

**FORMACIÓN DE RECUBRIMIENTOS MEDIANTE OXIDACIÓN
ELECTROLÍTICA POR PLASMA (PEO) SOBRE UNA ALEACIÓN DE Ti6Al4V
PARA APLICACIONES BIOMÉDICAS**

YEISON JAVIER RODRIGUEZ JAIMES

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA**

2014

**FORMACIÓN DE RECUBRIMIENTOS MEDIANTE OXIDACIÓN
ELECTROLÍTICA POR PLASMA (PEO) SOBRE UNA ALEACIÓN DE Ti6Al4V
PARA APLICACIONES BIOMÉDICAS**

YEISON JAVIER RODRIGUEZ JAIMES

**Trabajo de grado para optar el título de
Ingeniero Metalúrgico**

Directora

Ph.D SANDRA JUDITH GARCÍA VERGARA

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS

ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES

BUCARAMANGA

2014

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a:

A la **Dra. Sandra Judith García Vergara** por la oportunidad que me brindo al dejarme trabajar junto a ella.

Al profesor **Custodio Vásquez Quintero**, por su ayuda en el proceso de investigación.

Al **Grupo de Investigación en Corrosión (GIC)**, por brindarme sus instalaciones para la realización del presente trabajo.

A los laboratorios de caracterización de **Difracción de Rayos X** y **Microscopía Electrónica de Barrido**, sede UIS – Guatiguará, por la gran colaboración en las pruebas realizadas.

A la **Ing. Susana Forero** por siempre brindarme su tiempo y ayuda cuando más lo necesitaba.

Al **Físico Anderson Sandoval** por su apoyo durante el desarrollo del presente trabajo investigativo.

A la química **Karen Tatiana Hernández** por tener la paciencia de explicarme y apoyarme en el desarrollo de una parte del presente trabajo investigativo.

DEDICATORIA

A tu paciencia y comprensión. Por tu bondad y sacrificio me inspiraste a ser mejor para tí, ahora puedo decir que esta tesis lleva mucho de tí, te extraño, gracias por haber estado siempre a mi lado, Mamá.

Como una madre siempre te he visto y gracias a tú sabiduría influenciaste en mí la madurez para lograr todos los objetivos en la vida, es para ti esta tesis en agradecimiento por todo el apoyo dado en mis años de vida. Abuela.

Gracias a esas personas importantes en mi vida, que siempre estuvieron listas para brindarme toda su ayuda. Con todo mi cariño está tesis se las dedico a ustedes; Mis mejores amigos: Henry Briceño, Ludwing Cáceres y Jenny Ruiz.

A tu amor por la Química, tu paciencia, tu locura y a la forma como vives la vida. Porque me brindaste tu cariño y estuviste junto a mí en esta etapa de mi vida. Lorena Lozada Silva

CONTENIDO

| | pág. |
|---|-------------|
| INTRODUCCIÓN | 14 |
| 1. OBJETIVOS | 16 |
| 1.1 OBJETIVO GENERAL | 16 |
| 1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 16 |
| 2. MARCO TEÓRICO | 17 |
| 2.1 EL TITANIO Y SUS ALEACIONES | 17 |
| 2.1.1 Aleaciones de titanio alfa | 18 |
| 2.1.2 Aleaciones de titanio beta | 18 |
| 2.1.3 Aleaciones de titanio alfa-beta | 18 |
| 2.2 ALEACIÓN DE TITANIO: Ti6Al4V | 18 |
| 2.3 MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DE LA ALEACIÓN DE Ti₆Al₄V | 19 |
| 2.3.1 Deposición por plasma electrolítico (PED) | 20 |
| 2.4 OXIDACIÓN ELECTROLÍTICA POR PLASMA | 21 |
| 2.4.1 Ventajas de los recubrimientos PEO para aplicaciones biomédicas | 22 |
| 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL | 25 |
| 3.1 DESCRIPCIÓN DEL MATERIAL | 25 |
| 3.2 PREPARACIÓN SUPERFICIAL | 26 |

| | |
|--|----|
| 3.3 MODIFICACIÓN SUPERFICIAL POR (PEO) | 26 |
| 3.4 TRATAMIENTO TÉRMICO | 28 |
| 3.5 CARACTERIZACIÓN | 29 |
| 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS | 31 |
| 4.1 CARACTERIZACIÓN INICIAL DE LA ALEACIÓN Ti ₆ Al ₄ V ELI | 31 |
| 4.2. DESCRIPCIÓN DE LAS CURVAS OBTENIDAS MEDIANTE PEO | 31 |
| 4.3 CARACTERIZACIÓN INICIAL DE LOS RECUBRIMIENTOS | 33 |
| 4.3.1 Análisis por SEM y EDS antes del tratamiento térmico | 33 |
| 4.4 MEDICIÓN DEL ESPESOR DE LOS RECUBRIMIENTOS | 36 |
| 4.5 ANÁLISIS ELECTROQUÍMICO | 37 |
| 4.5.1 Análisis electroquímico inicial | 37 |
| 4.5.2 Análisis electroquímico final | 38 |
| 4.6 CARACTERIZACIÓN DESPUÉS DEL TRATAMIENTO TÉRMICO | 44 |
| 4.6.1 Análisis por SEM y EDS | 44 |
| 4.7 ANÁLISIS DE XRD | 46 |
| 4.7.1 Análisis por XRD normal | 47 |
| 5. CONCLUSIONES | 49 |
| 6. RECOMENDACIONES | 51 |
| 7. CITAS BIBLIOGRÁFICAS | 52 |
| BIBLIOGRAFÍA | 55 |

LISTA DE FIGURAS

| | pág. |
|--|-------------|
| Figura 1. Micrografía por microscopia electrónica de barrido (SEM) sobre un recubrimiento producido por (PEO). | 23 |
| Figura 2. Diagrama esquemático del procedimiento experimental. | 25 |
| Figura 3. Dimensiones de la probeta de Ti6Al4V ELI. | 26 |
| Figura 4. Esquema del montaje de la celda utilizada para la oxidación electrolítica por plasma (PEO). | 26 |
| Figura 5. Micrografía óptica de la aleación Ti6Al4V ELI a 1000X, atacada atacada con solución Kroll. | 31 |
| Figura 6. Curvas obtenidas durante el proceso PEO para todas las condiciones 30 de estudio. A) Voltaje vs tiempo, B) densidad de corriente vs tiempo. | 32 |
| Figura 7. Micrografías SEM de los recubrimientos por PEO antes del tratamiento térmico: (a) condición A, (b) condición B, (c) condición C, (d) condición D. | 34 |
| Figura 8. Micrografías SEM de los recubrimientos por (PEO) a agrietados antes del tratamiento térmico: (a) condición C, (b) condición D. | 35 |
| Figura 9. Módulo de impedancia para cada condición y una probeta blanco | 37 |
| Figura 10. Espectros de impedancia para los recubrimientos PEO tratados a 2 horas y diferentes temperaturas: $\log z $ vs \log frecuencia (izquierda) y | 40 |

ángulo de fase vs log frecuencia (derecha). (a) Condición A, (b) condición B, (c) condición C, (d) condición D.

Figura 11. Diagramas de Nyquist obtenidos del análisis por EIS para los recubrimientos APQ tratados a 600 y 800°. (a) Condición A, (b) condición B, (c) condición C, (d) condición D. 41

Figura 12. Circuito equivalente que representa el comportamiento electroquímico en SBF de los recubrimientos obtenidos por PEO antes y después de ser tratados térmicamente. 42

Figura 13. Micrografías SEM a 30000x de los recubrimientos obtenidos bajo la mejor condición PEO analizada, antes y después de los tratamientos térmicos: (a) Blanco, (b) 600 °C, (c) 800 °C y (d) 800 °C a 80000x. 45

Figura 14. Espectro EDS del recubrimiento obtenido por PEO (Condición A - 800°C) 46

Figura 15. Fotografía de las probetas de Ti6Al4V ELI recubiertas mediante PEO (condición A) y tratadas a diferentes temperaturas: (a) Sin tratamiento térmico, (b) tratada 600°C y (c) tratada a 800°C 46

Figura 16. Perfiles DRX Normal de los recubrimientos obtenidos mediante la condición A y tratados a diferentes temperaturas. a) Blanco b) 600 °C d) 800 °C 46

LISTA DE TABLAS

| | pag. |
|--|-------------|
| Tabla 1. Composición de la aleación Ti6Al4V. | 19 |
| Tabla 2. Tiempos y voltajes utilizados en el proceso de oxidación electrolítica por plasma. | 28 |
| Tabla 3. Temperaturas de sostenimiento en el tratamiento térmico usado. | 28 |
| Tabla 4: Valores de la relación Ca/P para cada una de las condiciones. | 35 |
| Tabla 5. Medidas de los espesores formados para las diferentes condiciones. | 36 |
| Tabla 6. Valores de Rp para cada condición y una probeta blanco. | 38 |
| Tabla 7. Valores de Rp para cada condición con y sin tratamiento térmico. | 43 |
| Tabla 8. Valores de la relación Ca/P para la condición mas favorable. | 45 |

RESUMEN

TITULO: FORMACIÓN DE RECUBRIMIENTOS MEDIANTE OXIDACIÓN ELECTROLÍTICA POR PLASMA (PEO) SOBRE UNA ALEACIÓN DE Ti6Al4V PARA APLICACIONES BIOMÉDICAS.*

AUTORES: RODRIGUEZ JAIMES, Yeison Javier**

PALABRAS CLAVES: bioactivos, fosfato de calcio, oxidación electrolítica por plasma, PEO, recubrimientos, Ti6Al4V ELI.

DESCRIPCIÓN DEL CONTENIDO:

Para generar recubrimientos de tipo cerámico, cuya composición incluye óxidos del sustrato utilizado (TiO_2) y compuestos procedentes del electrolito como lo son fosfatos de calcio existe una técnica llamada oxidación electrolítica por plasma (PEO). En el presente trabajo se obtuvieron recubrimientos de este tipo sobre la aleación de Ti6Al4V ELI, amorfos y cristalinos bajo diferentes condiciones de tiempo, voltaje y tratamiento térmico (600 y 800°C), este último para disminuir el porcentaje de fases amorfas presentes en el recubrimiento. Con el fin de observar la influencia de estas variables en su morfología, composición química, espesor y comportamiento electroquímico se emplearon técnicas de difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido - espectroscopia de energía dispersa (SEM-EDS), espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) y sonda de corrientes de Eddy. Se encontró que a altos voltajes las películas presentan un agrietamiento y un mayor espesor debido al alto valor de energía liberado en el proceso PEO. Por otro lado un tratamiento térmico de cristalización disminuye la velocidad de degradación de los recubrimientos obtenidos (600°C), y reduce la relación Ca/P (600-800°C) además la temperatura del tratamiento influye significativamente en su composición química y en su cristalinidad, lo cual se confirma por la formación de rutilo y distintos fosfatos de calcio.

*Trabajo de grado

**Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.

Directora: Ph.D. Sandra Judith García Vergara.

ABSTRACT

TITLE: FORMATION OF COATINGS THROUGH PLASMA ELECTROLYTIC OXIDATION (PEO) ON Ti6Al4V ALLOY FOR BIOMEDICAL APPLICATIONS.*

AUTHORS: RODRIGUEZ JAIMES, Yeison Javier.**

KEY WORDS: bioactive, calcium phosphate, coating, PEO, plasma electrolytic oxidation, PEO, Ti6Al4V ELI.

DESCRIPTION:

To produce ceramic coatings that have include oxides of the substrate used in their composition (TiO₂) and compounds from the electrolyte such as calcium phosphate exists a technique called plasma electrolytic oxidation (PEO). In this paper, coatings of this type were obtained on Ti6Al4V ELI alloy amorphous and crystalline under different conditions of time, voltage, and heat treatment (600 - 800°C), the latter to reduce the percentage of amorphous phases present in the coating. To observe the influence of these variables on their morphology, chemical composition, thickness and electrochemical behavior were used techniques of scanning electron microscopy - energy dispersive spectroscopy (SEM- EDS), X-ray diffraction (XRD), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and Eddy-current probe. It has found that with high voltages, the films contain cracks and their thickness is greater due to the high value of energy released in the process PEO. Moreover, heat treatment to crystallize decreases the rate of degradation of the coatings obtained (600°C), and reduced the ratio of Ca/P (600-800°C). Furthermore a temperature treatment also significantly affects chemical composition and crystallinity this is confirmed by the formation of rutile and other calcium phosphates.

*Degree work

**Faculty of Physicochemical Engineering. School of Metallurgical Engineering and Materials Science.

Director: Ph.D. Sandra Judith García Vergara.

INTRODUCCIÓN

Antes de elegir un material como biomaterial, es necesario estudiar junto con otras propiedades la bioactividad, para así poder conocer el comportamiento y las reacciones que ocurrirán al entrar en contacto con los fluidos fisiológicos del cuerpo. La aleación Ti6AL4V Titanio grado 5 (Según norma ASTM B367), ha sido ampliamente usada en aplicaciones biomédicas, tales como en la fabricación de prótesis ortopédicas, debido a que tiene mejor resistencia mecánica en relación con la del titanio puro y presenta alta resistencia a la corrosión; ésta última, debida a que puede formar sobre su superficie una capa de óxido que la protege de los ataques químicos producidos por el ambiente biológico del cuerpo humano. ^[1]

Sin embargo, se han detectado inconvenientes debido a que dicha aleación libera pequeñas cantidades de iones metálicos al cuerpo, los cuales han sido causa de enfermedades citotóxicas, genotóxicas, cancerígenas y mutagénicas a corto y largo plazo. ^[1] Para el caso particular de la liberación de iones de aluminio y vanadio, éstos, causan problemas de Alzheimer, neuropatía y raquitismo. ^[1] Dicha liberación de iones se presenta cuando la resistencia electroquímica es alterada con el tiempo, lo que genera un posible rechazo del implante por parte del paciente. Por lo anterior se hace necesario aumentar la calidad de la capa de óxido formada sobre la superficie de la aleación, mediante diferentes tipos de técnicas de modificación superficial. ^[2]

Una técnica relativamente novedosa para la modificación de la superficie, es la “oxidación por microarco (MAO)”, también conocida como, “oxidación electrolítica por plasma (PEO)”, “oxidación por microplasma (MPO)” y “deposición de chispa anódica (ASD)”. Ésta crea artificialmente una capa de óxido sobre la superficie de la aleación y deposita, a su vez, otros elementos provenientes del electrolito utilizado. De esta manera al implantar la aleación dentro del cuerpo, se promueve la oseointegración que es la conexión íntima entre los tejidos y la aleación sin

formación de una capa de colágeno alrededor de ésta que cause encapsulamiento y aislamiento. ^[3]

En este trabajo se utilizara la técnica de PEO para obtener recubrimientos sobre la aleación Ti6Al4V. Se utilizará un electrolito de glicerofosfato de calcio ($\text{CaC}_3\text{H}_5(\text{OH})_2\text{PO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Ca-GP) y acetato de calcio monohidratado ($\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, CA) disuelto en agua des-ionizada y se estudiará el efecto del tiempo y voltaje aplicado.

1. OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

- ✓ Obtener recubrimientos mediante oxidación electrolítica por plasma (PEO) en una aleación Ti6Al4V.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Obtener recubrimientos sobre la aleación de Ti6Al4V mediante PEO, variando el tiempo y el voltaje de anodizado, en un electrolito de glicerofosfato de calcio ($\text{CaC}_3\text{H}_5(\text{OH})_2\text{PO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Ca-GP) y acetato de calcio monohidratado ($\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, CA).
- ✓ Caracterizar morfológicamente los recubrimientos obtenidos para determinar su espesor, composición química y densidad de poros.
- ✓ Aplicar un tratamiento térmico a los recubrimientos obtenidos, variando la temperatura de exposición.

2. MARCO TEÓRICO

2.1. EL TITANIO Y SUS ALEACIONES

El Titanio y sus aleaciones se emplean en una gran gamma de implantes biomédicos debido a sus propiedades fisicoquímicas entre las que se encuentran: alta resistencia a la corrosión, gran resistencia mecánica, alta resistencia al ataque de muchos ácidos, buena dureza, entre otras. ^[4]

Además de estas características presentan propiedades biocompatibles que se definen como “la capacidad de un material o dispositivo medico para desempeñar un trabajo con una respuesta apropiada en una aplicación específica por el organismo o un medio biológico.” ^[5] Cualquier diseño de un biomaterial debe presentar excelentes características de estabilidad química e integridad y no puede presentar reacciones adversas con el cuerpo. ^[6]

Por lo tanto, es primordial conocer la resistencia a la corrosión que presenta el Ti debido al fenómeno de pasivación que sufre. Es decir, tiene la facilidad de formar en su superficie una capa protectora de óxido de titanio, (TiO_2), la cual aumenta su resistencia a la corrosión por debajo de $535^{\circ}C$, mientras que por encima de esta temperatura, la capa de óxido se desintegra y átomos pequeños como los de carbono, oxígeno, nitrógeno e hidrógeno fragilizan el titanio al difundirse hacia el sólido. ^[4]

Por otra parte, este metal puede formar aleaciones con otros elementos; tales como hierro, aluminio, vanadio, molibdeno, magnesio y otros, para producir componentes muy resistentes que son utilizados por la industria aeroespacial, aeronáutica, militar, petroquímica, agroindustrial, automovilística y biomédica. ^[4]

Es común referirse a los elementos de aleación como estabilizadores de fase alfa o beta. De esta manera, un estabilizador de fase alfa significa que al agregarse, la temperatura de transformación de la fase alfa a beta es elevada; así mismo, un

estabilizador de la fase beta disminuye la temperatura de transformación. ^[8]
Encontrando así aleaciones de titanio alfa, beta y alfa–beta.

2.1.1 Aleaciones de titanio alfa: contienen normalmente aluminio, estaño y/o circonio. El aluminio les permite retener la resistencia a altas temperaturas. Estas aleaciones son, generalmente, más resistentes a la fluencia en caliente que las alfa-beta o las beta. ^[9]

2.1.2 Aleaciones de titanio beta: contienen cromo, molibdeno, vanadio, magnesio, tantalio, niobio y el hierro son importantes estabilizadores de la fase beta. La resistencia proviene del endurecimiento por solución sólida. ^[9]

2.1.3 Aleaciones de titanio alfa-beta: contienen elementos estabilizadores de la fase alfa y la fase beta. Pueden mejorar sus características mecánicas por tratamientos térmicos de solubilización y envejecimiento. Este tratamiento puede incrementar la resistencia a la tracción entre un 30 y 50% respecto a la resistencia en estado recocido. En este grupo se encuentra la aleación Ti6Al4V. ^[9]

2.2. ALEACIÓN DE TITANIO: Ti6Al4V

Ti6Al4V o Titanio grado 5 (Según norma ASTM B367), representa más del 50% de las aleaciones de titanio usadas actualmente debido a que ofrece una combinación de alta resistencia mecánica, alta resistencia a la corrosión y alta ligereza. ^[10] En la tabla 1, se presenta los elementos contenidos en esta aleación y sus respectivas cantidades según normas internacionales.

Tabla 1. Composición de la aleación Ti6Al4V. ^[10]

| | Composición (wt%) | | | | | | | |
|-------------------|--------------------------|----------|-----------|----------|----------|----------|----------|-----------|
| | Al | V | Fe | C | O | N | H | Ti |
| UNE-7301 | 5,5-6,50 | 3,5-4,50 | 0,25 | 0,08 | 0,13 | 0,05 | 0,01 | Bal |
| ISO 5832-3 | 5,5-6,75 | 3,5-4,50 | 0,3 | 0,08 | 0,2 | 0,05 | 0,01 | Bal |
| ASTM F136 | 5,5-6,50 | 3,5-4,50 | 0,25 | 0,08 | 0,13 | 0,05 | 0,01 | Bal |

Los elementos contenidos en la aleación son los encargados de modificar sus propiedades físico-químicas, encontrando que cuanto mayor es el contenido de oxígeno, nitrógeno, aluminio o vanadio, mayor es su tenacidad. Sin embargo, si los elementos mencionados se encuentran en menor cantidad, la ductilidad aumenta al igual que la resistencia a la corrosión inducida por tensión. ^[11] Por otra parte nacen las normas internacionales tales como la ASTM F136, regulando sus cantidades para su uso biomédico.

Sin embargo, si no se realiza un proceso de modificación superficial se encontrará que la capa natural producida de óxido de titanio (TiO₂), tendrá una gran resistencia a la corrosión, pero presentará propiedades mecánicas pobres, como son baja dureza y pobre resistencia al desgaste, lo cual dificulta el empleo de estas aleaciones como prótesis, ya que se verán afectadas al estar en contacto con los tejidos del cuerpo. ^[10]

2.3 MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DE LA ALEACIÓN DE Ti6Al4V

Materiales como los fosfatos de calcio y algunos tipos cerámicas tienen alta bioactividad. ^[2] Sin embargo, sus propiedades mecánicas son insuficientes cuando se trata de sustituir un tejido duro, metales como el titanio y sus aleaciones se caracterizan por sus excelentes propiedades mecánicas pero poseen baja bioactividad. Con el fin de aprovechar las ventajas de cada uno de los materiales,

se ha recurrido al uso de técnicas para depositar materiales bioactivos en la superficie de metales y sus aleaciones. ^[2] Es decir, permitir la formación de una superficie adecuada para ser reconocida por las células del cuerpo humano, dando como resultado que estas puedan adherirse e iniciar su fase de mineralización dando origen al proceso de oseointegración. ^[7]

Investigadores como M. Nagano y colaboradores. ^[9] Estudiaron dos materiales usados como recubrimientos, en su investigación evaluaron la adherencia y la resistencia a la degradación de recubrimientos de fosfato de calcio amorfo e hidroxiapatita cristalina con el fin de establecer diferencias, encontrando que los recubrimientos cristalinos poseen mayor resistencia a la corrosión. Sin embargo, concluyeron que los recubrimientos de fosfato de calcio presentan mejores propiedades de oseointegración. ^[9]

Sin embargo, otros investigadores como H. Li y colaboradores. ^[13] Estudiaron las propiedades de un recubrimiento de fosfato de calcio después de ser sometido a un tratamiento térmico con el fin de cristalizar un porcentaje de la fase amorfa. Observaron que la cristalización producida por el tratamiento térmico produjo cambios en la composición química del material, así como en sus propiedades mecánicas volviéndolas más favorables.

A continuación se describen algunos de los métodos más usados para depositar materiales bioactivos, haciendo énfasis en técnicas de deposición por plasma.

2.3.1 Deposición por plasma electrolítico (PED)

Es una disciplina relativamente nueva en ingeniería de superficies. Es un proceso electroquímico clasificado como “Electrolisis por plasma” que incluye técnicas tales como la oxidación electrolítica por plasma (**PEO**), saturación de procesos por plasma electrolítico (**PES**), nitruración y cementación por plasma electrolítico (**PEN/PEC**) por sus siglas en inglés. ^[14]

En la tecnología del **PED**, chispas o micro-descargas de plasma en una solución acuosa se utilizan para ionizar medios gaseosos a partir de la solución, de tal manera que los compuestos complejos se sintetizan sobre la superficie del metal a través de las interacciones químicas por plasma.^[14]

Existen dos fenómenos característicos en la deposición por plasma electrolítico **(PED)**

- En primer lugar, la electrolisis de un medio líquido mediante la aplicación de potenciales eléctricos diferentes entre la pieza de trabajo y un contra-electrodo (Ánodo y cátodo).
- En segundo lugar la producción de una descarga eléctrica en, o en las proximidades de la superficie de la pieza.

El **(PEO)** incluida en la tecnología del **(PED)**, llama el interés por generar recubrimientos cerámicos biocompatibles sobre la superficie de aleaciones de titanio, con el propósito de proveer una mayor resistencia a la corrosión, resistencia al desgaste, resistencia a la abrasión, durabilidad, dureza, respuesta termo-eléctrica, estabilidad química, control dimensional y adherencia con el tejido óseo debido a la morfología porosa del recubrimiento.

2.4 OXIDACIÓN ELECTROLÍTICA POR PLASMA (PEO)

Conocido también por oxidación por micro-arco **(MAO)** por sus siglas en inglés, es un proceso electroquímico que genera recubrimientos de tipo cerámico cuya composición incluye óxidos del sustrato y compuestos procedentes del electrolito utilizado, mediante corriente continua o alterna, operando a elevados voltajes, este proceso se caracteriza por la aparición de micro-descargas eléctricas de corta duración (50 μ s – 100 ms) sobre la superficie de materiales pasivables (Mg, Ti, Al).^[3] Además, éste proceso se lleva a cabo en una celda electrolítica y se puede obtener ya sea, a condiciones galvanostáticas o bien potencioestáticas.^[14]

La ruptura dieléctrica es la condición líder para que se forme el recubrimiento y se caracteriza por un gran número de pequeñas chispas distribuidas en toda la superficie del metal. Cuando el recubrimiento por **(PEO)** ha cubierto la superficie entera, el número de chispas y la corriente disminuye exponencialmente. ^[17]

La composición del electrolito, su temperatura y su pH, así, como parámetros eléctricos, afectan la formación y la microestructura que genera el proceso **(PEO)**. Por lo tanto, la composición y concentración del electrolito y parámetros eléctricos durante el proceso juega un rol crucial en la obtención del recubrimiento deseado. ^[14]

T.H. Teh y colaboradores. ^[18] Estudiaron el efecto del aumento de voltaje durante el proceso **(PEO)** con un electrolito de aluminato/pirofosfato sobre una probeta de Ti. Encontraron que a mayor voltaje se obtiene mayor cantidad de especies incorporadas del electrolito y aumentan las regiones porosas a causa de la ruptura dieléctrica y la incorporación de oxígeno por las cavidades formadas. Por otra parte, dicho aumento de voltaje también disminuirá la eficiencia de crecimiento de la capa a causa de la incorporación de oxígeno.

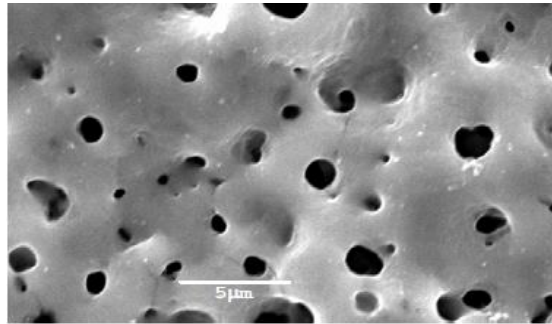
El efecto del electrolito se puede resumir de la siguiente manera: en primer lugar, es el medio para la condición de corriente que transmite la energía esencial necesaria para la oxidación del ánodo, en segundo lugar, proporciona el oxígeno fuente en forma de oxysalt necesario para la oxidación, por último y más interesante, los componentes que están presentes en electrolito son incorporados en los recubrimientos mejorando sus propiedades. ^[3]

2.4.1 Ventajas de los recubrimientos PEO para aplicaciones biomédicas

La técnica genera recubrimientos de tipo poroso debido al rompimiento dieléctrico generado, pero esta porosidad del material determina la respuesta biológica y la calidad de la oseointegración, porque afecta el grado de adhesión celular

modificando su interacción proteica, como además, la velocidad y la calidad de la respuesta del tejido óseo siendo esto es un factor crítico en la respuesta celular, porque determina que células y cuantas poblaran la superficie del sustrato donde son depositadas, para después producir y mineralizar su matriz extracelular. ^[7] En la siguiente micrografía se muestra un recubrimiento típico por PEO.

Figura 1. Micrografía por microscopia electrónica de barrido (**SEM**) sobre un recubrimiento producido por (**PEO**).



FUENTE: CUESTA Jennifer y colaboradores. Comportamiento electroquímico de recubrimientos Ca-P obtenidos mediante anodizado por plasma químico (APQ) tratados térmicamente.

Las ventajas de utilizar la técnica son las siguientes:

- Una amplia gama de propiedades en los recubrimientos que incluyen resistencia al desgaste, resistencia a la corrosión entre otras propiedades funcionales.
- Mejores propiedades antibacterianas y superior adherencia con el tejido óseo pueden conseguirse fácilmente ajustando la proporción de fósforo y calcio en el electrolito empleado para el proceso. ^[16]
- Posee un bajo costo ya que no tiene necesidad de usar vacío o protección con gases y el equipo es simple y de fácil operación.

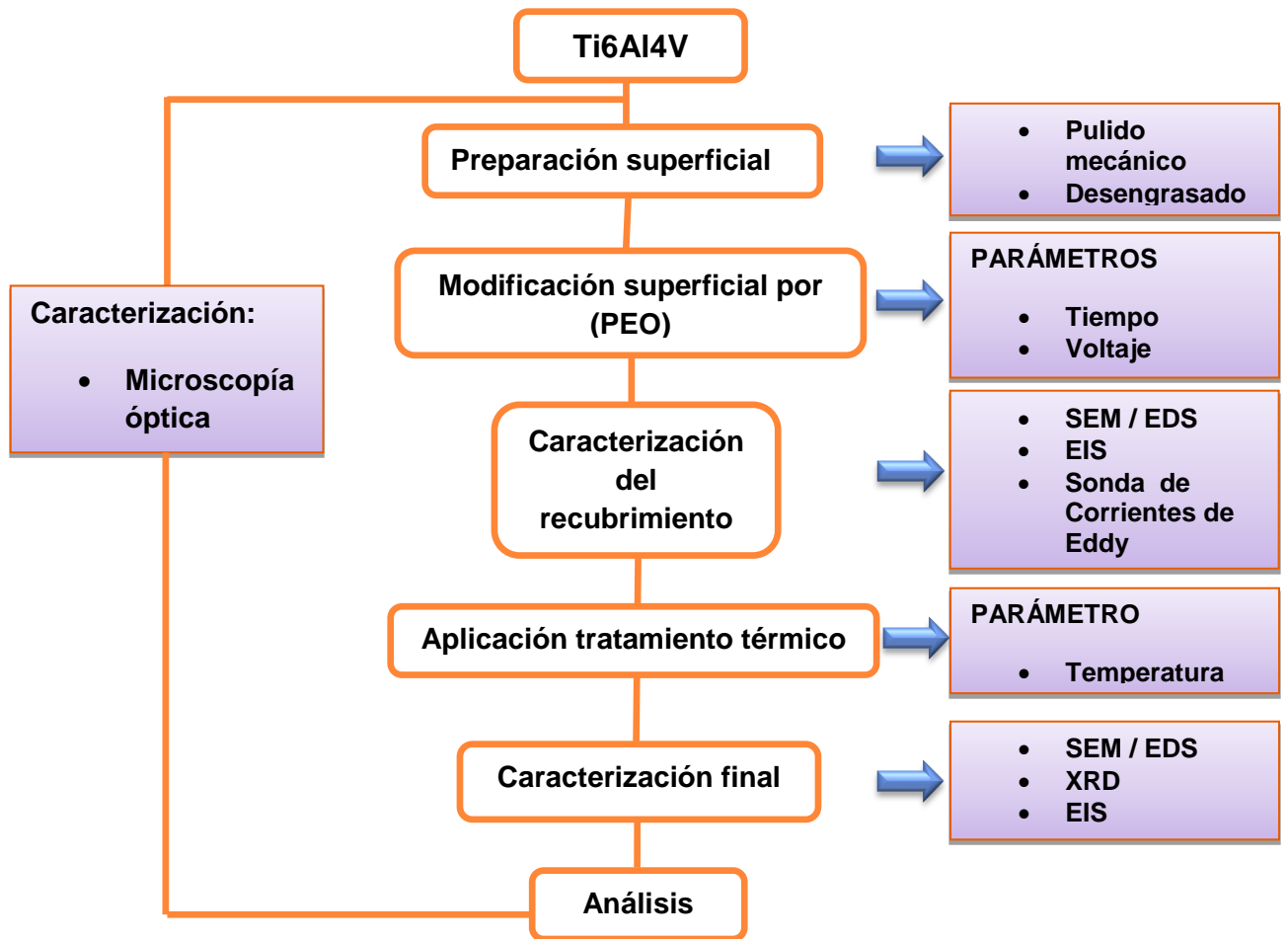
- Técnica amigable con el ambiente, ya que se emplean electrolitos alcalinos y no hay emisiones de gases nocivos involucrados en el proceso, ya que en lugar de medios ácidos se utilizan medios básicos que no contienen especies contaminantes. ^[16]

Además si se le efectúa un tratamiento térmico puede ser de gran ayuda, investigadores como CUESTA, Jennifer y colaboradores. ^[2] Estudiaron el efecto de la temperatura de sostenimiento de la muestra en el horno al realizar un tratamiento térmico de cristalización a probetas de Ti6Al4V que han sido sometidas a **(PEO)** en un electrolito que contiene Ca y P. Se pudo observar que a medida que aumenta la temperatura, se disminuyen las fases amorfas y se aumenta la rugosidad. Por otra parte, a medida que aumenta la temperatura, también se promueve la formación de compuestos de Ca y P los cuales pueden producir una apatita semejante a la estructura del hueso, por lo cual aumenta la oseointegración. Además, un tratamiento térmico cristaliza las fases amorfas permitiendo la liberación de los iones de Ca^{+2} , los cuales se mantienen activos.

3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

En la Figura 2 se presenta la metodología usada para el desarrollo del presente trabajo de grado.

Figura 2. Diagrama esquemático del procedimiento experimental.

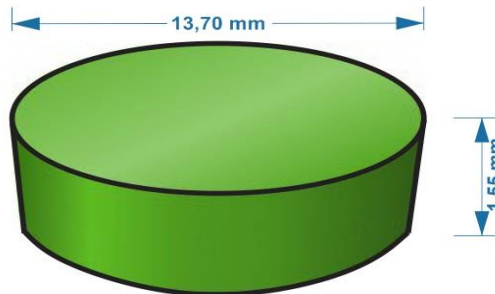


3.1 DESCRIPCIÓN DEL MATERIAL

En este trabajo de investigación se utilizaron como sustrato, probetas de Ti6Al4V ELI (Extra low interstitial), cuya composición nominal es regulada por la norma

ASTM F136 (Tabla 1). La aleación fue suministrada por la empresa Quirúrgicos Especializados S.A (Figura 3).

Figura 3. Dimensiones de la probeta de Ti6Al4V ELI.



Fuente: Autor

3.2 PREPARACIÓN SUPERFICIAL

Se preparó la superficie de la probeta con papel de desbaste a 80#, 120#, 180#, 220#, 320#, 400# y 600#. Seguidamente las muestras fueron desengrasadas con acetona en un baño ultrasónico por 10 minutos, con calentamiento a 40°C, finalizando con un secado en aire caliente con el fin de obtener la superficie de la probeta lista para su posterior uso en el proceso (PEO).

3.3 MODIFICACIÓN SUPERFICIAL POR PEO

El proceso de oxidación electrolítica por plasma (PEO) se llevó a cabo en un electrolito formado por glicerofosfato de calcio ($\text{CaC}_3\text{H}_5(\text{OH})_2\text{PO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, **Ca-GP**) y acetato de calcio monohidratado ($\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, **CA**) disueltos en agua desionizada. El anterior electrolito se preparó bajo una concentración de 0,06 mol/L de

Ca-GP y 0,3 mol/L de **CA** a un pH alcalino de 8.5 y fue agitado a 400 rpm durante todo el tiempo del proceso manteniendo su temperatura a $\sim 36^{\circ}\text{C}$.

Para las pruebas por **PEO** se utilizó una celda con (2) electrodos, donde la muestra de la aleación de Ti6Al4V ELI actuó como ánodo (+) (sostenida por unas pinzas del mismo material) y una lámina rectangular delgada de acero inoxidable AISI 316 como cátodo (-). La celda fue sumergida en un recipiente de acero inoxidable con agua que actuó como medio enfriador. Se utilizó un equipo de cómputo y una fuente de potencia BHK 500-0.4MG Kepco, para la aplicación del voltaje. El esquema del montaje de la celda utilizada para el proceso (PEO) se encuentra en la Figura 4.

Figura 4. Esquema del montaje de la celda utilizada para la oxidación electrolítica por plasma (PEO).



Fuente: Autor

El proceso se realizó bajo diferentes condiciones de corriente continua descritas en la Tabla 2.

Tabla 2. Parámetros usados para la realización de los recubrimientos por la técnica de PEO.

| | Tiempo (seg) | Voltaje (V) |
|--------------------|--------------|-------------|
| Condición A | 180 | 300 |
| Condición B | 420 | 300 |
| Condición C | 180 | 400 |
| Condición D | 420 | 400 |

Transcurrido el tiempo de trabajo, la probeta fue retirada de la solución, lavada con agua des-ionizada, secada en aire frío y guardada en un desecador para su posterior uso.

3.4 TRATAMIENTO TÉRMICO

El tratamiento térmico se realiza con el fin de aumentar la cristalinidad y de esta manera la resistencia a la corrosión y la durabilidad del recubrimiento. Se utilizó un horno de calcinación de laboratorio Carbolite CWF 1200. Los parámetros usados para el tratamiento térmico se describen en la Tabla 3.

Tabla 3. Parámetros usados para el tratamiento térmico de los recubrimientos.

| Variables Independientes | Rango de Trabajo | | Variable Respuesta |
|---------------------------------|------------------|-----------|-------------------------------|
| <i>Temperatura (°C)</i> | 600 | 800 | Resistencia a la polarización |
| <i>Tiempo de Residencia (h)</i> | 2 | 2 | |
| <i>Rampa de Calentamiento</i> | 10 °C/min | 10 °C/min | |

Se agruparon las probetas de la condición A, B, C y D para ser tratadas a la misma condición de temperatura, estas fueron colocadas sobre un material refractario con el fin de exponer una de las caras de la probeta al ambiente del

tratamiento. Además, las probetas permanecieron dentro del horno al finalizar el tiempo de residencia para ser enfriadas libremente hasta la temperatura ambiente.

3.5 CARACTERIZACIÓN

El material se sometió a análisis metalográfico con base a la norma ASTM E3 y ASTM E407. La microestructura se determinó, mediante ataque con solución Kroll, de composición en volumen 5% de NH_3O_3 , 10% de HF y un 85% de agua destilada por 20 segundos. ^[10] La caracterización microestructural se realizó en el microscopio óptico Olympus GX71.

Los recubrimientos fueron caracterizados morfológicamente mediante Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) con sonda de EDS llevado a cabo en el equipo QUANTA FEG 650. La técnica SEM permitió evaluar la morfología del recubrimiento a diferentes aumentos antes y después del tratamiento térmico. La técnica EDS permitió hacer un análisis de la composición química elemental en diferentes fases de las muestras con el fin de determinar la relación Ca/P de cada una de ellas. Además se determinaron los compuestos cristalinos presentes de la mejor condición mediante Difracción de rayos X (XRD) empleando el difractómetro BRUKER modelo D8 DISCOVER.

El espesor del recubrimiento se obtuvo por medio de una sonda por corrientes de Eddy (Positector 6000).

Con espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) se evaluó la degradación de los recubrimientos en un Potenciostato/Galvanostato tipo Gamry (Gamry 650), bajo las siguientes condiciones de experimentación:

- Aplicación de una onda de potencial sinusoidal de 23 mV.
- Tiempo de estabilización de la celda electroquímica: 15 minutos
- Rango de frecuencia [100.000 - 0.01] Hz.
- Densidad de datos de 10 puntos por década de frecuencia.

Con el fin de simular las especies iónicas del fluido corporal humano, este ensayo se realizó con un fluido fisiológico simulado (SBF) de Kokubo^[19]. Este ensayo se realizó a todas las probetas con y sin su respectivo tratamiento térmico y a una probeta patrón.

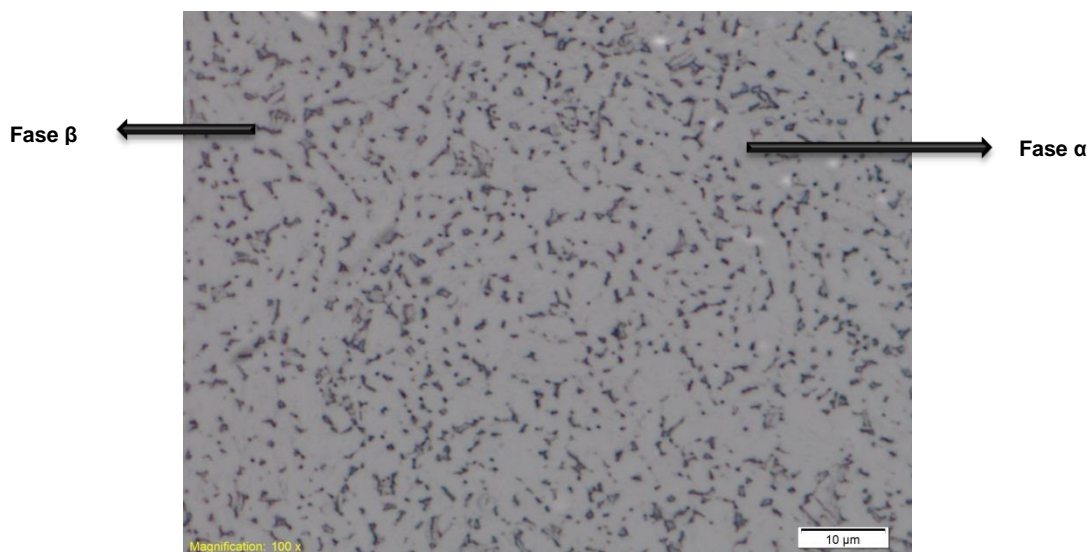
Los equipos se encuentran en las instalaciones de la Universidad Industrial de Santander, tanto en su sede principal como en la sede de Guatiguará.

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

4.1 CARACTERIZACIÓN INICIAL DE LA ALEACIÓN Ti6Al4V ELI

La microestructura de la aleación Ti6Al4V ELI se verificó antes de proceder con el tratamiento por oxidación electrolítica por plasma (PEO). Se observa que la aleación esta compuesta por una matriz α (fase α) que es considerada la zona blanda y una zona oscura (fase β) que es la zona dura del material, en concordancia con la literatura.^[20]

Figura 5. Micrografía óptica de la aleación Ti6Al4V ELI a 1000X, atacada con solución Kroll.



4.2. DESCRIPCIÓN DE LAS CURVAS OBTENIDAS MEDIANTE PEO

A partir del seguimiento de las curvas densidad de corriente-tiempo y de voltaje-tiempo se pudo evaluar el proceso de formación de los recubrimientos.

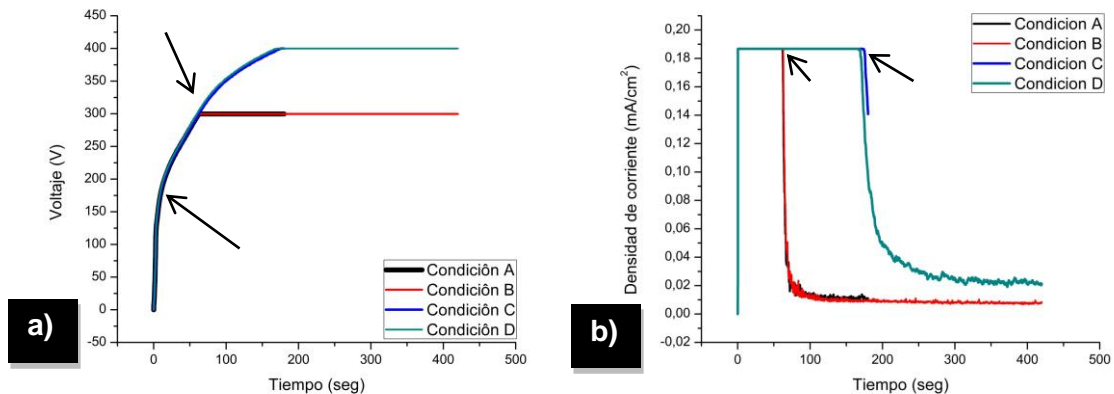


Figura 6. Curvas obtenidas durante el proceso PEO para todas las condiciones de estudio. a) voltaje vs tiempo, b) densidad de corriente vs tiempo.

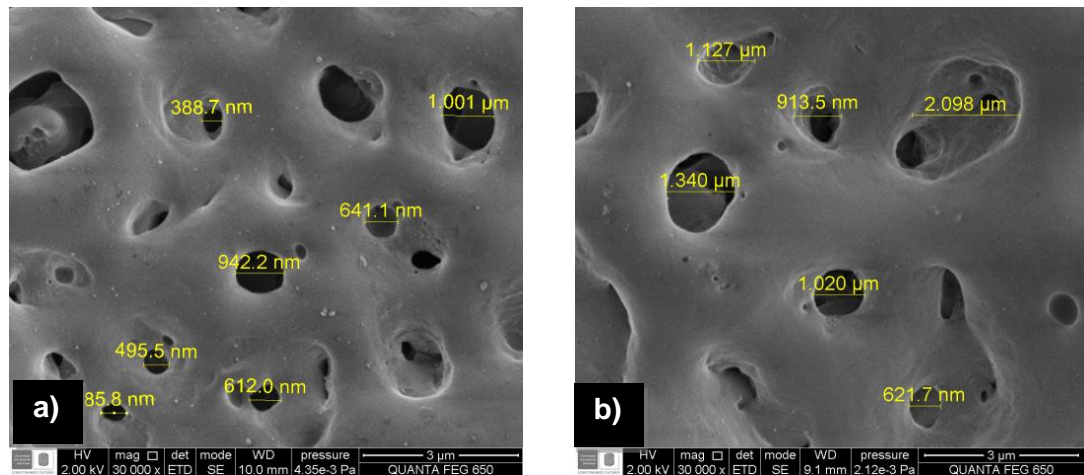
Se observó un comportamiento típico de un proceso PEO. Por otro lado, la densidad de corriente disminuye cuando el voltaje llega a su máximo valor requerido, 300 ó 400 voltios. Lo anterior se debe a que la exigencia de energía del sistema es menor y se consigue a tiempos de 70seg para un voltaje de 300V y 190seg para un voltaje de 400 V (Fig. 6-b). También, se observa que cuando el voltaje aplicado es de 400 V (condición C-D, Línea azul y verde) el decaimiento de la densidad de corriente es menor (**0,028 mA/cm²**) comparado con un voltaje de 300 voltios (**0,011 mA/cm²**) (condición A, B-Línea roja y negra. Fig. 6-b). Lo que nos indica que a mayor voltaje se logra una mayor facilidad para romper la capa barrera formada de recubrimiento, ya que la densidad de corriente es mayor, lo que ayuda a la formación de poros más grandes y su vez a mayores espesores del recubrimiento. También, se logra una mayor densidad de chispa debido a la liberación de energía producida en el proceso PEO. Todas las curvas presentaron un comportamiento similar debido a que el medio utilizado (electrolito) es el mismo. Cabe resaltar que debido al rompimiento dieléctrico generado por los altos voltajes utilizados, que facilitan la formación de la chispa de plasma, se toma en cuenta el valor del tiempo desde 0 hasta el valor máximo trabajado en todo el tiempo del proceso (180-420seg).

Por otra parte, se observó en las curvas de voltaje vs tiempo (Fig. 6-a) dos cambios de pendiente, el primero da lugar a la aparición del rompimiento dieléctrico y micro-descargas de plasma obtenidas aproximadamente a 20 segundos del proceso y el segundo a la exigencia de energía requerida del sistema ya que la mayor parte de la superficie de la probeta ha sido atacada con micro-descargas de plasma que adhieren especies del electrolito al recubrimiento y estas a su vez generan una mayor resistencia al paso de corriente eléctrica, el segundo cambio de pendiente se obtuvo a los 190 segundos del proceso PEO.

4.3 CARACTERIZACIÓN INICIAL DE LOS RECUBRIMIENTOS

4.3.1 Análisis por SEM y EDS antes del tratamiento térmico.

La Figura 7 muestra la morfología superficial de los recubrimientos PEO obtenidas en cada condición estudiada (A, B, C y D).



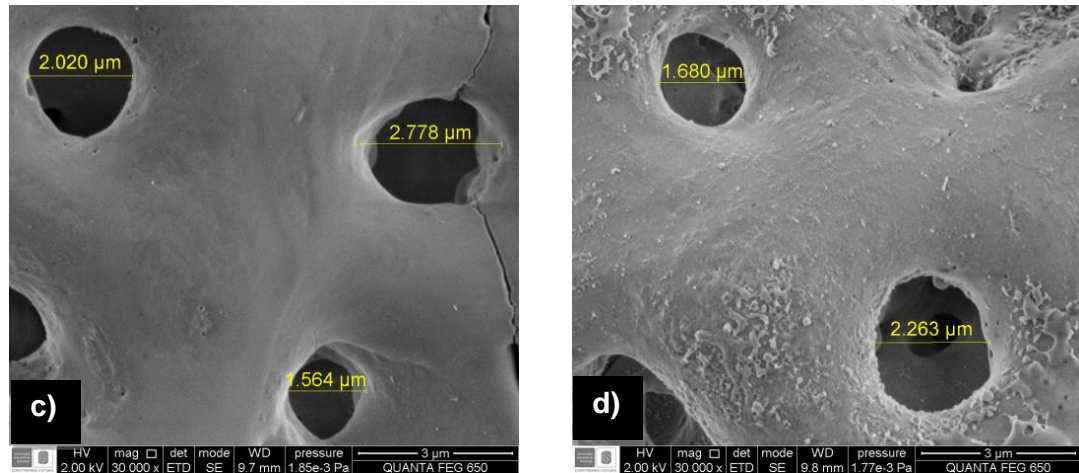


Figura 7. Micrográficas SEM de los recubrimientos por PEO antes del tratamiento térmico: (a) condición A, (b) condición B, (c) condición C, (d) condición D.

Teniendo en cuenta que los voltajes utilizados fueron de 300 - 400 voltios y los tiempos de 180 - 420 segundos en el proceso PEO se observó lo siguiente:

Al aumentar el tiempo y dejando fijo el voltaje (condición A vs B, C vs D) se encontró que la densidad de poros decrece levemente (Fig. 7 a-b, c-d). Sin embargo, se observa un decrecimiento drástico dejando el tiempo fijo y aumentando el voltaje (condición A vs C, B vs D), (Fig. 7 a-c, b-d). Por otro lado, la condición con menor tiempo y voltaje obtenida por PEO (condición A), tiene mayor densidad de poros para una misma área, debido a que el tamaño del poro fue el menor (Fig. 7 a).

Además, la condición con mayor tiempo y voltaje (condición D) es la única que presenta rugosidad en su superficie (Fig. 7 d), lo que indica que una superficie áspera depende directamente de los incrementos tanto del tiempo como del voltaje. En ese sentido, se observó líneas de ruptura dieléctricas debidas al rompimiento de la capa de óxido de titanio en la condición C y D teniendo en cuenta que en ellas se utilizó un voltaje de 400 voltios (Fig. 8 a-b).

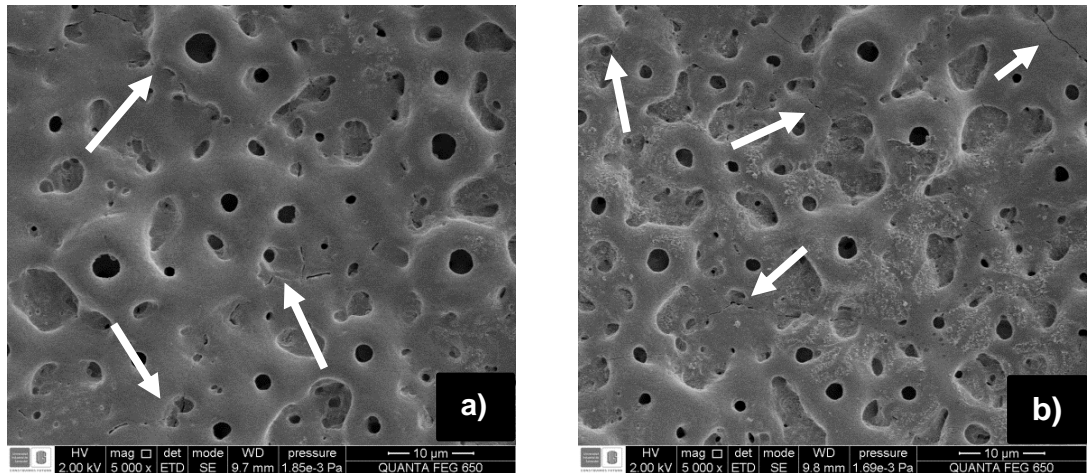


Figura 8. Micrográficas SEM de los recubrimientos por PEO agrietados antes del tratamiento térmico: (a) condición C, (b) condición D.

El agrietamiento es ocasionado por los altos valores de energía liberados en el proceso PEO (400 V condición C y D), lo cual podría incrementar el transporte iónico hacia la interfase metal/recubrimiento y, a su vez, la conductividad del recubrimiento. Además, mediante los espectros de EDS se determinó las relaciones de Ca/P de cada una de las condiciones.

Tabla 4: Valores de la relación Ca/P para cada una de las condiciones.

| Relación Ca/P | | | |
|---------------|-------------|-------------|-------------|
| Condición A | Condición B | Condición C | Condición D |
| 1,4145 | 1,0784 | 0,8307 | 0,7267 |

Se observó que al incrementar el tiempo y el voltaje la relación Ca/P disminuye. Por otra parte, a menor voltaje (300 V condición A y B) la disminución de la

relación Ca/P es mayor cuando se aumenta el tiempo del proceso, lo que ocurre levemente en la condición C y D (Tabla 4). Los recubrimientos están constituidos por una hidroxiapatita (HAp) no estequiométrica (relación Ca/P menor de 1.67). La condición B, esta cercana a la relación Ca/P del fosfato dicálcico dihidratado ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ó brushita (Ca/P: 1.0) y la condición A cercana a la relación del fosfato tricálcico ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, Ca/P: 1.5), lo que indica que se pudo formar cristales de brushita y fosfato tricálcico. Actualmente se recomienda que la relación Ca/P sea igual a 1 ó superior. Sin embargo, las condiciones C y D muestran una relación Ca/P menor a 1.

Es importante resaltar que el componente mineral del hueso natural está constituido principalmente por HAp no estequiométrica, no solo por la composición química, sino también por la cristalinidad y la superficie específica, característica que la hace más reactiva con el medio biológico.

4.4 MEDICIÓN DEL ESPESOR DE LOS RECUBRIMIENTOS

En la tabla 5 se encuentran consignados los valores de espesor obtenidos por el tratamiento de oxidación electrolítica por plasma PEO empleando una sonda electrónica que opera bajo el principio de corrientes de Eddy.

Tabla 5. Medidas de los espesores formados para las diferentes condiciones.

| Condiciones de trabajo | Medidas de espesor [μm] | | | | Promedio [μm] |
|------------------------|-------------------------|-------|-------|-------|---------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | |
| Condición A | 5,00 | 4,50 | 4,50 | 5,00 | 4,75 |
| Condición B | 5,00 | 5,00 | 5,00 | 5,00 | 5,00 |
| Condición C | 10,50 | 11,00 | 10,50 | 10,50 | 10,63 |
| Condición D | 12,00 | 12,50 | 12,00 | 12,00 | 12,13 |

A medida que se incrementó el voltaje de 300 V (condiciones A-B) a 400 V (condiciones C, D), se nota un incremento apreciable del espesor de la capa, debido a que a mayor voltaje se aumenta la liberación de energía y la facilidad de romper la capa barrera formada. Sin embargo, a un voltaje fijo pero a un tiempo variable el aumento del espesor fue demasiado pequeño (condición A vs B y condición C vs D). Es decir, a un voltaje de 400 V la diferencia de potencial aplicada entre el cátodo y ánodo excede el límite dieléctrico de la capa anódica más fácilmente, ocurriendo una ruptura de la misma por un tiempo superior ayudando así a la formación de un mayor espesor del recubrimiento.

4.5 ANÁLISIS ELECTROQUÍMICO

4.5.1 Análisis electroquímico inicial

El análisis electroquímico se realizó por separado para cada condición de obtención A (300 V, 3 min), B (300 V, 7 min), C (400 V, 3min) y D (400 V, 7min). La figura 8 compara el diagrama de Bode del módulo de la impedancia para cada condición sin tratamiento térmico y una probeta blanco sin ningún tratamiento superficial.

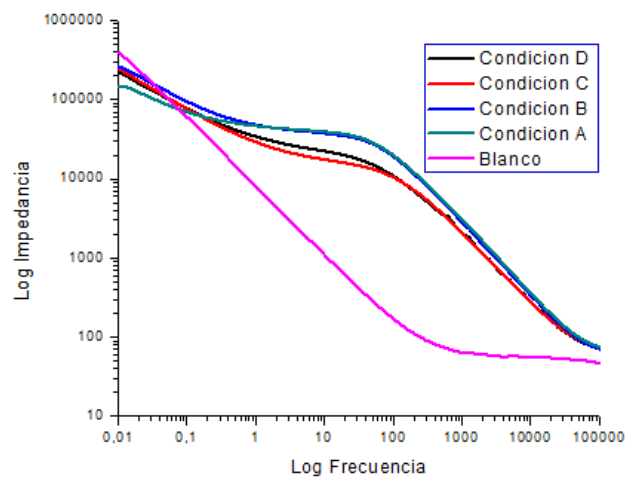


Figura 9. Módulo de impedancia para cada condición y una probeta blanco.

La curva del logaritmo de la impedancia vs el logaritmo de la frecuencia de la probeta blanco (Fig. 9), difiere a las curvas observadas en las condiciones A, B, C y D. Por otra parte, se determinó los valores de resistencia a la polarización (R_p) o resistencia a la transferencia de carga, para determinar si la resistencia de cada recubrimiento obtenido por PEO, sobrepasa la resistencia de la probeta en blanco. Se analizó bajo la norma ASTM G3. [22]

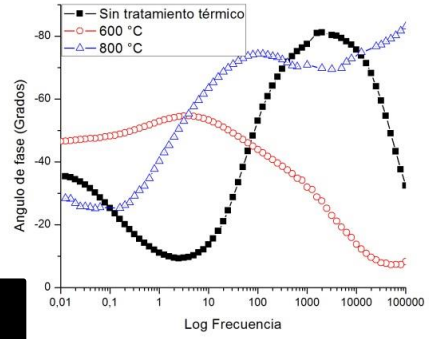
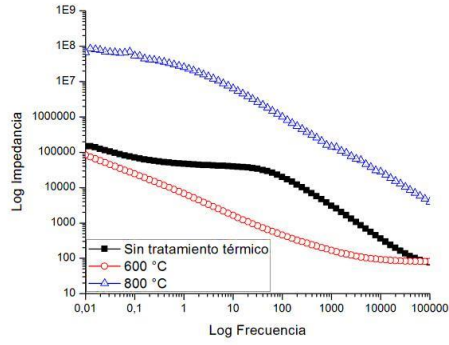
Tabla 6. Valores de R_p para cada condición y una probeta blanco.

| R_p (ohm) | | | | |
|-------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|---------------|
| Condición A | Condición B | Condición C | Condición D | Blanco |
| 147824,12 | 262629,14 | 246226,84 | 226126,17 | 2390,247 |

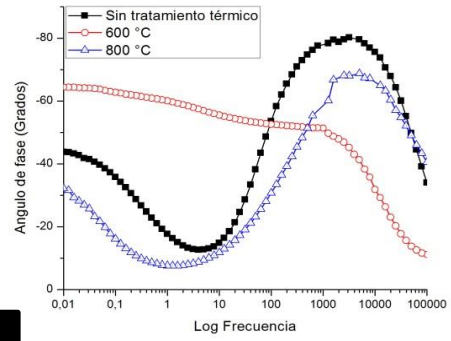
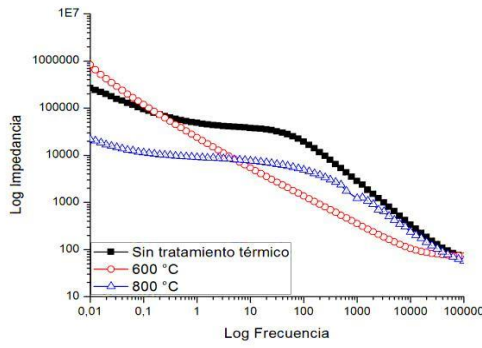
La condición B, presenta la mejor resistencia a la polarización. Por otra parte, cada condición mantiene un R_p superior a la probeta en blanco. Sin embargo, aunque la condición C y D tienen un espesor de recubrimiento mucho mayor (Tabla 5), su R_p es menor comparado a la condición B, probablemente por el agrietamiento del recubrimiento (Fig 8, a-b) ó a los compuestos químicos formados en superficie.

4.5.2 Análisis electroquímico final

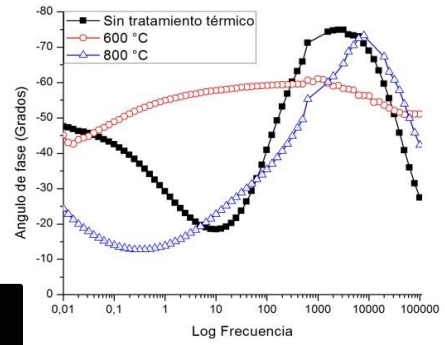
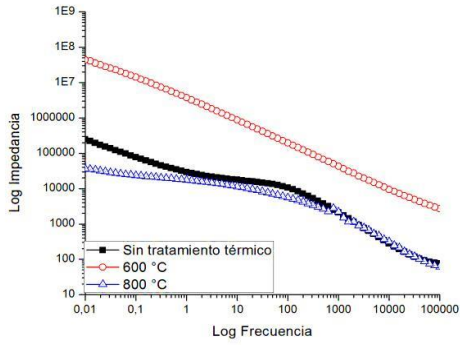
Con el fin de hacer un análisis electroquímico más completo se analizaron los diagramas de Bode y Nyquist de cada condición obtenida con y sin tratamiento térmico. La figura 10 compara los diagramas de bode de las muestras tratadas térmicamente a 600 y 800°C con el blanco correspondiente a cada condición de obtención.



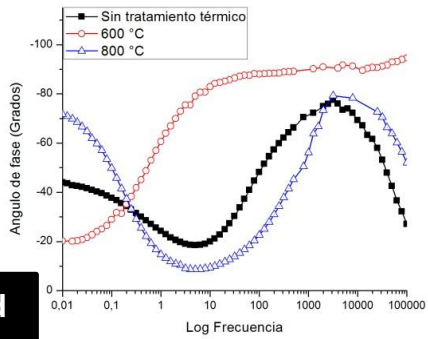
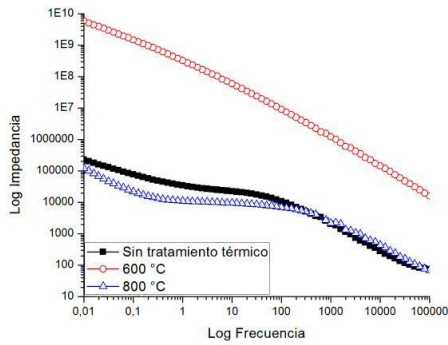
a



b



c



d

Figura 10. Espectros de impedancia para los recubrimientos PEO tratados a 2 horas y diferentes temperaturas: $\log |z|$ vs \log frecuencia (izquierda) y ángulo de fase vs \log frecuencia (derecha). (a) Condición A, (b) condición B, (c) condición C, (d) condición D.

Para facilitar el análisis de los distintos diagramas de Bode, se planteó subdividirlos en tres zonas: altas, medias y bajas frecuencias, teniendo en cuenta que la frecuencia reportada por el equipo va desde valores mayores a menores.

En la zona de alta frecuencia (entre 1.000 y 100.000 Hz) se observó que para cada condición el logaritmo del módulo de impedancia aumenta mientras el valor del logaritmo de la frecuencia disminuye, ya que se notan cambios de pendiente del ángulo de fase con respecto al logaritmo de la frecuencia debido a que las curvas que lo representan tienen pendientes entre -0.5 y -0.8. Este comportamiento es propio de sistemas capacitivos. Las curvas de ángulo de fase vs logaritmo de la frecuencia muestran esta tendencia capacitiva lo que se atribuye a la interface electrodo-electrolito (SBF). Sin embargo, en la condición A-600°C (Fig 10-a línea roja), contiene un ángulo de fase mínimo y le corresponde una pendiente de -0.3 lo cual es de un comportamiento resistivo, indicando que el sistema tiende a protegerse más. Los perfiles mostrados en los diagramas de Bode indican la posible presencia de poros en los recubrimientos. Esto fue confirmado por las micrografías obtenidas por SEM (Fig 7).

En la zona de frecuencia media (entre 1 y 1.000 Hz), el logaritmo del módulo de impedancia varía en función del logaritmo de la frecuencia de manera insignificante para los perfiles correspondientes a las condiciones B, C y D a 800°C y sin tratamiento térmico. Se presentó un brusco decrecimiento del ángulo de fase, desde valores superiores a -80° hasta valores inferiores de -10° . Este comportamiento no corresponde al de una capa compacta no conductora sino, más bien al comportamiento de una capa altamente activa ya que los valores para el ángulo de fase son muy lejanos a 90° .^[2] Además, posiblemente se generó un pronunciamiento de las líneas de ruptura dieléctricas mostradas en la figura 8 para

la condición C y D por dilatación térmica ocasionada a 600 y 800°C. Sin embargo, para las condiciones: A-800°C-línea azul, (B-C-D)-600°C-línea roja, no paso lo mismo, ya que los ángulos de fase solo decrecieron a valores cercanos a 38° y la curva del logaritmo de impedancia vs logaritmo de la frecuencia mantuvo la misma tendencia de la zona de alta frecuencia, llegándose a comportar estas condiciones anteriormente mencionadas muy capacitivas.

En la zona de baja frecuencia (entre 0.01 y 1 Hz) se observó que a medida que disminuye el valor de frecuencia aumenta el valor de la impedancia. Sin embargo, los valores del ángulo de fase (con excepción en la condición (D-C)-600°C, Fig. 10-c), tienen una tendencia a aumentar encontrando encontrándose en el rango entre -20 y -70° clasificando los valores cercanos a -70° como sistemas capacitivos y menores a -40° sistemas resistivos. Los diagramas de Nyquist son mostrados en la siguiente figura.

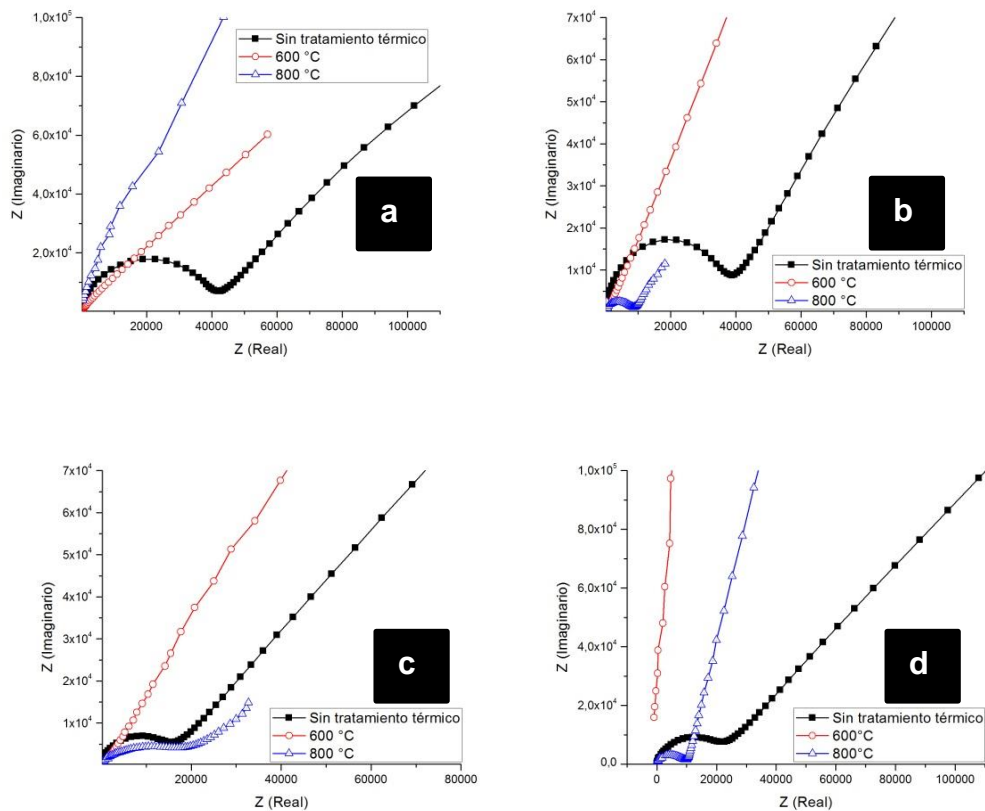


Figura 11. Diagramas de Nyquist obtenidos por EIS para los recubrimientos APQ tratados a 600 y 800°. (a) Condición A, (b) condición B, (c) condición C, (d) condición D.

En la figura 11, se observó que cada condición sin tratamiento térmico y tratada a 800°C con excepción a la condición A-800°C tuvo un control por transferencia de carga mostrado por un domo y un control por difusión por una línea recta. Por otra parte, predominó un control por difusión en todas las condiciones tratadas a 600°.

A partir del estudio electroquímico se propuso un modelo de circuito equivalente cuyos elementos resistivos y capacitivos representan el comportamiento electroquímico del recubrimiento obtenido por PEO. A altas frecuencias se presenta la resistencia a la solución (R_s), una resistencia y una capacitancia correspondientes a la información de la doble capa en la interface electrolito/recubrimiento (C_{externa} y R_{externa}), y un elemento de fase constante (CPE) con una resistencia (C_{interna} y R_{interna}) asociada a la interface metal/recubrimiento, teniendo en cuenta que el elemento de fase constante puede ser tomado como un capacitor.

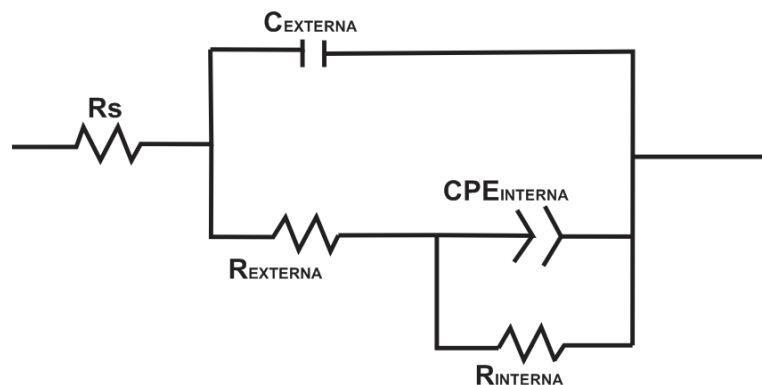


Figura 12. Circuito equivalente que representa el comportamiento electroquímico en SBF de los recubrimientos obtenidos por PEO antes y después de ser tratados térmicamente.

Sin embargo, para un análisis electroquímico mas completo se evaluó la resistencia a la polarización (R_p) de cada condición tratada térmicamente con su respectivos blancos correspondientes a cada condición de obtención, debido a que la R_p establece la cinética de degradación del recubrimiento sometido a SBF. Los cálculos fueron hallados teniendo en cuenta la norma ASTM G3. [22]

Tabla 7. Valores de R_p para cada condición con y sin tratamiento térmico.

| Condición | R_p (ohm) | | |
|-----------|-------------------------|--------------|-------------|
| | Sin Tratamiento térmico | TT 600 °C | TT 800 °C |
| A | 147824,12 | 82939,21 | 67090000,00 |
| B | 262629,14 | 832827,21 | 215532,50 |
| C | 246226,84 | 43827325,00 | 35849,34 |
| D | 226126,17 | 604698460,00 | 118932,51 |

Se observó en la tabla 7 un comportamiento creciente del valor de la R_p a una temperatura de tratamiento térmico de 600°C, beneficiando el comportamiento del recubrimiento. Sin embargo, en la condiciones B, C y D tratadas a una temperatura de 800°C, el valor de la resistencia a la polarización se disminuyó siendo menor al de la probeta sin tratamiento térmico. Se recomienda no tratar térmicamente a 800°C las condiciones anteriores. Lo anterior se explica debido al incremento del transporte iónico hacia la interface metal/recubrimiento y a su vez a la conductividad del recubrimiento por el agrietamiento de la película formada a 800°C. Por otro lado a 600°C se produjo un fenómeno sinérgico, ya que la cristalización de las fases amorfas del recubrimiento mejoraron la resistencia a la transferencia de carga.

La mejor condición obtenida es la A (300v, 3min). Debido, a que a las dos temperaturas de tratamiento térmico presenta un incremento del valor de la resistencia a la polarización. Por otra parte a 800°C obtuvo el mejor valor de la Rp. Para tener una mayor confiabilidad se volvió hacer el recubrimiento con su tratamiento térmico dando como resultado un valor de Rp del mismo orden magnitud.

4.6 CARACTERIZACIÓN DESPUÉS DEL TRATAMIENTO TÉRMICO

4.6.1 Análisis por SEM y EDS.

La figura 13 muestra la morfología superficial de los recubrimientos PEO obtenidos mediante la condición más favorable (condición A) y tratados térmicamente.

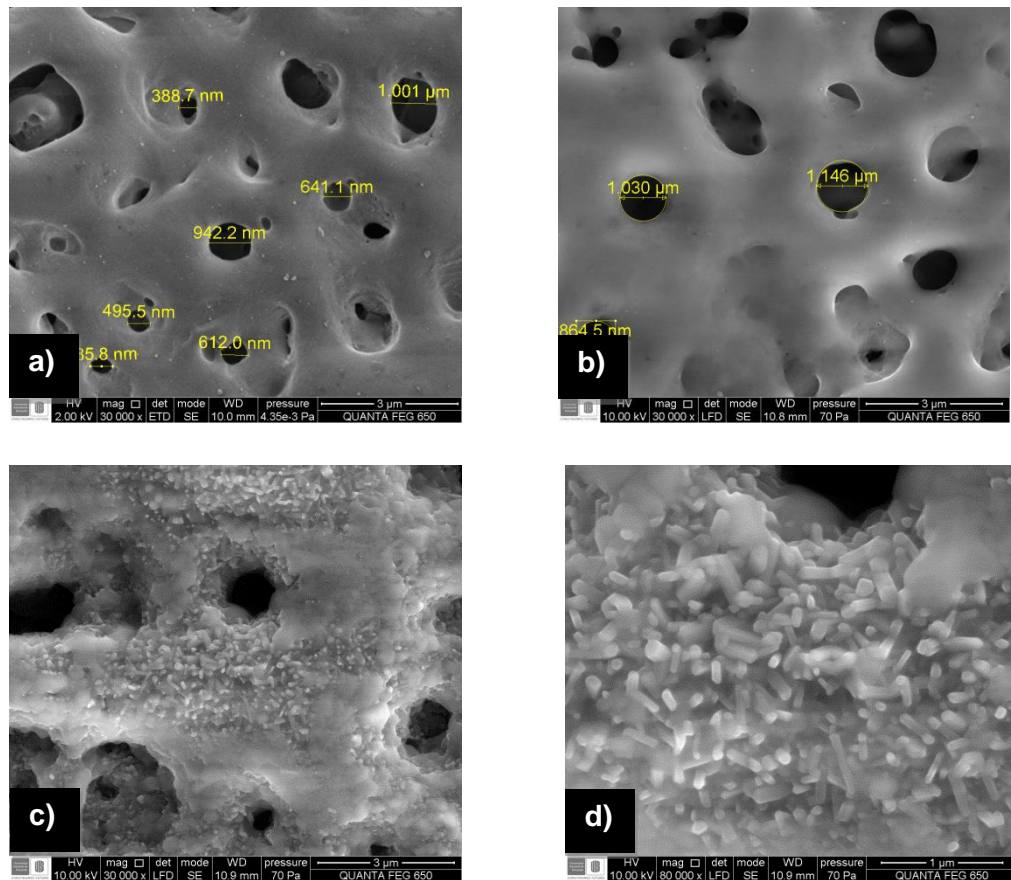


Figura 13. Micrografías SEM a 30000x de los recubrimientos obtenidos bajo la mejor condición PEO analizada, antes y después de los tratamientos térmicos: (a) Blanco, (b) 600 °C, (c) 800 °C y (d) 800 °C a 80000x.

Todos presentaron una estructura porosa, lo cual es favorable para las aplicaciones biomédicas, por cuando se promueve la oseointegración del implante al hueso. El recubrimiento tratado a 600 °C tuvo una morfología similar al que no fue tratado térmicamente ya que la superficie de estos se muestran lisas (Fig 13, a-b). Por otro lado la morfología superficial de la muestra tratada a 800 °C muestra la presencia de rugosidad en su superficie lo que indica que la presencia de rugosidad en la superficie de la capa depende directamente del incremento de la temperatura. Una mayor magnificación permite ver más claramente la formación de cristales en la superficie de la capa de fosfato de calcio en la probeta tratada a 800 °C. La presencia de cristales en la superficie se debió a la posible formación de hidroxiapatita, fosfato tricálcico y otros compuestos productos de la cristalización de las fases amorfas (ver resultado XRD). La tabla 8, muestra las relaciones Ca/P obtenidas por espectroscopia EDS.

Tabla 8. Valores de la relación Ca/P para la condición mas favorable.

| Relación Ca/P (Condición A) | | |
|------------------------------------|--------|--------|
| Sin tratamiento térmico | 600 °C | 800 °C |
| 1,4145 | 0,8531 | 1,0638 |

La prueba de EDS reveló una disminución de la relación Ca/P a las dos temperaturas de tratamiento térmico. Esta relación esta cercana a 1, lo que posiblemente generó la formación de cristales de fosfato dicálcico dihidratado o Brushita. Por otro lado, en el espectro de EDS (Fig. 14) para la condición A se

observó un alto porcentaje de oxígeno y Ti, los cuales, según investigaciones anteriores, permanecen en forma de TiO_2 en los recubrimientos PEO. [21]

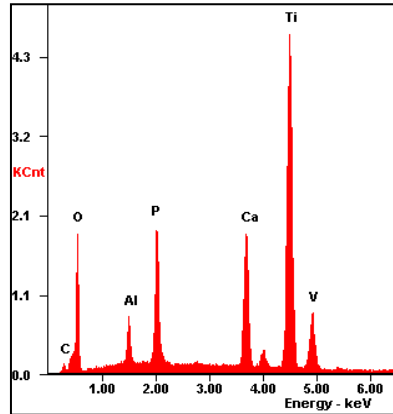


Figura 14. Espectro EDS del recubrimiento obtenido por PEO (Condición A-800°C)

4.7 ANÁLISIS DE XRD

La figura 15 muestra las probetas recubiertas mediante la técnica de PEO. La probeta del extremo izquierdo no fue sometida a tratamiento térmico. Las restantes fueron tratadas térmicamente a distintas temperaturas.

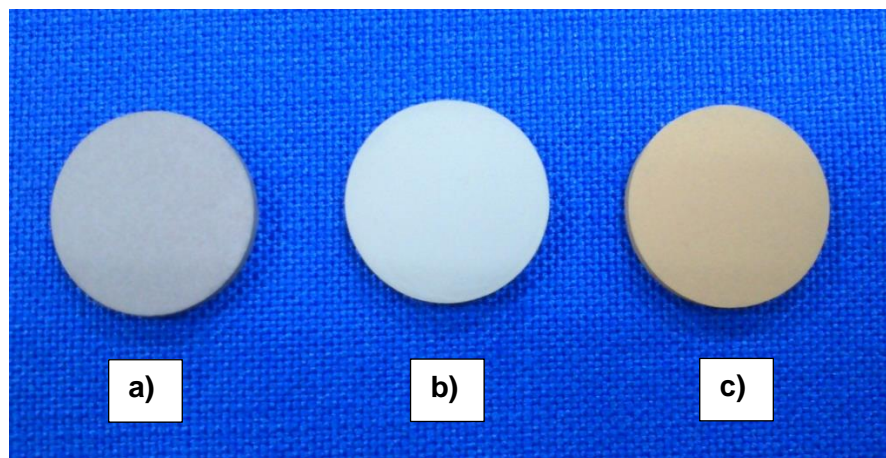


Figura 15. Fotografía de las probetas de Ti6Al4V ELI recubiertas mediante PEO (condición A) y tratadas a diferentes temperaturas: (a) Sin tratamiento térmico, (b) tratada 600°C y (c) tratada a 800°C.

Los recubrimientos obtenidos por PEO exhibieron una coloración marrón opaca uniforme en toda la superficie la cual varió hasta un color amarillo ocre. La variación de color nos dice que hubo un cambio en la composición química del recubrimiento obtenido ocasionado por el tratamiento térmico a diferentes temperaturas. Sin embargo los resultados de SEM y XRD manifestaron un aumento en la cristalinidad de los mismos.

Brushita

a)

4.7.1 Análisis por XRD normal

El análisis cualitativo de las fases presentes en las muestras se realizó mediante la comparación de los perfiles observados con los perfiles de difracción reportados en la base de datos PDF-2 del International Centre for Diffraction Data (ICDD)

b)

La figura 16 muestra los perfiles de DRX de los recubrimientos PEO obtenidos a la mejor condición evaluada (condición A), de acuerdo con el análisis electroquímico, análisis SEM/EDS y tratados a 2 horas con diferentes temperaturas.

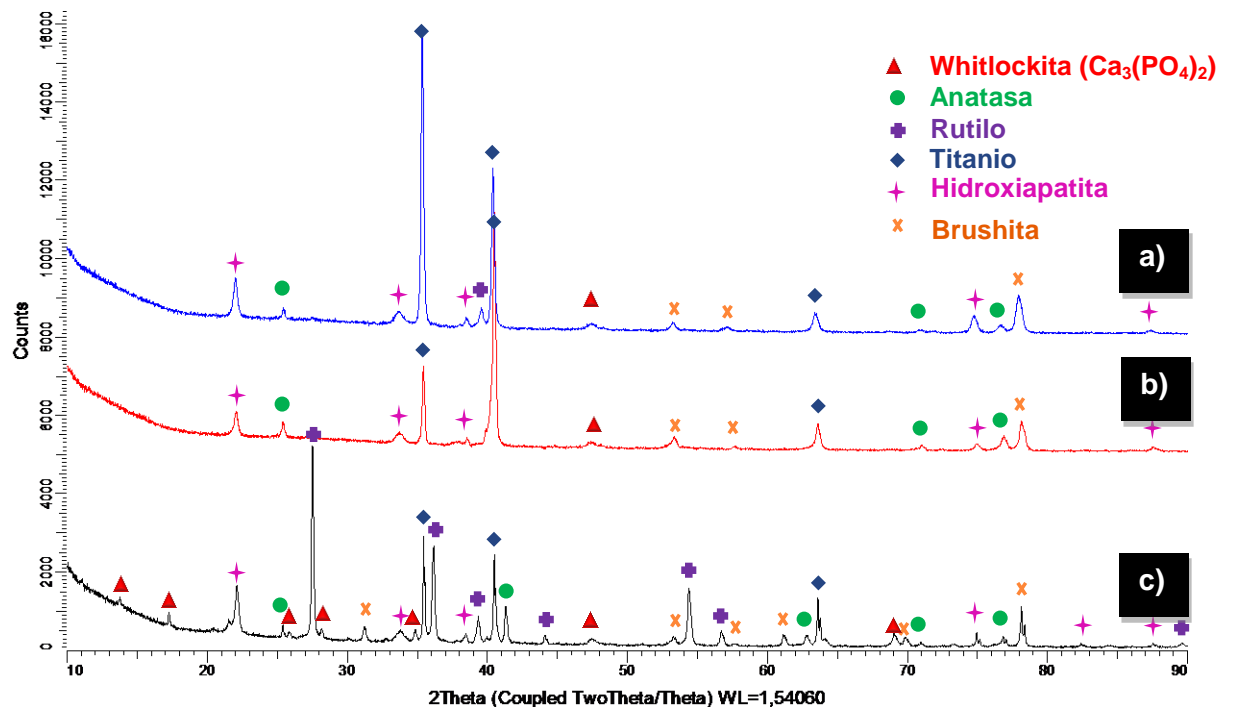


Figura 16. Perfiles DRX Normal de los recubrimientos obtenidos mediante la condición A y tratados a diferentes temperaturas. a) Blanco b) 600 °C d) 800 °C

Se observó que el perfil correspondiente al blanco (Fig. 16-a) presenta reflexiones muy pequeñas de anatasa y reflexiones altas de titanio, estas últimas se disminuyen a medida que se aumenta la temperatura de tratamiento ya que se evidencia una mayor formación de rutilo y anatasa, lo que indica que la cristalinidad del TiO_2 aumentó en función de la temperatura. A 800°C se muestran picos de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (fosfato tricálcico o Whitlockita); este compuesto es uno de los fosfatos de calcio cristalinos, el cual tiene una relación Ca/P igual a 1.5. La presencia de Brushita en el perfil de DRX para la muestra de 800°C confirma los resultados obtenidos en el análisis por SEM y EDS. Se concluye que los tratamientos térmicos mejoran la cristalinidad del TiO_2 y conllevan a la cristalización de fosfatos de calcio amorfos.

Se encontró que el recubrimiento que presentó mayor cristalinidad fue el correspondiente a la muestra tratada térmicamente a 800°C . Este mismo recubrimiento presentó el valor más alto de resistencia a la transferencia de carga en el análisis electroquímico. Por otra parte, la presencia de Hidroxiapatita (HAp) en los recubrimientos les atribuye excelentes propiedades de biocompatibilidad. Se facilita la formación de HAp a una temperatura de 800°C . La aparición de rutilo permite confirmar que la cristalinidad de este tipo de recubrimientos mejora con el aumento de la temperatura de tratamiento.

5. CONCLUSIONES

- ✓ Se obtuvieron recubrimientos sobre una aleación de Ti_6Al_4V ELI en un electrolito de glicerofosfato de calcio ($CaC_3H_5(OH)_2PO_4 \cdot 5H_2O$, Ca-GP) y acetato de calcio monohidratado ($Ca(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$, CA) disuelto en agua des-ionizada variando el tiempo y voltaje del proceso PEO. La condición A (300V-180s-800°C) fue la mejor condición obtenida por su resistencia a la polarización, ya que no contiene agrietamiento en su superficie y su relación Ca/P se mantiene mayor a 1.
- ✓ La caracterización morfológica indica que la densidad y el tamaño del poro dependen del incremento del tiempo y el voltaje aplicado en el proceso PEO. Por otro lado, el espesor del recubrimiento depende más del voltaje aplicado que del tiempo del tratamiento.
- ✓ Los tratamientos térmicos de cristalización acentúan las líneas de ruptura dieléctrica, permitiendo el transporte iónico hacia el sustrato metálico y generando en algunos casos una reducción de la resistencia a la polarización.
- ✓ Los tratamientos térmicos de cristalización redujeron la relación Ca/P de cada condición estudiada, ayudando así a la formación de una hidroxiapatita no estequiométrica. Sin embargo, la relación se redujo también a medida que se incrementó el tiempo y el voltaje en la formación de los recubrimientos por PEO.
- ✓ A mayor temperatura se obtuvieron fosfatos de calcio como HAp, Brushita y Whitlockita lo que aumenta la bioactividad del recubrimiento con el medio receptor. Además, la aparición de rutilo permite confirmar que la

cristalinidad de este tipo de recubrimientos mejora con el aumento de la temperatura de tratamiento.

6. RECOMENDACIONES

- ✓ Se recomienda evaluar la degradación de los recubrimientos PEO tratados térmicamente mediante la inmersión de muestras en fluido fisiológico simulado.
- ✓ Se recomienda estudiar el comportamiento del sistema bajo esfuerzos mecánicos, simulando las tensiones que puedan existir en los posibles lugares donde tienen funcionalidad los implantes biomédicos.
- ✓ Se recomienda mirar la influencia de la agitación durante la formación de recubrimientos por PEO.

7. CITAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] GARCÍA VERGARA, Sandra Judith. Biomateriales metálicos. En: clase de biomateriales (segundo semestre de 2011, UIS). Bucaramanga. Diap. 16-35.
- [2] CUESTA Jennifer, ESTUPIÑAN Hugo, PEÑA Darío, VASQUEZ Custodio. Comportamiento electroquímico de recubrimientos Ca-P obtenidos mediante anodizado por plasma químico (APQ) tratados térmicamente. Trabajo de grado. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica. Bucaramanga, 2005.
- [3] WANG Yaming, LEI Tingquan, JIANG Bailing, GUO Lixin. "Growth, microstructure and mechanical properties of microarc oxidation coatings on titanium alloy in phosphate-containing solution". EN: Applied Surface Science, June 2004, Vol. 233, p. 258-267.
- [4] VELASQUEZ MARTINEZ, Roberto. Materiales de ingeniería: aleaciones de Titanio. Universidad Autónoma del Caribe. Trabajo de grado. Facultad de Ingenierías Fisicomecánicas. Escuela de Ingeniería Mecánica, Barranquilla, 2009.
- [5] DF, Williams. "Progress in Biomedical Engineering" Cuarta edición. Editorial: Definitions in Biomaterials Amsterdam. Printer November 1987, p. 2474-2491
- [6] DAS, Karoli. Anodized Titania: processing and Characterization to improve cell-materials interactions for load bearing implants. Tesis Doctoral. Universidad de Washington, Departamento de Ciencia de Materiales. Washington, 2007.
- [7] GÓMEZ Javier, FORERO Luis. Citotoxicidad y adhesión de células humanas de osteosarcoma, HOS, sobre cerámicas bioactivas depositadas mediante precipitación en solución acuosa sobre Ti6Al4V. Trabajo de grado. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica. Bucaramanga 2012

- [8] UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA. Niquel – Otros [En línea] <<http://www.utp.edu.co/~publio17/otros.htm>> [Citado el 15 de junio de 2013]
- [9] RODRIGUEZ MONTES, Julián y otros. Procesos industriales para materiales metálicos: Aleaciones no ferrosas - titanio y sus aleaciones. Segunda edición. Editorial: Visión Net. 2006. Pág. 31
- [10] ROMERO Rafael, RODRIGUEZ Juan, GARCÍA Sandra. Evaluación de el efecto de la temperatura de anodizado sobre la respuesta tribológica de recubrimientos anódicos sobre la aleación Ti6Al4V. Trabajo de grado. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica. Bucaramanga, 2012
- [11] PÉREZ Angel, BERTRÁN Enric. Coloración del titanio mediante el tratamiento superficial de oxidación con laser. Tesis Doctoral. Universidad de Barcelona. Departamento de Física Aplicada y Óptica. Barcelona, 2003.
- [12] GUSKE Brian. High velocity oxy-fuel spray technology. [En línea] <<http://tptl.co.uk/techpapers/tp106.pdf>> [Citado el 1 de enero de 2014]
- [13] LI, H., CHEANG, Khor., “Properties of heat-treated calcium phosphate coating deposited by high-velocity oxy-fuel (HVOF) spray”. EN: Biomaterials, May 2002, Vol. 23, p. 2105-2112.
- [14] YEROKHIN, A.L., NIE X., LEYLAND, A., MATTHEWS, A., DOWEY, S.J., “Plasma electrolysis for surface engineering”. EN: Surface and Coatings Technology, December 1999, Vol. 122, p. 73-93.
- [15] SHI Xing-ling, WANG Qing-liang, WANG Fu-shun, GE Shi-rong. “Effects of electrolytic concentration on properties of micro-arc film on Ti6Al4V alloy”. EN: Mining Science and Technology, March 2009, Vol. 19, p. 220-224.
- [16] ESTRUMAT. Oxidación electrolítica con plasma: el anodizado del futuro para aleaciones ligeras [En línea] <<http://pendientedemigracion.ucm.es/cont/descargas/prensa/prensa26479.p>>

df?pg=cont/descargas/prensa/prensa26479.pdf> [Citado en 21 de abril de 2013]

- [17] CAMARGO GONZALEZ, Esteban Mauricio y GONZALEZ SANTOS, Ciro Alfredo. Evaluación electroquímica de substratos de Ti6Al4V con recubrimiento anódico y de fosfato de calcio en suero fisiológico. Trabajo de grado. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica. Bucaramanga, 2013
- [18] T.H. TEH, A. BERKANI , S. MATO , P. SKELDON, G.E. THOMPSON, H. HABAZAKI Y K. SHIMIZU. "Initial stages of plasma electrolytic oxidation of titanium". EN: Corrosion Science, December 2003, Vol. 45 p. 2757-2768.
- [19] KOKUBO T, KUSHITANI H, SAKKA S, KITSUGI T, YAMAMURO T. "Solutions Able to Reproduce In vivo Surface-Structure Changes in Bioactive Glass-Ceramic A-W3". EN: Journal of Biomedical Materials Research, June 1990, Vol 24, p. 721-734.
- [20] MATTHEW, J. Y DONACHIE, JR. "Titanium a technical Guide". Segunda edición. Editorial: ASM International, Printer December 2000, p. 22-25.
- [21] WEI D., ZHOU Y., JIA D., WANG Y. "Effect of heat treatment on the structure and in vitro bioactivity of microarc-oxidized (MAO) titania coatings containing Ca and Pions". EN: Surface & Coatings Technology, August 2007, Vol. 201, p. 8723-8729.
- [22] ASTM, G3 Conventions applicable to electrochemical measurements in corrosion testing.

BIBLIOGRAFÍA

- ASTM, G3 Conventions applicable to electrochemical measurements in corrosion testing.
- CAMARGO GONZALEZ, Esteban Mauricio y GONZALEZ SANTOS, Ciro Alfredo. Evaluación electroquímica de substratos de Ti6Al4V con recubrimiento anódico y de fosfato de calcio en suero fisiológico. Trabajo de grado. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica. Bucaramanga, 2013.
- CUESTA Jennifer, ESTUPIÑAN Hugo, PEÑA Darío, VASQUEZ Custodio. Comportamiento electroquímico de recubrimientos Ca-P obtenidos mediante anodizado por plasma químico (APQ) tratados térmicamente. Trabajo de grado. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica. Bucaramanga, 2005.
- DAS, Karoli. Anodized Titania: processing and Characterization to improve cell-materials interactions for load bearing implants. Tesis Doctoral. Universidad de Washington, Departamento de Ciencia de Materiales. Washington, 2007.
- DF, Williams. "Progress in Biomedical Engineering" Cuarta edición. Editorial: Definitions in Biomaterials Amsterdam. Printer November 1987, p. 2474-2491
- ESTRUMAT. Oxidación electrolítica con plasma: el anodizado del futuro para aleaciones ligeras [En línea] <<http://pendientedemigracion.ucm.es/cont/descargas/prensa/prensa26479.pdf?pg=cont/descargas/prensa/prensa26479.pdf>> [Citado en 21 de abril de 2013]
- GARCÍA VERGARA, Sandra Judith. Biomateriales metálicos. En: clase de biomateriales (segundo semestre de 2011, UIS). Bucaramanga. Diap. 16-35.

- GÓMEZ Javier, FORERO Luis. Citotoxicidad y adhesión de células humanas de osteosarcoma, HOS, sobre cerámicas bioactivas depositadas mediante precipitación en solución acuosa sobre Ti6Al4V. Trabajo de grado. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica. Bucaramanga 2012
- GUSKE Brian. High velocity oxy-fuel spray technology. [En línea] <<http://tptl.co.uk/techpapers/tp106.pdf>> [Citado el 1 de enero de 2014]
- KOKUBO T, KUSHITANI H, SAKKA S, KITSUGI T, YAMAMURO T. "Solutions Able to Reproduce In vivo Surface-Structure Changes in Bioactive Glass-Ceramic A-W3". EN: Journal of Biomedical Materials Research, June 1990, Vol 24, p. 721-734.
- LI, H., CHEANG, Khor., "Properties of heat-treated calcium phosphate coating deposited by high-velocity oxy-fuel (HVOF) spray". EN: Biomaterials, May 2002, Vol. 23, p. 2105-2112.
- MATTHEW, J. Y DONACHIE, JR. "Titanium a technical Guide". Segunda edición. Editorial: ASM International, Printer December 2000, p. 22-25.
- PÉREZ Angel, BERTRÁN Enric. Coloración del titanio mediante el tratamiento superficial de oxidación con laser. Tesis Doctoral. Universidad de Barcelona. Departamento de Física Aplicada y Óptica. Barcelona, 2003.
- RODRIGUEZ MONTES, Julián y otros. Procesos industriales para materiales metálicos: Aleaciones no ferrosas - titanio y sus aleaciones. Segunda edición. Editorial: Visión Net. 2006. Pág. 31
- ROMERO Rafael, RODRIGUEZ Juan, GARCÍA Sandra. Evaluación del efecto de la temperatura de anodizado sobre la respuesta tribológica de recubrimientos anódicos sobre la aleación Ti6Al4V. Trabajo de grado. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica. Bucaramanga, 2012
- SHI Xing-ling, WANG Qing-liang, WANG Fu-shun, GE Shi-rong. "Effects of electrolytic concentration on properties of micro-arc film on Ti6Al4V alloy". EN: Mining Science and Technology, March 2009, Vol. 19, p. 220-224.

- T.H. TEH, A. BERKANI , S. MATO , P. SKELDON, G.E. THOMPSON, H. HABAZAKI Y K. SHIMIZU. “Initial stages of plasma electrolytic oxidation of titanium”. EN: Corrosion Science, December 2003, Vol. 45 p. 2757-2768.
- UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA. Niquel – Otros [En línea] <<http://www.utp.edu.co/~publio17/otros.htm>> [Citado el 15 de junio de 2013]
- VELASQUEZ MARTINEZ, Roberto. Materiales de ingeniería: aleaciones de Titanio. Universidad Autónoma del Caribe. Trabajo de grado. Facultad de Ingenierías Fisicomecánicas. Escuela de Ingeniería Mecánica, Barranquilla, 2009.
- WANG Yaming, LEI Tingquan, JIANG Bailing, GUO Lixin. “Growth, microstructure and mechanical properties of microarc oxidation coatings on titanium alloy in phosphate-containing solution”. EN: Applied Surface Science, June 2004, Vol. 233, p. 258-267.
- WEI D., ZHOU Y., JIA D., WANG Y. “Effect of heat treatment on the structure and in vitro bioactivity of microarc-oxidized (MAO) titania coatings containing Ca and Pions”. EN: Surface & Coatings Technology, August 2007, Vol. 201, p. 8723-8729.
- YEROKHIN, A.L., NIE X., LEYLAND, A., MATTHEWS, A., DOWEY, S.J., “Plasma electrolysis for surface engineering”. EN: Surface and Coatings Technology, December 1999, Vol. 122, p. 73-93.