y adhesión al sustrato	8
2.2.1.1.3.4 Microestructura, porosidad y espesor	8
2.2.1.1.3.5 Los parámetros de proceso APQ	9
2.2.1.1.3.6 Las variables eléctricas	9
2.2.1.1.3.7 La solución electrolítica	9
2.3 EVALUACIÓN DE RECUBRIMIENTOS POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA	10
3 DESARROLLO EXPERIMENTAL	12
3.1 REVISIÓN, CLASIFICACIÓN Y ANÁLISIS BIBLIOGRÁFICO	13
3.2 PREPARACIÓN SUPERFICIAL DEL SUSTRATO METÁLICO	13
3.2.1 Desengrase	14
3.2.2 Desbaste y Pulido	14
3.2.3 Limpieza	14

3.2.4 Secado	14
3.3 PUESTA A PUNTO DE EQUIPOS Y MONTAJE DEL PROCESO ELECTROLÍTICO	15
3.3.1 Preparación del electrolito	15
3.4 PRUEBAS PRELIMINARES, EVALUACIÓN Y SELECCIÓN DE VARIABLES MÁS INFLUYENTES EN EL PROCESO	16
3.4.1 Evaluación y selección de variables	16
3.4.2 Variables determinadas	16
3.5 AJUSTE DE LOS PARÁMETROS DE OPERACIÓN DE CELDA Y CORRIDA DE PRUEBAS	17
3.6 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA PRIMARIA DE RECUBRIMIENTOS OBTENIDOS	17
3.7 EVALUACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS OBTENIDOS Y CLASIFICACIÓN DE LOS MÁS FAVORABLES	18
3.8 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA, MORFOLÓGICA Y CUANTIFICACIÓN DE LA RELACIÓN CA/P	18
3.9 INFORME FINAL	19
4 RESULTADOS Y ANÁLISIS	20
4.1 COMPOSICIÓN QUÍMICA Y RELACIÓN Ca/P DE LOS RECUBRIMIENTOS	21
4.2 ESPESOR DEL RECUBRIMIENTO	23
4.3 GANANCIA DE PESO DEL RECUBRIMIENTO	24
4.4 ESTIMACIÓN DE LOS PARÁMETRO DE FORMACIÓN DEL RECUBRIMIENTO	24
4.5 MORFOLOGÍA DEL RECUBRIMIENTO	28
4.5.1 Efecto de la corriente	29
4.5.2 Efecto de la agitación	29
4.5.3 Efecto del tiempo	30
4.6 EVALUACIÓN DEL RECUBRIMIENTO POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA	31
4.7 APLICACIÓN DEL PROCESO APQ A PIEZAS IMPLANTABLES DE FORMA Y ESCALA REAL	33

5 CONCLUSIONES	35
6 RECOMENDACIONES	37
7 BIBLIOGRAFÍA	38
8 ANEXOS	40

LISTADO DE ANEXOS

- Anexo 1: Montaje del proceso de anodinado por plasma químico
- Anexo 2: Matriz de diseño de experimentos
- Anexo 3: Esquema general de la celda utilizada en el Gamry
- Anexo 4: Relación de voltaje de rompimiento y voltaje final
- Anexo 5: Tipos de fosfatos para diferentes relaciones estequiométricas de Ca/P
- Anexo 6: Grafico de Pareto estandarizado para Rp
- Anexo 7: Grafico de efectos principales para Rp
- Anexo 8: Relación de espesores y los pesos en los recubrimientos obtenidos
- Anexo 9: Relación de valores de capacitancias
- Anexo 10: Datos obtenidos de EIS
- Anexo 11: Graficas del comportamiento parabólico para ganancia de peso y espesor contra tiempo.
- Anexo 12: SEM de resto de muestras.
- Anexo 13: Protocolo para el equipo Gamry
- Anexo 14: Composición de solución ringer comercial
- Anexo 15: Microscopio electrónico de barrido.
- Anexo 16: Figura esquema general del montaje utilizado en los ensayos de LIBS
- Anexo 17: Análisis por DRX
- Anexo 18: Composición química y propiedades mecánicas de la Aleación Ti6Al4V

LISTADO DE TABLAS

Numero de Tabla	Titulo	Pagina
1	Composición química de la aleación de Ti6Al4V	14
2	Parámetros de procesos	17
3	Composición química de los recubrimientos y relación Ca/P obtenida	21
4	Cálculo de la constante de formación a partir de los parámetros respuesta del recubrimiento	28
A1	Matriz de diseño experimentos	41
A2	Datos obtenido de voltaje de rompimiento y voltaje máximo alcanzado	43
A3	Espesores y ganancia de peso	44
A4	Valores de capacitancia, resistencia de la polarizacion y resistencia a la solución	49
A5	Composición solución ringer comercial	63
A6	Composición y propiedades mecánicas de la aleación	69

LISTADO DE FIGURAS

Numero de Figura	Título	Pagina
1	Representación de una capa doble	11
2	Circuito Equivalente	11
3	Esquema de desarrollo experimental	12
4	Probetas de Ti6Al4V recubiertas por el método de APQ	20
5	Curvas cronopotenciométricas obtenidas para 350 rpm de agitación	20
6	Espectros tomados en libs de un recubrimiento para determinar Ca/P a 1,4,7 pulsos respectivamente	23
7	Gráficos de raíz de tiempo contra espesor, ganancia de peso, relación Ca/P	25
8	Micrografías tomadas en SEM a 2500 aumentos para análisis de efectos de corriente	29
9	Micrografías tomadas en SEM a 2500 aumentos para análisis de efectos de la agitación	30
10	Micrografías tomadas en SEM a 2500 aumentos para análisis de efectos de tiempo	30
11	Grafica de Bode de comportamiento tipo I y tipo II, obtenido por medio de la técnica de EIS	31
12	Modelo de circuitos equivalentes empleado para interpretar el comportamiento electroquímico de los recubrimientos	32

	obtenidos por APQ	
	Tornillos de interferencia de Ti6Al4V	
13	recubiertos por fosfato de calcio por el proceso APQ	34
	Proceso de cristalización térmica de tornillo de Ti6Al4V recubiertos con fosfato de calcio por el proceso de APQ	
14		34
A1	Montaje de proceso de anodinado por plasma químico	40
	Esquema de celda electrolítica tipo plana utilizada en el potencióstato-galvanostato GAMRY	
A2		42
A3	Diagrama de Pareto	46
A4	Diagrama de efectos	47
A5	Diagramas de Bode obtenido por EIS	50
A6	Graficas con comportamientos parabólicos	57
A7	SEM de todas las muestras	60
A8	Fotografía de Microscopio electrónico de barrido	64
A9	Esquema general del equipo para la prueba de LIBS	65

TITULO: *OBTENCIÓN DE RECUBRIMIENTOS DE FOSFATO DE CALCIO SOBRE SUSTRATOS DE Ti6Al4V POR MEDIO DE LA TÉCNICA DE ANODIZADO POR PLASMA QUÍMICO.**

**AUTORES: LEIDY BIBIANA RAMÍREZ PARADA
YULY KATHERINE VESGA PRADA ****

Palabras claves: Ti6Al4V, fosfato de calcio, anodizado por plasma químico, biocerámico

DESCRIPCIÓN:

El Ti6Al4V es una de las aleaciones que actualmente se utiliza con mayor frecuencia en la fabricación de implantes para el cuerpo humano por su gran resistencia mecánica y sus excelentes propiedades de desgaste y de corrosión, sin embargo, se ha hecho necesario mejorar sus características de biocompatibilidad y osteointegración por medio de la modificación superficial del implante mediante un recubrimiento de características inertes y no conductoras.

El método de anodizado por plasma químico (APQ) es una técnica muy reciente en cuanto a obtención de recubrimientos en implantes metálicos el cual consta de 2 etapas: inicialmente el sustrato se anodiza hasta el rompimiento dieléctrico de la capa de óxido formado, para que posteriormente suceda la deposición del calcio y fósforo por el fenómeno de plasma químico.

En este proyecto se realizaron experimentos usando un software estadístico tipo multinivel en donde las variables a estudiar fueron tiempo, agitación y densidad de corriente, lo que resultó en 36 pruebas preliminares y 6 finales. Se obtuvieron recubrimientos por medio de APQ a partir de una solución electrolítica acuosa sobre sustratos de Ti6Al4V los cuales fueron caracterizados por espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), con el fin de obtener la resistencia electroquímica del recubrimiento.

Se corroboraron estos resultados con evaluaciones en SEM, EDS y LIBS con los cuales se observó la morfología y cuantificación de calcio y fósforo. La evaluación de las propiedades electroquímicas, químicas y morfológicas de los recubrimientos obtenidos permitieron predecir el comportamiento electroquímico de la aleación recubierta como implante.

♦ PROYECTO DE GRADO

♦♦ FACULTAD DE INGENIERÍA FÍSICOQUÍMICAS, ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA

Director: Ph.D. Darío Yesid Peña Ballesteros

ABSTRACT

TITLE: *OBTAINING OF COVERINGS OF PHOSPHATE OF CALCIUM ON SUBSTRATA OF Ti6Al4V BY MEANS OF TECHNIQUE OF ANODIC SPARK.**

AUTHORS: LEIDY BIBIANA RAMÍREZ PARADA
YULY KATHERINE VESGA PRADA**

Key Words: Ti6Al4V, phosphate of calcium, anodic spark, bioceramic.

DESCRIPTION:

The Ti6Al4V is one of the alloys that is actually used most frequently in the manufacture of implants for the human body by its great mechanical resistance and its excellent properties of wearing down and corrosion; nevertheless, it has become necessary to improve its characteristics of biocompatibility and osteal integration utilizing superficial modification of implants through a covering with inert characteristics and nonconductors as well. The anodizing by chemical plasma method is a fairly recent technique as far as obtaining of coverings in metal implants which consists of 2 stages: initially the substrate is anodized until the dielectric breaking of the oxide layer formed, so that later the deposition of calcium and phosphorus by the chemical plasma phenomenon occurs.

In this project experiments were made using a statistical software multilevel type in where the variables to study were time, agitation and traffic density, which resulted in 36 preliminary tests and 6 final tests. Coverings were obtained through anodizing by chemical plasma from electrolytic watery solution over substrates of Ti6Al4V which were characterized for electrochemical impedance spectroscopy (EIS), in order to obtain the electrochemical resistance of the covering.

These results were corroborated with evaluations in SEM, EDS and LIBS, with these the morphology and quantification of calcium and phosphorus were observed. The evaluation of the electrochemical properties, chemicals and morphologic of the coverings obtained permitted to predict the electrochemical behavior of the alloy recovered as implant.

* DEGREE WORK

** FACULTY OF PHYSICAL – CHEMICAL ENGINEERING, SCHOOL OF CHEMICAL ENGINEERING

The Director: Ph.D. Darío Yesid Peña Ballesteros

1. INTRODUCCION

Un desarrollo excelente de implantes implica una osteointegración rápida y estable entre éstos y los tejidos óseos, para ello, es importante las propiedades superficiales y su composición química, énfasis que han realizado en muchas investigaciones las cuales han buscado modificar las superficies de titanio para mejorar su biocompatibilidad.

En esta investigación se ha utilizado el proceso de anodizado de plasma químico (APQ) que consiste en depositar un complejo de Ca-P en la matriz de óxido de titanio. El APQ se basa en la ruptura dieléctrica de una capa de óxido aislante en la superficie de un ánodo metálico en contacto con un electrolito. Cuando se esta realizando el proceso y se inicia la ruptura dieléctrica se observan unas chispas en la superficie del ánodo y un desprendimiento de gas. La superficie queda compuesta por partes, unas pertenecientes al ánodo (Ti) y otras pertenecientes al electrolito (Ca-P) y con cierta porosidad la cual es inherente a cada recubrimiento, que depende de las condiciones escogidas para el proceso electrolítico.

Para la caracterización del recubrimiento se empleó el método de espectroscopia de impedancia electroquímica a partir del cual se obtuvo el valor numérico de resistencia a la polarización, R_p , con la cual se puede determinar las características conductoras del recubrimiento.

La variable respuesta se analizó por medio de un software estadístico, y la influencia de cada una de las variables independientes, las cuales fueron tiempo, agitación y densidad de corriente.

2. MARCO TEORICO

2.1. BIOMATERIALES

El campo de los biomateriales ha experimentado un espectacular avance en los últimos años. Una motivación importante para ello ha sido el hecho de que con su uso, aumente de forma considerable la esperanza de vida (5).

Todo biomaterial tiene que ser biocompatible tanto química, mecánica y biológicamente. Los materiales utilizados como biomateriales tienen que poseer un carácter o bien inerte o tolerable, bioactivo, y sus productos de degradación no deben originar toxicidad. Es imprescindible que posean una buena compatibilidad, es decir, que no se produzcan reacciones no deseadas en la interfaz tejido-material, y que mantengan sus prestaciones durante el tiempo que tengan que estar en servicio (5).

Atendiendo a la naturaleza del material artificial con el que se fabrica un implante, se puede establecer una clasificación en materiales cerámicos, metálicos, poliméricos o materiales compuestos.

2.1.1 Biomateriales cerámicos. A primera vista podría pensarse que su principal ventaja es su baja reactividad química, por tanto, su carácter inerte, que conlleva una clara biocompatibilidad. Pero no todas las biocerámicas son inertes y, de hecho, muchos materiales cerámicos que se utilizan en cirugía reconstructiva son bioactivos (5).

Hay que tener presente que las biocerámicas podrían ser los biomateriales ideales, ya que poseen una buena biocompatibilidad y oseointegración y, a su vez, son los materiales más parecidos al componente mineral del hueso. Cuando se piensa en reparar una parte del esqueleto, a priori podrían existir dos posibilidades muy distintas, en función de reemplazar la parte dañada, o

sustituirla regenerando el hueso. Este planteamiento hace pensar en un campo de investigación muy importante, dirigido a conseguir biocerámicas basadas en fosfatos de calcio, que tengan buena resistencia mecánica y que puedan conducir a la regeneración de hueso. El objetivo final de la comunidad científica que trabaja en este campo es fabricar hueso artificial equivalente al hueso natural.

Desde el punto de vista estructural los materiales cerámicos se pueden dividir en sólidos cristalinos, las cerámicas; en sólidos amorfos, los vidrios y en sólidos amorfos con núcleos de cristalización, las vitrocerámicas que, a su vez, pueden poseer carácter inerte, bioactivo o reabsorbible (5).

Los huesos tienen una composición, estructura cristalina, morfología, tamaño y orientación de las partículas, específicas. La hidroxiapatita carbonatada de los huesos tiene un contenido en carbonato entre el 4 y 8 % que se incrementa con la edad a costa del ión hidrógenofosfato. Los cristales son de tamaño nanométrico, con una longitud media de 50 nm, una anchura de 25 nm y un espesor de sólo 2-5 nm, dispersos en la matriz orgánica. Su tamaño pequeño es un factor muy importante para explicar la solubilidad de las apatitas biológicas comparadas con las apatitas minerales. Tamaño pequeño y baja cristalinidad son dos características típicas de apatitas biológicas que, junto a su composición no estequiométrica, desorden cristalino interno y presencia de iones carbonato en su red cristalina permiten explicar su comportamiento. Ninguna apatita biológica presenta la relación Ca/P estequiométrica, pero todas ellas tienden a la relación estequiométrica a medida que los tejidos maduran o envejecen, lo que va unido a un aumento de su cristalinidad (5).

2.2. TITANIO Y SUS ALEACIONES

Actualmente el Titanio se utiliza principalmente en la industria aeroespacial, en la industria química y en aplicaciones médicas, entre otras. Cabe destacar que solo un 10% de la producción total se destina a la obtención de titanio en forma

metálica. El 90% se destina a la fabricación de dióxido de titanio, el cual es usado en pintura protectora antióxido. Del 10% restante, el 50% es utilizado para la fabricación de la aleación Ti6Al4V (3).

Las aleaciones de titanio presentan una excepcional resistencia específica (Resistencia Tensión/densidad) y es el material más utilizado en implantes. Presentan el fenómeno de la pasivación por la formación espontánea de una capa de TiO₂, la cual puede mejorar su espesor y cristalinidad con procesos de anodización (3).

2.2.1 Tratamiento de recubrimientos de titanio. En los últimos 20 años se han desarrollado un gran número de tratamientos superficiales para mejorar la capacidad de osteointegración de los implantes de titanio y sus aleaciones. En particular, varios tipos de tratamientos han sido probados con el fin de modificar la morfología y la topografía de la superficie de los implantes. Se pueden citar técnicas como arenado, grabado ácido, pulverización plasma de titanio en vacío, aplicación de microfilamentos o microgotas de titanio cuyo objetivo es mejorar el potencial de osteointegración (8).

2.2.1.1 Oxidación anódica.

2.2.1.1.1 El proceso de anodizado. El anodizado básicamente es un proceso en el cual se utiliza una cuba con una solución acuosa de ácido, base o sal, disponiendo de un cátodo inerte y ánodo cuyo material es el que se va a anodizar.

En la oxidación anódica, las reacciones en los electrodos combinadas con la difusión de iones de oxígeno y del metal llevan a la formación de una capa de óxido en la superficie del ánodo.

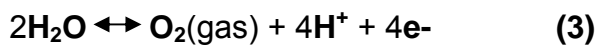
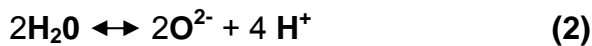
Así se pueden producir capas sobre metales como titanio y aluminio. La oxidación anódica suele ser utilizada para conseguir capas de óxido gruesas, coloración y revestimientos porosos. Las características fisicoquímicas,

morfológicas y estructurales de los óxidos anódicos de titanio pueden ser controladas modificando los parámetros del proceso: potencial del ánodo, densidad de corriente, composición y temperatura del electrolito. Las reacciones químicas principales que ocurren durante la oxidación anódica de las superficies de titanio son las siguientes.

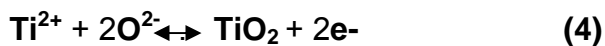
En la interfaz Ti/óxido de Ti:



En la interfaz óxido de Ti/electrolito:



En la dos interfaz:



En el cátodo (rejilla de titanio platinizado)



El campo eléctrico aplicado hace difundir a través del óxido los iones de Ti y O formados por las reacciones redox, por consiguiente, la capa de óxido aumenta su espesor. Esta capa posee una resistividad eléctrica elevada en comparación con el electrolito o las partes metálicas del circuito, y la caída de potencial que ocurre durante el anodizado se debe en gran parte a ésta (1).

La capa de óxido sigue creciendo mientras el campo eléctrico es suficientemente fuerte para conducir los iones a través del óxido. El óxido aumenta su espesor con una velocidad de crecimiento bastante lineal hasta que ocurre la ruptura dieléctrica. Se puede anodizar controlando ó la corriente (corriente constante) ó el voltaje (voltaje constante). Para voltajes superiores al límite dieléctrico se desprende más gas y a menudo se observen chispas. Además existe un aumento del espesor de la capa y un desarrollo de una morfología porosa del óxido (1).

2.2.1.1.2 Oxidación anódica por debajo de la ruptura dieléctrica. Cuando se anodiza el titanio a un voltaje inferior al límite dieléctrico, el óxido posee colores debida a interferencias de la luz a través de los diferentes espesores de la capa. La composición química de la capa de óxido es en parte dióxido de titanio así como elementos del electrolito enriquecida con oxígeno. En la parte más externa del óxido se nota la presencia de hidrógeno.

La aleación Ti6Al4V se comporta como el Ti aunque haya una mayor concentración de Al en el óxido que en el metal y un enrarecimiento del vanadio en las capas más externas del óxido.

Estudios de difracción muestran que el óxido es ó totalmente amorfo ó parcialmente cristalino. Las fases observadas pueden ser anatasa y rutilo TiO₂ (ambas tetragonales) o también Ti₃O₅ y brookita (ortorrómbica o tetragonal). El cambio de estructura amorfa a cristalina ocurre cuando el óxido alcanza un espesor crítico (relacionado con la ruptura dieléctrica) (7).

2.2.1.1.3 Anodizado por medio de un plasma químico (APQ). El anodizado por medio de un plasma químico es una técnica que permite formar capas de cerámicos sobre superficies metálicas durante la ruptura dieléctrica de la capa de óxido aislante. Durante el APQ se incorporan en la capa cerámica elementos metálicos provenientes del ánodo así como iones presentes en el electrolito. Varios parámetros determinan las características del recubrimiento: (i) composición del electrolito, (ii) densidad de corriente y voltaje, (iii) temperatura, (iv) duración del proceso (12).

2.2.1.1.3.1 *Descripción del proceso de deposición.* El APQ permite obtener un recubrimiento cerámico sobre algunos metales que forman óxidos en sus superficies. El proceso tiene lugar en una celda electrolítica y se puede obtener bien a condiciones galvanoestáticas o bien potencioestáticas. Si se eligen correctamente el electrolito y los parámetros del proceso se forma una capa

delgada y aislante en la superficie del ánodo. La fuerza dieléctrica de este recubrimiento varía con el tipo de ánodo y de electrolito.

El proceso se compone de 3 pasos: (i) anodizado, (ii) ruptura dieléctrica y (iii) crecimiento del recubrimiento. Al principio se forma la barrera dieléctrica en la superficie del ánodo, aprovechando el anodizado a bajo voltaje como consecuencia de la deposición de aniones. Si durante el periodo de anodizado se mantiene constante la corriente, se puede notar el aumento casi lineal del voltaje. (N.B. se nota la misma linealidad en la corriente si se impone un voltaje constante). Durante el intervalo de tiempo que precede la ruptura, la mayoría de los metales forman capas coloreadas (colores de interferencia). Cuando el voltaje aplicado entre el ánodo y el cátodo supera la "rigidez eléctrica" del recubrimiento anódico se produce la ruptura dieléctrica de la capa.

La ruptura dieléctrica se caracteriza por un gran número de pequeñas chispas distribuidas en toda la superficie del metal anodizado. Cuando el revestimiento APQ ha cubierto la superficie entera, el número de chispas y la corriente disminuye exponencialmente.

Varias teorías han intentado explicar la generación de las chispas. Parecería que las chispas están relacionadas con el efecto de descarga producido por las burbujas de gas en la superficie del ánodo. En el ánodo se encuentra oxígeno e hidrógeno, elementos que influyen en la formación de la capa anódica. Algunas burbujas de oxígeno, aprisionadas en la capa, perturban su crecimiento y finalmente se incorporan a este. Pueden existir lugares del recubrimiento más débiles que el resto por donde se podría propagar estas chispas (12).

Cuando empieza la ruptura del dieléctrico se escucha un ruido de crujido y se observan algunas pequeñas chispas. La duración de una chispa es aproximadamente 10^{-4} s y el número de chispas por cm^2 puede ser de 105 por segundo. El número de chispas aumenta con el tiempo hasta que la superficie se cubre de una capa de óxido gruesa. Las chispas están acompañadas del

desprendimiento de gas que deja la superficie del óxido con un color gris-marrón.

2.2.1.1.3.2 *Propiedades y estructuras de las capas obtenidas con el APQ.*

Los parámetros del proceso influyen en las propiedades de la capa obtenida con el APQ y es muy difícil dar la descripción de todas las diferentes propiedades obtenidas cuando se cambia un parámetro en particular. La resistencia a la corrosión del metal se mejora por la formación de la capa de óxido. Cuando se hacen recubrimientos cerámicos con el APQ, el aumento del espesor provoca una disminución de las propiedades mecánicas pero mejora la resistencia a la corrosión (12).

2.2.1.1.3.3 *Propiedades mecánicas y adhesión al sustrato.*

Los recubrimientos hechos con el APQ poseen generalmente una dureza elevada y presentan una superficie rugosa y porosa. El APQ produce revestimientos cerámicos sobre las superficies de los metales con una fuerza de adhesión de hasta 25 MPa. La zona interfacial entre la capa de óxido y el metal sustrato no suele presentar discontinuidad. La adhesión del revestimiento se mejora por el gradiente de concentración de sus especies.

Generalmente, las concentraciones de los elementos del sustrato disminuyen gradualmente desde la parte más interior de la capa hasta la parte exterior del óxido más alejada del metal. A la inversa, las concentraciones de las especies del electrolito disminuyen desde la capa externa hasta el sustrato del metal. La capa más externa del recubrimiento puede tener problemas de adherencia cuando sube la temperatura del electrolito. La ruptura del recubrimiento ocurre en la interfaz entre la capa anodizada y la capa depositada por APQ (12).

2.2.1.1.3.4 *Microestructura, porosidad y espesor.*

La microestructura del recubrimiento puede ser amorfa o cristalina, dependiendo de las especies implicadas en la reacción de fusión y del tiempo de templado del material fundido.

Una de las características principales de los recubrimientos APQ es su porosidad. Se trata de una porosidad interconectada, con una estructura en capas que se solapan. La dimensión de los poros suele variar entre 200nm y 2-3µm y depende de los parámetros del proceso. Sobre una sola superficie anodizada la distribución de diámetros de poros puede ser amplia. Las formas de poros también pueden ser muy variadas: de forma circular, elipsoidal, alargada e irregular. El espesor de los recubrimientos depende de los parámetros: los más delgados miden 0.5 µm y los más gruesos alcanzan 300 µm (12).

2.2.1.1.3.5 *Los parámetros del proceso APQ.* Muchos parámetros se han probado por diferentes autores tales como: la composición del electrolito, las concentraciones de las diferentes especies, el tipo de corriente y de voltaje, la temperatura del electrolito, la intensidad de la corriente, la agitación del electrolito, la corriente y el voltaje finales, el pH y la conductividad de la solución electrolítica (12).

2.2.1.1.3.6 *Las variables eléctricas.* Generalmente se usa una corriente o un voltaje constante, el voltaje o la corriente respectivamente aumentan con el aumento del espesor de la capa anodizada, debido al aumento de la resistencia eléctrica. Cuando se usa el APQ a corriente constante, las curvas voltaje vs. Tiempo, al principio, suelen ser lineales y después logarítmicas. Y cuando ocurre la ruptura dieléctrica, el voltaje empieza a oscilar alrededor de un valor medio pero sigue aumentando ligeramente. Las fluctuaciones de la caída de potencial aumentan constantemente mientras que el voltaje sube lentamente hasta alcanzar un estado estacionario (12).

2.2.1.1.3.7 *La solución electrolítica.* La conductividad de la solución debe ser suficientemente elevada para evitar las posibles pérdidas de energía. Las sales disueltas deben ser lo más solubles posible, pero no se debe omitir que para soluciones muy concentradas, el proceso de anodizado puede llevar a la formación de revestimientos agrietados.

La solución electrolítica no debe contener iones cloruros porque los óxidos metálicos suelen ser muy solubles en soluciones que contienen estos iones. Los electrolitos recomendados para el APQ sobre el titanio y sus aleaciones son los que contienen fosfatos, aluminatos, acetatos y carbonatos (12, 10).

2.3 EVALUACIÓN DE RECUBRIMIENTOS POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA.

Análisis por circuitos equivalentes han sido usados para analizar los espectros de EIS los cuales pueden representar el comportamiento de una superficie anodizada. Mientras que los cambios superficiales en la capa anódica son detectados a altas frecuencias, la porosidad es detectada a bajas frecuencias, similar a un comportamiento observado por rompimiento de capa el cual permite la disolución del sustrato. Sin embargo, los modelos del circuito equivalente se deben ajustar para explicar los procesos faradaicos asociados a la presencia de poros.

La figura 1 muestra una representación de una capa doble sobre la superficie en la cual la capa externa se ha analizado separadamente de una capa interna barrera. Este tipo de modelo representa los poros pasivados, o los sitios de defectos que se pueden formar en una capa protectora. El área fraccional de la superficie intacta se denota por θ y el área defectuosa por $1 - \theta$. Otro tipo de modelo de circuito equivalente se muestra en la figura 2. En este modelo, la primera parte del circuito presenta la respuesta de impedancia a través de la doble capa sin defectos y se representa por dos elementos R-C dispuestos en serie. Los términos L_1 y L_2 se refieren a las capas individuales en la doble capa. Cada parámetro representa la superficie cubierta en términos de θ . La segunda parte del circuito representa la respuesta de impedancia del área defectuosa. R_b y C_b son la resistencia y la capacitancia de la capa barrera, y R_{Ω} es la resistencia de la solución en los defectos. La resistencia de la solución conductora se denota como R_{Ω} . Cada término representa el área de los defectos de la muestra ($1 - \theta$). Como el área sin defectos es más baja, la magnitud de la impedancia capacitiva decrece, y la respuesta resistiva

asociada con la resistencia de la capa externa se vuelve menor. Eventualmente, la resistencia de la solución se puede observar a las frecuencias más altas. A bajas frecuencias, el efecto de decrecimiento de la resistencia de la capa barrera para un área fija θ , representado como R_b , decrece (7).

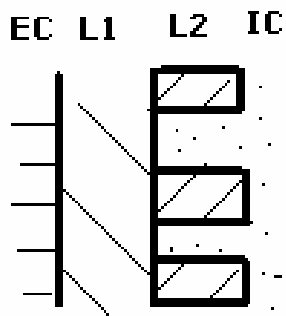


Figura 1.

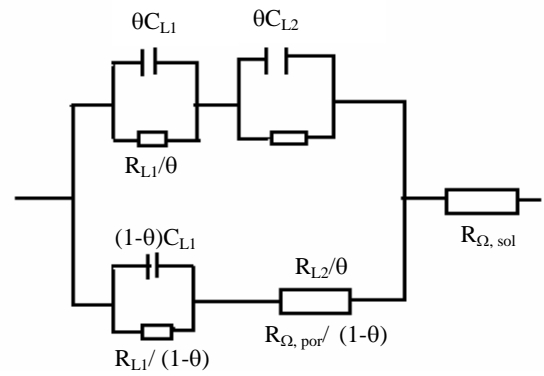
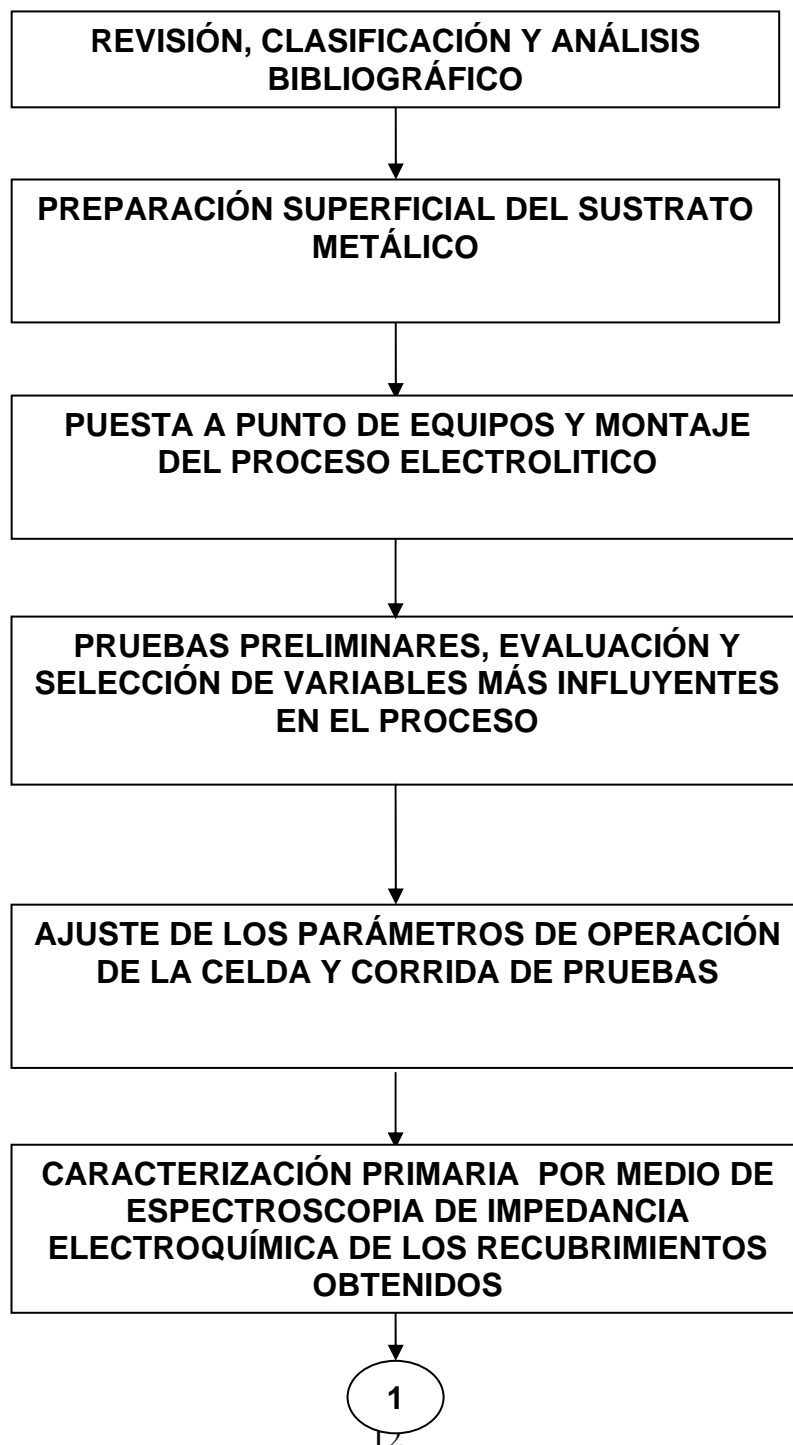


Figura 2.

3 DESARROLLO EXPERIMENTAL

En la figura 3 se muestra un esquema de la metodología desarrollada para llevar a cabo los objetivos trazados de esta investigación, representado en un diagrama de bloques que aborda en forma resumida el tema del proyecto y posteriormente se presenta una explicación más detallada de cada una de las etapas.



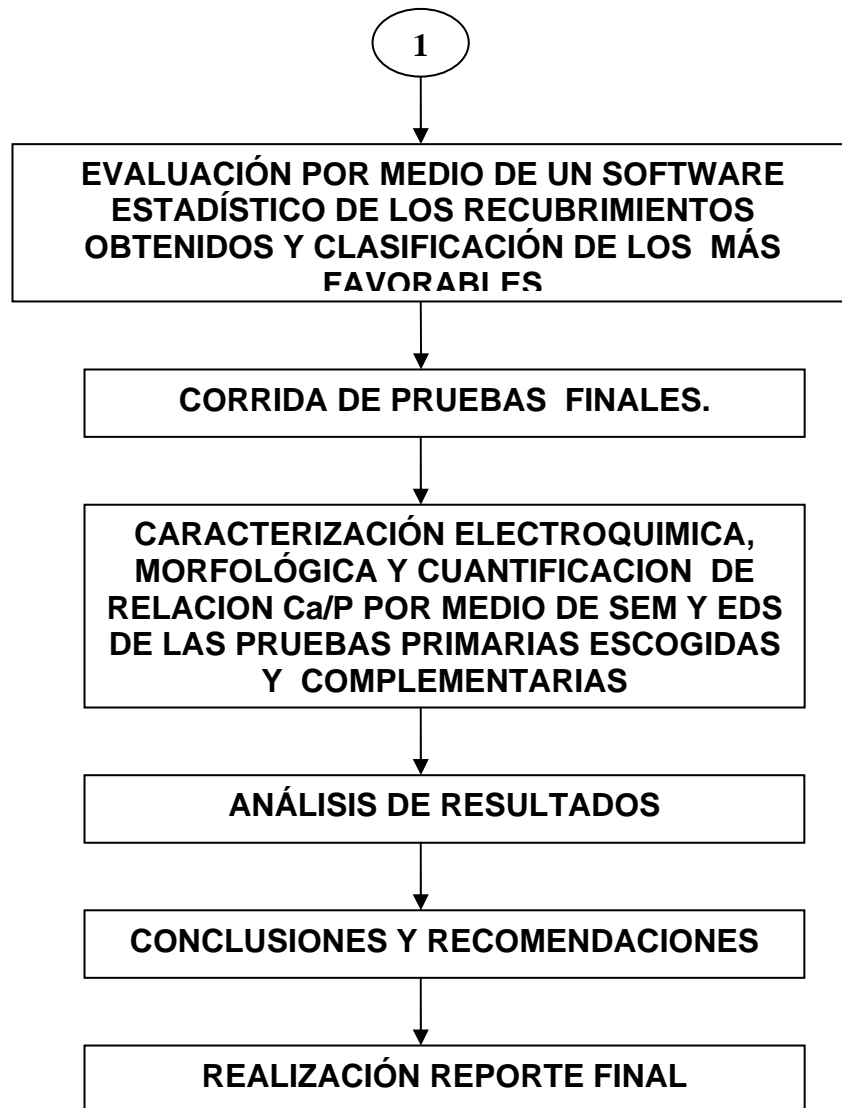


Figura 3. Esquema de desarrollo experimental

3.1 REVISIÓN, CLASIFICACIÓN Y ANÁLISIS BIBLIOGRÁFICO

En esta etapa se realizó una revisión detallada de los conceptos, métodos y herramientas necesarias utilizadas en el desarrollo del proceso experimental involucrado en la técnica de ANODIZADO POR PLASMA QUÍMICO y otras técnicas de deposición de fosfatos de calcio. Se consultaron libros, revistas, bases de datos, información en Internet entre otras fuentes posibles. Se realizó una clasificación por año, autor, contenido y resultados obtenidos, para su posterior análisis.

3.2 PREPARACIÓN SUPERFICIAL DEL SUSTRATO METÁLICO

Se emplearon probetas de Ti6Al4V de forma cilíndrica con 12 mm de diámetro y 2 mm de espesor, (aproximadamente 3.016 cm² de área expuesta), un gancho-soporte con un área aproximada de 1 cm². Pruebas en EDS mostraron que la aleación de Ti6Al4V empleada en esta investigación presentó una composición similar a la norma ASTM F136. Los resultados de composición se presentan en la tabla 1.

Tabla 1. Composición química de la aleación de titanio Ti6Al4V.

	C	Fe	N ₂	O ₂	Al	V	Ti
Composición (%)	0.08	0.25	0.05	0.20	5.5-6.76	3.5-4.5	Balance

Estas probetas fueron sometidas a las siguientes etapas de preparación superficial:

3.2.1 Desengrase. se realizó en baño ultrasónico con alcohol isopropílico comercial.

3.2.2 Desbaste y Pulido. El pulido de las probetas se realizó en húmedo sobre papel lija partiendo de lija grano #150 hasta lija grano #600.

3.2.3 Limpieza. En la siguiente etapa se llevó a acabo la limpieza ultrasónica con etanol durante 15 minutos a 40°C para eliminar impurezas.

3.2.4 Secado. Por último las muestras fueron secadas con aire frío en flujo laminar. Luego las probetas fueron puestas en pequeñas bolsas de polietileno con cierre hermético que sirvieron como cubierta protectora y se mantuvieron en un desecador hasta la etapa de ensayos.

3.3 PUESTA A PUNTO DE EQUIPOS Y MONTAJE DEL PROCESO ELECTROLÍTICO

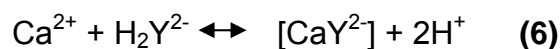
3.3.1 Preparación del electrolito. A partir del análisis bibliográfico y por ensayos preliminares, se seleccionó un electrolito con las especies de interés necesarias para realizar los recubrimientos de fosfato de calcio. El electrolito se preparó en agua destilada con los siguientes reactivos y sus respectivas concentraciones.

- Calcio bis-(di-hidrógeno-fosfato) 1-hidrato concentración [6.3 g/l]
 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.
- Calcio acetato x-hidrato. Concentración inicial [12.76 g/l]
 $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.
- Ácido etilendiaminotetraacético Sal Disódica 2-hidrato o (Na_2EDTA)
concentración [44.67 g/l.] $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Se obtuvo un volumen de electrolito de 1000 ml inicialmente. La solución fue ajustada a un pH de 12 con una solución de Hidróxido de sodio 2 M [80 g/l]. Esta solución se sometió a agitación hasta su disolución total.

El papel del calcio hidrógeno fosfato fue incorporar calcio y fósforo, el acetato de calcio aportó solo calcio. Así el electrolito consistió de una solución acuosa de fosfato de calcio, este último bajo forma acomplejada, debido a la adición de $\text{Na}_2(\text{EDTA})$ ($\text{Na}_2(\text{EDTA})$ es $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ con $\text{Y} = [\text{C}_2(\text{OOC})\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{COO})_2]^{4-}$). El complejo de Ca^{+2} para formar $[\text{Ca} \cdot \text{Y}]^{2-}$ tuvo dos consecuencias: aumentar la solubilidad de Ca para evitar la precipitación de Ca/P, cuando la concentración de Ca fue elevada. Segundo, los cationes Ca^{2+} se convirtieron en aniones $[\text{CaY}]^{2-}$ que fueron atraídos (en lugar de ser repelidos como iones Ca^{2+}) por el electrodo de titanio cargado positivamente durante el APQ (Anodic Spark Deposition). En efecto, debido a las cargas positivas, los iones calcio son rechazados por las cargas positivas de la superficie de titanio polarizada anódicamente, cuyo efecto es reducir la incorporación del calcio en el recubrimiento. Al contrario, los aniones fosfato son atraídos por el sustrato de

Ti polarizado positivamente y se incorporan a una tasa más elevada. La reacción de formación del complejo $[CaY]^{2-}$ es la siguiente: (12)



El esquema general del montaje se muestra en anexo 1. Este montaje consta de una fuente de potencia galvanostática/potenciostática EC570-90 THERMO ELECTRON CORPORATION, un agitador eléctrico JANKE Y KUNKER IKA LABORTECHNIK, una celda electrolítica, adecuada a un recipiente de acero inoxidable con un volumen de 1000 ml el cual sirvió como cátodo, el electrolito preparado para el desarrollo de la práctica descrito anteriormente y un electrodo de trabajo que en este caso son las probetas sometidas al anodizado. Este montaje fue realizado dentro de una cámara extractora debido a los vapores desprendidos por el proceso.

3.3 PRUEBAS PRELIMINARES, EVALUACIÓN Y SELECCIÓN DE VARIABLES MÁS INFLUYENTES EN EL PROCESO

Se desarrolló una serie de pruebas preliminares con el fin de evaluar el funcionamiento y operación del montaje para llevar a cabo el proceso de Anodizado por Plasma Químico, además fue necesario analizar los diferentes comportamientos de las variables a utilizar y así corroborar algunos comportamientos citados en la literatura.

3.4.1 Evaluación y selección de variables. A partir de las pruebas iniciales preliminares y una revisión bibliográfica extensa se determinaron las variables constantes y las que fueron sometidas a variaciones para el análisis del comportamiento del proceso, donde se obtuvieron los recubrimientos con un contenido específico de Ca/P.

3.4.2 Variables determinadas. Para desarrollar la parte práctica del proyecto se determinó como variables de proceso: el tiempo de duración del proceso, la agitación del electrolito y la densidad de corriente a la cual fue sometido el proceso. Para cada parámetro determinado se eligieron posibles valores así:

Tabla 2. Parámetros

Tiempo (min)	2	4	6	8
Agitación (rpm)	0	350	700	
Corriente (mA)	200	400	600	

A partir de estos valores, se determinó por medio de una herramienta estadística de diseño de experimentos la cantidad de ensayos a realizar. El total de ensayos fueron 38 incluidas 2 replicas. La matriz de diseño se muestra en anexo 2.

Los experimentos se realizaron de manera aleatoria sin llevar ningún orden estándar de la matriz de diseño.

3.5 AJUSTE DE LOS PARÁMETROS DE OPERACIÓN DE LA CELDA Y CORRIDA DE PRUEBAS

Para iniciar la etapa de pruebas se utilizó un electrolito de 350 ml en una celda de acero inoxidable, a la solución se le midió la conductividad, luego se colocó la probeta debidamente pesada dentro de la solución, se ajustaron todas las conexiones existentes en el montaje de trabajo donde la conexión positiva va al ánodo o probeta y la negativa al cátodo o celda de trabajo. Para cada probeta se tomó el tiempo en el cual se llevo a acabo el rompimiento dieléctrico con su respectivo valor de voltaje. Después de la toma de este dato se comenzó a registrar el cambio del voltaje cada 10 segundos hasta que el valor de voltaje máximo fue alcanzado.

3.6 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA PRIMARIA DE LOS RECUBRIMIENTOS OBTENIDOS

Después de llevar a cabo el proceso de anodizado por plasma químico, cada probeta fue sometida a un secado superficial, luego fueron pesadas una a una para registrar el cambio de peso y compararlo con el inicial.

Para realizar la caracterización electroquímica y obtener la resistencia a la polarización a partir de la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica por medio del análisis de los diagramas de Bode y de Niquyst del recubrimiento formado, se acondicionó un montaje que constó de: una celda electroquímica tipo plana de vidrio con una capacidad aproximada de 500 ml de electrolito tal como se muestra en anexo 3. Para los ensayos se emplearon como electrodos de referencia y contraelectrodos, un electrodo de calomel y un pseudoelectrodo de grafito respectivamente. Este sistema está conectado a un Potenciostato/Galvanostato Gamry conectado a un computador para la toma y adquisición de datos.

3.7 EVALUACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS OBTENIDOS Y CLASIFICACIÓN DE LOS MÁS FAVORABLES

A partir de esta caracterización electroquímica se obtuvieron valores de la resistencia a la polarización la cual fue la variable respuesta en el diseño de experimentos ejecutado. Su elección se consideró ya que está relacionada con las propiedades conductoras electroquímicas de la capa formada y con la resistencia del material del sustrato a liberar iones, hacia el electrolito. Con esta variable respuesta se procedió a incorporar los datos de nuevo al software estadístico para hacer el respectivo análisis con lo cual se determinó la influencia de cada uno de los parámetros obtenidos con sus diferentes niveles, y sus respectivas combinaciones de las diferentes variables.

A partir de los resultados obtenidos se planificó la segunda corrida de muestras buscando corroborar el comportamiento más determinante para la obtención de recubrimientos con una relación de Ca/P determinada.

3.8 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA, MORFOLÓGICA Y CUANTIFICACIÓN DE LA RELACIÓN Ca/P

A partir del análisis electroquímico y estadístico se seleccionaron las mejores muestras para ser analizadas en un microscopio electrónico de barrido con

sonda de EDS marca JEOL JSM-5910 LV SCANNING ELECTRON MICROSCOPE con el cual se evaluó la morfología (porosidad y disposición de sustratos con el recubrimiento) y la composición química estequiométrica y atómica de la superficie del recubrimiento de las probetas con el propósito de determinar la relación calcio/fósforo. Con los resultados de esta relación se clasificaron las muestras obtenidas bajo diferentes condiciones, por encima y por debajo de 1,67 según el análisis bibliográfico.

3.9 INFORME FINAL

4 RESULTADOS Y ANÁLISIS

En la figura 4 se muestran las probetas recubiertas por la técnica APQ a diferentes condiciones de tiempo, densidad de corriente y agitación.

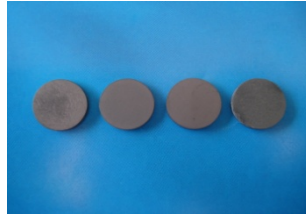


Figura 4. Probetas de Ti6Al4V recubiertas por el método APQ

En las figuras 5 se presentan las curvas cronopotenciométricas de voltaje contra tiempo obtenidas a partir del monitoreo de los voltajes de rompimiento dieléctrico y los voltajes máximos alcanzados.

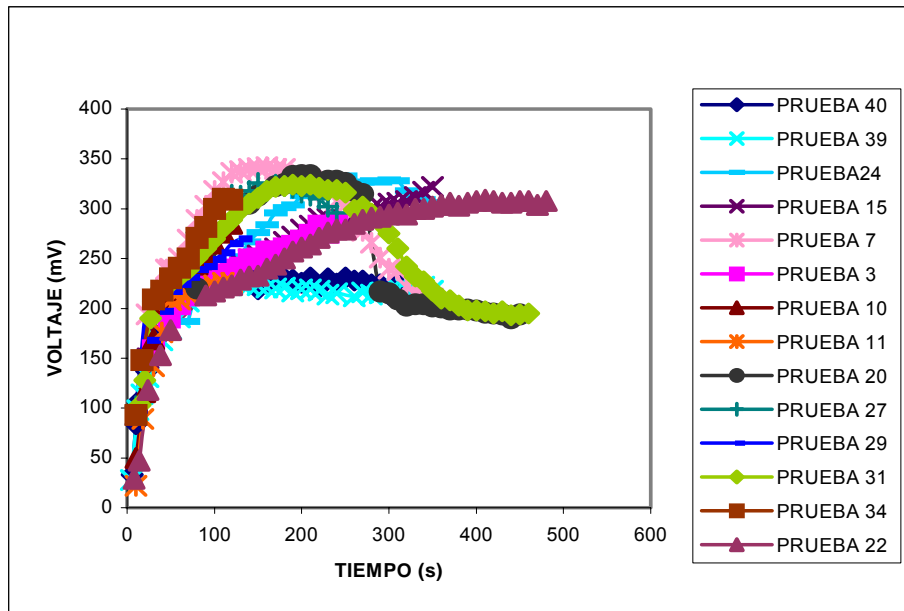


Figura 5. Curvas cronopotenciométricas obtenidas para 350 rpm de agitación.

En el desarrollo del proceso APQ no influye el tipo de voltaje y corriente que se utilice, puede ser corriente alterna, continua, trifásica etc. En este caso se utilizó corriente directa. El procedimiento se llevó a cabo con una corriente

constante y se observó el aumento del voltaje a medida que el espesor de la capa anodizada fue creciendo, produciendo un aumento de la resistencia eléctrica.

En el anexo 4 se muestran la tabla de datos obtenidos de voltaje de rompimiento dieléctrico, voltaje máximo alcanzado y los respectivos tiempos para todas las muestras. Estas curvas evidencian una cinética de crecimiento parabólico del recubrimiento. Tal como se explicó en la teoría, el rompimiento dieléctrico se identificó, con la generación de chispas en la superficie de la probeta y en un aumento significativo en la temperatura alrededor de esta, generando un plasma que favoreció la deposición de los compuestos de fosfatos de calcio enriquecidos en calcio.

4.1 COMPOSICIÓN QUÍMICA Y RELACIÓN CA/P DE LOS RECUBRIMIENTOS

La composición química de los sustratos de Ti6Al4V recubiertos por medio de la técnica APQ se muestra en la tabla 2. Las medidas fueron hechas por escaneo de emisión dispersa de rayos X (EDS) a un voltaje de 18 KeV y con el fin de corroborar los resultados, se realizó para una muestra, una prueba en LIBS cuyo espectro se muestra en la figura 7a, 7b y 7c.

Tabla 3. Composición química de los recubrimientos y relación de Ca/P obtenida

Número de prueba	Tiempo (min)	Agitación (rpm)	Corriente (mA)	Ti	Al	V	O	P	Ca	Ca/P
1	4	700	400	38.05	1.63	1.11	37.42	8.16	14.19	1.72
4	8	700	400	30.21	1.36	1.86	44.70	7.24	13.69	1.88
5	8	700	600	44.13	1.75	1.41	40.50	3.41	8.79	2.58
6	2	0	600	30.21	1.36	1.16	44.70	9.72	13.42	1.38
7	6	350	600	49.04	---	1.40	44.03	1.76	1.89	1.07
8	8	0	600	58.52	0.95	2.07	18.16	6.44	13.86	2.15
10	2	350	400	39.86	1.5	1.69	35.29	8.25	12.78	1.55
12	4	700	600	35.57	1.68	1.77	42.41	7.22	11.35	1.57
13	4	0	400	36.82	1.41	1.41	36.38	9.52	15.16	1.59
17	4	0	600	29.72	1.51	1.26	40.90	9.5	17.10	1.8
18	6	700	600	50.18	0.42	1.42	45.05	0.56	1.68	3
20	8	350	600	54.58	2	2.42	27.35	8.39	17.21	2.05
23	6	700	400	31.45	1.91	1.06	45.11	8.91	11.56	1.3

24	6	350	400	37.90	1.24	1.62	27.96	8.57	14.43	1.68
25	2	700	600	32.98	1.68	1.56	39.42	8.92	15.72	1.76
27	4	350	600	45.08	1.01	1.74	29.54	9.14	13.48	1.47
28	8	0	400	33.28	1.61	1.62	45.07	6.75	12.34	1.83
31	8	350	400	33.28	1.80	1.26	40.06	8.99	14.61	1.63
32	2	700	400	37.66	2.05	1.565	38.63	9.44	10.66	1.13
33	6	0	400	38.82	1.93	1.27	33.28	8.85	15.86	1.79
34	2	350	600	26.52	1.44	1.10	45.51	9.37	16.07	1.72
35	2	0	400	30.78	1.71	1.2	43.12	9.90	13.29	1.34
36	6	0	600	34.49	1.87	1.77	43.53	7.06	11.28	1.60
37	6	0	800	26.61	1.065	0.9	45.94	8.02	17.46	2.18
39	6	350	800	28.54	0.88	0.92	53.35	6.49	9.81	1.51
40	6	350	1000	30.40	0.76	1.11	44.68	9.16	13.88	1.51
41	6	700	800	44.35	1.32	2.14	33.42	6.185	12.58	2.03

Según estos resultados se presentó un enriquecimiento de titanio, aluminio, vanadio, oxígeno, calcio y fósforo, estos últimos provienen de la solución electrolítica, cuya concentración (expresada en % en peso) oscila en el rango de 0.56 – 9.90 para el fósforo y entre 1.68 - 17.46 para el calcio. Se observó que en las pruebas 1, 4, 5, 8, 17, 20, 24, 25, 28, 33, 34, 37, 41 se superó la relación Ca/P de la fase mineral del hueso (=1.67) y para las pruebas restantes, esta relación fue menor de este valor. Compuestos obtenidos con relaciones menores son característicos de fosfatos monocálcicos monohidratados, de fosfatos dicálcicos dihidratados y de fosfatos octocálcicos. Mayores valores de 1,67 son característicos de fosfatos tetracálcicos. En el anexo 5 se presentan los tipos de fosfatos obtenidos para diferentes relaciones estequiométricas de Ca/P. Un compuesto con características cercanas a la hidroxiapatita tiene una relación de Ca/P=1,67. Las muestras 24, 31 y 36 presentaron valores aproximados a este valor, lo cual corrobora lo obtenido en el gráfico de pareto y de efectos (anexo 6, 7) en donde las mejores condiciones se presentaron a valores de corriente altos, tiempo medio y poca agitación. Un análisis cualitativo por la técnica de Espectroscopia Plasma de pulso Láser (LIBS) se muestra en las figuras 6a, 6b y 6c con el fin de corroborar la presencia de calcio y fósforo en el recubrimiento obtenido.

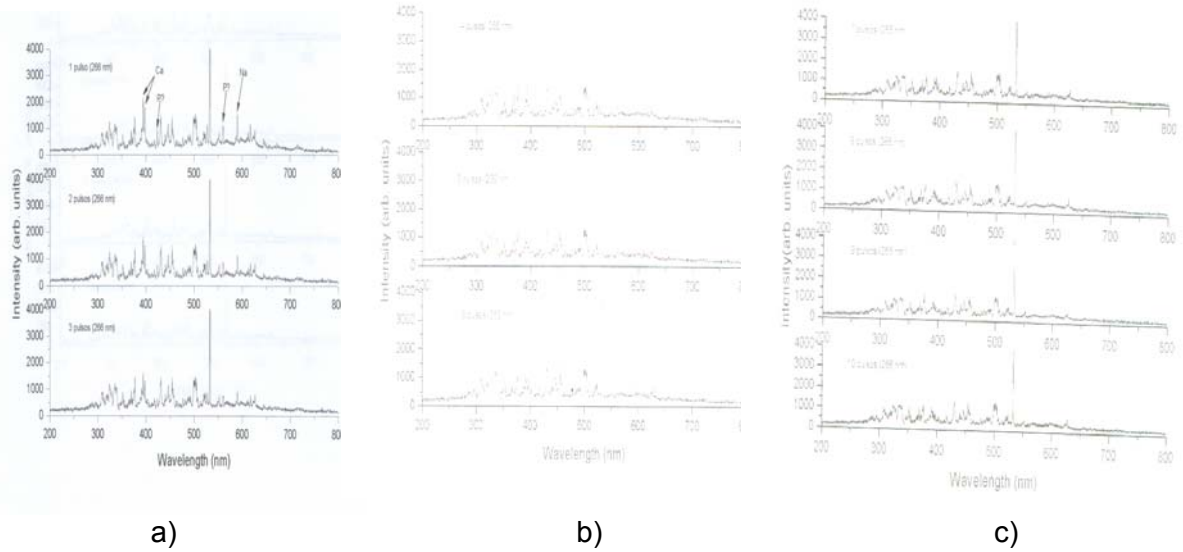


Figura 6a,b,c. Espectros tomados en libs de un recubrimiento para determinar Ca-P a 1, 4 y 7 pulsos respectivamente

Los espectros, para este ensayo, fueron obtenidos en un intervalo de longitudes de onda de 200 a 1100 nm. En todos los espectros aparecen un conjunto de líneas que son comunes a todos ellos, estas líneas son las emitidas por los elementos que componen el sustrato. Las líneas de titanio aparecen incluso en el primer espectro, el cual muestra las líneas de los elementos que componen las capas más superficiales. Además, en el primer espectro aparecen algunas líneas etiquetadas Ca, P, y Na que se mantienen hasta el espectro número cinco. Estas líneas que permanecen observables hasta el quinto pulso láser permiten, en primer lugar, determinar que existe una superficie de composición diferente a la del seno de la muestra.

4.2 ESPESOR DEL RECUBRIMIENTO

Los espesores de los recubrimientos obtenidos se muestran en el anexo 8 y se relacionan por medio de las gráficas en las figuras 6a a la 6i. Estos fueron calculados por medio del método de corriente alterna de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica EIS cuya fórmula matemática es (11):

$$d = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 A}{C} \quad (7)$$

donde A = Area

ε = permisividad del material = 56

ε_0 = permisividad en el vacio = $8.85 * 10^{-14} \left[\frac{F}{cm} \right]$

C = capacitancia [F]

El espesor se estimó a partir del cálculo de las capacitancias (anexo 9) con los datos que se obtuvieron del análisis por EIS (anexo 10), los espesores obtenidos están en el rango de micrómetros lo cual coincide con lo revisado en la bibliografía (12).

4.3 GANANCIA DE PESO DEL RECUBRIMIENTO

La medida de ganancia en peso que experimenta cada una de las probetas es el valor en términos de peso que se le asigna al recubrimiento tal como se mostró en el anexo 8 y se cita en las figuras 6a a la 6i. La ganancia de peso se relacionó con las variables de trabajo en los diagramas de pareto (anexo 6), mayores ganancias de peso son posibles a valores altos de densidad de corriente y tiempos medios o cuando hay interacciones, a baja agitación y alta corriente o viceversa.

4.4 ESTIMACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE FORMACIÓN DEL RECUBRIMIENTO

En la figura 7 se muestran las gráficas de raíz de tiempo contra: relación Ca/P, ganancia de peso y espesor, las cuales se obtuvieron linealizando las gráficas de tiempo contra relación Ca/P (mostradas en el anexo 11), este ajuste se hace con el fin de obtener un comportamiento de primer orden, cuya pendiente sirvió para obtener una estimación de una constante cinética de crecimiento.

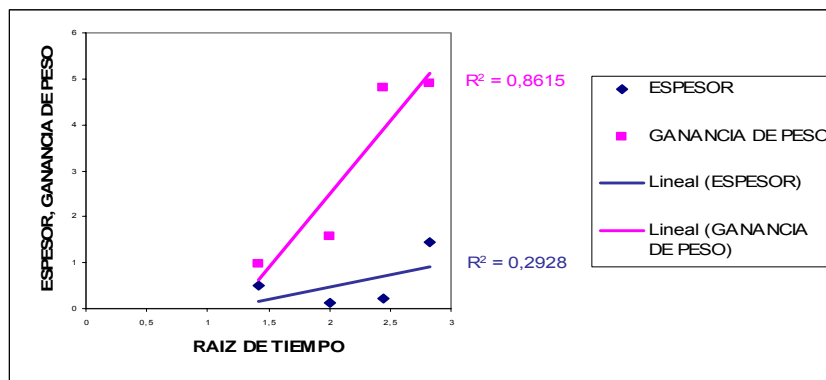


Figura 7a. Espesor (μm) y ganancia de peso (mg) contra raíz de tiempo (min^{-1}) a una corriente de 200 mA y 0 rpm

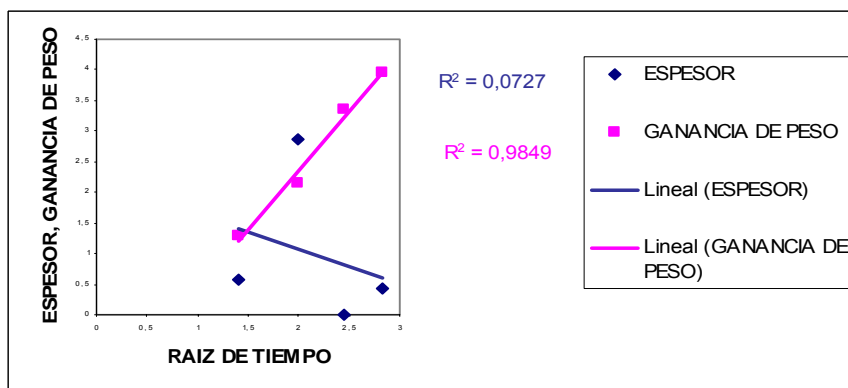


Figura 7b. Espesor (μm) y ganancia de peso (mg) contra raíz de tiempo (min^{-1}) a una corriente de 200 mA y 350 rpm

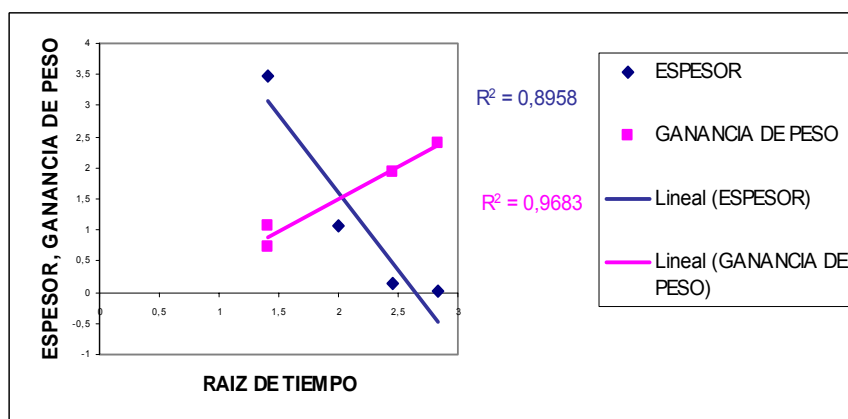


Figura 7c. Espesor (μm) y ganancia de peso (mg) contra raíz de tiempo (min^{-1}) a una corriente de 200 mA y 700 rpm

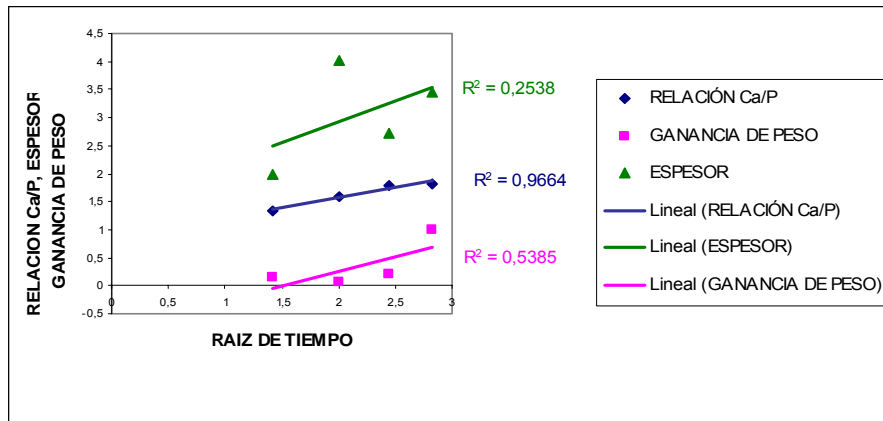


Figura 7d. Gráfica Relación Ca/P, espesor (μm) y ganancia de peso (mg) contra raíz de tiempo (min^{-1}) a una corriente de 400 mA y 0 rpm

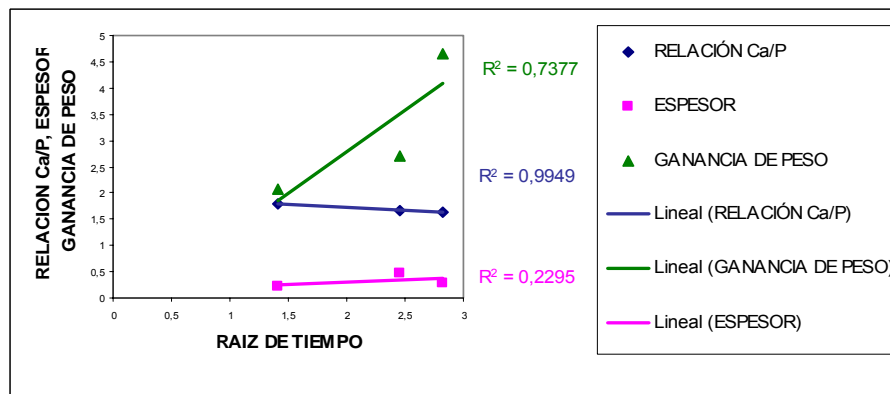


Figura 7e. Gráfica Relación Ca/P, espesor (μm) y ganancia de peso (mg) contra raíz de tiempo (min^{-1}) a una corriente de 400 mA y 350 rpm

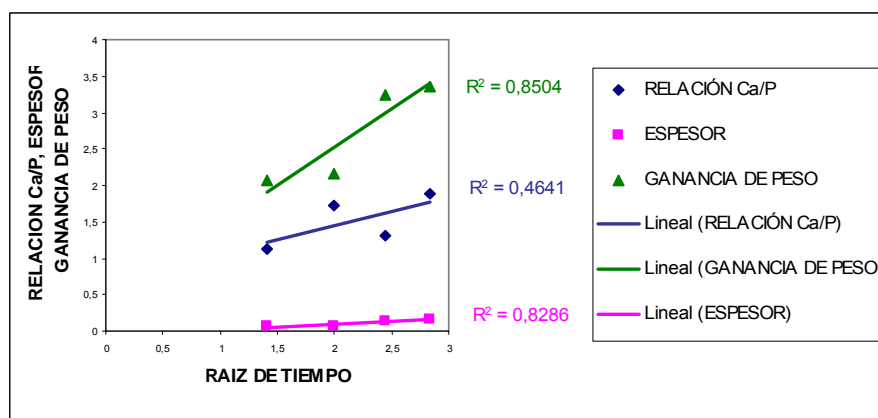


Figura 7f. Gráfica Relación Ca/P, espesor (μm) y ganancia de peso (mg) contra raíz de tiempo (min^{-1}) a una corriente de 400 mA y 700 rpm

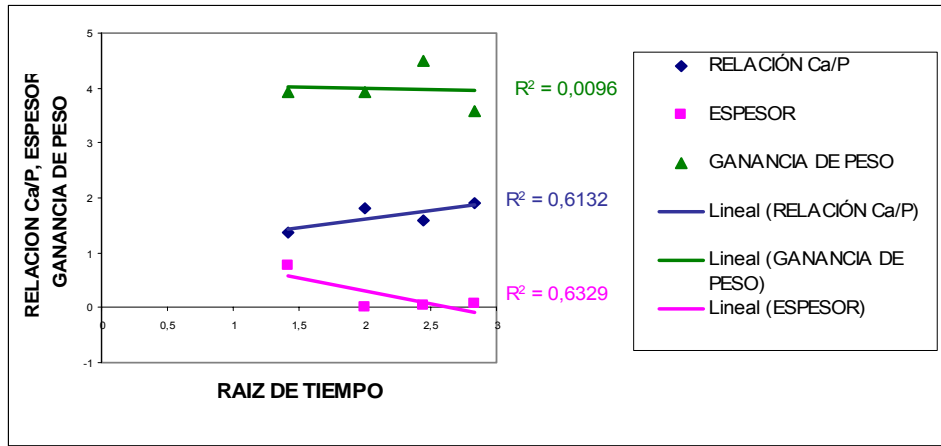


Figura 7g. Gráfica Relación Ca/P, espesor (μm) y ganancia de peso (mg) contra raíz de tiempo (min^{-1}) a una corriente de 600 mA y 0 rpm

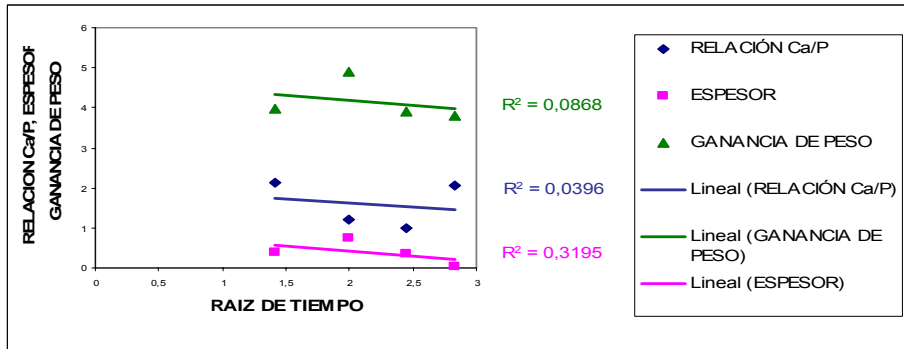


Figura 7h. Gráfica Relación Ca/P, espesor (μm) y ganancia de peso (mg) contra raíz de tiempo (min^{-1}) a una corriente de 600 mA y 350 rpm

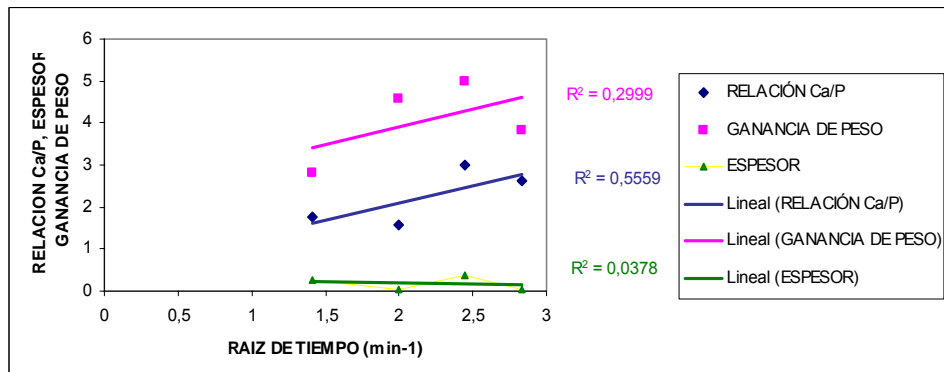


Figura 7i Gráfica Relación Ca/P, espesor (μm) y ganancia de peso (mg) contra raíz de tiempo (min^{-1}) a una corriente de 600 mA y 700 rpm

En la tabla 4 se relaciona el valor de las constantes obtenidas según el espesor, la ganancia de masa y la relación Ca/P cuyas unidades son $\mu\text{m}/\text{cm}^2\text{min}^{1/2}$ y $\text{mg}/\text{cm}^2\text{min}^{1/2}$ respectivamente.

Tabla 4. Cálculo de la constante de formación a partir de los parámetros respuesta del recubrimiento

	200 mA 0 rpm	200 mA 350 rpm	200 mA 700 rpm	400 mA 0 rpm	400 mA 350 rpm	400 mA 700 rpm	600 mA 0 rpm	600 mA 350 rpm	600 mA 700 rpm
Relación Ca/P	-----	-----	-----	0.3578	0.1041	0.3928	0.296	0.19	0.8321
Espesor	0.5275	0.5697	2.5029	0.5236	0.0928	0.0702	0.4769	0.2686	0.054
Ganancia de peso	3.1784	1.9491	1.0387	0.7375	1.5791	1.0452	0.0615	0.2447	0.8621

Los valores obtenidos de las constantes a partir de los parámetros respuesta del recubrimiento son consistentes entre sí para valores bajos de agitación, lo cual indica que las pendientes son similares. Para valores bajos de corriente se presenta inconsistencias entre las pendientes obtenidas por ganancia de peso y espesor, en estos casos las constantes cinéticas de crecimiento son diferentes. Para corrientes de 400 mA, los valores de constante cinética de crecimiento son similares en relación Ca/P, ganancia de masa y espesor. Se presentaron mayores constantes cinéticas de crecimiento en este valor de corriente para valores de agitación de 700 rpm. Similares valores de constante de crecimiento se presentaron a 600 mA. Como el crecimiento de capa tiene un comportamiento parabólico, los valores de constante de crecimiento mayores indican que el recubrimiento se enriquece más de fosfato de calcio con el tiempo hasta un límite de saturación que está relacionado con el voltaje máximo alcanzado, a partir del cual la cinética se hace casi constante.

4.5 MORFOLOGÍA DEL RECUBRIMIENTO

Los resultados de velocidad de formación mostrados anteriormente, fueron comparados con las pruebas de microscopía electrónica, encontrando semejanzas en los dos resultados, los cuales permiten obtener conclusiones

favorables para la investigación. En el anexo 12 se presentan las micrografías de las muestras sometidas a esta prueba.

4.5.1 Efecto de la corriente. En las figura 8 se presentan las micrografías tomadas en el SEM a 2500 aumentos y con condiciones constantes de formación del recubrimiento de 6 minutos y 350 rpm de agitación, el intervalo de corriente de trabajo fue de 400 – 1000 mA

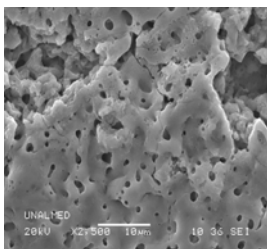


Figura 8a.
Micrografía del recubrimiento obtenido a 400 mA

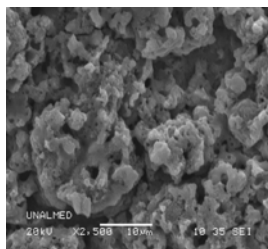


Figura 8b.
Micrografía del recubrimiento obtenido a 600 mA

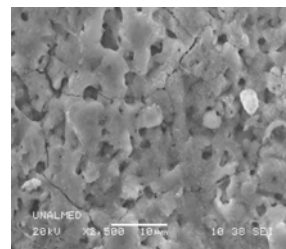


Figura 8c.
Micrografía del recubrimiento obtenido a 800 mA

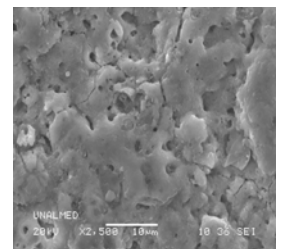


Figura 8d.
Micrografía del recubrimiento obtenido a 1000 mA

Como se puede apreciar en todas las micrografías mostradas en la figura 8, se confirma la formación de un recubrimiento con una porosidad considerable, sin embargo, se presentan zonas de agrietamiento en las muestras de las figuras 8c y 8d, en las cuales la formación del recubrimiento se llevó a cabo utilizando corrientes altas de trabajo.

4.5.2 Efecto de la agitación. En las figura 9 se presentan las micrografías tomadas en SEM a 2500 aumentos y con condiciones constantes de formación del recubrimiento de 8 minutos y 400 mA de corriente, en este caso, se realizó una variación del grado de agitación entre 0 rpm y 700 rpm.

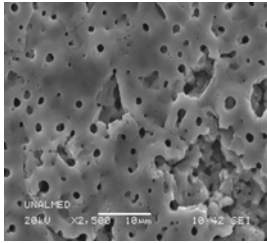


Figura 9a. Micrografía del recubrimiento obtenido a 0 rpm

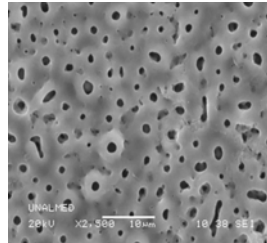


Figura 9b. Micrografía del recubrimiento obtenido a 350 rpm

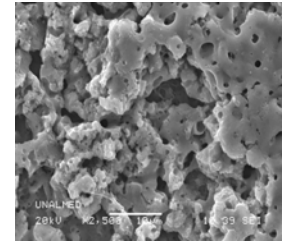


Figura 9c. Micrografía del recubrimiento obtenido a 700 rpm

Considerando que en este caso la única variable fue la agitación de la solución durante la formación del recubrimiento, se puede decir que el recubrimiento que presenta una mayor uniformidad en su superficie, es aquel formado utilizando una agitación de 350 rpm (figura 9b). A su vez, como se puede apreciar en la figura 9c., el recubrimiento formado con una agitación de 700 rpm no presenta uniformidad en su superficie, esto debido a que a mayor agitación menor transferencia de masa es decir se adhiere por lotes y esto da la apariencia mostrada en la figura 9c, mientras que el mostrado en la figura 8a tiene una uniformidad media en comparación con los otros dos.

4.5.3 Efecto del tiempo. En las figura 10 se presentan las micrografías tomadas en el SEM a 2500 aumentos y con condiciones constantes de formación del recubrimiento de 600 mA de corriente y una agitación de 350 rpm. En este caso, se realizó una variación del tiempo de formación del recubrimiento entre 2 y 8 minutos.

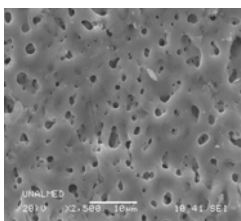


Figura 10a. Micrografía del recubrimiento obtenido a 2 min

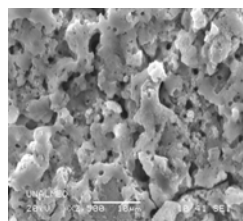


Figura 10b. Micrografía del recubrimiento obtenido a 4 min

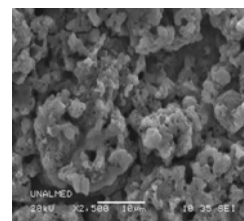


Figura 10c. Micrografía del recubrimiento obtenido a 6 min

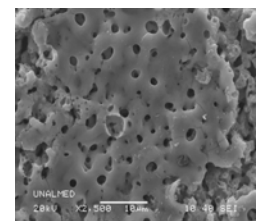


Figura 10d. Micrografía del recubrimiento obtenido a 8 min

Es bastante evidente que en el tiempo de 6 minutos se observa un recubrimiento con mejores condiciones debido a su alta porosidad y espesor, lo cual indica que la concentración de calcio y fósforo es alta. Este resultado va muy de la mano con los resultados obtenidos en el gráfico de Pareto y en el gráfico de efectos (anexo 6 y 7) donde indicó que es mejor un tiempo medio.

4.6 EVALUACIÓN DEL RECUBRIMIENTO POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

La espectroscopia de impedancia electroquímica es una técnica de gran precisión que permite estudiar el comportamiento electroquímico de un recubrimiento. Simulando las condiciones reales del material en contacto con un medio fisiológico, se realizaron pruebas en un electrolito de suero Ringer, los cuales arrojaron resultados que se observan en los diagramas de Bode y de Nyquist, en donde se muestran los datos de impedancia barridos desde una frecuencia de 100000 Hertz hasta 0,01 Hertz a una señal alterna de 30 milivoltios. Las figuras 11a y 11b son dos de los espectros obtenidos por EIS, estos comportamientos electroquímicos (tipo I y tipo II) observados son característicos de los obtenidos en este trabajo para las otras muestras, ver anexo 10.

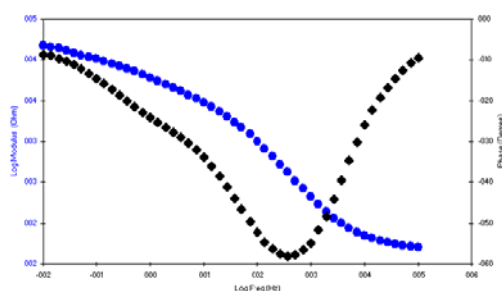


Figura 11a. Grafica de Bode del comportamiento tipo I, obtenido a 8 min; 700 rpm; y 600 mA. Por medio de la técnica de EIS

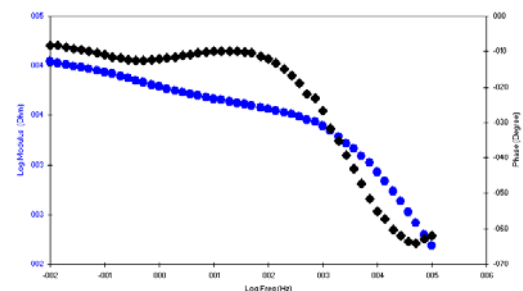


Figura 11b. Grafica de Bode del comportamiento tipo II obtenido a 2 min; 0 rpm; y 600 mA. Por medio de la técnica de EIS

De estos diagramas se observan varios aspectos importantes, en el tipo I, a altas frecuencias, luego de la resistencia de la solución, se representa la resistencia de poros del recubrimiento a frecuencias entre 10000 Htz y 100 Htz, con una pendiente mayor de -1, característica de sistemas resistivos, a pesar de la presencia de un estrato altamente poroso, tal como se observó en el SEM. Frecuencias por debajo de este valor, evidencian la presencia de un segundo estrato, el cual en el SEM, se identificó como una capa de óxido de titanio no porosa. En el rango de 100 Htz hasta 0,01 Htz la pendiente es menor de -1, característico de recubrimientos capacitivos. En los comportamientos tipo II la presencia de un estrato de óxido se evidencia a más altas frecuencias (1000 Htz), lo cual sugiere una capa más protectora desde el punto de vista electroquímico. A partir de estas gráficas se calcularon los valores de capacitancia para hacer el respectivo cálculo del espesor del recubrimiento, cuyo método ha sido usado con gran exactitud por muchos investigadores (11). La ecuación (8) describe el método usado y cada uno de sus componentes:

$$w = 2\pi * f \left[\frac{\text{rad}}{\text{s}} \right] \quad (8)$$

$$C = \frac{1}{w * Z} \text{ [F]}$$

f: frecuencia

w: frecuencia angular

C: capacitancia

Z: resistencia a la transferencia de carga

En la figura 12 se observa el modelo por circuitos equivalentes cuyos elementos resistivos y capacitivos describen el comportamiento electroquímico referido a la superficie de un recubrimiento sobre un metal.

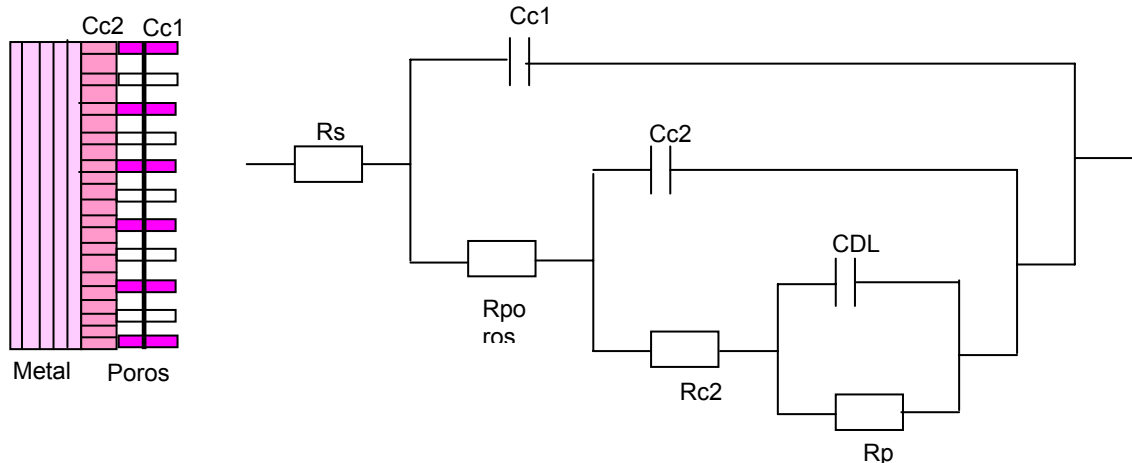


Figura 12. Modelo de circuitos equivalentes empleado para interpretar el comportamiento electroquímico de los recubrimientos obtenidos por APQ

El comportamiento tipo I y tipo II corresponde a este modelo, la diferencia radica en los valores de los elementos resistivos y capacitivos. Por ejemplo el tipo I presenta valores de capacitancia de capa interna más bajos que los del tipo II.

Los valores de R_p y R_s de cada una de la muestra están tabulados en el anexo 9.

4.7 APLICACIÓN DEL PROCESO APQ A PIEZAS IMPLANTABLES DE FORMA Y ESCALA REAL

Con el propósito de mostrar una aplicación práctica de los recubrimientos obtenidos y estudiados, se llevó a cabo el proceso de APQ sobre unos tornillos de Ti6Al4V de interferencia empleados en la reconstrucción de tendones, a las mejores condiciones de corriente, tiempo y agitación obtenidas: prueba 24 a un tiempo de 6 minutos, 400mA y 350 rpm; prueba 34 a un tiempo de 2 minutos, 600mA y 350 rpm; prueba 28 a un tiempo de 8 minutos, 400 mA y 0 rpm; prueba 41 a un tiempo de 6 minutos, 1000

mA y 350 rpm. En la figura 13 se observan 4 muestras de tornillos recubiertos con las condiciones respectivas.



Figura 13. Tornillos de interferencia de Ti6Al4V recubiertos con fosfato de calcio por el proceso APQ

Para comprobar la homogeneidad y presencia de fosfato de calcio en el recubrimiento se realizó un tratamiento térmico con el fin de aumentar el grado de cristalinidad del compuesto de fosfato de calcio, cuya indicación fue planteada en un hipotético cambio de color (asumiendo un color blanco hueso a mayor cristalinidad). La temperatura alcanzada por el horno fue de 650 °C, los efectos positivos o negativos de aplicar temperatura al recubrimiento están sujetos a un nuevo análisis en EIS, SEM y EDS como recomendación para un posterior proyecto.

En la figura 14a, 14b y 14c se aprecian los tornillos en el horno, en los crisoles y la mejor condición final mejor obtenida respectivamente.



Figura 14. Proceso de cristalización térmica de tornillos de Ti6Al4V recubiertos con fosfato de calcio por el proceso de APQ

Las mejores condiciones de homogeneidad y presencia de fosfato de calcio se lograron en los tornillos recubiertos con 400 mA, 6 minutos y 350 rpm y con el proceso a 1000 mA, 6 minutos y 350 rpm, concluyendo que con el conjunto de variables investigadas, las mejores respuestas se obtienen a tiempos medios, agitaciones medias y altas densidades de corriente.

5 CONCLUSIONES

- La técnica de anodizado por plasma química sobre sustratos de Ti6Al4V es un método eficaz para la formación de una capa de óxido de titanio enriquecida en elementos calcio (Ca) y fósforo (P), al igual que la obtención de recubrimientos con diferentes características tales como composición química y morfología, variando parámetros de corriente, tiempo y agitación.
- El uso de la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) sirvió para caracterizar el recubrimiento de una forma precisa; El circuito equivalente propuesto en este trabajo se ajusta con el comportamiento analizado a partir de los diagramas de bode tipo I y tipo II.
- El análisis morfológico del recubrimiento, determina en gran medida la presencia de dos estratos de óxido de titanio y una capa porosa enriquecida en fosfato de calcio.
- Mayores valores de relación de Ca/P mostraron una morfología no uniforme y de baja resistencia electroquímica, los valores bajos de resistencia de poros observados en los diagramas de impedancia para las muestras con altos valores de Ca/P, dan evidencia de un recubrimiento poco uniforme.
- Menores valores de relación Ca/P presentan una mejor morfología con tamaños de poros bien definidos y una mayor resistencia electroquímica de poros.
- Valores medios de agitación y tiempo, así como una alta densidad de corriente, permitieron obtener mejores morfologías y relaciones

de Ca/P adecuadas, tal como se evidenció en el tratamiento térmico.

- El método estudiado en este proyecto podría permitir que los implantes de Ti6Al4V una mayor osteointegración, a la vez que hace del APQ un método rápido, interesante y prometedor para el futuro de la implantología.

6 RECOMENDACIONES

Con la posibilidad de implementar este tipo de recubrimientos a nivel biológico se hace necesario realizar un estudio de profundización in Vitro sobre cultivos celulares, con el fin de evaluar comportamientos bioquímicos sobre los sustratos metálicos recubiertos obtenidos a partir de la técnica de anodizado por plasma químico.

Para que un implante sea comercial es indispensable cubrir todas las necesidades que tiene tanto la entidad que vaya a implantar el sustrato metálico recubierto como a quien será implantado dicho sustrato; se sugiere que las propiedades estéticas del recubrimiento sean consideradas en un estudio y evaluadas para que sus propiedades físicas, químicas y estéticas tenga un punto de convergencia dirigido a un excelente funcionamiento del material.

7 BIBLIOGRAFÍA

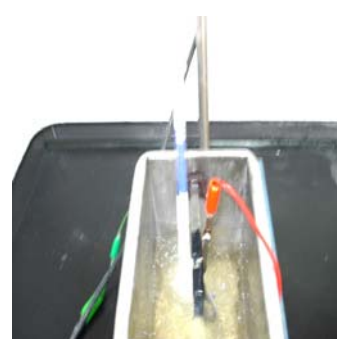
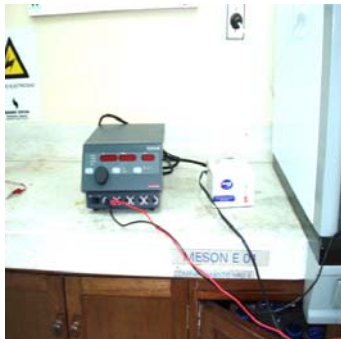
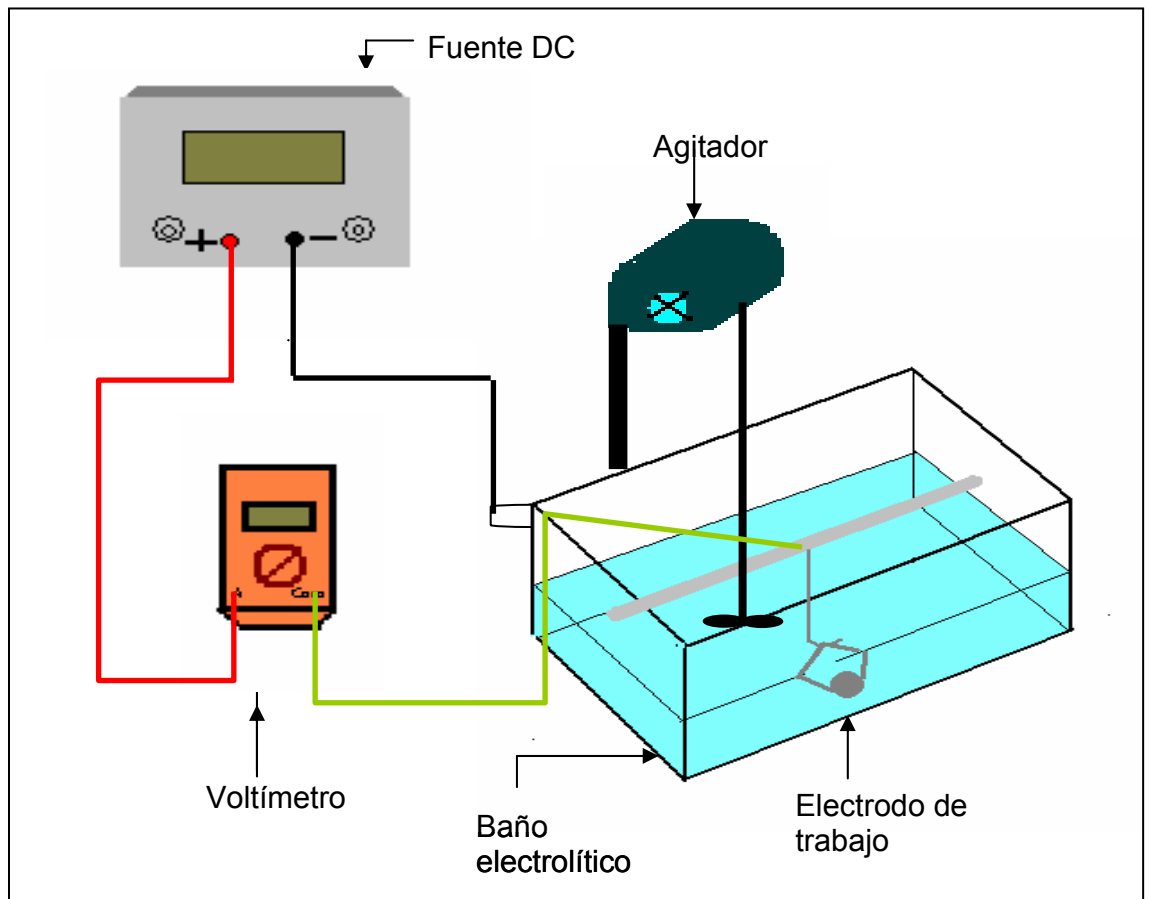
1. Aguirre L., Ávila J., Castillo E. *Recubrimiento protectores contra la corrosión: modelos matemáticos para determinar las condiciones óptimas del anodizado*. Bucaramanga UIS (1999).
2. Biblioteca.UPC.es/PFC/arxiu/migrats/52097-1.pdf
3. Donachie M., *Titanium: a Technical Guide*, ASM, ISBN, 0-87170-309-2, Ohio, USA (1989).
4. Feng C., Khor K., Liu E., Cheang P. *Phase transformations in plasma sprayed hydroxyapatite coatings*, Nanyang Technological University. 1999.
5. Fonseca C., Comunicación privada.
6. Huang P., Xu K., Hang Y. *Preparation and apatite layer formation of plasma electrolytic oxidation film on titanium for biomedical application*. Xi'an Jiaotong University. 2004.
7. Kelly R., Scully J., Shoesmith D., Buchheit R., *Electrochemical techniques in corrosion science and engineering*, pp.312-317.
8. Kuo M., Yen S. *The process of electrochemical deposited hydroxyapatite coatings on biomedical titanium at room temperature*. National Chung Hsing University (2002).
9. Leitao E., Silva R., Barbosa M., *Electrochemical and surface modifications on N⁺-ion-implanted 316L stainless steel*. Journal of materials science: materials in medicine, 8, pp. 365-368 (1997).

10. Navarro, A. y Gallardo, L. *Recubrimientos de mallas metálicas de acero inoxidable con silica por electrodeposición utilizando el método de sol-gel*. Tesis de grado en ingeniería química, UIS, (2004).
11. Peacock D., *All at sea with Titanium: its role in offshore applications*, *Materials World*, 12, pp. 696-698 (1996).
12. 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), p.91-107.

ANEXOS

ANEXO 1. Montaje del proceso de anodizado por Plasma Químico

Figura A.1 Montaje del proceso de anodizado por plasma Químico



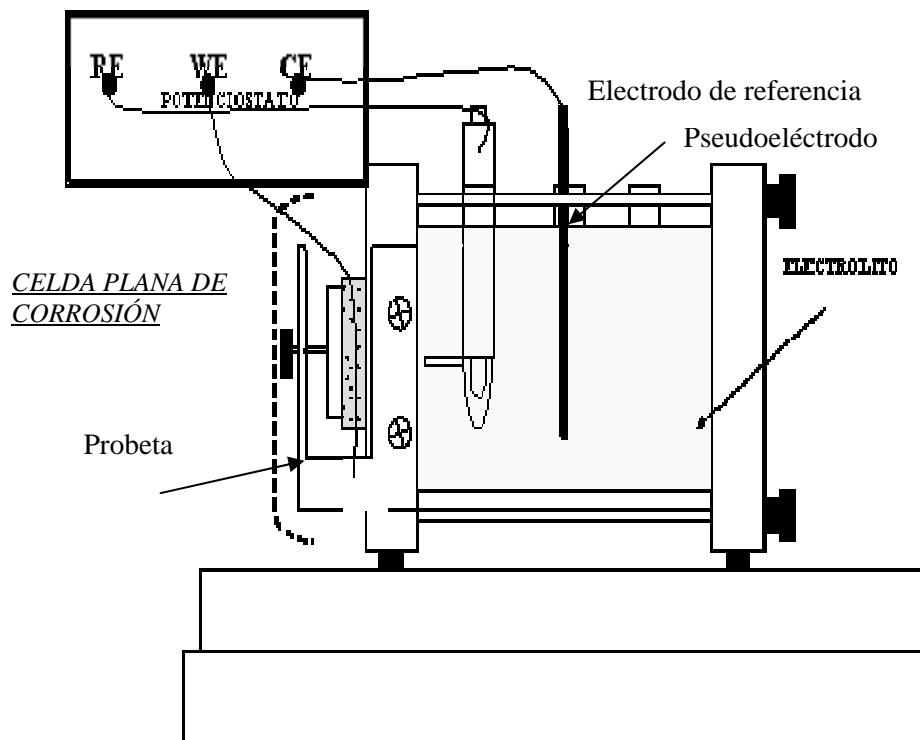
ANEXO 2. Matriz de diseño de experimentos

Tabla A.1. Matriz de diseño de experimentos

ENSAYO	TIEMPO (min.)	AGITACIÓN (rpm)	DENSIDAD DE CORRIENTE mA/cm ²
1	4	700	100
2	8	0	50
3	4	350	50
4	8	700	100
5	8	700	150
6	2	0	150
7	6	350	150
8	8	0	150
9	2	700	50
10	2	350	100
11	2	350	50
12	4	700	150
13	4	0	100
14	6	700	50
15	6	350	50
16	6	0	50
17	4	0	150
18	6	700	150
19	2	700	50
20	8	350	150
21	4	0	50
22	8	350	50
23	6	700	100
24	6	350	100
25	2	700	150
26	8	700	50
27	4	350	150
28	8	0	100
29	2	350	100
30	2	0	50
31	8	350	100
32	2	700	100
33	6	0	100
34	2	350	150
35	2	0	100
36	6	0	150
37	6	0	800
38	6	0	1000
39	6	350	800
40	6	350	1000
41	6	700	800

ANEXO 3. Esquema general de la celda utilizada para la caracterización electroquímica

Figura A.2. Esquema celda electrolítica tipo plana utilizada en el potenciostato/galvanostato Gamry



ANEXO 4. Relación de voltaje de rompimiento y voltaje final

Tabla A.2. Datos obtenidos de voltaje de rompimiento y voltaje máximo alcanzado

Número de Prueba	Tiempo (min)	Agitación (rev)	Corriente (mA)	Voltaje de Rompimiento dieléctrico(V)	Voltaje final (V)	Tiempo en alcanzar el rompimiento dieléctrico (s)
1	4	700	400	116	291	21
2	8	0	200	169	263	49
3	4	350	200	191	285	48
4	8	700	400	136	289	24
5	8	700	600	209	233	29
6	2	0	600	217	245	40
7	6	350	600	194	210	33
8	8	0	600	215	269	25
9	2	700	200	177	200	78
10	2	350	400	116	285	20
11	2	350	200	89	226	18
12	4	700	600	198	304	35
13	4	0	400	196	279	30
14	6	700	200	185	261	55
15	6	350	200	150	322	24
16	6	0	200	175	234	45
17	4	0	600	192	307	30
18	6	700	600	173	211	21
19	2	700	200	145	220	34
20	8	350	600	220	194	34
21	4	0	200	174	218	42
22	8	350	200	153	308	38
23	6	700	400	158	298	25
24	6	350	400	187	305	70
25	2	700	600	189	300	24
26	8	700	200	172	278	52
27	4	350	600	147	296	18
28	8	0	400	189	256	27
29	2	350	400	168	270	25
30	2	0	200	145	210	36
31	8	350	400	190	195	27
32	2	700	400	179	261	28
33	6	0	400	209	285	50
34	2	350	600	148	309	17
35	2	0	400	178	253	25
36	6	0	600	178	200	22
Replica 1	2	0	600	129	304	9

Replica 2	2	0	600	175	303	10
37	6	0	800	118	233	12
38	6	0	1000	134	234	20
39	6	350	800	131	220	24
40	6	350	1000	137	226	22
41	6	700	800	142	183	40
42	6	700	1000	142	192	25
Replica de 37	6	0	800	144	235	50

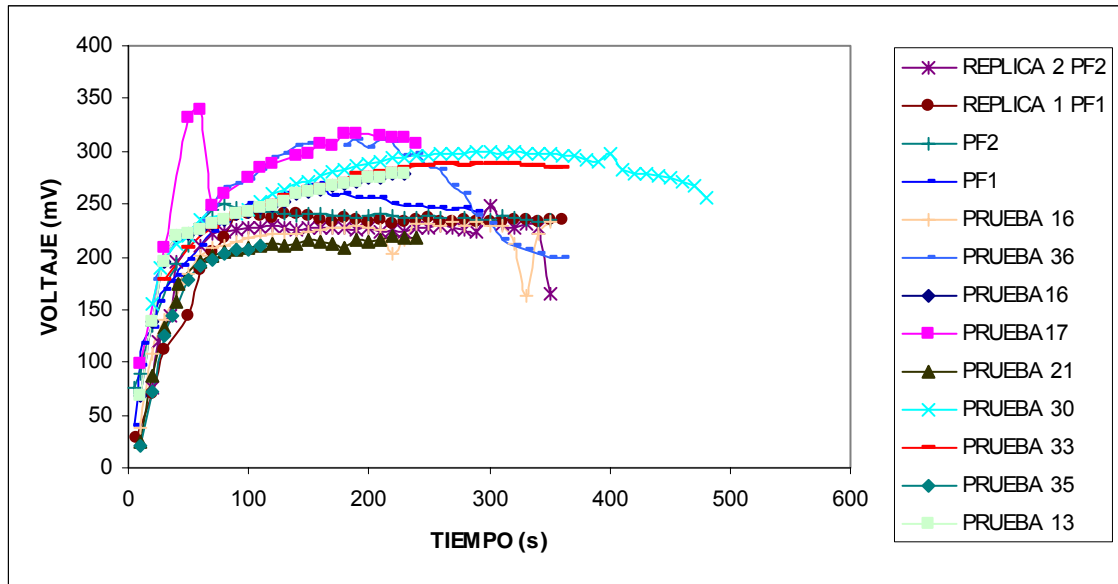


Grafico de voltaje alcanzado contra tiempo para 0 rpm.

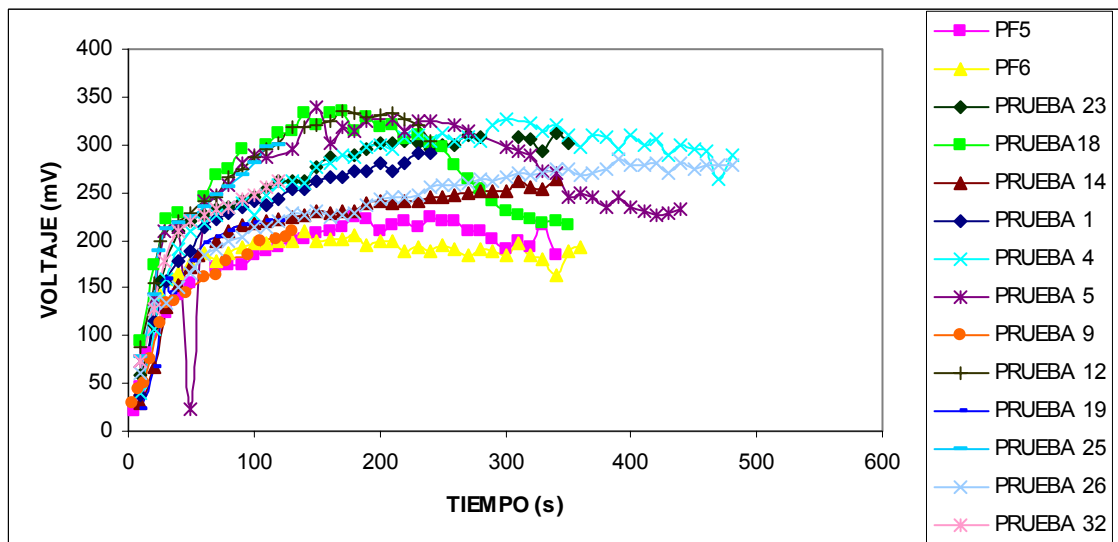


Grafico de voltaje alcanzado contra tiempo para 700 rpm.

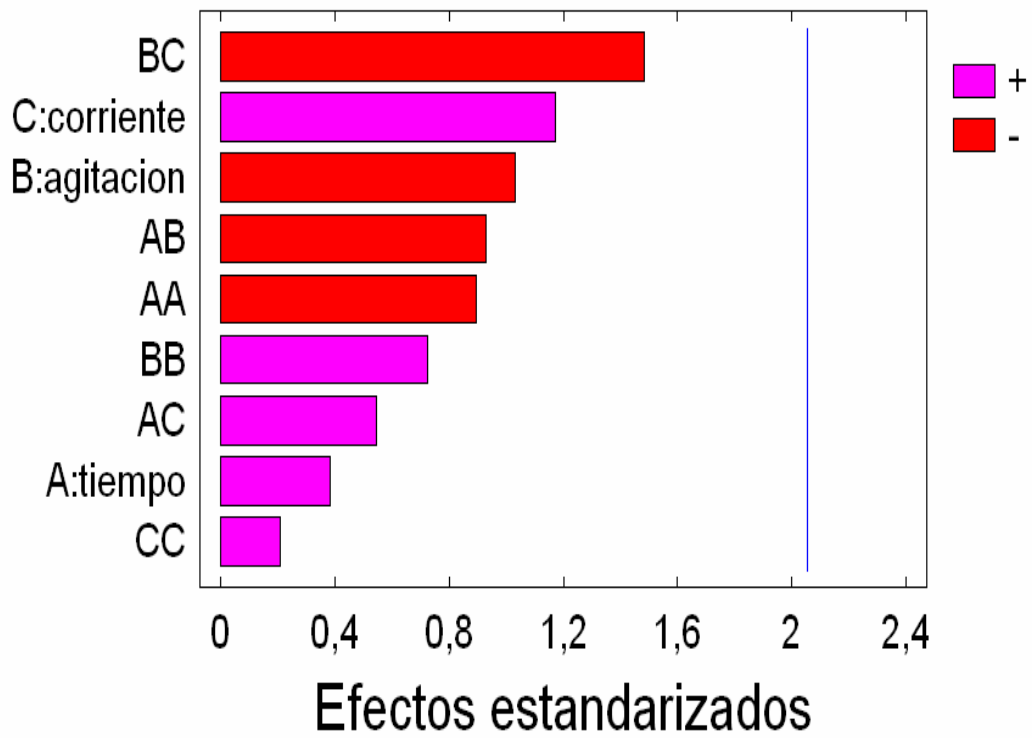
ANEXO 5. Tipos de fosfatos para diferentes relaciones estequiométricas de Ca/P

De igual manera los fosfatos de calcio poseen otra clasificación la cual es dependiente de la relación estequiométrica de Ca/P, como se muestra en la tabla.

TIPO DE FOSFATO	FÓRMULA QUÍMICA	RELACIÓN Ca/P
Fosfato monocálcico monohidratado (MCPM)	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.50
Fosfato dicálcico dihidratado (DCPD),	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1.00
Fosfato octocálcico (OCP),	$\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1.33
Hidroxiapatita deficiente en calcio (CDHA),	$\text{Ca}_9(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_5(\text{OH})$	1.5
Hidroxiapatita precipitada (PHA),	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	1.67
Fosfato de calcio amorfo (ACP), cuya relación Ca/P	-----	1.35

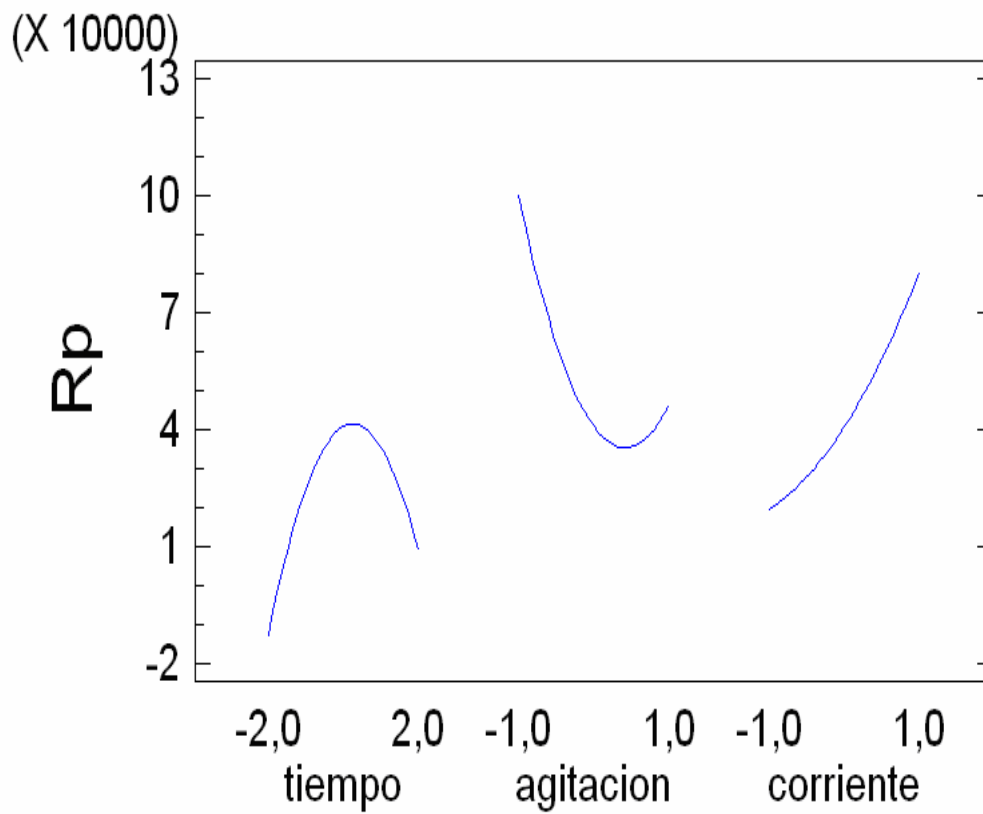
ANEXO 6. Análisis estadístico. Gráfico de Pareto

Figura A3. Diagrama de pareto estandarizado para resistencia a la polarización (Rp)



ANEXO 7. Gráfico de efectos principales

Figura A.4. Diagrama de efectos principales para resistencia a la polarización (R_p)



ANEXO 9. Relación de valores de Capacitancias

Tabla A.4. Valores de capacitancia, resistencia a la polarización y resistencia a la solución

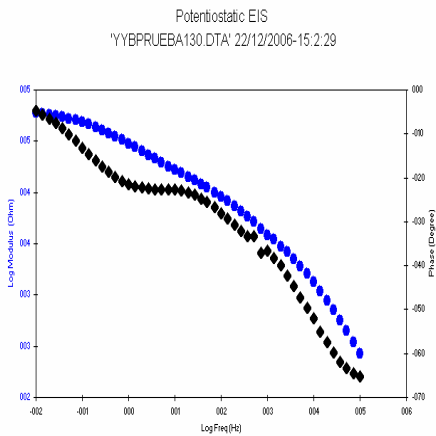
Número de Prueba	Rs (Ω)	Rp(Ω)	Capacitancia (F)
1	111,791	60188,5	5,81E-07
2	222,611	16478,6	2,80E-08
3	482,333	167987	1,40E-08
4	536,129	9363,86	2,56E-07
5	220,278	15126,7	1,02E-06
6	154,104	10963,9	5,20E-08
7	227,215	9167,77	1,10E-07
8	446,63	8273,85	5,65E-07
9	95,997	28643,7	1,10E-08
10	73,7668	746762	1,90E-07
11	99,605	9012,44	7,10E-08
12	107,931	19155,6	1,34E-06
13	108,643	26176,1	6,49E-07
14	133,953	26558	3,05E-07
15	158,853	22299,5	8,05E-06
16	63,6638	82518	1,89E-07
17	831,285	36907,5	2,46E-06
18	345,617	10794,7	1,06E-07
19	149,13	17557,8	3,70E-08
20	149,007	5063,02	1,84E-06
21	64,4898	16213,4	2,85E-07
22	259,998	8592,94	9,20E-08
23	638,148	9376,12	2,83E-07
24	731,383	22887,6	8,30E-08
25	490,219	11533,7	1,64E-07
26	61,9542	19011,8	3,54E-06
27	47,4216	21504,8	5,50E-08
28	99,763	8514,27	4,00E-08
29	104,194	14693,4	4,77E-07
30	121,103	11978,7	7,90E-08
31	235,593	11169,1	1,44E-07
32	128,976	38226,7	5,83E-07
33	239,41	36819,2	2,08E-07
34	474,727	12987	1,06E-07
35	124,671	31571,3	2,67E-07
36	340,274	15958,1	9,07E-07

Replica 1	199,304	8175,77	1,26E-06
Replica 2	517,463	9024,26	2,20E-07
37	39,237	136550	1,26E-07
38	269,964	15683,9	6,72E-07
39	68,9622	302328	1,62E-07
40	87,9447	144279	1,64E-07
41	49,0774	10121,1	6,80E-08
42	145,931	10703,4	2,15E-07
Replica 37	57,0905	9342,21	1,06E-07

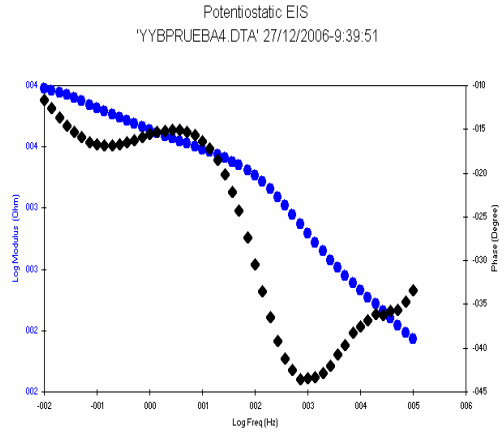
ANEXO 10. Datos obtenidos de EIS

Figura A.5 Diagramas de Bode obtenidos por EIS

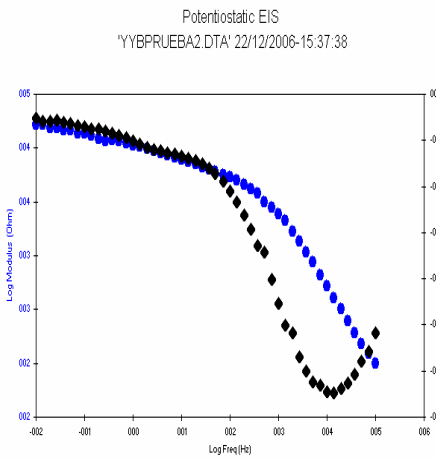
3



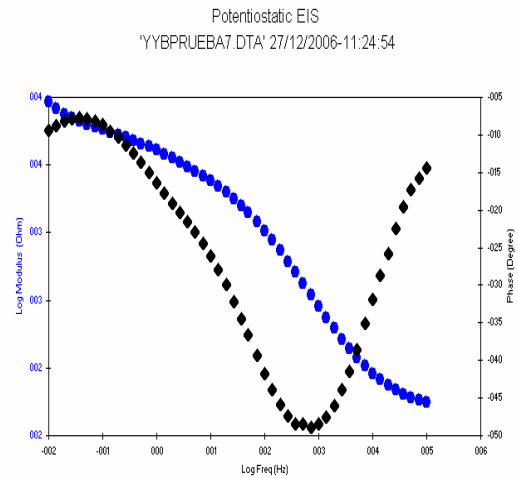
Gráfica de Bode de la muestra 1



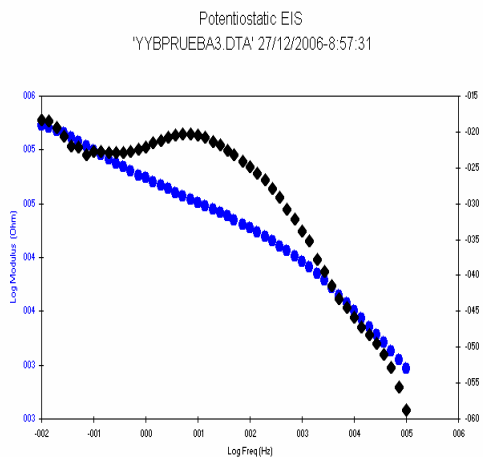
Gráfica de Bode de la muestra 4



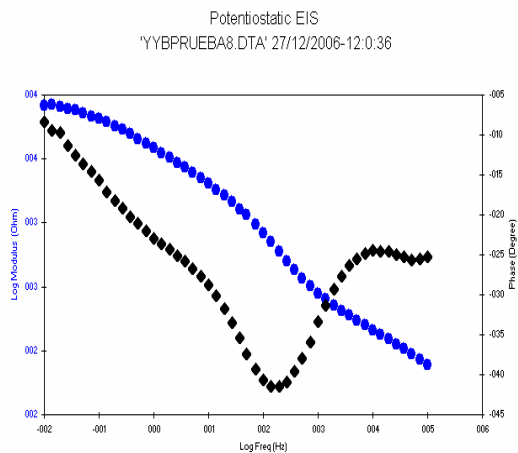
Gráfica de Bode de la muestra 2



Gráfica de Bode de la muestra 7

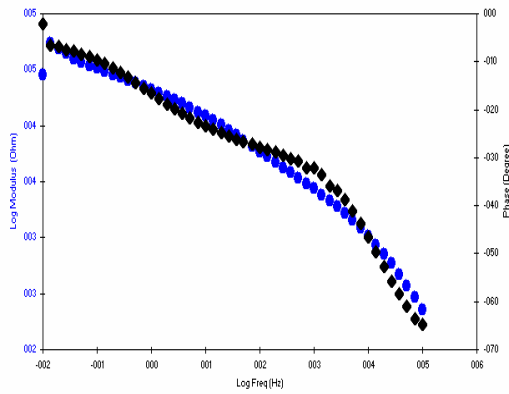


Gráfica de Bode de la muestra 3



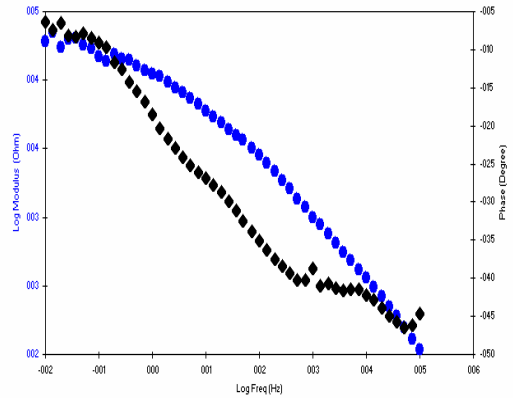
Gráfica de Bode de la muestra 8

Potentiostatic EIS
'YYBPRUEBA9.DTA' 27/12/2006-14:54:58



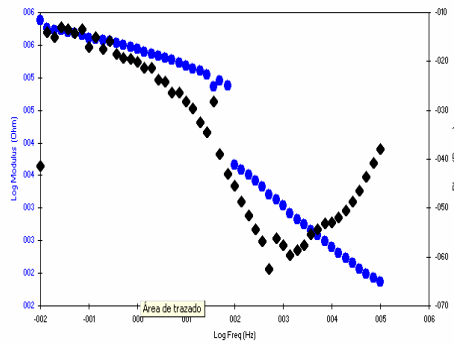
Gráfica de Bode de la muestra 9

Potentiostatic EIS
'YYBPRUEBA12.DTA' 27/12/2006-15:58:34



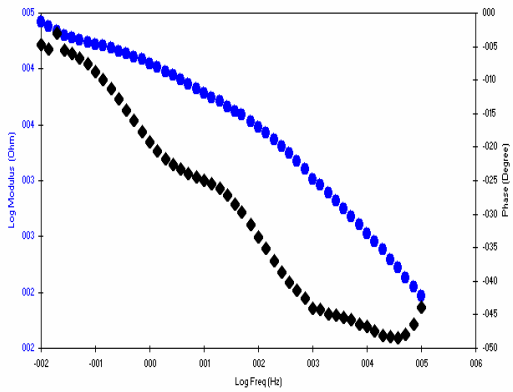
Gráfica de Bode de la muestra 12

Potentiostatic EIS
'YYBPRUEBA10.DTA' 27/12/2006-13:44:35



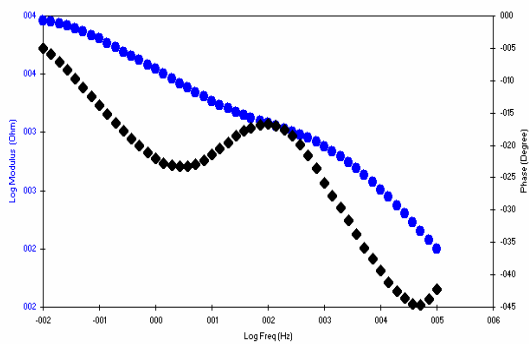
Gráfica de Bode de la muestra 10

Potentiostatic EIS
'YYBPRUEBA13.DTA' 27/12/2006-16:33:6



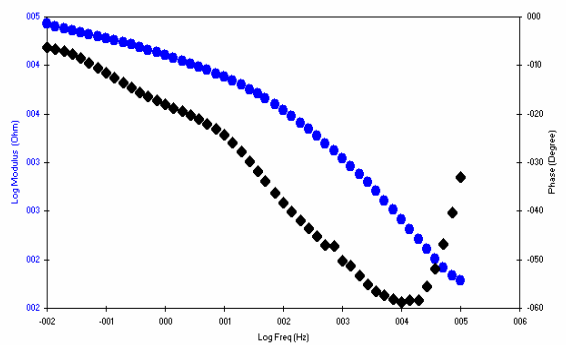
Gráfica de Bode de la muestra 13

Potentiostatic EIS
'YYBPRUEBA11.DTA' 27/12/2006-15:24:4

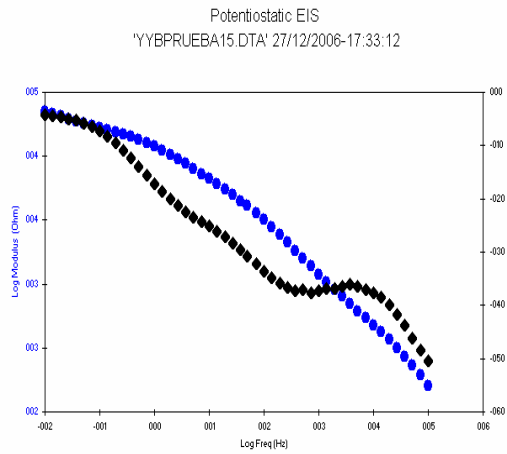


Gráfica de Bode de la muestra 11

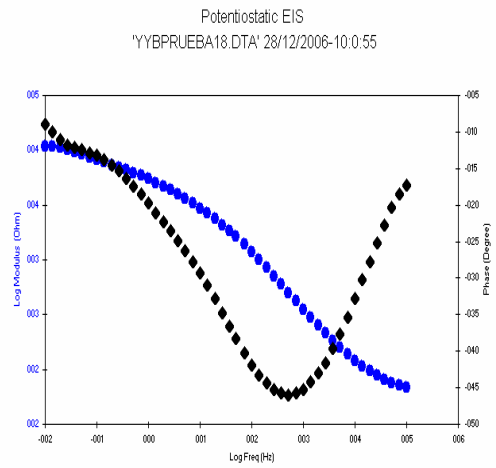
Potentiostatic EIS
'YYBPRUEBA14.DTA' 27/12/2006-17:6:13



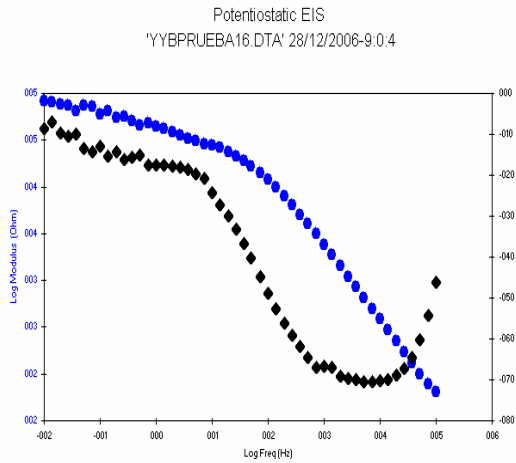
Gráfica de Bode de la muestra 14



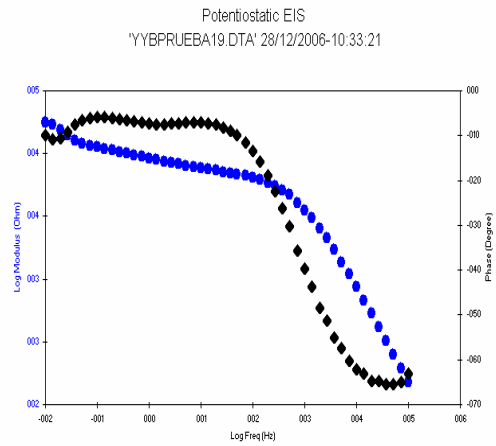
Gráfica de Bode de la muestra 15



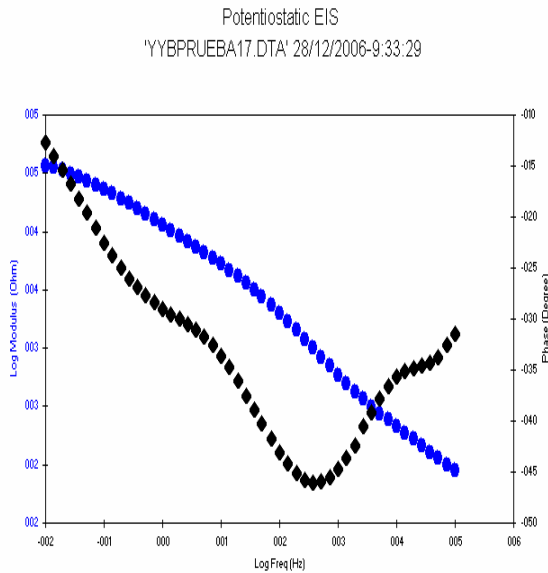
Gráfica de Bode de la muestra 18



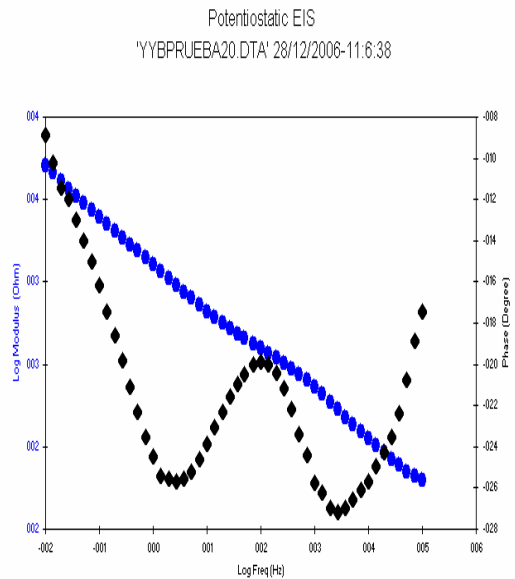
Gráfica de Bode de la muestra 16



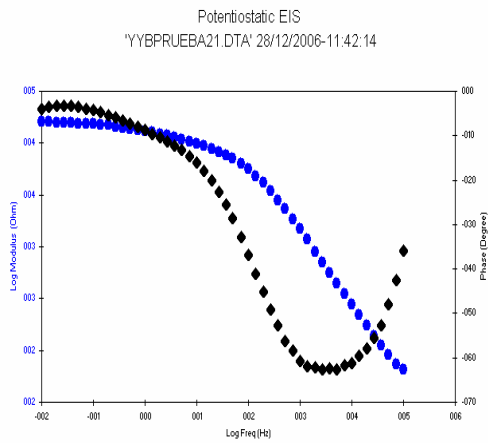
Gráfica de Bode de la muestra 19



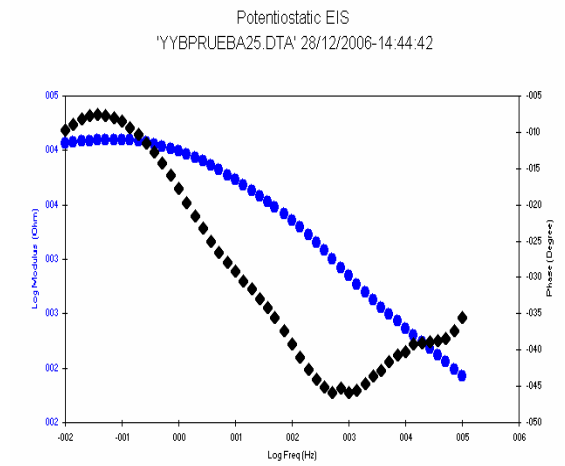
Gráfica de Bode de la muestra 17



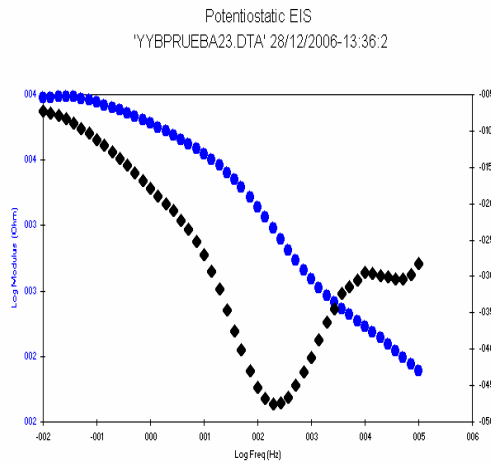
Gráfica de Bode de la muestra 20



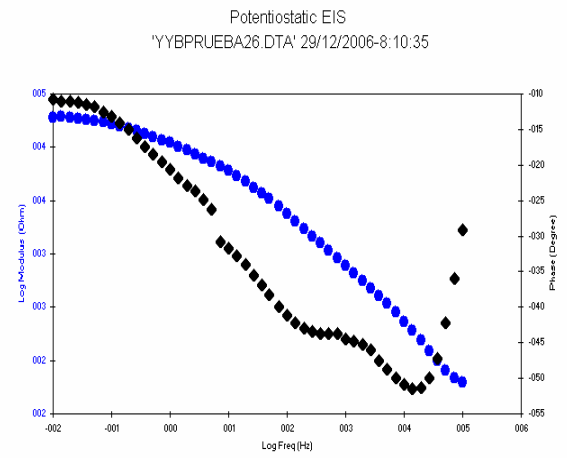
Gráfica de Bode de la muestra 21



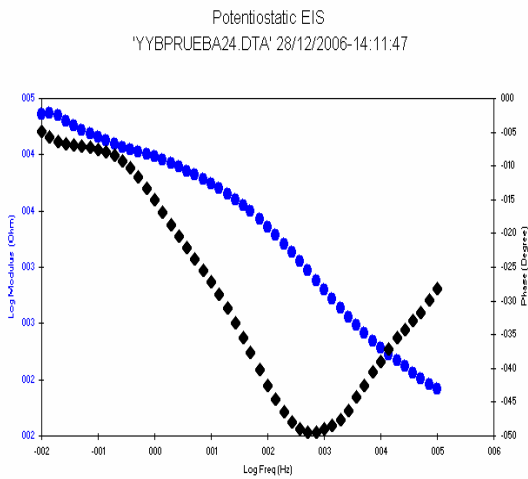
Gráfica de Bode de la muestra 25



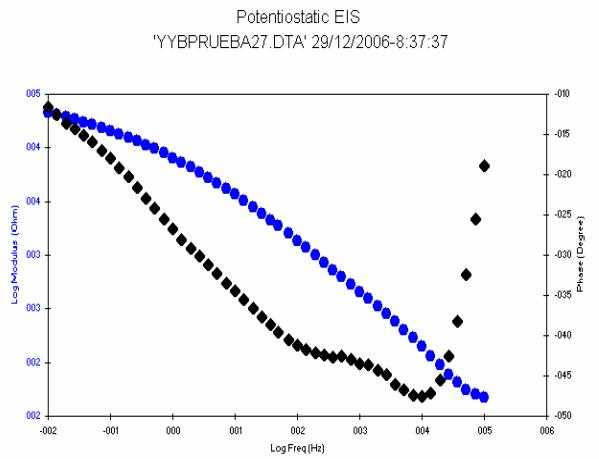
Gráfica de Bode de la muestra 23



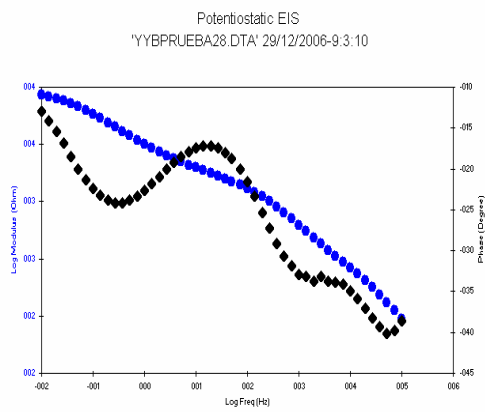
Gráfica de Bode de la muestra 26



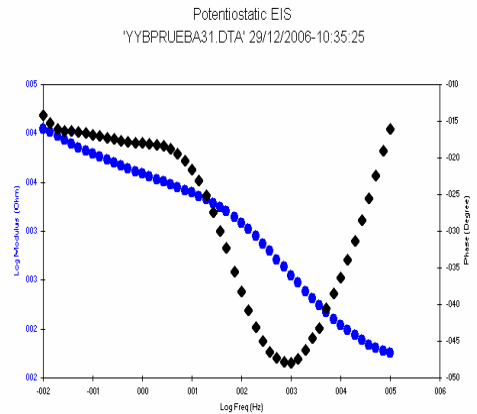
Gráfica de Bode de la muestra 24



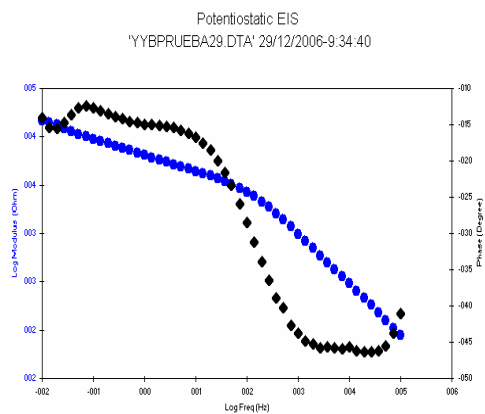
Gráfica de Bode de la muestra 27



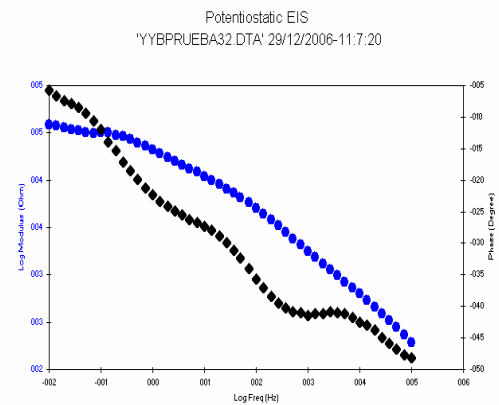
Gráfica de Bode de la muestra 28



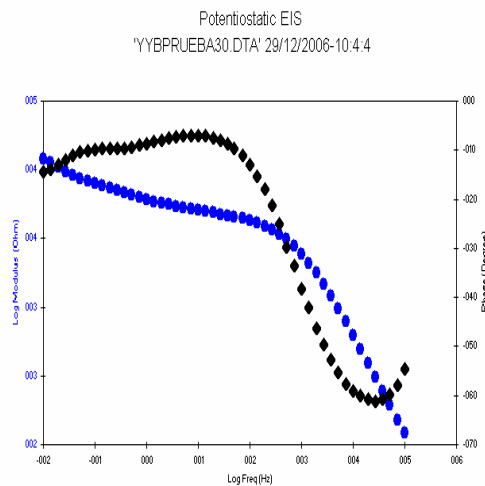
Gráfica de Bode de la muestra 31



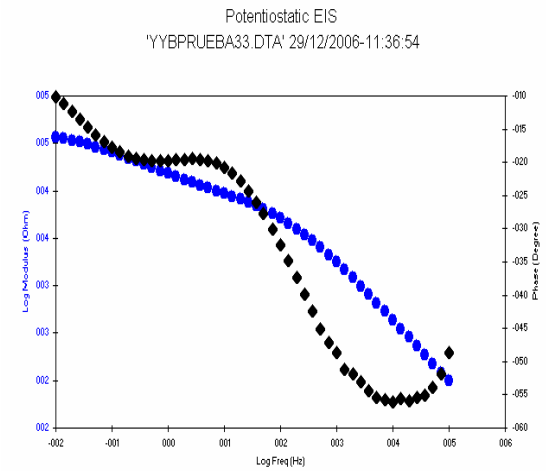
Gráfica de Bode de la muestra 29



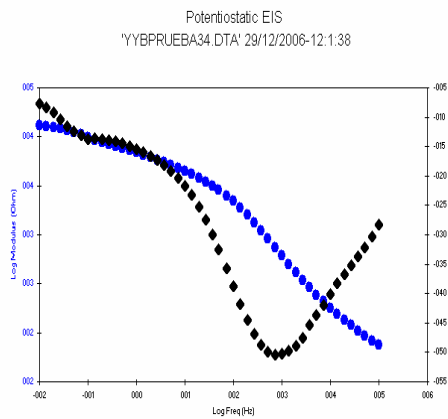
Gráfica de Bode de la muestra 32



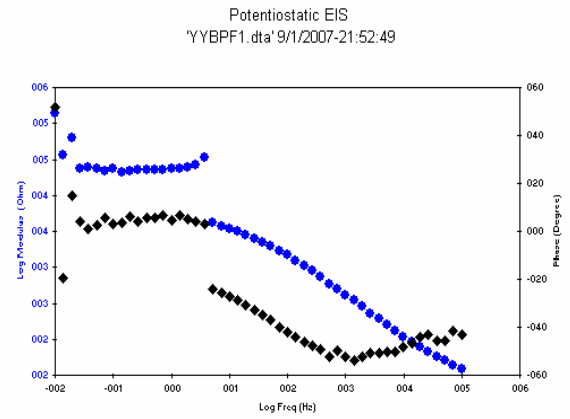
Gráfica de Bode de la muestra 30



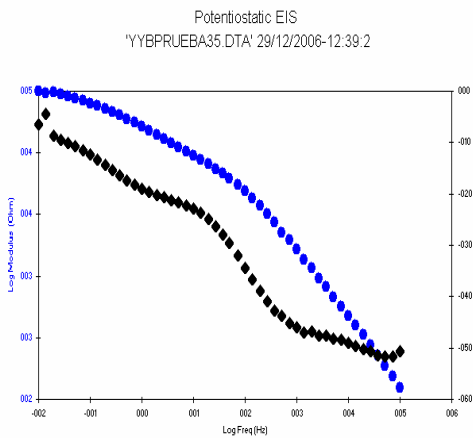
Gráfica de Bode de la muestra 33



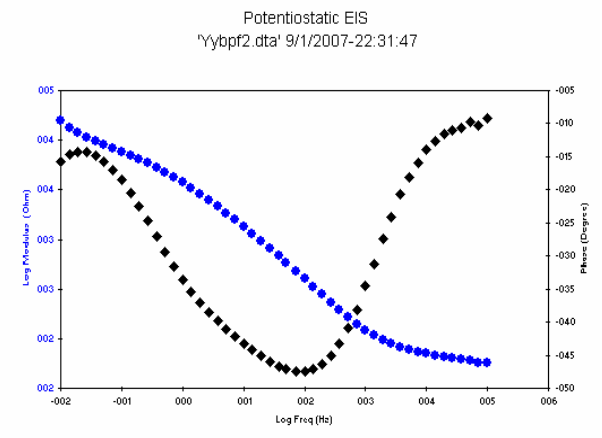
Gráfica de Bode de la muestra 34



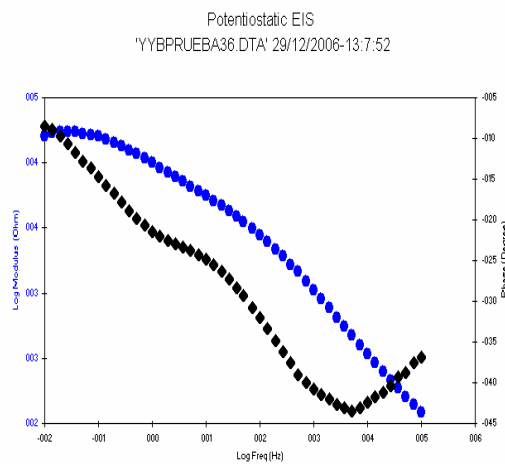
Gráfica de Bode de la muestra 37



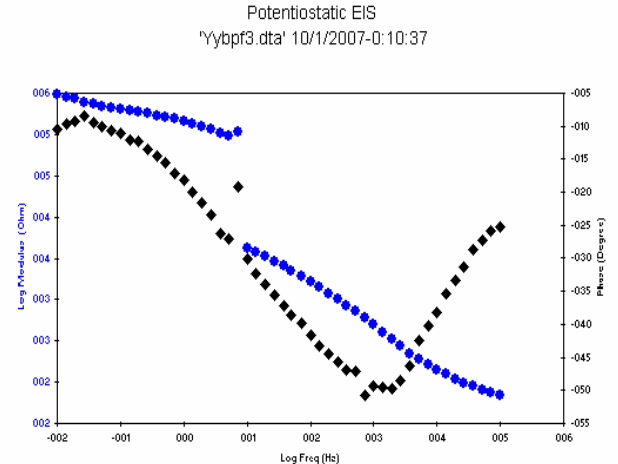
Gráfica de Bode de la muestra 35



Gráfica de Bode de la muestra 38

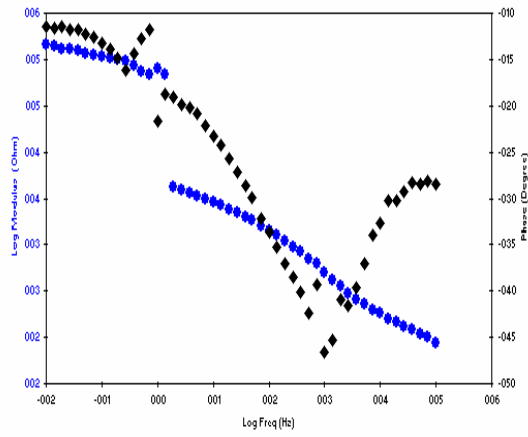


Gráfica de Bode de la muestra 36



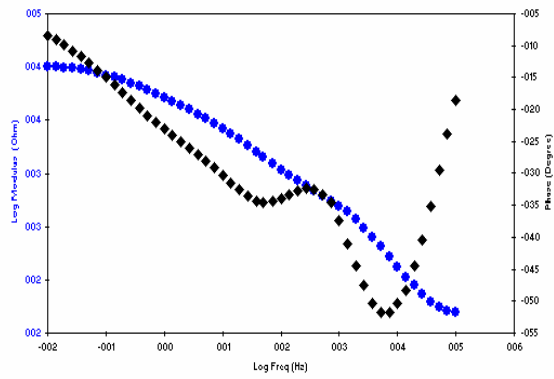
Gráfica de Bode de la muestra 39

Potentiostatic EIS
'Yybpf4.dta' 10/1/2007-0:45:19



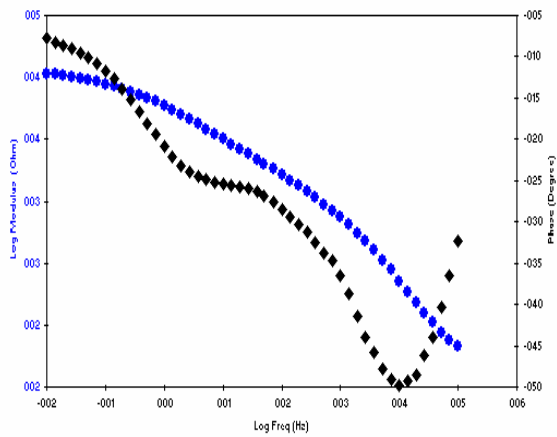
Gráfica de Bode de la muestra 40

Potentiostatic EIS
'Yybpf5.dta' 10/1/2007-1:23:20



Gráfica de Bode de la muestra 41

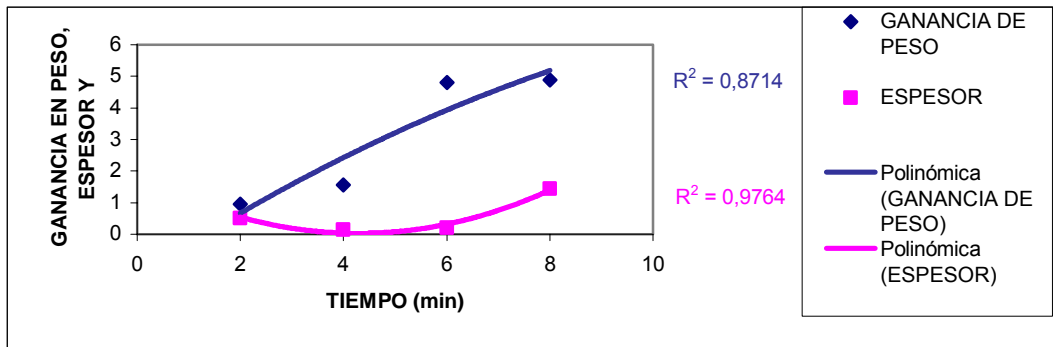
Potentiostatic EIS
'Yybpf6.dta' 10/1/2007-1:54:10



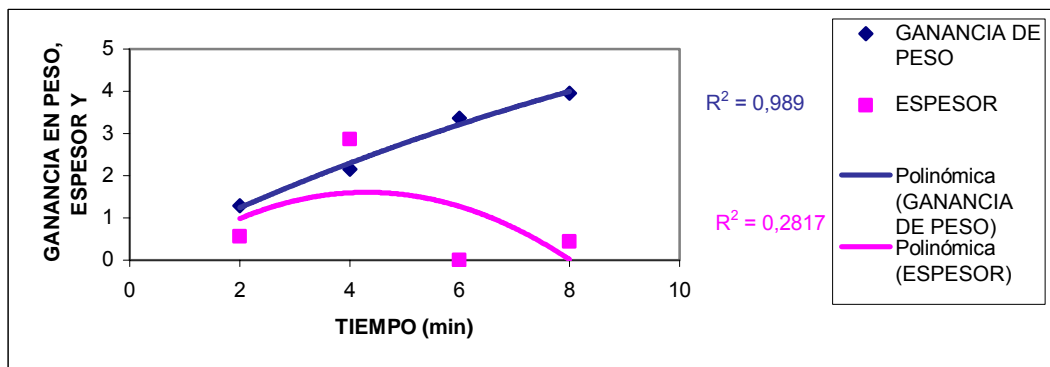
Gráfica de Bode de la muestra 42

ANEXO 11. Gráficas del comportamiento parabólico para ganancia de peso y espesor contra tiempo

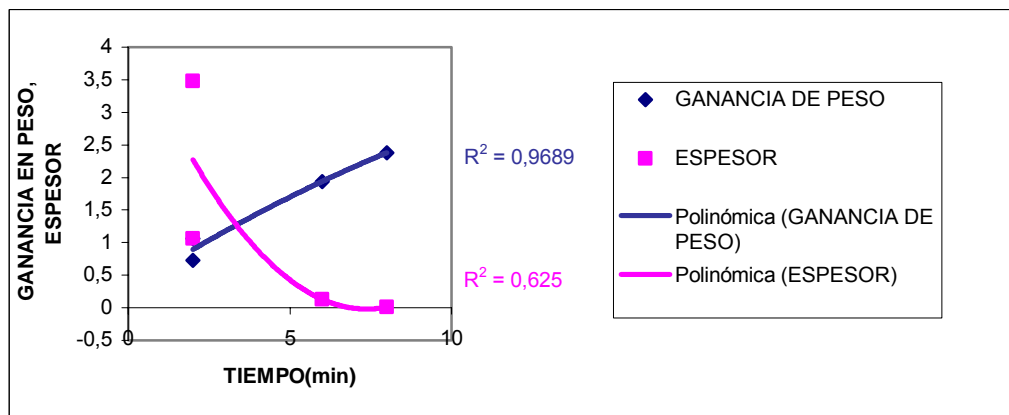
Figuras A.6 Gráficas con comportamientos parabólicos



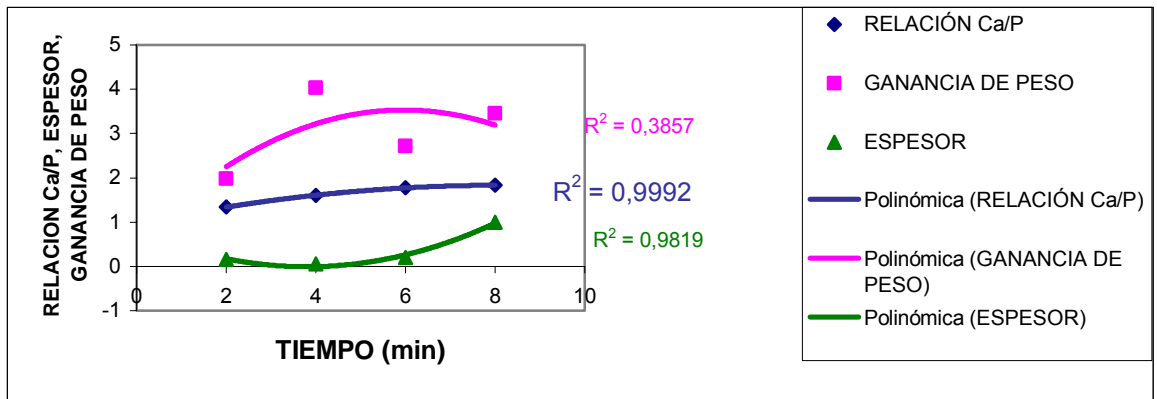
Gráfica de ganancia de peso (mg) y espesor (μm) contra tiempo (min) a 200 mA y 0 rpm.



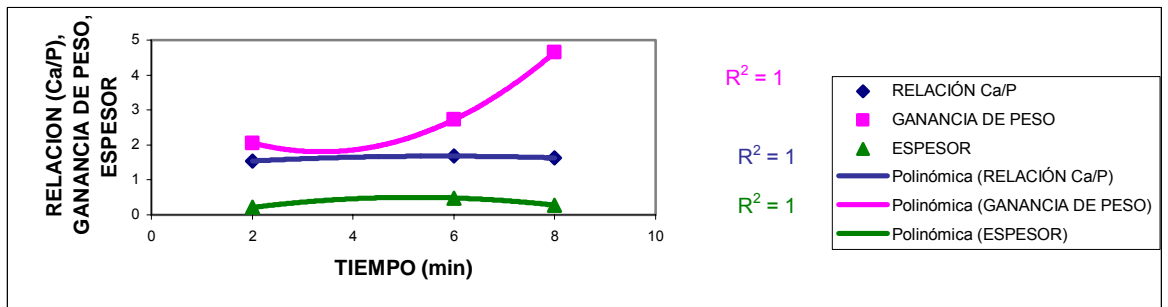
Gráfica de ganancia de peso (mg) y espesor (μm) contra tiempo (min) a 200 mA y 350 rpm.



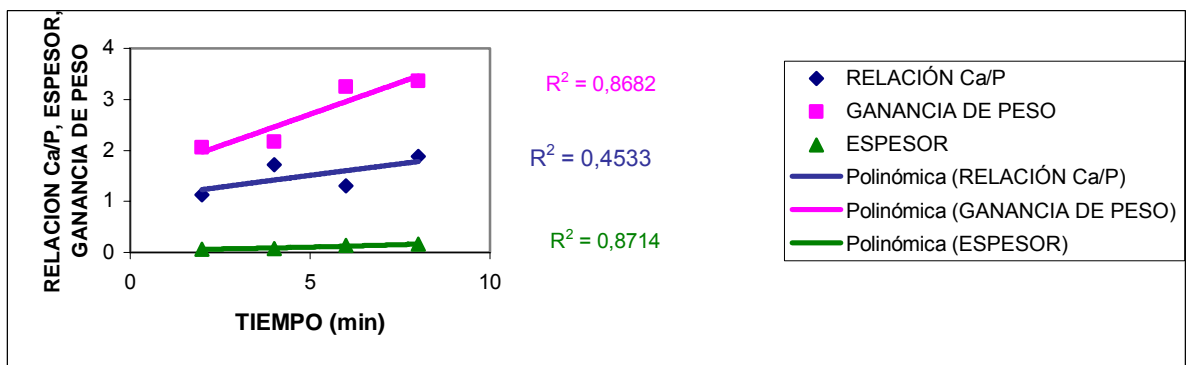
Gráfica de ganancia de peso (mg) y espesor (μm) contra tiempo (min) a 200 mA y 700 rpm.



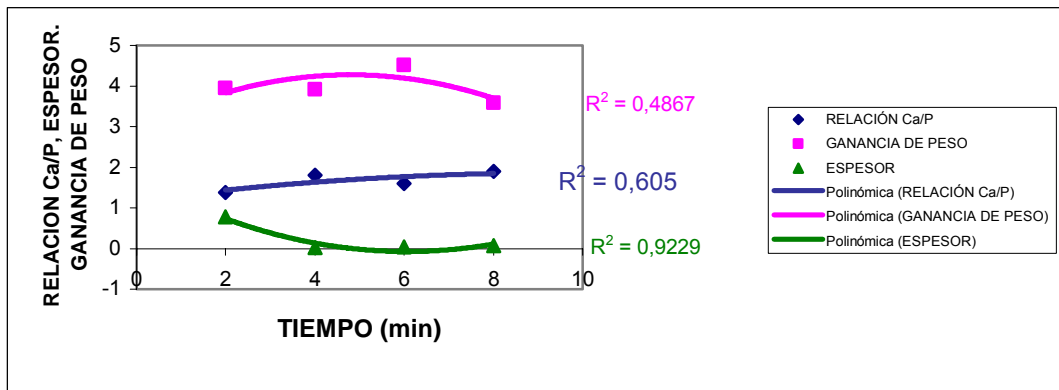
Gráfica de ganancia de peso (mg) y espesor (μm) contra tiempo (min) a 400 mA y 0 rpm.



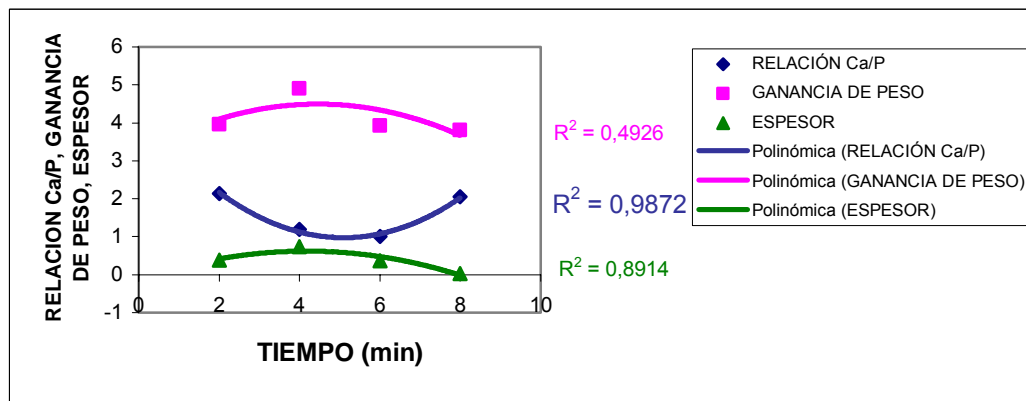
Gráfica de ganancia de peso (mg) y espesor (μm) contra tiempo (min) a 400 mA y 350 rpm.



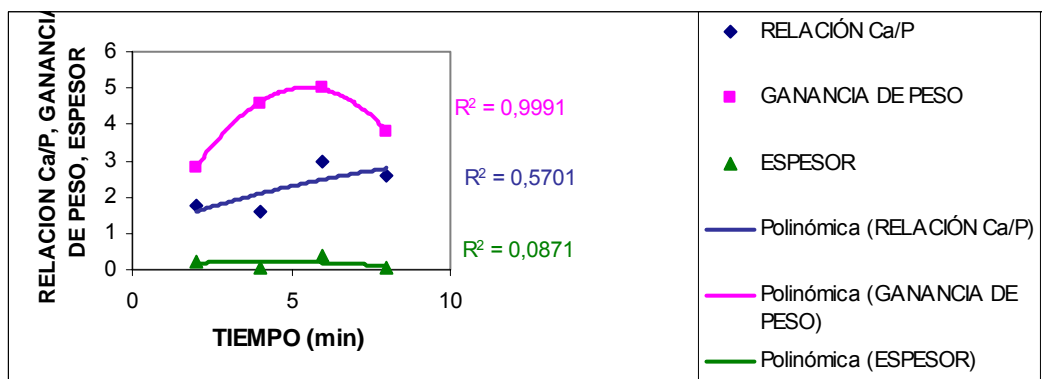
Gráfica de ganancia de peso (mg) y espesor (μm) contra tiempo (min) a 400 mA y 700 rpm.



Gráfica de ganancia de peso (mg) y espesor (μm) contra tiempo (min) a 600 mA y 0 rpm.

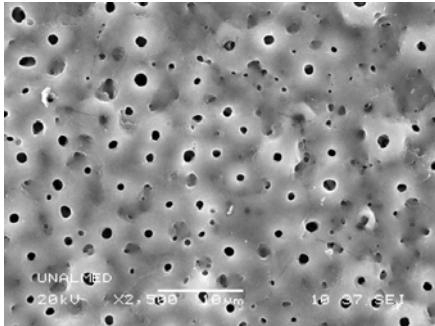


Gráfica de ganancia de peso (mg) y espesor (μm) contra tiempo (min) a 600 mA y 350 rpm.

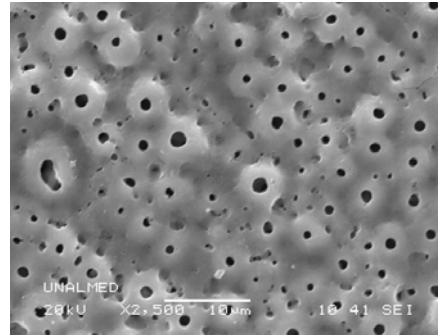


Gráfica de ganancia de peso (mg) y espesor (μm) contra tiempo (min) a 600 mA y 700 rpm.

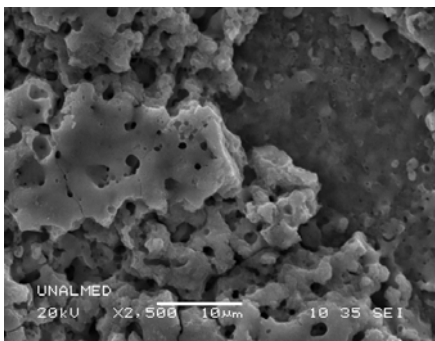
ANEXO 12. Figura A.7 SEM de resto de muestras



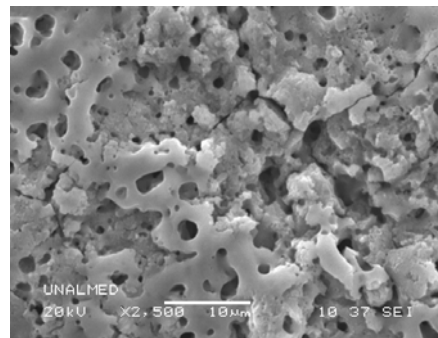
Micrografía de la prueba 1



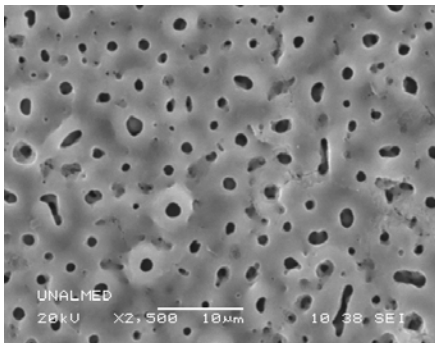
Micrografía de la prueba 10



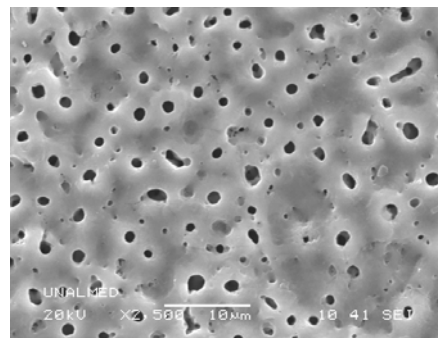
Micrografía de la prueba 5



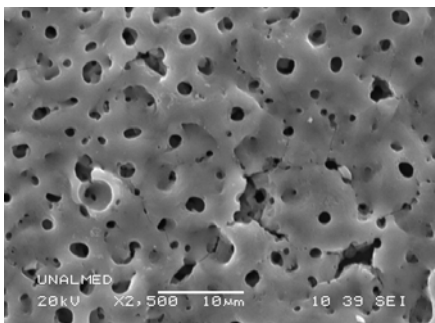
Micrografía de la prueba 12



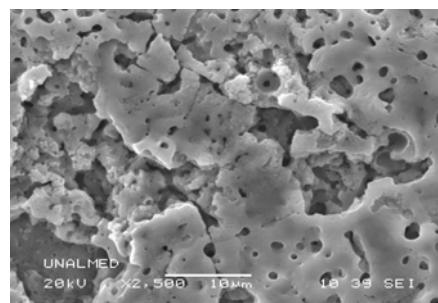
Micrografía de la prueba 6



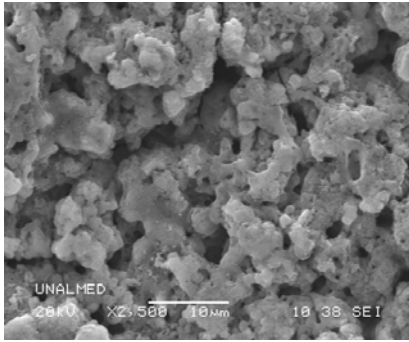
Micrografía de la prueba 13



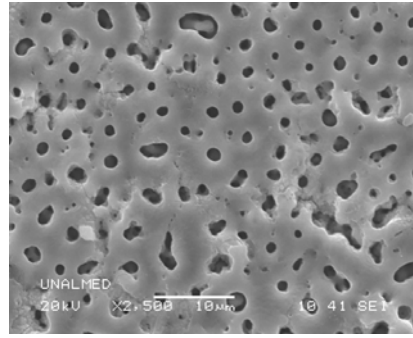
Micrografía de la prueba 8



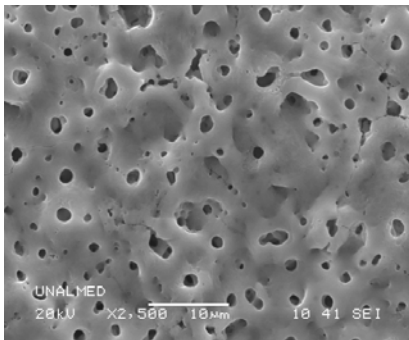
Micrografía de la prueba 17



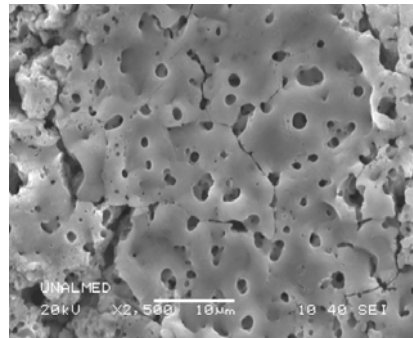
Micrografía de la prueba 18



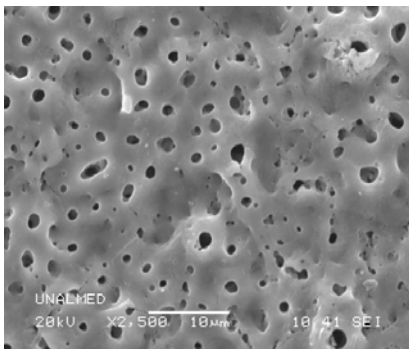
Micrografía de la prueba 33



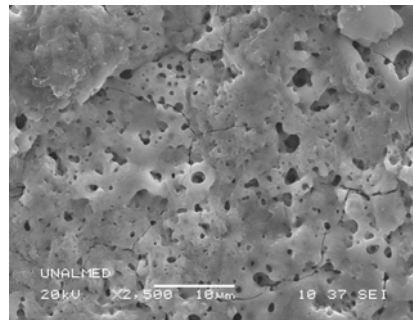
Micrografía de la prueba 23



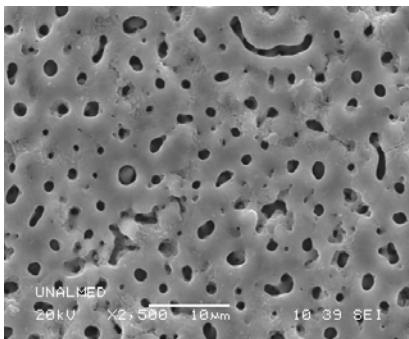
Micrografía de la prueba 35



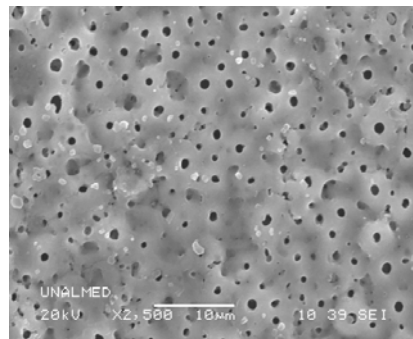
Micrografía de la prueba 25



Micrografía de la prueba 37



Micrografía de la prueba 32



Micrografía de la prueba 41

ANEXO 13. Protocolo para el equipo gamry.

- Para el desarrollo de los ensayos electroquímicos es necesario poner a punto el equipo; para ello hay que encenderlo por lo menos 30 minutos antes de su uso.
- Las conexiones entre el equipo y la celda electrolítica deben ir instaladas de la siguiente manera:
 - Conexión verde: Electrodo de trabajo
 - Conexión Azul: Electrodo de trabajo
 - Conexión Blanca: Electrodo de referencia
 - Conexión roja: contraelectrodo
 - Conexión negra: Polo a tierra

El electrodo de referencia usado en los ensayos es un electrodo de Calomel; todos los potenciales están referidos al potencial del electrodo de referencia. En los ensayos se usó un contraelectrodo de grafito y los electrodos de trabajo fueron las probetas de Ti6Al4V recubiertas.

La continuidad entre las conexiones para un buen funcionamiento del equipo fue considerado un parámetro importante para el desarrollo de los ensayos.

- Se midió el potencial entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia. Se ingresó al software Gamry Framework. Este software permite determinar velocidades de corrosión mediante técnicas de corriente alterna (CA) y corriente directa (CD).
 - Se hizo necesario verificar la estabilidad del potencial de corrosión. Este se verificó con el objetivo de mirar la estabilidad de sistema para así continuar con el desarrollo de las técnicas requeridas.
 - La temperatura de trabajo de los ensayos fue de 25 °C. Para evitar la contaminación del medio de trabajo los electrodos fueron dispuestos en agua destilada antes de sumergirlos al fluido de trabajo.

ANEXO 14. Composición de solución ringer comercial.

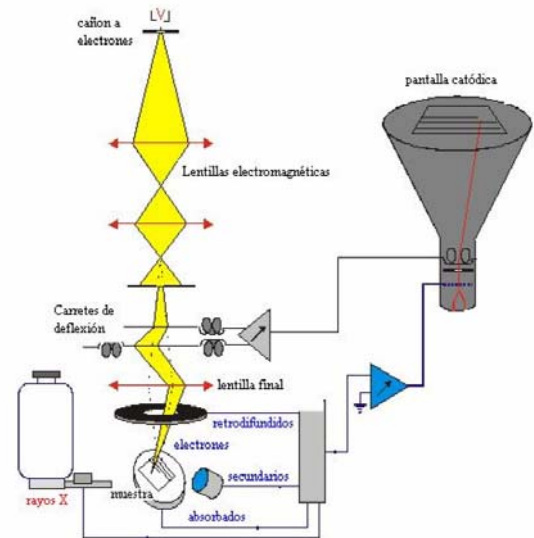
Tabla A.5 Composición solución ringer comercial

Plasma Humano	142.0	5.0	1.5	2.5	1.03.0	27.0	1.0	Variable
---------------	-------	-----	-----	-----	--------	------	-----	----------

En la tabla se muestra la composición de la solución ringer comercial utilizada en los ensayos electroquímicos comparada con el plasma humano. Las unidades de estas composiciones están determinadas en [mM].

ANEXO 15. Microscopio electrónico de barrido

Figura A.8 Fotografía de microscopio electrónico de barrido



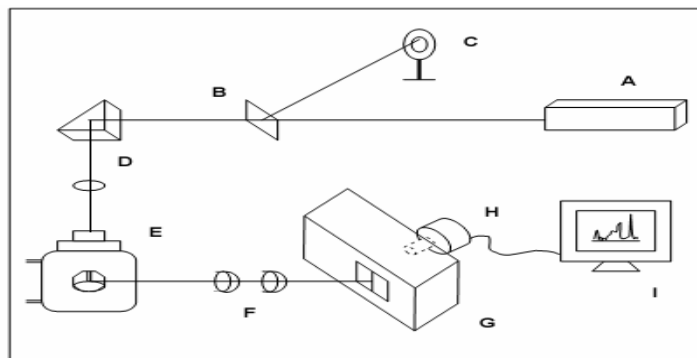
Un microscopio electrónico de barrido proporciona información en forma de imágenes luminosas, resultante de la interacción de haz de electrones con un volumen microscópico de la muestra estudiada. Un cañón de electrones produce un haz de electrones llamados haz de electrones primarios. Un sistema de bobinas magnéticas y diagramas permite concentrar el haz en un punto preciso. El barrido de la muestra está garantizado por las bobinas de deflexión (figura....) los electrones viene a afectar la superficie de la muestra y se emiten varios tipos de partículas o radiación entre ellos:

electrones secundarios:

Durante el choque, algunos electrones primarios ceden una parte de su energía cinética a los átomos, causando la ionización de estos por eyección de un electrón "secundario". Estos electrones secundarios son de muy baja energía (algunas decenas de eV) y solo los procedentes de las capas superficiales (profundidad menor 10 nm) salen de la materia. Permiten obtener información sobre la topografía de la muestra.

ANEXO 16. FIGURA ESQUEMA GENERAL DEL MONTAJE UTILIZADO EN LOS ENSAYOS DE LIBS

Figura A.9 Esquema general del equipo para la prueba de LIBS.



En la figura anterior se muestra el esquema del montaje que se encuentra en el laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular (LEAM) de la Universidad Industrial de Santander, utilizado para los ensayos de caracterización de los recubrimientos mediante la técnica LIBS.

Esta fuente contiene como fuente de radiación [A] un láser Nd: YAG pulsado (Quanta Ray, Spectra Physics) con frecuencia de 10 Hz y duración de pulso de 10 ns, empleando una longitud de onda de 532 nm. El haz láser atraviesa un separador de haz [B] (aproximadamente 10% de reflexión), el cual envía una parte de la radiación a un medidor de potencia [C] (NOVA, OPHIR) para el registro de la intensidad; el resto es enviado a un sistema de enfoque de radiación [D] compuesto principalmente por un lente de 10 cm de distancia focal, que a su vez, dirige el haz hacia la superficie de la muestra que se encuentra dentro del sistema celda-portal muestra [E]. La radiación emitida por el plasma es conducida con la ayuda de un sistema óptico [F] hasta la hendidura de entrada de un espectrógrafo [G] tipo Czerny-Turner de 0,5 m de distancia focal (Digikrom 740, Spectral Products equipado con rejillas de difracción de 1200 surcos por mm) y un detector [H] tipo CCD (128 H Princeton Instruments). Estos espectros son almacenados en un computador [I] para su posterior calibración y análisis.

ANEXO 17. Análisis por DRX

DIFRACCION DE RAYOS X

METODOLOGIA

1. Preparación y montaje de muestra

El espécimen seleccionado de la muestra fue montado en un portamuestra de aluminio mediante la técnica de llenado frontal.

2. Toma de datos de difracción

Se realizó en un difractómetro de polvo marca RIGAKU modelo D/MAX III B bajo las siguientes condiciones:

Voltaje		30 (kV)
Corriente		15 (mA)
Rendijas (Slits)	DS	1.0
	RS	0.3 mm
	SS	1.0

Muestreo		0.02 2 theta
Rango de medición		2.70 2 theta
Radiación		CuK@1
Monocromador		Grafito

Identificación de fases

Tipo de barrido		Continuo
Velocidad de Barrido		1.2/minuto

3. Análisis por difracción de rayos X

Identificación de Fases

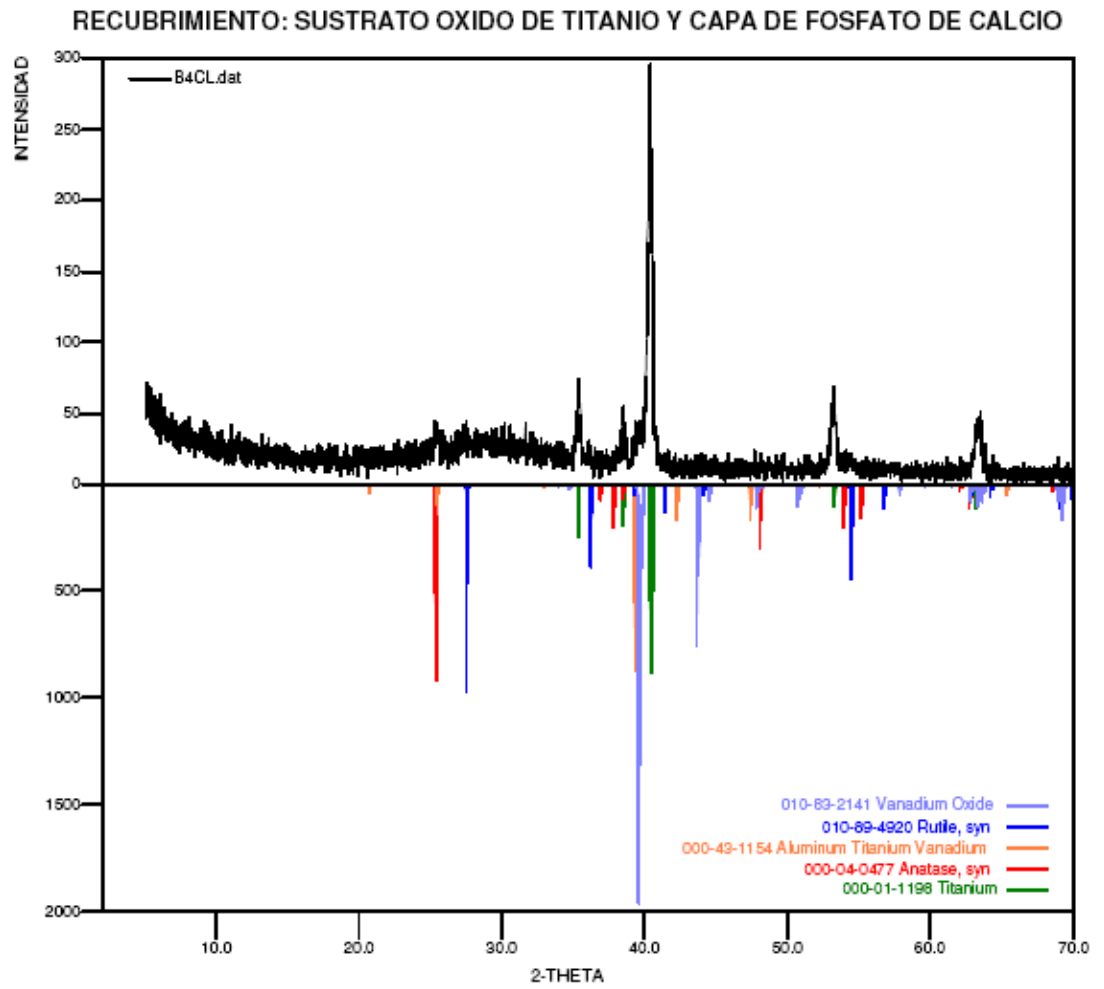
El análisis cualitativo de las fases presentes en la muestra se realizó mediante comparación del perfil observado con los perfiles de difracción reportados en la base de datos PDF-2 del Internacional Centre for Diffraction data (ICDD).

RESULTADOS

FASE		No. TARJETA PDF-2	NOMBRE
Cristalinos	000-04-0477	TiO ₂	Anatasa
	010-89-4920	TiO ₂	Rutilo
	010-83-2141	V ₇ O ₉	Oxido de Vanadio
	000-43-1154	Al ₃ Ti _{0.8} V _{0.2}	Aluminio Titanio Vanadio

En este análisis no se observa la fase de interés de fosfatos de calcio debido a la técnica implementada.

DIFRACTOGRAMA



ANEXO 18. Composición química y Propiedades mecánicas de la Aleación Ti6Al4V ELI

Tabla A.6 Composición y propiedades mecánicas de la aleación.

Aluminio	5.5-6.5%
Nadio	3.5-4.5%
Hierro	<0.25%
Oxigeno	<0.13%
Nitrógeno	<0.05%
Hidrogeno	<0.01%
Carbón	<0.03%
Titanio	Balance

Esfuerzo último	860 Mpa
Elongacion	10%
Fatiga	>1.000.000ciclos
Módulo de elasticidad	114GPa
Dureza de Rockwell	30-35 HRC