

**EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE UN
RECUBRIMIENTO DE FOSFATO DE CALCIO OBTENIDO MEDIANTE
ANODIZADO POR PLASMA QUÍMICO (APQ) SOBRE LA ALEACIÓN
Ti6Al4V TRATADO TÉRMICAMENTE**

JENNIFER LUCÍA CUESTA GONZÁLEZ

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

2007

**EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE UN
RECUBRIMIENTO DE FOSFATO DE CALCIO OBTENIDO MEDIANTE
ANODIZADO POR PLASMA QUÍMICO (APQ) SOBRE LA ALEACIÓN
Ti6Al4V TRATADO TÉRMICAMENTE**

JENNIFER LUCÍA CUESTA GONZÁLEZ

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

Director: M.Sc. CUSTODIO VÁSQUEZ QUINTERO

Profesor UIS

Codirector: M.Sc. HUGO ARMANDO ESTUPIÑÁN DURÁN

Profesor UIS

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

2008

AGRADECIMIENTOS

La autora agradece a:

Custodio Vasquez Quintero, ingeniero metalúrgico M.Sc, director de esta investigación.

Hugo Armando Estupiñán Durán, ingeniero metalúrgico M.Sc, codirector de este trabajo.

Dario Yezid Peña Ballesteros, ingeniero metalúrgico Ph D, director del Grupo de Investigaciones en corrosión GIC.

Yezid García, ingeniero metalúrgico y miembro del Grupo de Investigaciones en corrosión GIC.

Ricardo Martínez, ingeniero metalúrgico y miembro del Grupo de Investigaciones en corrosión GIC.

A todas las personas que colaboraron en esta investigación.

*Jesucristo, tu eres la razón de mi existir, tú me has dado
todo. Gracias a Ti soy quien soy.*

A ti dedico este trabajo.

Jennifer

A mis padres, Armando y Elvia, quienes me han dado todo sin ninguna condición.

A mis hermanos, Boris, Harry, Geovanny y Xilena, por su constante apoyo.

A mi esposo, Jaime Andrés, por su amor y dedicación.

A mis suegros, Jaime y Martha, porque siempre creyeron que podía lograrlo.

A Mónica Liliana, por su apoyo constante.

Gracias porque estuvieron siempre conmigo...

Jennifer

CONTENIDO

	Pág
INTRODUCCIÓN	14
1. MARCO TEÓRICO	16
1.1. BIOMATERIALES	16
1.1.1. Biocerámicas	16
1.2. ALEACIÓN Ti6Al4V	17
1.3. TRATAMIENTOS DE RECUBRIMIENTO DEL TITANIO	17
1.3.1. Oxidación anódica	18
1.3.1.1. El proceso de anodizado	18
1.3.1.2. Anodizado por medio de un plasma químico (APQ)	19
1.3.1.2.1. Mecanismo del APQ	19
1.4. IMPORTANCIA DE LA CRISTALINIDAD DE UN BIOMATERIAL	20
1.5. TRATAMIENTOS DE CRISTALIZACIÓN DE BIOCERÁMICAS	21
1.5.1. Tratamiento térmico	21
1.6. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA	22
1.6.1. Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)	22
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	24
2.1 REVISIÓN Y ANÁLISIS BIBLIOGRÁFICO	24
2.2. SELECCIÓN DE LAS VARIABLES DEL PROCESO	25
2.3. PUESTA A PUNTO DE LAS TÉCNICAS Y EQUIPOS DE EXPERIMENTACIÓN Y EVALUACIÓN	25
2.3.1. Técnica de experimentación	26
2.3.2. Preparación del electrolito de trabajo	26
2.3.3. Técnicas de evaluación	26
2.3.4. Equipos utilizados	27
2.4. PREPARACIÓN DEL SUSTRATO METÁLICO	27
2.5. OBTENCIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS	28
2.6. REALIZACIÓN DE LOS TRATAMIENTOS TÉRMICOS	28
2.7. EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LOS RECUBRIMIENTOS TRATADOS TÉRMICAMENTE	29
2.7.1. Preparación del electrolito para las pruebas de EIS	29
2.7.2. Evaluación electroquímica	29
2.8. EVALUACIÓN POR MEDIO DE UN SOFTWARE ESTADÍSTICO DE LOS VALORES OBTENIDOS PARA LAS VARIABLES RESPUESTA	30
2.9. CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA Y ANÁLISIS DE LA	30

COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LOS RECUBRIMIENTOS	
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS	31
3.1. ANÁLISIS ELECTROQUÍMICO	31
3.2. ANÁLISIS ESTADÍSTICO	38
3.3. CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA	39
3.3.1. Análisis por SEM y EDS	39
3.4. ANÁLISIS DE COMPOSICIÓN QUÍMICA Y CRISTALINIDAD	41
3.4.1. Análisis por DRX Normal	42
3.4.2. Análisis por DRX Rasante	43
4. CONCLUSIONES	45
5. RECOMENDACIONES	47
6. BIBLIOGRAFÍA	48
7. ANEXOS	51

LISTADO DE ANEXOS

	Pág
ANEXO 1: Complementos teóricos y metodológicos	51
ANEXO 2: Montaje del proceso de anodizado por plasma químico (APQ)	52
ANEXO 3: Esquema del montaje utilizado para la caracterización electroquímica	53
ANEXO 4: Equipos utilizados para los tratamientos térmicos	54
ANEXO 5: Preparación del electrolito para la caracterización electroquímica.	55
ANEXO 6: Datos obtenidos mediante EIS	56
ANEXO 7: Análisis de varianza para la variable Rp	62
ANEXO 8: Análisis completo por DRX Normal	68
ANEXO 9. Análisis completo por DRX rasante	71

LISTADO DE FIGURAS

	Pág
FIGURA 1: Esquema del desarrollo experimental	23
FIGURA 2: Espectros de Impedancia para los recubrimientos APQ tratados a 3 horas y diferentes temperaturas: Log $ Z $ vs Log Frecuencia (izquierda) y Angulo de fase vs Log Frecuencia (derecha). (a) Condición A (b) condición B (c) condición C	30
FIGURA 3: Diagramas de Nyquist obtenidos del análisis por EIS para los recubrimientos APQ tratados a 3 horas y diferentes temperaturas. (a) Condición A (b) condición B (c) condición C	33
FIGURA 4: Circuito equivalente que representa el comportamiento electroquímico en SBF de los recubrimientos obtenidos por APQ antes y después de ser tratados térmicamente	34
FIGURA 5: Comportamiento de la resistencia a la polarización de los recubrimientos analizados con respecto al tiempo y a la temperatura de tratamiento (a) condición A (b) condición B (c) condición C	35
FIGURA 6: Diagrama comparativo de los máximos valores de R_p y sus blancos respectivos para las distintas condiciones APQ	37
FIGURA 7: Micrografías SEM de los recubrimientos obtenidos bajo la mejor condición APQ analizada, antes y después de los tratamientos térmicos a tres horas y diferentes temperaturas: (a) blanco (b) 400°C, (c) 600°C (d) 800°C.	37
FIGURA 8: Espectro EDS del recubrimiento obtenido por APQ (condición B) tratado a 800°C y horas	40
FIGURA 9: Fotografía de probetas de Ti6Al4V recubiertas mediante APQ (condición B) y tratadas a 3 horas y diferentes temperaturas. a) Sin tratamiento térmico, b) tratada a 400°C, c) tratada a 600°C, d) tratada a 800°C	41
FIGURA 10: Perfiles DRX normal de los recubrimientos obtenidos mediante la condición B y tratados a 3 horas y distintas temperaturas. a) Blanco b) 400°C c) 600°C d) 800°C	43
FIGURA 11: Perfiles DRX rasante de los recubrimientos obtenidos mediante la condición B y tratados a 3 horas y distintas temperaturas. a) 400°C b) 600°C c) 800°C	44
FIGURA A.1. Equipos y montaje general utilizados para el proceso de APQ	50
FIGURA A.2. Potenciostato-galvanostato tipo Gamry	51
FIGURA A.3. Montaje en la celda plana	51
FIGURA A.4. Horno tubular	52
FIGURA A.5. Diagramas de Bode y Nyquist de las muestras analizadas (condición A)	55
FIGURA A.6. Diagramas de Bode y Nyquist de las muestras analizadas (condición B)	57
FIGURA A.7. Diagramas de Bode y Nyquist de las muestras analizadas	58

(condición C)

FIGURA A.8. Gráficos de pareto y de efectos principales (a) condición A (b) condición B (c) condición C.

60

FIGURA A.9. Perfiles de DRX de las muestras obtenidas mediante la condición B y tratadas a 3 horas y diferentes temperaturas (a) 400°C (b) 600°C (c) 800°C

68

LISTADO DE TABLAS

	Pág
TABLA 1: Variables del proceso de tratamiento térmico	17
TABLA 2: Técnicas de evaluación aplicadas	25
TABLA A.1: Composición química del Ti6Al4V	26
TABLA A.2: Reactivos para la preparación del electrolito de trabajo	27
TABLA A.3: Matriz de diseño de experimentos	27
TABLA A.4: Reactivo para la preparación de SBF (pH 7.25, 1 L).	55
TABLA A.5: Valores de resistencia a la polarización de las muestras analizadas	59

RESUMEN

TÍTULO:

EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE UN RECUBRIMIENTO DE FOSFATO DE CALCIO OBTENIDO MEDIANTE ANODIZADO POR PLASMA QUÍMICO SOBRE LA ALEACIÓN Ti6Al4V TRATADO TÉRMICAMENTE

AUTOR:

Jennifer Lucía Cuesta González **.

PALABRAS CLAVES:

APQ, anodizado por plasma químico, bioactivos, EIS, fosfato de calcio, recubrimientos, tratamiento térmico, Ti6Al4

DESCRIPCIÓN DEL CONTENIDO:

Los fosfatos de calcio (CaP) se utilizan como recubrimientos bioactivos debido a que aumentan la oseointegración de las superficies de las prótesis, sin que éstas pierdan las excelentes propiedades mecánicas que les proporcionan los metales que se utilizan como superficie para su fabricación. Una de las técnicas más eficaces para la deposición de recubrimientos de fosfato de calcio en metales es el anodizado por plasma químico (APQ), el cual genera capas de TiO_2 y fosfatos de calcio, amorfos y cristalinos. En este trabajo se obtuvieron recubrimientos de este tipo, los cuales fueron tratados térmicamente con el fin de disminuir el porcentaje de fases amorfas presentes en el recubrimiento. Estos tratamientos de cristalización se realizaron a temperaturas entre 400 y 800°C y durante tiempos de tratamiento distintos (1-3 horas) con el fin de observar la influencia de estas variables en el comportamiento electroquímico de los recubrimientos así como en su morfología y composición química. Para esto se empleó la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido-espectroscopía de energía dispersa (SEM-EDS). Se encontró que un tratamiento térmico de cristalización entre 1 y 3 horas disminuye la velocidad de degradación de los recubrimientos tratados y que la temperatura de tratamiento influye significativamente en su cristalinidad.

* Trabajo de grado

* Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Química.

Director: Custodio Vasquez Quintero. M. Sc. Codirector: Hugo Armando Estupiñán M.Sc.

ABSTRACT

TITLE

EVALUATION OF ELECTROCHEMICAL BEHAVIOUR OF CALCIUM PHOSPHATE COATING OBTAINED BY CHEMICAL PLASMA ANODIZING ON Ti6Al4V ALLOY AFTER HEAT TREATMENT

AUTHOR

Jennifer Lucía Cuesta González **.

KEYWORDS: bioactive, calcium phosphate, coating, EIS, MAO, anodic spark deposition, heat treatment, thermal, Ti6Al4.

DESCRIPTION

Biomaterials like calcium phosphates are used as bioactive coatings because they increase the osteointegration of the prosthesis surface without loss of mechanical efficiency of metallic substrate. One of many effective techniques of calcium phosphate coating deposition is chemical plasma anodizing which generates TiO_2 and amorphous and crystalline calcium phosphates coating. In this investigation it was obtained ASD coatings which were treated with temperatures between 400 and 800°C, and times of treatment between 1 and 3 hours in order to diminish the percentage of amorphous phases in the coating and to observe the influence of time and temperature in electrochemical behaviour, morphology and chemical composition of coatings. The analysis was made with electrochemical impedance spectroscopy (EIS), X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM-EDS) techniques. It was founded that crystallization heat treatment between 1 and 3 hours diminishes dissolution rate of treated coatings and treatment temperature influences their crystallinity.

* Degree Project

* Physical-chemical Engineering Faculty, chemical Engineering

Director: Custodio Vasquez Quintero. M. Sc. Codirector: Hugo Armando Estupiñán M.Sc.

INTRODUCCIÓN

La restauración exitosa de tejidos óseos depende no sólo de las buenas propiedades mecánicas del material que se elige para la fabricación de implantes sino también de su bioactividad, la cual permite una rápida oseointegración entre el hueso y éste. Debido a la dificultad que surge al tratar de encontrar estas dos características en un solo material, se han desarrollado técnicas de modificación superficial con el fin de depositar fosfatos de calcio en la superficie de metales, y de esta manera obtener un material con excelentes propiedades mecánicas y una mejor bioactividad [1].

Para el desarrollo de esta investigación se utilizó la aleación Ti6Al4V ELI como sustrato, al cual se le aplicó un recubrimiento de fosfato de calcio mediante la técnica Anodizado por plasma químico (APQ). El APQ consiste en la formación de una capa de óxido de titanio en la superficie del sustrato mediante un anodizado. Esta capa es llevada a su límite de ruptura dieléctrica. Durante este proceso ocurre una elevación brusca de temperatura y se produce un desprendimiento de gas lo cual permite la formación de un plasma químico y posteriormente la deposición de los iones calcio y fósforo sobre la capa de óxido [2]. Estos recubrimientos generalmente exhiben una buena adherencia y mejoran la resistencia a la corrosión [3].

Según algunos investigadores, la velocidad de degradación de un recubrimiento depende de su grado de cristalinidad, siendo los más cristalinos, más resistentes a la corrosión que aquellos que poseen fases amorfas en sus estructuras [5]. Trabajos anteriores muestran que los recubrimientos APQ presentan fases amorfas en su estructura [4], por esta

razón en esta investigación se logró mejorar la cristalinidad de los recubrimientos obtenidos mediante tratamientos térmicos realizados a tres temperaturas diferentes durante tres tiempos de tratamiento distintos.

Los recubrimientos tratados térmicamente fueron evaluados mediante Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS), en una solución SBF (fluido fisiológico simulado) con el propósito de simular las condiciones reales del comportamiento de un biomaterial en el cuerpo humano [1]. La interpretación de los datos de EIS se realizó mediante los diagramas de Bode y Nyquist, los cuales permitieron obtener información de los procesos faradaicos y no faradaicos que tuvieron lugar en la interfase recubrimiento/electrolito y de esta manera interpretar los fenómenos de corrosión y de adsorción [6]. De igual manera se analizó la morfología y composición química de los recubrimientos mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Espectroscopía de Energía Dispersa (EDS) y Difracción de Rayos X (DRX).

Los resultados obtenidos permitieron concluir que la resistencia a la polarización se favoreció de manera significativa al aumentar el tiempo de sostenimiento del tratamiento térmico. La temperatura de tratamiento afectó este parámetro de manera creciente dependiendo de las condiciones a las que fueron obtenidos los recubrimientos. Además, los tratamientos térmicos analizados aumentaron la cristalinidad de los recubrimientos APQ.

1. MARCO TEÓRICO

1.1. BIOMATERIALES

Este tipo de materiales está diseñado para interactuar con sistemas biológicos con el fin de restaurar o sustituir algún tejido, órgano función del cuerpo. Por tal motivo es necesario que sea resistente a la corrosión, que tenga propiedades mecánicas adecuadas para la aplicación para la cual se requiere y, principalmente, que sea biocompatible tanto química como biológica y mecánicamente [5]. La biocompatibilidad de un material se evalúa de acuerdo con la reacción del cuerpo frente al mismo. Un material biocompatible es asimilado por el cuerpo sin causarle daño ya que sus productos de degradación no son tóxicos para éste. Además propiedades como ductilidad, fluencia y resistencia a la rotura hacen parte de las características de un material biocompatible [1].

1.1.1. Biocerámicas

Como su nombre lo indica, las biocerámicas son cerámicas que se utilizan en la reparación y reconstrucción de partes del cuerpo que han sido lesionadas o parcialmente destruidas [5]. Este tipo de material fue utilizado primeramente en odontología debido a su resistencia a la compresión y su apariencia estética. Los buenos resultados obtenidos en este tipo de aplicaciones llevó a extender su uso en la fabricación de implantes óseos [7].

La hidroxiapatita, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, es el principal constituyente inorgánico de los tejidos óseos y dentales. Por este motivo, ha sido empleada como biomaterial o como uno de los componentes de biomateriales compuestos, destinados a reparaciones o sustituciones óseas [8]. La hidroxiapatita puede obtenerse a partir de huesos humanos o de otra especie animal; por transformación de materiales naturales como los esqueletos minerales de los

corales y equinodermos; o puede ser sintetizada artificialmente. Dependiendo del origen y del método de síntesis, resultarán materiales con gran variabilidad físico-química y morfológica. Siendo así, pueden obtenerse distintas hidroxiapatitas para satisfacer los requisitos de aplicaciones clínicas específicas [9].

1.2. ALEACIÓN Ti6Al4V

Un de las aleaciones más utilizadas en la fabricación de implantes para soporte de carga es la aleación Ti6Al4V o ASTM F136 ya que es resistente a la corrosión a temperaturas altas y moderadas y tiene un módulo de elasticidad y densidad bajos con respecto a otros metales, lo que le permite presentar un comportamiento mecánico semejante al del hueso y así mantener un equilibrio de cargas entre el hueso y el implante [10]. Además es biocompatible y es capaz de integrarse con los huesos y tejidos. Estas características se requieren de un material para poder estar en contacto continuo con el hueso y otros tejidos del cuerpo humano. La composición típica de la aleación de Ti6Al4V se muestra en la tabla A.1 del anexo 1 [11].

1.3. TRATAMIENTOS DE RECUBRIMIENTO DEL TITANIO

Pese a que el titanio es un metal que cumple con los requerimientos básicos para estar en contacto con el tejido óseo, en los últimos 20 años se han desarrollado un gran número de tratamientos superficiales para mejorar su capacidad de oseointegración y se han utilizados los materiales cerámicos para lograr este fin. La razón principal para recubrir el implante con un material cerámico es la rapidez de la formación del hueso nuevo sobre la superficie. Se ha demostrado que estos recubrimientos son muy eficientes en la unión implante/hueso así como en la reducción de la formación de tejidos fibrosos a la interfaz [2].

1.3.1. Oxidación anódica

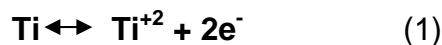
Una de las técnicas mayormente empleada para la modificación superficial de metales como titanio y aluminio es la oxidación anódica. Esta técnica permite modificar el espesor de la capa externa de óxido, así como la composición química y la morfología con el propósito de mejorar la resistencia a la corrosión y al desgaste del material [2].

1.3.1.1. El proceso de anodizado

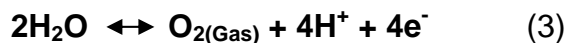
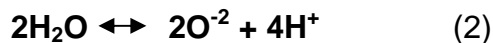
Mediante el proceso de oxidación anódica es posible obtener una capa de óxido en la superficie del ánodo; ésta se debe a las reacciones en los electrodos, combinadas con la difusión de iones de oxígeno y del metal.

Las capas obtenidas mediante oxidación anódica suele ser gruesas, de coloración característica y con revestimientos porosos. Los óxidos anódicos obtenidos pueden poseer características fisicoquímicas, morfológicas y estructurales específicas, modificando adecuadamente los parámetros como potencial anódico, densidad de corriente, composición y temperatura del electrolito [12]. Para el caso específico del titanio, las reacciones químicas principales que ocurren durante la oxidación anódica son las siguientes:

En la interfase Ti/óxido de Ti:



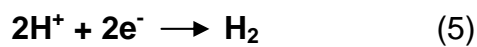
En la interfase óxido de Ti/electrolito:



En ambas interfases:



En el cátodo:



El proceso de anodizado puede desarrollarse a voltaje constante y corriente variable o viceversa [2].

1.3.1.2. Anodizado por medio de un plasma químico (APQ)

El proceso de anodizado puede llevarse a cabo a voltajes que sobrepasen el límite dieléctrico de la capa de óxido que normalmente se obtiene. Bajo estas condiciones surge una técnica que se conoce como Anodic Spark Discharge (ASD) [2] o Microarc oxidation (MAO) [13]. En países de habla hispana se le llama Anodizado por medio de un plasma químico (APQ). Más específicamente consiste en una anodización a alto voltaje en una solución electrolítica, cuyos iones quedan incorporados en la capa de óxido como consecuencia del proceso de fusión en la superficie, inducida por la alta temperatura del plasma que se forma en el proceso. La alta temperatura es generada por la producción al azar de chispas originadas durante el proceso por la ruptura dieléctrica de la gruesa capa de óxido. Mediante esta técnica es posible obtener capas de óxido enriquecidas con los electrolitos originalmente disueltos en el medio. Los recubrimientos obtenidos de esta manera poseen buenas propiedades mecánicas y químicas así como un grado de porosidad considerable [2].

1.3.1.2.1 Mecanismo del APQ

El proceso tiene lugar en una celda electrolítica y se puede obtener bien en condiciones galvanostáticas o bien potencioestáticas. Se compone de 3 pasos: anodizado, ruptura dieléctrica y crecimiento del recubrimiento. Inicialmente, mediante un anodizado a bajo voltaje, se forma una barrera dieléctrica en la superficie del ánodo, la cual se incrementa debido a la deposición de aniones. Si el proceso se lleva a cabo a corriente constante, el voltaje aumentará en forma lineal; la corriente presentará el mismo comportamiento si el proceso se da a voltaje constante. Cuando la diferencia

de potencial aplicada entre el ánodo y el cátodo excede el límite dieléctrico de la capa anódica, ocurre una ruptura de la misma y aparece un sin número de chispas alrededor del metal anodizado. Estas chispas podrían ser consecuencia del efecto de descarga ocasionado por las burbujas de gas que permanecen en la superficie del ánodo, además de la presencia de burbujas de oxígeno que se podrían encontrar atrapadas en el recubrimiento y que perturban su crecimiento pero que finalmente se incorporan a éste [14].

1.4. IMPORTANCIA DE LA CRISTALINIDAD DE UN BIOMATERIAL

Recientemente se ha venido investigando acerca de la influencia de la cristalinidad en la bioactividad de recubrimientos de fosfato de calcio destinados para regeneración de tejidos duros.

La bioactividad es una propiedad fundamental en los materiales utilizados para aplicaciones ortopédicas y dentales. Algunos investigadores han sugerido evaluarla sumergiendo el material estudiado en un Fluido Fisiológico Simulado (SBF: Simulated Body Fluid) [1, 3, 4, 13]. Se considera que aquel material que forma apatita en la interfase SBF- recubrimiento, también puede hacerlo en un cuerpo vivo y puede enlazar los huesos a través de la apatita. En otras palabras, la capacidad de formación de apatita en presencia de SBF se considera como una medida de la bioactividad *in vivo* del material [1].

Daquin Wei, junto con sus colaboradores, en el año 2007, estimó los efectos de un tratamiento térmico en la estructura y bioactividad *in vitro* de un recubrimiento de TiO_2 y fosfato de calcio amorfo obtenido por MAO y encontró que, después de tratar térmicamente el recubrimiento entre 400 y 800°C, la cristalinidad del TiO_2 aumentó, al igual que la capacidad de formación de apatita, lo que lo llevó a concluir que la cristalinidad de un recubrimiento favorece su bioactividad [4].

De acuerdo con investigaciones anteriores, la cristalinidad influye también en la resistencia a la polarización de los recubrimientos cerámicos, de manera que la biodegradabilidad decrece al incrementar la cristalinidad y el tamaño de grano de la cerámica [5].

En 1996, M. Nagano junto con sus colaboradores, evaluó la adherencia y la resistencia a la degradación de recubrimientos de fosfato de calcio amorfo e hidroxiapatita cristalina con el fin de establecer diferencias y encontró que los recubrimientos cristalinos poseen mayor resistencia a la corrosión; sin embargo, concluyó que los recubrimientos de fosfato de calcio presentan mejores propiedades de oseointegración [15].

Otros investigadores han concluido que las fases amorfas, que poseen una solubilidad más alta que la hidroxiapatita cristalina, pueden acelerar la fijación del implante con el tejido óseo y promover la rápida reconstrucción ósea [16]. Sin embargo, un muy alto contenido de fase amorfa en el recubrimiento puede causar una excesiva disolución y consecuentemente reduciría la fiabilidad del mismo [8].

A pesar de que se requiere una investigación más profunda acerca del tema, es posible sugerir, de acuerdo con lo anterior, que la cristalinidad influye de manera positiva en la bioactividad y resistencia a la polarización de un recubrimiento de fosfato de calcio destinado para aplicaciones ortopédicas y dentales.

1.5. TRATAMIENTOS DE CRISTALIZACIÓN DE BIOCERÁMICAS

1.5.1 Tratamiento térmico

Estudios anteriores afirman que los recubrimientos obtenidos mediante la técnica APQ presentan fases amorfas en su superficie [1, 2, 3, 4].

Debido a las ventajas que le otorga la cristalinidad a un recubrimiento, se ha optado por modificar la estructura de los recubrimientos obtenidos por APQ con el fin de aumentar la cristalinidad de los mismos [4]. Entre los procesos adoptados para lograr este fin, el tratamiento térmico ha sido considerado como uno de los métodos más efectivos para cristalizar fases amorfas presentes en los recubrimientos de fosfato de calcio [4, 8, 17]

El tratamiento térmico consiste en el calentamiento lento de la muestra hasta llegar a la temperatura de tratamiento. Cuando se obtiene la temperatura deseada, se continúa el calentamiento a temperatura constante durante un tiempo determinado para permitir que ocurran cambios de fase [5]. Transcurrido el tiempo de calentamiento, se deja enfriar lentamente las muestras hasta temperatura ambiente. Generalmente el tratamiento térmico se lleva a cabo en hornos comunes [4, 8, 17]. Es necesario contar con una atmósfera oxidante para que el proceso sea exitoso. Se requiere que el calentamiento que se realiza para obtener la temperatura de tratamiento y el enfriamiento posterior al tratamiento sean lentos para impedir al máximo la acumulación de esfuerzos residuales en la superficie del material y así evitar la ruptura del mismo [7].

1.6 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

1.6.1 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

Esta técnica consiste en la aplicación de un potencial eléctrico de frecuencia variable al material estudiado y en la medición en el campo complejo de la intensidad de corriente resultante, se mide el desfase respecto a la frecuencia del potencial aplicado, lo que requiere el uso de un analizador de frecuencias. A partir de las mediciones de desfase y de la amplitud de la corriente resultante, es posible obtener la impedancia de transferencia electroquímica del material estudiado, en forma de número complejo, del cual

pueden ser separadas las componentes real e imaginaria mediante un análisis matemático adecuado.

La interpretación de los resultados experimentales en términos de parámetros de corrosión requiere el uso de una analogía entre el sistema material-medio estudiado y un circuito eléctrico. Existe una amplia variedad de circuitos que modelan diferentes comportamientos electroquímicos de manera aproximada, si bien en los materiales comúnmente usados como biomateriales, el número de circuitos aplicables se reduce en gran medida.

Un parámetro importante en la caracterización electroquímica es la resistencia a la polarización **R_p** , ya que este valor representa de forma indirecta la velocidad de degradación de un material.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

La figura 1 muestra un esquema de la metodología desarrollada para cumplir los objetivos trazados en este proyecto de investigación.



Figura 1. Esquema del desarrollo experimental

2.1. REVISIÓN Y ANÁLISIS BIBLIOGRÁFICO

En esta etapa se llevó a cabo la búsqueda, selección, adquisición y revisión de la información requerida para iniciar el desarrollo del trabajo. Se consultó libros, bases de datos y fuentes de información acerca de trabajos anteriores relacionado con la técnica APQ y tratamientos térmicos de recubrimientos de fosfato de calcio. Se realizó una clasificación según el año de publicación, autor y resultados obtenidos con el fin de facilitar el manejo de información.

2.2. SELECCIÓN DE LAS VARIABLES DEL PROCESO

A partir del análisis bibliográfico y pruebas preliminares fue posible la determinación de las variables dependientes e independientes, y los rangos de trabajo. Las variables del proceso se muestran en la tabla 2.

Tabla 1. Variables del proceso de tratamiento térmico

VARIABLE INDEPENDIENTE	PARÁMETROS		
Temperatura de tratamiento (°C)	400	600	800
Tiempo de tratamiento (h)	1	2	3

Cada diseño experimental se realizó para tres de las mejores condiciones de obtención de los recubrimientos APQ, con base en una investigación realizada anteriormente por el Grupo de Investigaciones en Corrosión (GIC) [19].

Condiciones de obtención: A :(4 minutos, 400 mA, 0 rpm)

B :(2 minutos, 600 mA, 0 rpm)

C :(2 minutos, 600 mA, 350 rpm)

A partir de estos valores fue posible determinar el número de ensayos a realizar. La matriz de diseño de experimentos (diseño 3²) se encuentra en la tabla A.3 del anexo 1. Esta matriz se aplicó para cada condición de obtención por separado. Los experimentos se realizaron de manera aleatoria, sin llevar un orden estándar de la matriz de diseño.

2.3. PUESTA A PUNTO DE LAS TÉCNICAS Y EQUIPOS DE EXPERIMENTACIÓN Y EVALUACIÓN

Con base en la bibliografía revisada y en las variables seleccionadas, fue posible precisar las técnicas y equipos de evaluación y experimentación, así como los reactivos necesarios.

2.3.1. Técnica de experimentación

La técnica utilizada para la obtención de los recubrimientos fue Anodizado por Plasma Químico (APQ). El montaje utilizado para llevar a cabo el proceso se muestra en el anexo 2.

2.3.2. Preparación del electrolito de trabajo

El electrolito utilizado para la obtención de los recubrimientos fue preparado con base en trabajos anteriores [4, 19]. La tabla A.2 del anexo 1 muestra los reactivos empleados para la preparación del electrolito.

La solución se preparó con agitación constante y calentamiento a 40°C en agua destilada. Luego se aforó a 1 litro con agua destilada y posteriormente se le ajustó el PH a 12 con una solución 2 M de Hidróxido de sodio (NaOH).

2.3.3. Técnicas de evaluación

La tabla 3 muestra las técnicas de evaluación empleadas con su respectiva descripción

Tabla 2. Técnicas de evaluación aplicadas

TÉCNICA	JUSTIFICACIÓN
Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)	Características eléctricas del recubrimiento Resistencia a la polarización, Impedancias, Capacitancia de la doble capa e Inductancias
Difracción de Rayos X (DRX)	Análisis de composición de las fases cristalinas depositadas e índice de cristalinidad del recubrimiento
Microscopía Electrónica de Barrido y Espectrometría de Energía Dispersa (SEM – EDS)	Morfología del recubrimiento, análisis elemental de las fases

2.3.4. Equipos utilizados

- Plancha de calentamiento con agitación magnética. Marca SCHOTT
- Balanza marca Mettler AE 240.
- Celda de acero inoxidable
- Fuente de potencia galvanostática/potenciostática de 2.5 A y 500V de corriente directa.
- Electrodo de referencia de calomel saturado
- Electrodo auxiliar de grafito
- Celda plana
- Potenciostato/Galvanostato tipo Gamry
- Horno tubular
- Microscopio electrónico de barrido de sonda EDS. Marca JEOL JSM-5910 LV SCANNING ELECTRON
- Difractómetro de polvo. Marca RIGAKU modelo D/MAX IIIB.
- Difractómetro razante...

2.4. PREPARACIÓN DEL SUSTRATO METÁLICO

Se utilizaron probetas de Ti6Al4V de forma cilíndrica con 12 mm de diámetro (aproximadamente 3.016 cm² de área expuesta) y de 2 mm de espesor, sometidas a las siguientes etapas de preparación:

- **Pulido:** se realizó en húmedo sobre papel abrasivo desde #180 hasta #600.
- **Limpieza:** se sometieron a limpieza en baño ultrasónico con acetona durante 10 minutos, con calentamiento a 40°C.
- **Secado:** finalmente fueron secadas con aire frío en flujo laminar y posteriormente guardadas en bolsas individuales de polietileno herméticamente cerradas.

2.5. OBTENCIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS

Se realizó el montaje mostrado en el anexo 2. Se utilizó un volumen aproximado de 300 ml. de solución del electrolito de trabajo en una celda de acero inoxidable, la cual sirvió también como cátodo en el proceso. Se sumergió completamente la probeta con la ayuda de un soporte del mismo material de ésta. Se ajustaron las conexiones teniendo en cuenta que la conexión positiva correspondía a la probeta (ánodo) y la negativa a la celda (cátodo), verificando la conductividad de cada una. Se ajustaron los parámetros de operación en la fuente de potencia galvanostática/potenciostática, de acuerdo con la condición de obtención deseada. El proceso se llevó a cabo galvanostáticamente y se registró cada 10 segundos el cambio en el voltaje hasta que el sistema se estabilizó en la corriente de trabajo. Transcurrido el tiempo de trabajo, la probeta fue retirada de la solución, lavada con agua destilada, secada con aire frío en flujo laminar y finalmente, se guardó en un desecador hasta su próxima utilización.

Adicionalmente se obtuvieron recubrimientos de APQ para las tres condiciones establecidas inicialmente, los cuales no fueron tratados térmicamente con el fin de utilizarlos como blancos para una posterior comparación de resultados.

2.6. REALIZACIÓN DE LOS TRATAMIENTOS TÉRMICOS

Los tratamientos térmicos fueron realizados en un horno tubular (ver anexo 4). Se agruparon las probetas tipo A, B y C que fueron tratadas a las mismas condiciones de tiempo y temperatura. Se colocaron sobre una rejilla metálica con el fin de exponer las dos caras de la probeta al ambiente de tratamiento. Debido a que se requería de una atmósfera oxidante, se trabajó aprovechando el aire confinado dentro del horno al cerrarlo herméticamente. El calentamiento se llevó a cabo aproximadamente a una velocidad de

20°C/min hasta llegar a la temperatura de trabajo. Luego, se continuó el calentamiento, a temperatura constante, durante el tiempo de trabajo. Finalizado el tratamiento térmico, las probetas permanecieron dentro del horno para ser enfriadas libremente hasta temperatura ambiente.

2.7. EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LOS RECUBRIMIENTOS TRATADOS TÉRMICAMENTE

2.7.1. Preparación del electrolito para las pruebas de EIS

Con el objetivo de simular las especies iónicas del fluido corporal humano, que representan una mayor reactividad hacia el sistema, se preparó un fluido fisiológico simulado (SBF) de Kokubo [20], para someter las muestras a caracterización electroquímica. La solución se preparó a una temperatura de 37° C ajustada a un pH de 7.25. En el anexo 5 se puede apreciar la composición de la solución y su preparación.

2.7.2. Evaluación electroquímica

La caracterización electroquímica se llevo a cabo por medio de la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) en un Potenciostato/Galvanostato tipo Gamry, bajo las siguientes condiciones de experimentación:

- Aplicación de una onda de potencial sinusoidal de 32 mV.
- Tiempo de estabilización de la celda electroquímica: 15 minutos
- Rango de frecuencia [100.000 - 0.01] Hz.
- Densidad de datos de 7 puntos por década de frecuencia

El equipo utilizado y el montaje de la celda se pueden apreciar en el anexo 3.

2.8. EVALUACIÓN POR MEDIO DE UN SOFTWARE ESTADÍSTICO DE LOS VALORES OBTENIDOS PARA LAS VARIABLES RESPUESTA

Los diagramas de Bode y Nyquist obtenidos mediante las pruebas de EIS permitieron el cálculo de las resistencias a la transferencia de carga (Resistencia a la polarización) de cada recubrimiento analizado. Estos valores fueron introducidos en un software estadístico con el objetivo de evaluar la influencia de cada una de las variables independientes seleccionadas sobre la variable respuesta.

2.9. CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA Y ANÁLISIS DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LOS RECUBRIMIENTOS

A partir del análisis estadístico se seleccionaron las muestras con las condiciones mas apropiadas, las cuales fueron caracterizadas morfológicamente mediante Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) con sonda de EDS. La técnica SEM permitió evaluar la morfología del recubrimiento a diferentes aumentos. 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 mediante Difracción de rayos X normal y rasante (DRX).

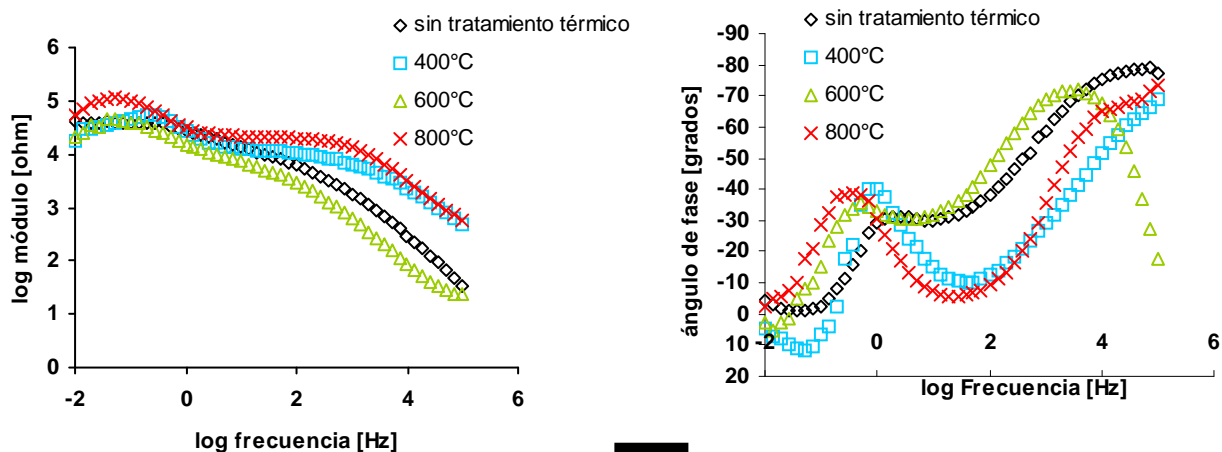
2.10. INFORME FINAL

Después de obtenidos los resultados de las pruebas pertinentes, se realizó un análisis de resultados el cual, junto con la información que respalda esta investigación, fue registrada en el presente documento.

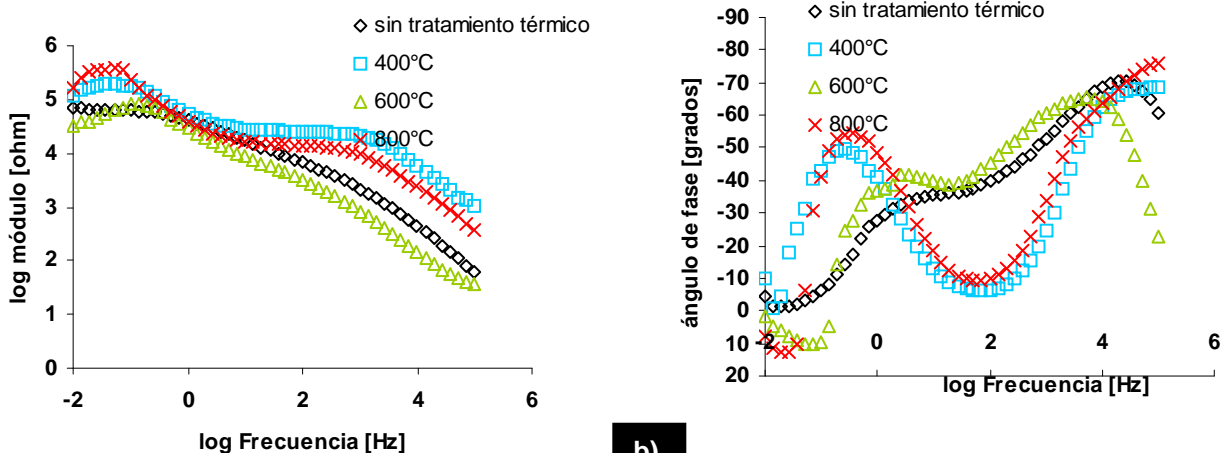
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1. ANÁLISIS ELECTROQUÍMICO

Se aplicó la técnica EIS, empleando un Potenciostato/Galvanostato tipo Gamry. El análisis electroquímico se realizó por separado para cada condición de obtención A (4 min, 400 mA, 0 rpm), B (2 min, 600 mA, 0 rpm) y C (2 min, 600 mA, 350 rpm). En la figura 2 se compara los diagramas de Bode de las muestras tratadas térmicamente a 3 horas y a 400, 600 y 800°C con el blanco correspondiente a cada condición de obtención. Los diagramas de Bode de las demás pruebas realizadas se encuentran en las figuras A. 5, A.6 y A.7 del anexo 6.



a)



b)

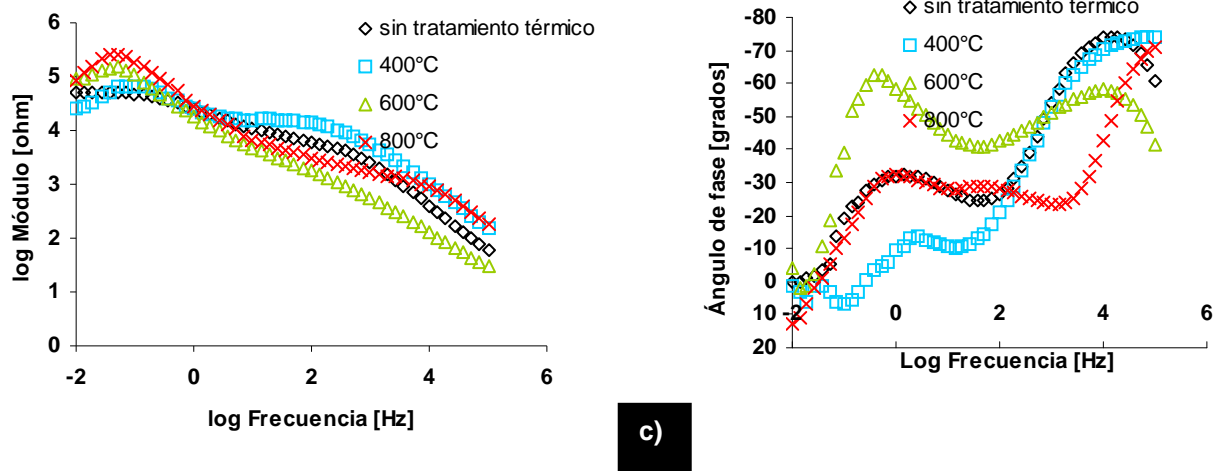


Figura 2. Espectros de Impedancia para los recubrimientos APQ tratados a 3 horas y diferentes temperaturas: Log $|Z|$ vs Log Frecuencia (izquierda) y Ángulo de fase vs Log Frecuencia (derecha). (a) Condición A (b) condición B (c) condición C.

Para facilitar el análisis de los distintos diagramas de Bode, se propuso subdividirlos en tres zonas: altas, medias y bajas frecuencias:

Se observó en la zona de alta frecuencia (entre 1.000 y 100.000 Hz) que el comportamiento del logaritmo del módulo de impedancia es creciente con respecto al logaritmo de la frecuencia, ya que las curvas que lo representan tienen pendientes entre -0.5 y -0.9 (téngase en cuenta que la frecuencia reportada por el equipo va desde valores mayores a menores). Este comportamiento es propio de sistemas capacitivos. La tendencia altamente capacitiva inicial reflejada en las curvas de ángulo de fase vs logaritmo de impedancia se atribuye a la interfase electrodo-electrolito (SBF). Los perfiles mostrados en los diagramas de Bode indican la posible presencia de poros en los recubrimientos, lo cual podría beneficiar la oseointegración del material con el hueso ya que se produce el crecimiento del mismo a través de estos [5]. Esto fue confirmado por las micrografías obtenidas por SEM (figura 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 400 y 800°C, lo cual es característico de comportamientos resistivos. Se presentó un brusco decrecimiento del ángulo de fase, desde valores superiores a -70° hasta valores inferiores a -15° . 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° [21]. Esto posiblemente es causado por el aumento en el pronunciamiento de las líneas de ruptura dieléctrica del recubrimiento que se originan en el proceso APQ, debido al rompimiento de la capa de óxido de titanio. Las líneas de ruptura se acentúan por la dilatación térmica ocasionada por las altas temperaturas a las que fueron sometidos los recubrimientos (ver SEM), lo cual incrementa el transporte iónico hacia la interfase metal/recubrimiento y, a su vez, la conductividad del recubrimiento. Sin embargo, en este caso se presentó un fenómeno sinérgico, ya que la cristalización de las fases amorfas del recubrimiento mejoraron la resistencia a la transferencia de carga [5]. No ocurrió lo mismo con el blanco y con la muestra tratada a 600°C, ya que los ángulos de fase, sólo decrecieron hasta un mínimo de -40° y la tendencia del logaritmo del módulo de impedancia permanece igual que en la zona mencionada anteriormente. Es posible que este comportamiento de la muestra tratada a 600°C se haya debido a una posible transformación de fase a dicha temperatura.

En la zona de baja frecuencia (entre 0.01 y 1 Hz) los perfiles presentaron una tendencia creciente en el módulo de impedancia a medida que disminuyó la frecuencia. Los valores de ángulo de fase disminuyen desde rangos entre -50° y -40° hasta 0° , típico de comportamientos resistivos. La curva $\log Z$ vs \log Frecuencia correspondiente al blanco (muestra no tratada térmicamente) llegó a su máximo valor de impedancia en el cual se mantuvo hasta llegar al valor más bajo de frecuencia analizado. Sin embargo, en los perfiles correspondientes a las muestras tratadas térmicamente ocurrió un notable

decrecimiento en la impedancia a muy bajas frecuencias. Este comportamiento indica la presencia de una inductancia la cual corresponde posiblemente a un proceso no faradaico. Esto se vió reflejado también en los diagramas de Nyquist (figura 3), ya que los valores que correspondieron a frecuencias bajas presentaron una componente imaginaria negativa. El perfil correspondiente al blanco en el diagrama de Nyquist comparativo no mostró dicho comportamiento, lo que indica que este fenómeno se presentó sólo en las muestras tratadas térmicamente. La presencia de una inductancia representa un fenómeno de adsorción de especies provenientes del SBF sobre el recubrimiento. Esta adsorción es característica de los materiales bioactivos, capaces de generar oseointegración.

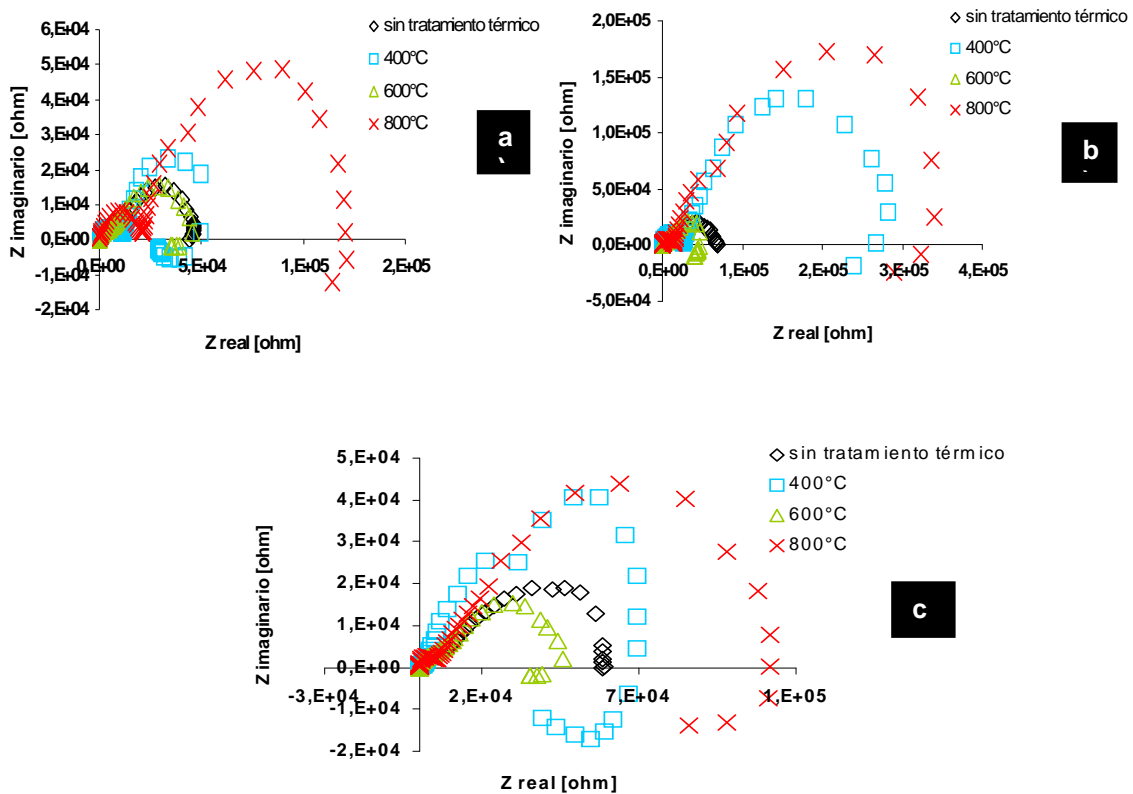


Figura 3. Diagramas de Nyquist obtenidos del análisis por EIS para los recubrimientos APQ tratados a 3 horas y diferentes temperaturas. (a) Condición A (b) condición B (c) condición C

Los diagramas de Nyquist permitieron ver la presencia de dos constantes de tiempo correspondientes a las interfases SBF/recubrimiento y recubrimiento/sustrato. A partir de los diagramas de Bode y Nyquist fue posible obtener una aproximación del comportamiento del recubrimiento en estudio en SBF mediante un circuito equivalente, donde cada constante de tiempo dependiente de la frecuencia corresponde a un sistema RC, los cuales se han asumido como resistencias y capacitancias puras para facilitar el entendimiento básico de los fenómenos electroquímicos ocurridos (figura 4). Las interacciones entre las constantes de tiempo y el proceso faradaico identificado se han organizado en serie debido a las diferencias en la naturaleza conductora de cada una de las interfases analizadas. En la figura 4 se diferencia una resistencia de la solución (R_s) a altas frecuencias, una capacitancia y una resistencia correspondiente a la información de la doble capa en la interfase electrolito/ recubrimiento (C_{capa} y R_{capa}), una capacitancia y una resistencia correspondiente a la información de la doble capa en la interfase metal/recubrimiento C_{DC} y R_{DC} , y una inductancia, con cierta dependencia de la frecuencia, con su respectiva resistencia $L_{\text{ad}} y R_L$.

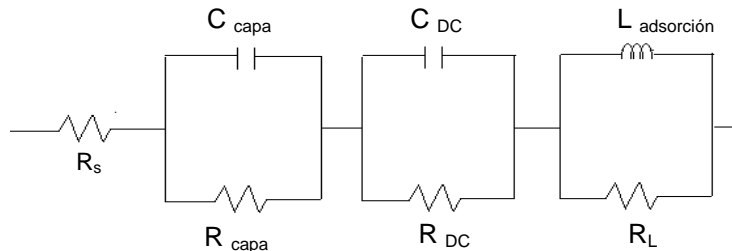


Figura 4. Circuito equivalente que representa el comportamiento electroquímico en SBF de los recubrimientos obtenidos por APQ antes y después de ser tratados térmicamente

Un parámetro de gran importancia en la caracterización electroquímica es la resistencia a la polarización (R_p) o resistencia a la transferencia de carga, la cual establece la cinética de degradación del recubrimiento sometido a SBF. La tabla A.5 mostrada en el anexo 6 presentan los valores de R_p para cada una de las muestras examinadas. La figura 5 muestra el cambio de la R_p con

respecto a la variación en la temperatura y tiempo de tratamiento para cada una de las condiciones de obtención de los recubrimientos APQ.

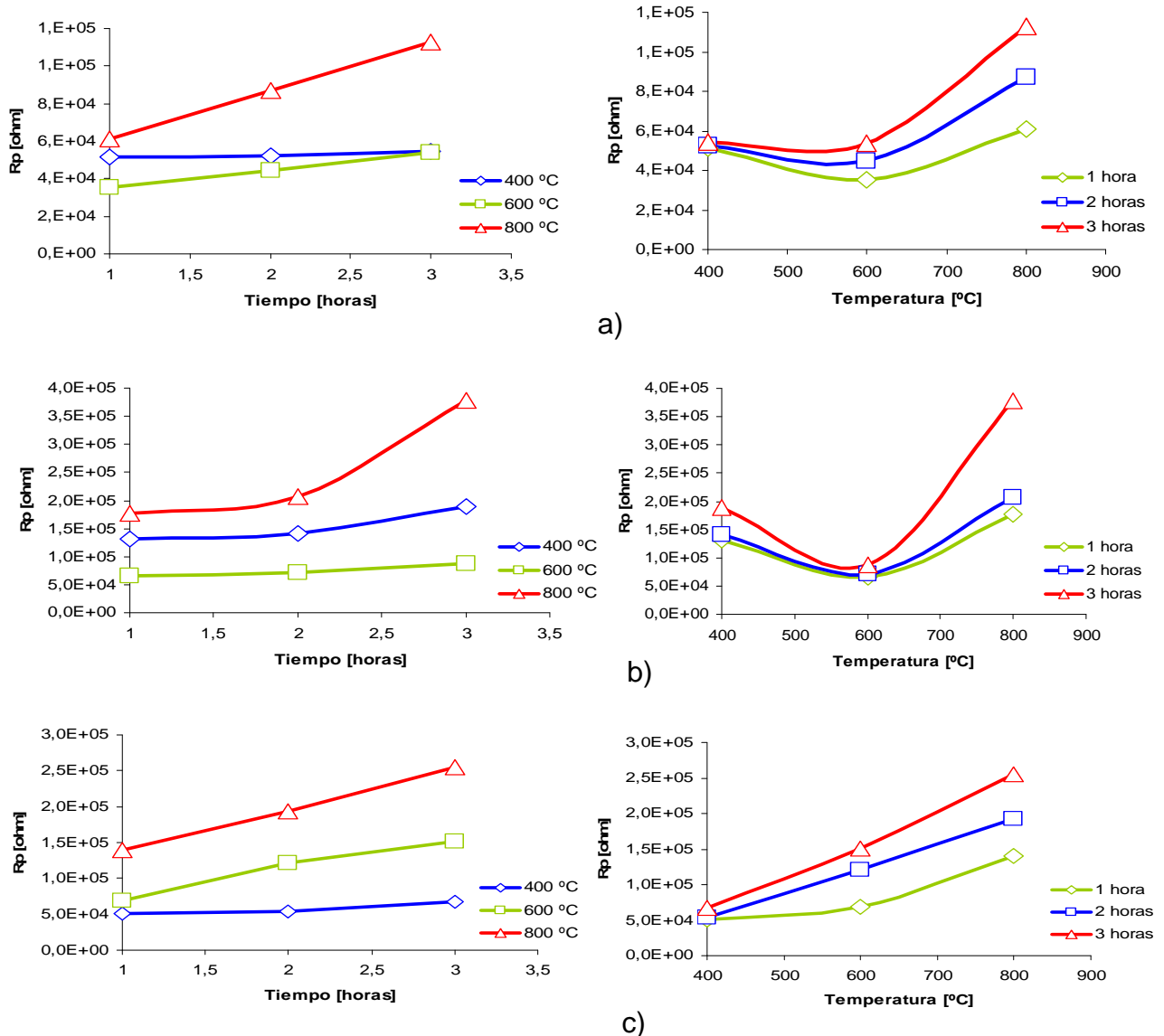


Figura 5. Comportamiento de la resistencia a la polarización de los recubrimientos analizados con respecto al tiempo y a la temperatura de tratamiento (a) condición A (b) condición B (c) condición C.

Las gráficas de la izquierda en la figura 5 muestran el comportamiento de la R_p cuando se varía el tiempo de tratamiento térmico. Es posible observar que la resistencia a la transferencia de carga (R_p) es directamente proporcional al tiempo de tratamiento, independientemente de la condición de

obtención y de la temperatura de tratamiento. La influencia del tiempo en la R_p se ve reflejada con mayor intensidad en los recubrimientos tratados a 800 °C, ya que para las tres condiciones de obtención analizadas, la curva correspondiente a dicha temperatura (línea roja) presentó una pendiente creciente mayor que las otras curvas. Las gráficas de la derecha en la figura 5 muestran la tendencia de la R_p cuando se varía la temperatura de tratamiento térmico. Las curvas presentan un comportamiento parabólico para las condiciones A (4 min, 400 mA) y B (2 min, 600 mA) y casi lineal para la condición C (2 min, 600 mA, 350 rpm). Se puede observar que la influencia de la temperatura de 400 °C en el R_p , independientemente de la condición de obtención y del tiempo de tratamiento, es insignificante en comparación con la temperatura de 800°C. Para las condiciones A y B, los recubrimientos tratados a 600°C presentan los valores más bajos de R_p , lo que indica que independientemente del tiempo de tratamiento, no es adecuado tratar térmicamente a dicha temperatura los recubrimientos obtenidos a estas condiciones. Sin embargo, para la condición C, la temperatura de 400°C es la que menos favorece la resistencia a la polarización del recubrimiento. Esto confirma la influencia de la agitación del electrolito usado para el APQ en las propiedades electroquímicas del recubrimiento [19]. En conclusión, los recubrimientos tratados a 800°C y 3 horas presentaron mejores valores de resistencia a la polarización para las tres condiciones de obtención analizadas.

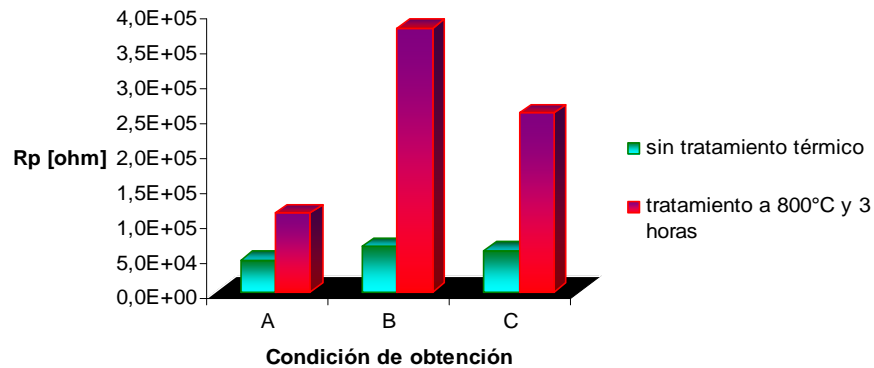


Figura 6. Diagrama comparativo de los máximos valores de R_p y sus blancos respectivos para las distintas condiciones APQ

La figura 6 muestra los máximos valores de Rp (recubrimientos tratados a 800°C y 3 horas) para las condiciones de APQ analizadas en comparación con los valores de Rp obtenidos para los blancos respectivos. Es posible concluir que los tratamientos térmicos mejoraron la resistencia a la polarización de este tipo de recubrimientos, ya que para las tres condiciones analizadas se pudo observar una notable diferencia entre el Rp de las muestras tratadas térmicamente y el de sus respectivos blancos. El máximo valor de Rp se obtuvo para el recubrimiento obtenido a 2 minutos y 600 mA en el proceso de APQ.

3.2. ANÁLISIS ESTADÍSTICO

Con el fin de determinar las variables más influyentes en el tratamiento térmico de cristalización, se utilizó un software estadístico (Statgraphics) para analizar los valores obtenidos para la variable respuesta. En la figura A.8 del anexo 7 se muestran los gráficos de Pareto estandarizados y los gráficos de efectos principales para la variable Rp obtenidos de acuerdo con los ensayos realizados para cada condición APQ, así como sus respectivos análisis de varianza. Para los tres casos analizados, tanto el tiempo como la temperatura influyeron de manera significativa en el comportamiento de la variable Rp. Se confirmó que la condición óptima es 3 horas y 800°C (ver anexo 7). A continuación se presenta para cada caso la correlación experimental que se ajustó a los datos, con su respectiva varianza y error:

Condición A:

$$Rp = 270110 - 25202,4 t - 794,516 T + 225,298 t^2 + 60,8542 t \cdot T + 0,632055 T^2$$

$$R^2 = 99,39\%$$

$$E_{\text{absoluto}} = 1385,02 \quad (6)$$

Condición B:

$$Rp = 1,31664 E 6 - 187119 t - 3991,96 T + 31751,6 t^2 + 177,569 t \cdot T + 3,23927 T^2$$

$$R^2 = 92,71\%$$

$$E_{\text{absoluto}} = 21625,3 \quad (7)$$

Condición C:

$$R_p = 100700 - 36965,4 t - 297,478 T - 389,166 t^2 + 123,573 t \cdot T + 0,33059 T^2$$
$$R^2 = 99,50\%$$

$$E_{\text{absoluto}} = 3982,38 \quad (8)$$

Teniendo en cuenta que la varianza es una medida de la variabilidad o dispersión de los datos alrededor del promedio, se concluyó que las correlaciones mostradas describen de manera muy aproximada el comportamiento de la variable R_p en función del tiempo y la temperatura de tratamiento puesto que el valor de sus varianzas sobrepasan a un 99% en los casos A y C, y en un 90% en el caso B y los errores absolutos son relativamente pequeños.

3.3. CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA

3.3.1. Análisis por SEM y EDS

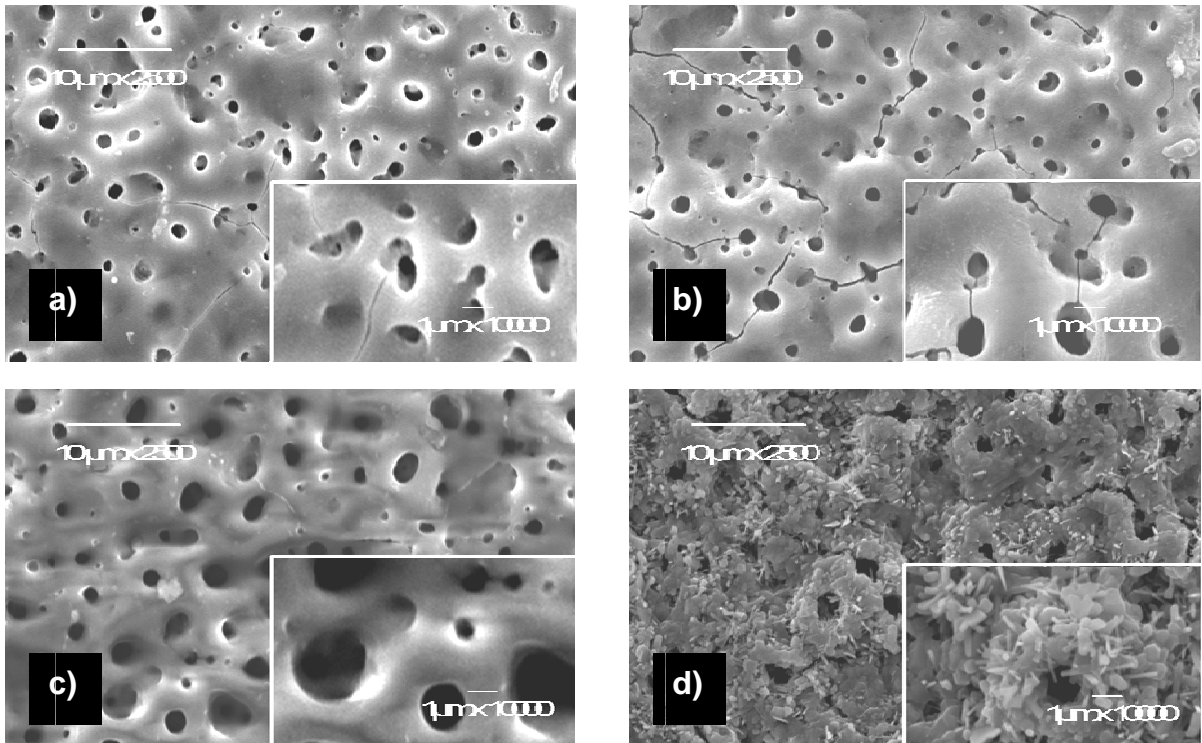


Figura 7. Micrografías SEM de los recubrimientos obtenidos bajo la mejor condición APQ analizada, antes y después de los tratamientos térmicos a tres horas y diferentes temperaturas: (a) blanco (b) 400°C, (c) 600°C (d) 800°C.

La figura 7 muestra las morfologías superficiales de los recubrimientos APQ obtenidos mediante la condición más favorable (condición B) y tratados térmicamente con un tiempo de tratamiento de 3 horas. Todos presentaron una estructura porosa, lo que posiblemente favorece la oseointegración del implante con el hueso. Además se deja ver claramente las líneas de ruptura dieléctricas debidas al rompimiento de la capa de óxido de titanio, las cuales se acentúan a medida que aumenta la temperatura de tratamiento debido a la dilatación térmica. El recubrimiento tratado a 400°C tuvo una morfología superficial similar al que no fue tratado térmicamente ya que las superficies de estos se muestran lisas (Fig. 7 a-b). Los recubrimientos tratados a 600 y 800°C, por el contrario, presentaron rugosidad en su superficie (Fig. 7 c-d). La rugosidad presente en el recubrimiento tratado a 600°C fue mayor comparada con la que se observa en la muestra tratada a 800°C, lo que indica que la presencia de rugosidad en la superficie de la capa depende directamente del incremento de la temperatura de tratamiento de la muestra. Una mayor magnificación de la muestra tratada a 800°C permite ver más claramente la formación de cristales en la superficie de la capa de fosfato de calcio. La presencia de cristales en la superficie se debió a la formación de hidroxiapatita, fosfato tricálcico y otros compuestos productos de la cristalización de las fases amorfas (ver resultado de DRX) [4].

La figura 8 muestra el espectro EDS para la muestra tratada a 3 horas y 800°C.

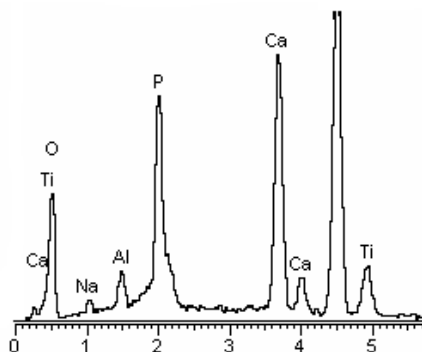


Figura 8. Espectro EDS del recubrimiento obtenido por APQ (condición B) tratado a 800°C y 3 horas

Mediante los espectros de EDS se encontró que los cristales que se observaron en la micrografía SEM correspondiente a esta muestra poseen una relación Ca/P de 1.48. Esta relación está cercana a la relación Ca/P del fosfato tricalcico (Ca/P: 1.5), lo que indica que a estas condiciones de tratamiento térmico se formaron cristales de fosfato tricálcico. Esto se comprobó mediante el análisis por DRX Normal. De igual manera se puede observar en el espectro los altos porcentajes de oxígeno y Ti, los cuales, según investigaciones anteriores, permanecen en forma de TiO_2 en los recubrimientos APQ [4]. En los perfiles de DRX se muestra la presencia de anatasa y rutilo en las superficies de las muestras analizadas.

3.4. ANÁLISIS DE COMPOSICIÓN QUÍMICA Y CRISTALINIDAD

La figura 9 muestra las probetas recubiertas mediante la técnica APQ. La probeta del extremo izquierdo no fue sometida a tratamiento térmico. Las restantes fueron tratadas térmicamente a distintas temperaturas.

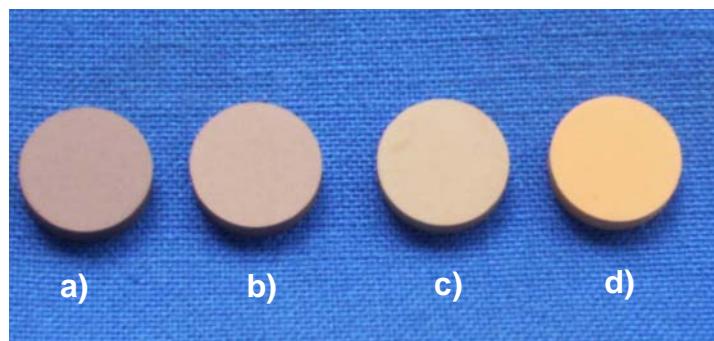


Figura 9. Fotografía de probetas de Ti6Al4V recubiertas mediante APQ (condición B) y tratadas a 3 horas y diferentes temperaturas. a) Sin tratamiento térmico, b) tratada a 400°C, c) tratada a 600°C, d) tratada a 800°C

Los recubrimientos obtenidos por APQ exhibieron una coloración marrón uniforme en toda la superficie, la cuál varió desde un tono marrón pálido

hasta un amarillo ocre. Esta variación en el color revela la presencia de un cambio en la composición química del material ocasionada por la temperatura a la que fueron sometidos los recubrimientos. Los resultados de SEM y DRX manifiestan un aumento en la cristalinidad de los mismos.

3.4.1. Análisis por DRX

El análisis cualitativo de las fases presentes en las muestras se realizó mediante 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) (ver anexo 8)

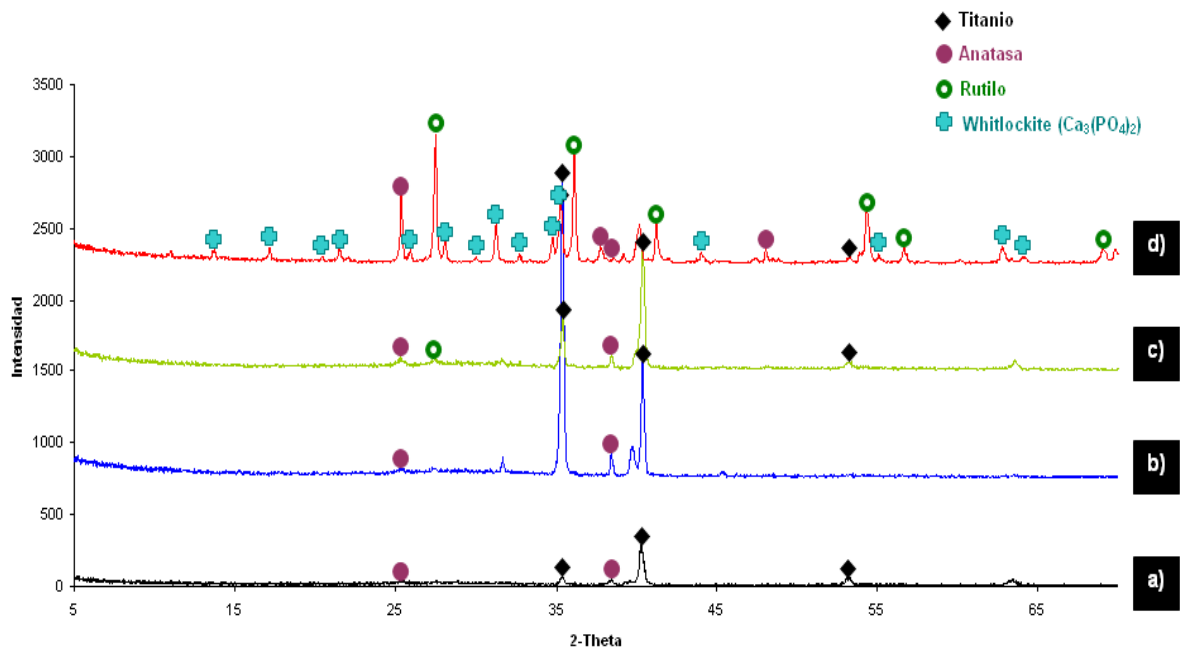


Figura 10. Perfiles DRX Normal de los recubrimientos obtenidos mediante la condición B y tratados a 3 horas y distintas temperaturas. a) Blanco b) 400°C c) 600°C d) 800°C

La figura 10 muestra los perfiles de DRX de los recubrimientos APQ obtenidos a la mejor condición evaluada (condición B), de acuerdo con el análisis electroquímico y estadístico, y tratados a 3 horas y diferentes temperaturas. Se puede observar que el perfil correspondiente al blanco (10-a) presenta reflexiones muy pequeñas de anatasa. Estas se intensifican a

medida que se aumenta la temperatura de tratamiento. A 600°C aparecen picos de rutilo, los cuales se presentan con mayor intensidad en el perfil correspondiente a 800°C, lo que indica que la cristalinidad del TiO₂ aumentó en función de la temperatura. El perfil mostrado en la figura 10-d (800°C) muestra picos de Ca₃(PO₄)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 fosfato tricálcico 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 TiO₂ y conllevan a la cristalización de fosfatos de calcio amorfos [4]. Se encontró que el recubrimiento que presentó mayor cristalinidad fue el correspondiente a la muestra tratada térmicamente a 800°C y 3 horas. Este mismo recubrimiento presentó el valor más alto de resistencia a la transferencia de carga en el análisis electroquímico. Se concluye, por tanto, que la cristalinidad de los recubrimientos obtenidos por APQ favorece la resistencia a la polarización de los mismos y, por tanto, disminuye su velocidad de degradación en fluidos corporales. La tendencia de los resultados obtenidos mediante EIS sugiere que al aumentar el tiempo de tratamiento térmico se puede obtener un fosfato de calcio más cristalino; se requiere de investigaciones futuras para la comprobación de ésta hipótesis.

3.4.2. Análisis por DRX rasante

La figura 11 muestra los perfiles de DRX rasante de los recubrimientos APQ obtenidos a la mejor condición evaluada (condición B), de acuerdo con el análisis electroquímico y estadístico, y tratados a 3 horas y a 400, 600 y 800°C. El perfil de la muestra tratada a 400°C presenta reflexiones de Hidroxiapatita en los ángulos de 32, 41, 75 y 78° lo que indica que la técnica APQ es eficaz en la obtención de este compuesto. Además se observan reflexiones de anatasa y fosfato tricálcico. A 600°C se observan también

reflexiones de rutilo, anatasa, fosfato tricálcico y picos con mayor amplitud de hidroxiapatita. A 800°C se acentúan más y además las reflexiones del sustrato presentan picos de hipofosfito de calcio ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$). La presencia de hidroxiapatita en los recubrimientos les atribuye excelentes propiedades de biocompatibilidad. La aparición de rutilo y de hipofosfito de calcio a 800°C permite confirmar que la cristalinidad de este tipo de recubrimientos mejora con el aumento de la temperatura de tratamiento (ver anexo 9)

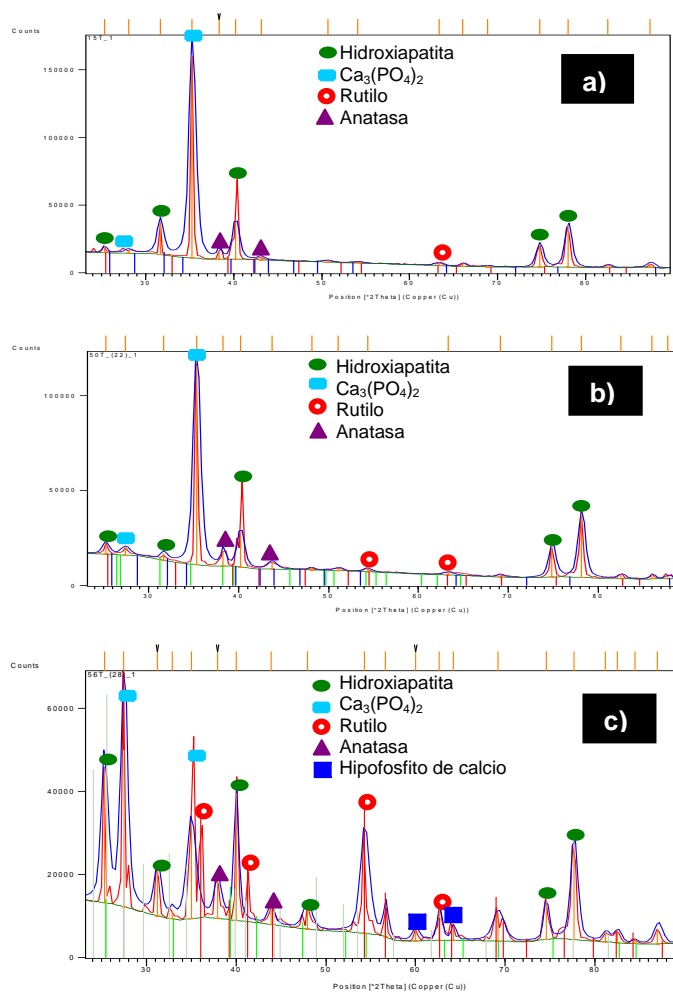


Figura 11. Perfiles DRX rasante de los recubrimientos obtenidos mediante la condición B y tratados a 3 horas y distintas temperaturas. a) 400°C b) 600°C c) 800°C

4. CONCLUSIONES

- Los tratamientos térmicos de cristalización favorecen de manera considerable la resistencia a la polarización de los recubrimientos tipo APQ y, por tanto, disminuyen su velocidad de degradación en fluidos corporales, ya que mediante un análisis electroquímico antes y después de los tratamientos térmicos, se pudo observar que la resistencia a la transferencia de carga de estos presentó un comportamiento directamente proporcional al tiempo de tratamiento térmico y parabólico con respecto a la temperatura.
- Los tratamientos térmicos de cristalización alteraron la estructura porosa propia de los recubrimientos tipo APQ. Esto mejora su aplicabilidad en el campo de la restauración de tejidos óseos debido a que es posible obtener recubrimientos más resistentes a la degradación sin alterar la oseointegración del implante con el hueso.
- Los resultados de DRX mostraron que la cristalinidad de los recubrimientos tipo APQ aumentó a medida que se incrementó la temperatura de tratamiento térmico, ya que a temperaturas iguales o superiores a 600°C, el TiO_2 se cristalizó en forma de rutilo, al igual que las fases amorfas de fosfato de calcio a 800°C.
- Los recubrimientos tratados a 800°C y 3 horas exhibieron el mayor valor de resistencia a la transferencia de carga para todas las condiciones de obtención evaluadas. El recubrimiento obtenido a 600 mA de corriente y 2 minutos de tiempo de APQ presentó el máximo valor de resistencia a la polarización y mayores niveles de cristalinidad. Esto conlleva a concluir que la cristalinidad otorgó estabilidad química al recubrimiento tipo APQ, lo cual le permitió ser más resistente a la corrosión.

- Los tratamientos térmicos acentúan las líneas de ruptura dieléctrica, permitiendo el transporte iónico hacia el sustrato metálico.
- El análisis estadístico permitió obtener correlaciones experimentales que predicen con un alto grado de confiabilidad (varianzas entre 92 y 99,5%) el comportamiento de la resistencia a la transferencia de carga de los recubrimientos analizados en función de las variables más influyentes como lo fueron la temperatura y el tiempo de tratamiento térmico.
- Se observó la aparición de hidroxiapatita en los recubrimientos después de la realización de los tratamientos térmicos, lo cual puede garantizar una excelente oseointegración del implante y el hueso.

5. RECOMENDACIONES

- Para posteriores investigaciones se recomienda la determinación de la adsorción superficial de compuestos de fosfato de calcio sobre el recubrimiento de APQ tratado térmicamente, a partir de las energías de activación, mediante la obtención de parámetros de impedancia electroquímica y de esta manera evaluar la biocompatibilidad del material.
- Se recomienda evaluar la degradación de los recubrimientos APQ tratados térmicamente mediante la inmersión de muestras en fluido fisiológico simulado.
- Se recomienda hacer estudios de adherencia del recubrimiento sobre el sustrato metálico simulando las tensiones que puedan existir en los posibles lugares donde tienen funcionalidad los implantes ortopédicos, para conocer el comportamiento del sistema bajo esfuerzos mecánicos y, de esta manera, ofrecer un producto apto para satisfacer las exigencias comerciales.

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Park J., Lee D., Oh K., Lee Y., Kim K. M., Kim K.N. Bioactivity of calcium phosphate coatings prepared by electrodeposition in a modified simulated body fluid. *Materials letters*. Vol. 60, p. 2573–2577 (2006).
- [2] Chiesa, R and others. Osteointegration of titanium and its alloys by anodic spark deposition and other electrochemical techniques: a review. *Journal of Applied Biomaterials and Biomechanics*. (2003).
- [3] Wei D., Zhou Y., Jia D., Wang Y. Biomimetic apatite deposited on microarc oxidized anatase-based ceramic coating. *Ceramics international* (2007).
- [4] 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 P ions. *Surface & Coatings Technology* (2007).
- [5] Sastre, Roberto. De Aza, Salvador. San Román, Julio. Biomateriales. *CYTED*. (2003).
- [6] Mansfeld F. Use of Electrochemical Impedance Spectroscopy for the study of corrosion protection by polymer coatings, *Journal of Applied Electrochemistry*, 25, pp. 187-202 (1995)
- [7] Lee Y., Wang C., Huang T., Chen C., Kao C., Ding S. In vitro characterization of postheat-treated plasma-sprayed hydroxyapatite coatings (2004).
- [8] Li, H and others. Properties of heat-treated calcium phosphate coatings

deposited by high-velocity oxy- fuel (HVOF) spray (2002).

[9] M. Londoño, A. Echavarría, F. De la Calle. Características cristaloquímicas de la Hidroxiapatita sintética tratada a diferentes temperaturas.. *Revista EIA (Escuela de Ingeniería de Antioquia)*, vol 5, pp. 109-118. (2006).

[10] Ming-FaHsieh and others Hydroxyapatite coating on Ti6Al4V alloy using a sol-gel derived precursor. (2002).

[11] ASTM, F-136 Specification for wrought Ti6Al4V ELI alloy for surgical implant applications.

[12] Lausma, Mattsson, Rolandr, Kasemo. Chemical composition and morphology of titanium surface oxides. *Material Research*. 55: pp 351-359.

[13] Liu, Fu and others. Formation Characterization of Hydroxyapatite on Titanium by Microarc Oxidation and Hydrothermal Treatment. (2005).

[14] Wood GC, Pearson C. Dielectric breakdown of anodic oxide films on valve metals. *Corrosion Science*; 7: pp. 119-25 (1967).

[15] M. Nagano, T. Nakamura, T. Kokubo, M. Tanahashi and Masaki Ogawa. Differences of bone bonding ability and degradation behaviour in vivo between amorphous calcium phosphate and highly crystalline hydroxyapatite coating. *Biomaterials*. Vol 17. pp 1771-1777 (1996).

[16] Gross KA, Ben-Nissan B, Walsh WR, Swarts E. Analysis of retrieved hydroxyapatite coated orthopaedic implants. In: Coddet C, editor. Thermal

spray: meeting the challenges of the 21st century. Proceedings of the 15th International Thermal Spray Conference. Nice, France, 1998. p. 1133–1138.

[17] Kijk Kvan, Schaeken HG, Wolde JGC, Jansen JA. Influence of annealing temperature on RF magnetron sputtered calcium phosphate coatings. *Biomaterials*, Vol 17. p. 405–10. (1996)

[18] Kelly R., Scully J., Shoesmith D., Buchheit R., *Electrochemical techniques in corrosion science and engineering*, pp. 312-317.

[19] Vesga Y. y Ramírez, Leidy. Obtención de recubrimientos de fosfato de calcio sobre sustratos de Ti6Al4V por medio de la técnica de anodizado por plasma químico. Grupo de Investigaciones en corrosión. Tesis de grado Universidad Industrial de Santander, (2007).

[20] 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. *Journal of Biomedical Materials Research*, Vol 24. p. 721-734. (1990)

[21] S. Tamilselvi, V. Raman, N. Rajendran. Corrosion behaviour of Ti–6Al–7Nb and Ti–6Al–4V ELI alloys in the simulated body fluid solution by electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*. Vol 52. p. 839–846 (2006)

ANEXOS

ANEXO 1. Complementos teóricos y metodológicos

Tabla A.1. Composición química del Ti6Al4V

	C	Fe	N	H	O	Al	V	Ti
Composición (%)	0.08	0.25	0.05	0.012	0.13	5.5-6.5	3.5-4.5	Balance

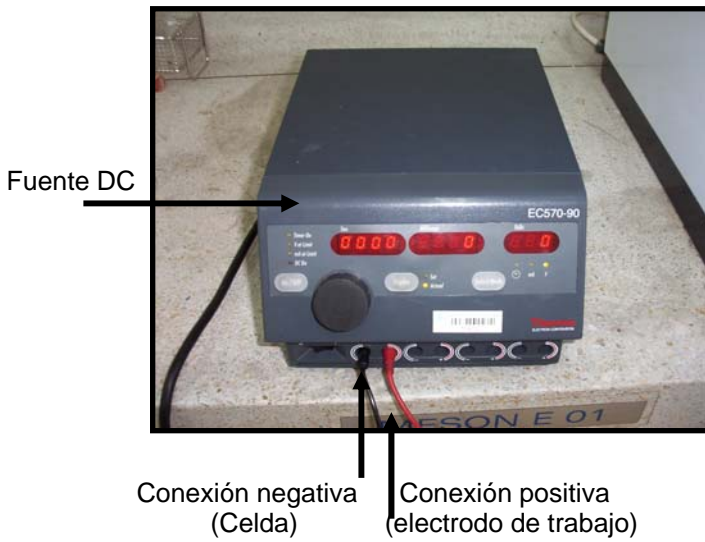
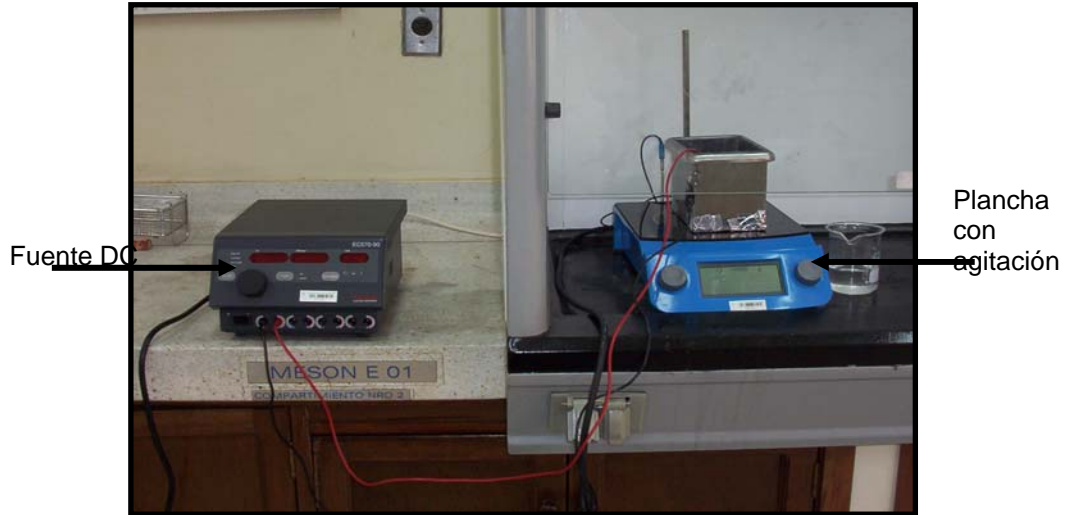
Tabla A.2. Reactivos para la preparación del electrolito de trabajo

REACTIVOS	CONCENTRACIÓN (G/L)
Calcio bis- (di-hidrógeno-fosfato)-monohidratado ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	6.3
Acetato de calcio-X hidratado ($\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$)	12.76
Ácido etilen-diamino-tetra-acético Sal disódica dihidratada (Na_2EDTA)	44.67

Tabla A.3. Matriz de diseño de experimentos

ENSAYO	TEMPERATURA (°C)	TIEMPO (h)
1	600	1
2	400	2
3	800	3
4	600	2
5	400	1
6	600	3
7	400	3
8	800	2
9	800	1
10	600	1

ANEXO 2. Montaje del proceso de anodizado por plasma químico (APQ)
Figura A.1. Equipos y montaje general utilizados para el proceso de APQ

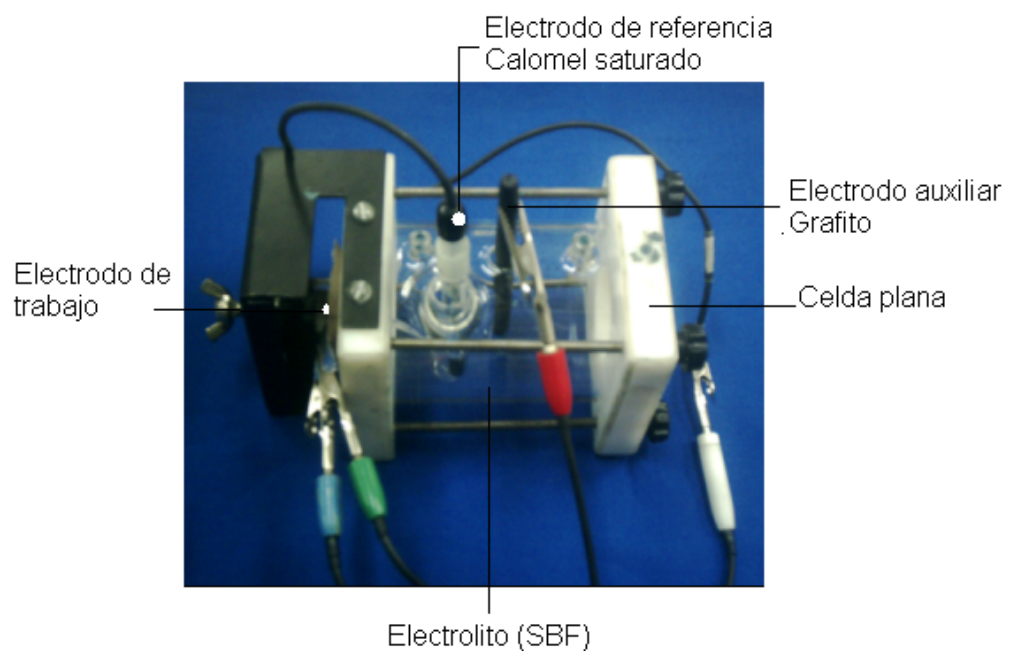


ANEXO 3. Esquema del montaje utilizado para la caracterización electroquímica

Figura A.2. Potenciostato-galvanostato tipo Gamry



Figura A.3. Montaje en la celda plana



ANEXO 4. Equipo utilizado para los tratamientos térmicos

Figura A.4. Horno tubular



ANEXO 5. Preparación del electrolito para la caracterización electroquímica

Preparación del SBF

El SBF es una solución meta estable que contiene iones de calcio y fósforo saturados con respecto a la apatita, esta es preparada de la siguiente manera:

(a) Limpieza

- Limpiar todas las botellas, beakers, etc. Con HCl diluido, agente esterilizante y agua destilada.
- Sumergir los recipientes anteriores en HCl diluido por varias horas, retirarlas de la solución y enjuagar con agua.
- Sumergir los recipientes en un agente esterilizante toda la noche. Retirarlos del mismo y lavar con agua destilada.
- Lavar los recipientes con agua ionizada varias veces y taparlos con una película. Las botellas no necesitan secarse, si se considera necesario secar a 50°C.

(b) Disolución de los reactivos

- Colocar 750 ml de agua destilada en un beaker de 1000 ml (preferiblemente de polietileno). Mantener agitación con un agitador magnético, así como mantener la temperatura a 36.5 °C. El beaker es preferible colocarlo en un lugar limpia para evitar que se ensucie con polvo.
- Adicionar cada reactivo de acuerdo a la tabla A.1 al agua hasta el reactivo No 8, uno por uno hasta que cada reactivo se disuelva completamente.
- La adición del reactivo No 9 se adiciona en cantidades menores a 1 g para evitar un incremento localizado del pH.

(c) Ajuste del pH

- Calibrar el pH-metro con una solución Buffer Standard. Después de adicionar el reactivo No 9 ajustar la temperatura a 36.5 °C en este punto el pH debe estar alrededor de 7.5. Con una solución 1 M de HCL ajustar el pH a 7.25 o 7.4.
- Después de ajustado el pH transferir la solución a un balón aforado de 1000 ml, lavando el beaker con agua destilada varias veces y adicionar la solución al frasco.
- Adicionar agua ultra pura a la solución ajustando el volumen a 1000 ml y agitar muy bien. Mantener la solución en el frasco a temperatura ambiente hasta que la temperatura baje a 20 °C y agitar muy bien.

(d) Almacenamiento

- Lavar la botella de polietileno con un poco de solución al menos tres veces. Transferir la solución a esta botella.
- Almacenar la botella en un refrigerador a temperaturas de 5 a 10°C.

(e) Notas

- Para examinar la estabilidad de la solución. Ponga 50 ml de solución en una botella de poliestireno a 36.5 °C. después de 2 a 3 días verifique que tanto se ha precipitado. Si existe alguna precipitación no usar la solución.
- Los frascos donde existe precipitación no deben usarse para futuros experimentos, por que algunos fosfatos de calcio pueden adherirse a las paredes. Una precipitación de fosfatos de calcio induce formación de hidroxiapatita en la solución por ende se precipitará.

Tabla A.4. Reactivo para la preparación de SBF (pH 7.25, 1 L).

Orden	Reactivo	Cantidad
#1	NaCl	7.996 g
#2	NaHCO ₃	0.350 g
#3	KCl	0.224 g
#4	K ₂ HPO ₄ ·3H ₂ O	0.228 g
#5	MgCl ₂ ·6H ₂ O	0.305 g
#6	1 kmol/m ³ HCl	40 cm ³
#7	CaCl ₂	0.278 g
#8	Na ₂ SO ₄	0.071 g
#9	(CH ₂ OH) ₃ CNH ₂	6.057 g
#10	1 kmol/m ³ HCl	Apropiarte de la cantidad para ajustar el pH

ANEXO 6. Datos obtenidos mediante EIS

Figura A.5. Diagramas de Bode y Nyquist de las muestras analizadas (condición A)

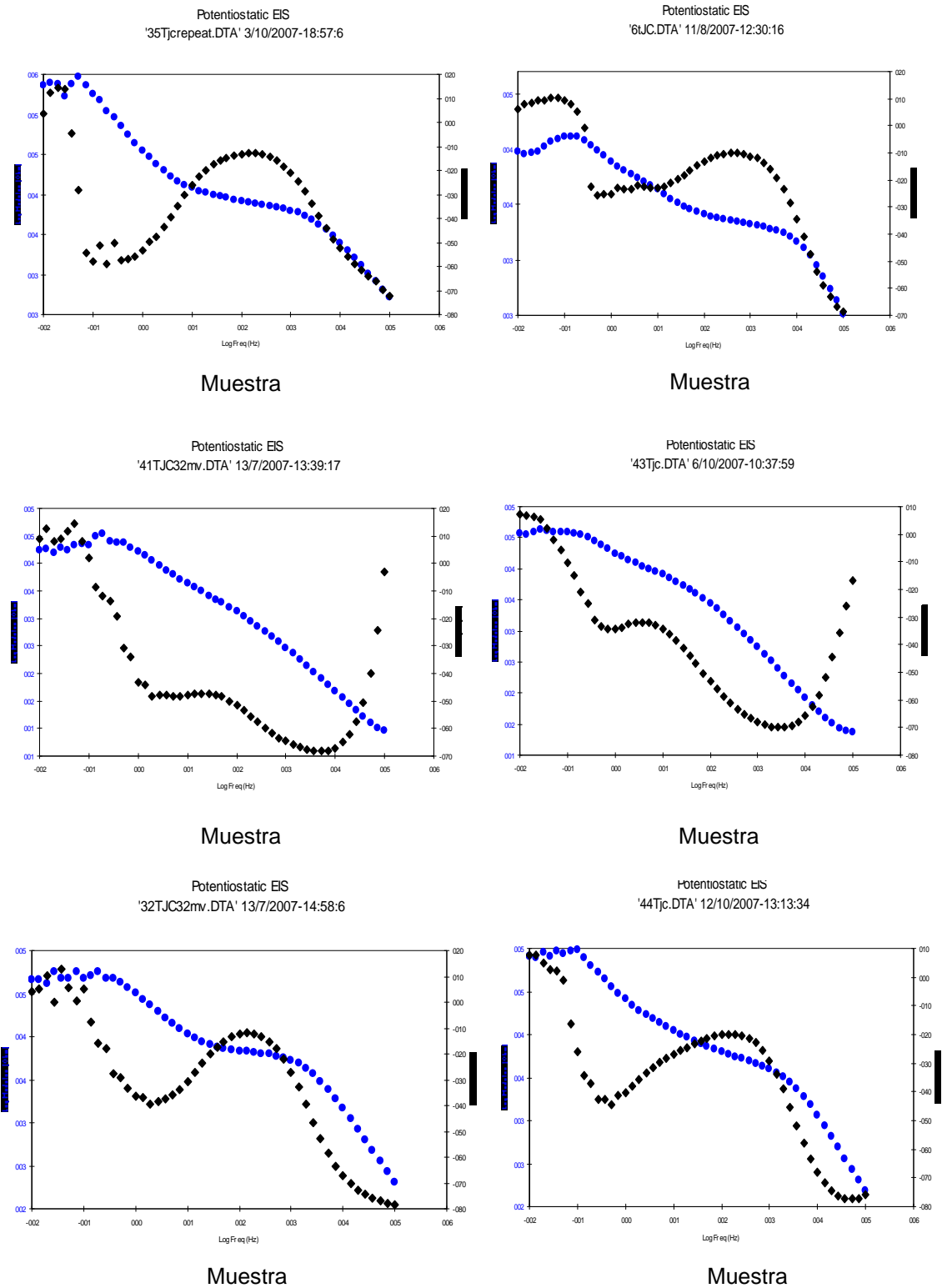


Figura A.6. Diagramas de Bode y Nyquist de las muestras analizadas (condición B)

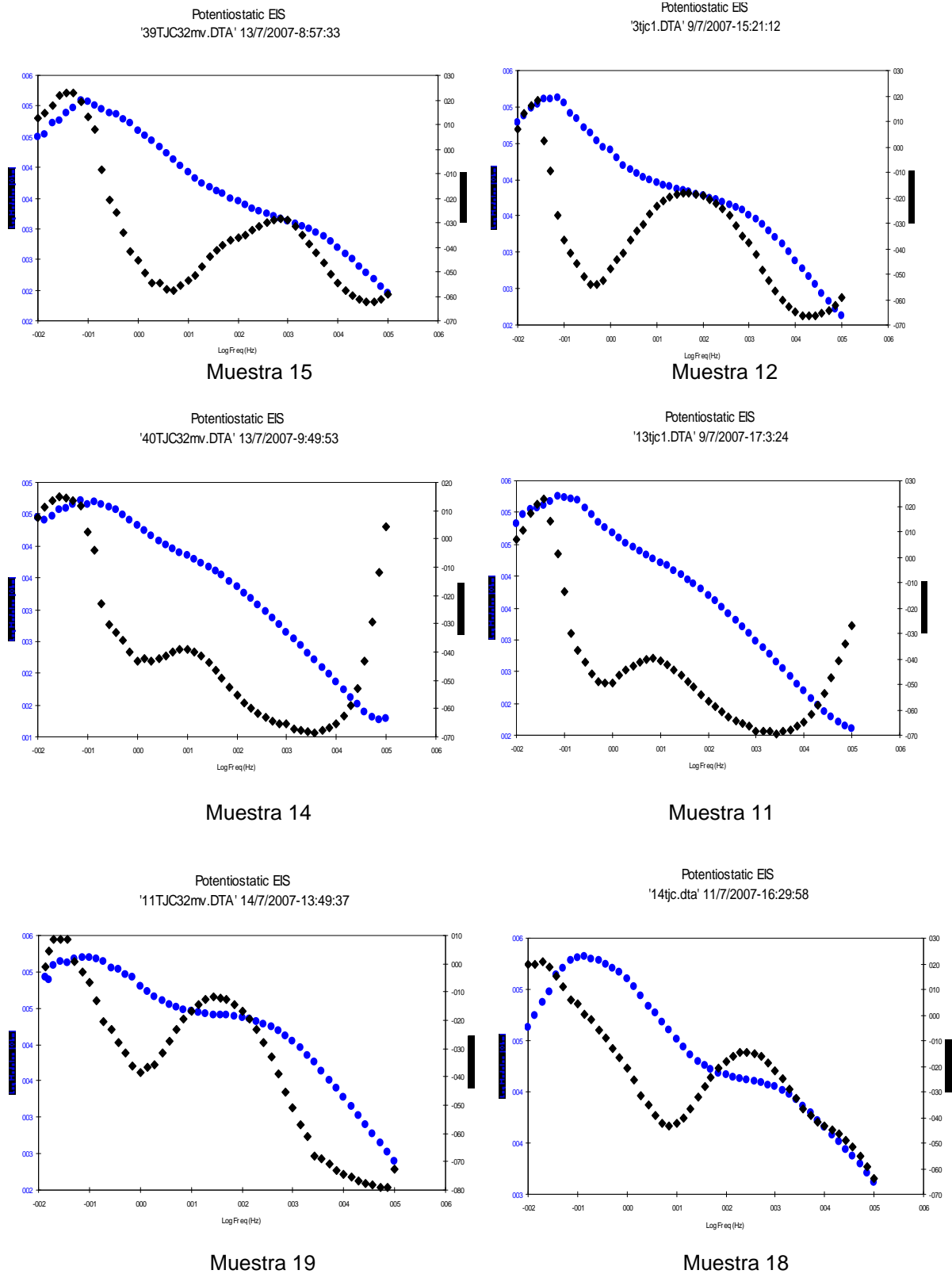


Figura A.7. Diagramas de Bode y Nyquist de las muestras analizadas (condición C)

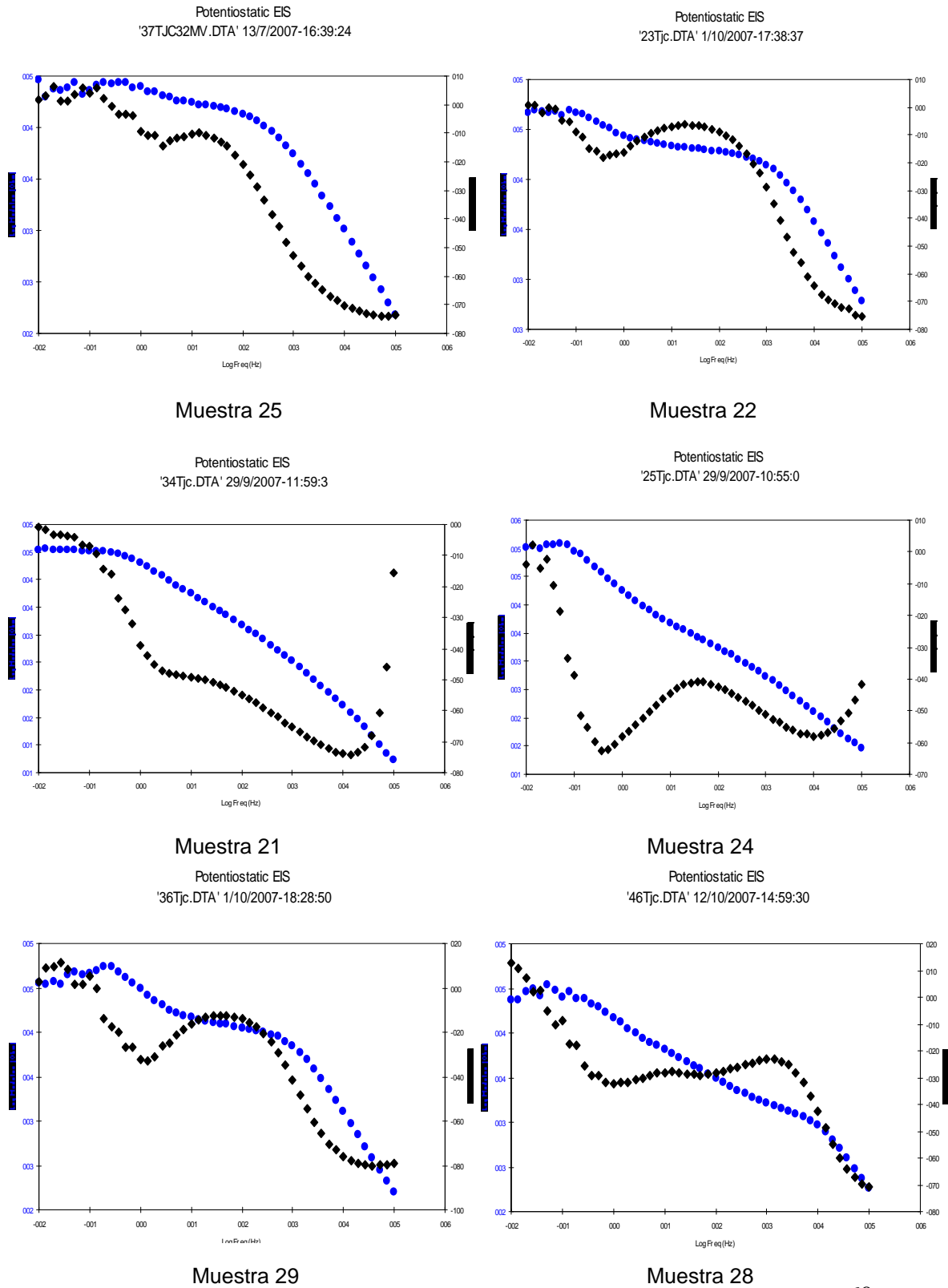
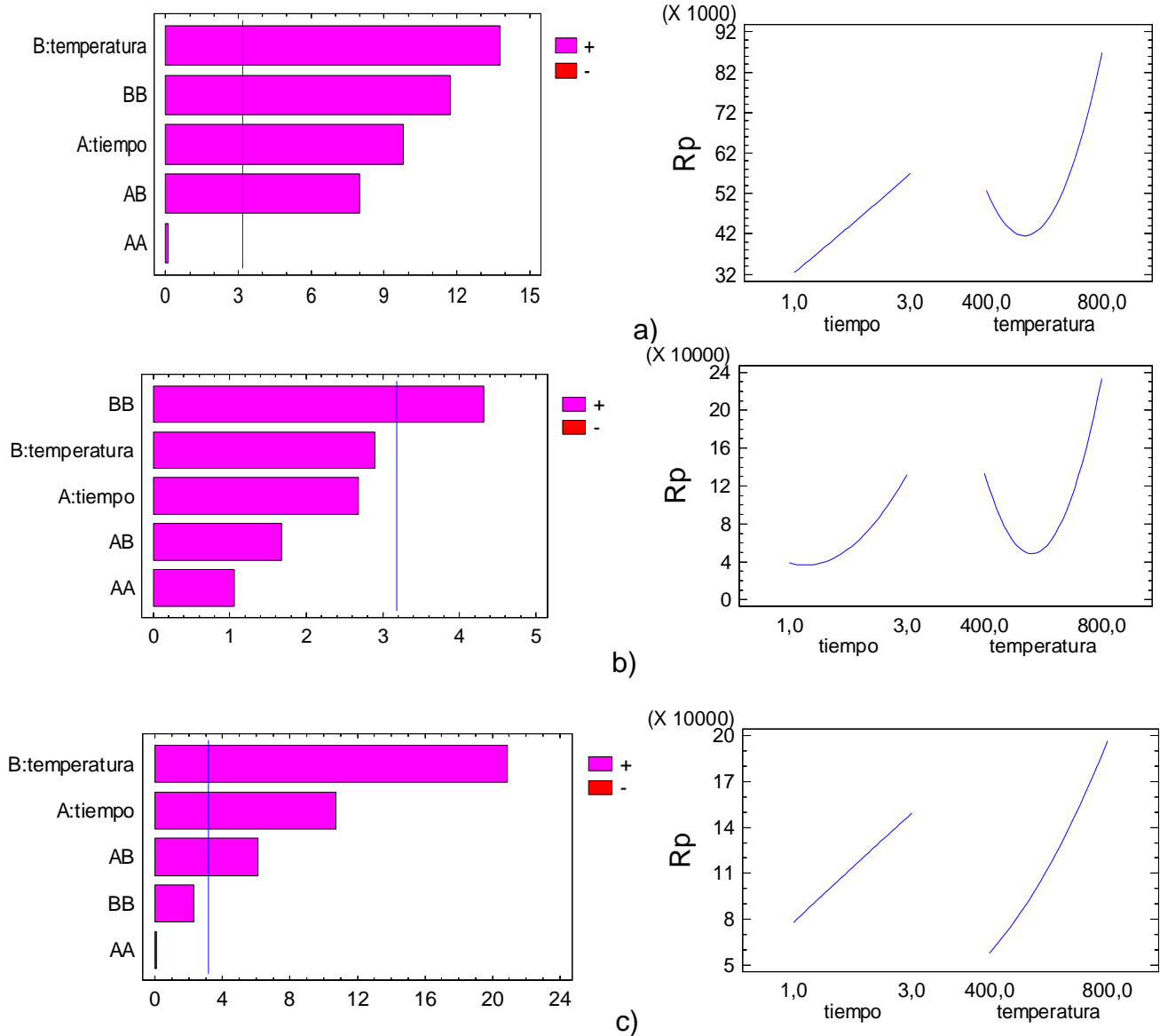


Tabla A.5. Valores de resistencia a la polarización de las muestras analizadas

	No. muestra	Temperatura [°C]	Tiempo [h]	Rp [ohm]	Capacitancia DC
CONDICIÓN A	1	600	1	35472,1282	1,67329E-05
	2	400	2	52471,5353	1,57076E-05
	3	800	3	112985,436	2,72036E-05
	4	600	2	44561,3645	6,89748E-05
	5	400	1	51345,0767	1,60522E-05
	6	600	3	53803,3617	5,71267E-05
	7	400	3	54471,8692	1,51308E-05
	8	800	2	86917,7744	3,53623E-05
	9	800	1	61175,2627	2,60177E-05
	10	600	2	49879,2355	6,58489E-05
CONDICIÓN B	11	600	1	66049,816	1,73375E-05
	12	400	2	141121,700	2,17798E-05
	13	800	3	377472,588	8,1426E-06
	14	600	2	70753,794	2,24955E-05
	15	400	1	131754,879	1,20796E-05
	16	600	3	87055,500	1,82831E-05
	17	400	3	189509,941	1,62187E-05
	18	800	2	207622,116	5,51549E-06
	19	800	1	177661,982	1,24459E-05
	20	600	1	68495,215	1,68275E-05
CONDICIÓN C	21	600	1	69054,775	4,45097E-05
	22	400	2	54343,6918	4,06884E-05
	23	800	3	255333,8846	1,20376E-05
	24	600	2	120902,579	2,54222E-05
	25	400	1	51254,3199	3,10538E-05
	26	600	3	151342,1995	2,0309E-05
	27	400	3	67546,4493	1,69533E-05
	28	800	2	193278,766	5,92479E-06
	29	800	1	140183,528	8,16884E-06
	30	600	3	146389,2597	1,99032E-05

ANEXO 7. ANÁLISIS DE VARIANZA PARA LA VARIABLE Rp

FIGURA A.8. Gráficos de pareto y de efectos principales (a) condición A (b) condición B (c) condición C.



Los gráficos de pareto mostrados en la figura A.8 indican que para los tres casos analizados, tanto el tiempo como la temperatura influyen de manera significativa en el comportamiento de la variable Rp. Los gráficos de efectos

principales mostrados a la derecha de esta figura muestran que, para las tres condiciones evaluadas, el aumento del tiempo de tratamiento favorece la resistencia a la polarización de las capas analizadas; como se mencionó anteriormente, los tratamientos térmicos realizados a temperaturas de 600°C, para las condiciones A y B, no son apropiados.

Análisis de la Varianza para Rp (Condición A)

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado medio	F-Ratio	P-Valor
A:tiempo	8,94705E8	1	8,94705E8	96,28	0,0022
B:temperatura	1,76096E9	1	1,76096E9	189,51	0,0008
AA	101518,0	1	101518,0	0,01	0,9234
AB	5,92518E8	1	5,92518E8	63,76	0,0041
BB	1,27838E9	1	1,27838E9	137,57	0,0013
Error Total	2,7877E7	3	9,29235E6		
Total (corr.)	4,55455E9	8			

R-cuadrado = 99,3879 por ciento

R-cuadrado (ajustado para g.l.) = 98,3678 por ciento

Error Estándar de Est. = 3048,34

Error absoluto de la media = 1385,02

Estadístico Durbin-Watson = 1,17895 (P=0,2117)

Autocorrelación residual Lag 1 = 0,195929

La tabla de ANOVA divide la variabilidad en Rp en distintos segmentos separados para cada uno de los efectos. Después prueba la significación estadística de cada efecto comparando la media al cuadrado contra una

estimación del error experimental. En este caso, 4 de los efectos tienen los p-valores inferiores a 0,05, indicando que son significativamente diferentes de cero al 95,0% de nivel de confianza.

El R-cuadrado estadístico indica que el modelo así ajustado explica el 99,3879% de la variabilidad en Rp. El R-cuadrado estadístico ajustado, el cual es más adecuado para la comparación de diferentes de variables independientes es 98,3678%. El error estándar de la estimación muestra la desviación normal de los residuos para ser 3048,34. El error absoluto de la media (MAE) de 1385,02 es el promedio del valor de los residuos. El Durbin-Watson estadístico (DW) examina los residuos para determinar si hay cualquier correlación significativa basada en el orden en el que se suceden en el fichero de datos. Puesto que el p-valor es superior a 0.05, no hay indicios de correlación de serie en los residuos.

Respuesta Optimizada

Meta: maximizar Rp

Valor Optimo = 111483,0

Factor	Inferior	Mayor	Óptimo
Tiempo	1,0	3,0	3,0
Temperatura	400,0	800,0	800,0

Análisis de la Varianza para Rp (Condición B)

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado medio	F-Ratio	P-Valor
A:tiempo	1,29337E10	1	1,29337E10	7,19	0,0749
B:temperatura	1,5037E10	1	1,5037E10	8,36	0,0629
AA	2,01633E9	1	2,01633E9	1,12	0,3673

AB	5,04494E9	1	5,04494E9	2,81	0,1925
BB	3,35772E10	1	3,35772E10	18,68	0,0228
Error Total	5,39339E9	3	1,7978E9		

Total (corr.)	7,40026E10	8			

R-cuadrado = 92,7119 por ciento

R-cuadrado (ajustado para g.l.) = 80,565 por ciento

Error Estándar de Est. = 42400,4

Error absoluto de la media = 21625,3

Estadístico Durbin-Watson = 1,98975 (P=0,3594)

Autocorrelación residual Lag 1 = -0,181628

La tabla de ANOVA divide la variabilidad en Rp en distintos segmentos separados para cada uno de los efectos. Después prueba la significación estadística de cada efecto comparando la media al cuadrado contra una estimación del error experimental. En este caso, 1 de los efectos tienen los p-valores inferiores a 0,05, indicando que son significativamente diferentes de cero al 95,0% de nivel de confianza. El R-cuadrado estadístico indica que el modelo así ajustado explica el 92,7119% de la variabilidad en Rp. El R-cuadrado estadístico ajustado, el cual es más adecuado para la comparación de números diferentes de variables independientes, es 80,565%. El error estándar de la estimación muestra la desviación normal de los residuos para ser 42400,4. El error absoluto de la media (MAE) de 21625,3 es el promedio del valor de los residuos. El Durbin-Watson estadístico (DW) examina los residuos para determinar si hay cualquier correlación significativa basada en el orden en el que se suceden en el fichero de datos. Puesto que el p-valor es superior a 0.05, no hay indicios de correlación de serie en los residuos.

Respuesta Optimizada

Meta: maximizar Rp

Valor Optimo = 346779,0

Factor	Inferior	Mayor	Óptimo
Tiempo	1,0	3,0	3,0
Temperatura	400,0	800,0	800,0

Análisis de la Varianza para Rp (Condición C)

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado medio	F-Ratio	P-Valor
--------	-------------------	----	----------------	---------	---------

A:tiempo	7,61341E9	1	7,61341E9	115,36	0,0017
B:temperatura	2,87944E10	1	2,87944E10	436,31	0,0002
AA	302900,0	1	302900,0	0,00	0,9502
AB	2,44324E9	1	2,44324E9	37,02	0,0089
BB	3,49728E8	1	3,49728E8	5,30	0,1048
Error Total	1,97988E8	3	6,5996E7		

Total (corr.)	3,93991E10	8
---------------	------------	---

R-cuadrado = 99,4975 por ciento

R-cuadrado (ajustado para g.l.) = 98,6599 por ciento

Error Estándar de Est. = 8123,79

Error absoluto de la media = 3982,38

Estadístico Durbin-Watson = 1,71298 (P=0,4915)

Autocorrelación residual Lag 1 = 0,0840056

La tabla de ANOVA divide la variabilidad en Rp en distintos segmentos separados para cada uno de los efectos. Después prueba la significación estadística de cada efecto comparando la media al cuadrado contra una estimación del error experimental. En este caso, 3 de los efectos tienen los p-valores inferiores a 0,05, indicando que son significativamente diferentes de cero al 95,0% de nivel de confianza. El R-cuadrado estadístico indica que el modelo así ajustado explica el 99,4975% de la variabilidad en Rp. El R-cuadrado estadístico ajustado, el cual es más adecuado para la comparación de números diferentes de variables independientes, es 98,6599%. El error estándar de la estimación muestra la desviación normal de los residuos para ser 8123,79. El error absoluto de la media (MAE) de 3982,38 es el promedio del valor de los residuos. El Durbin-Watson estadístico (DW) examina los residuos para determinar si hay cualquier correlación significativa basada en el orden en el que se suceden en el fichero de datos. Puesto que el p-valor es superior a 0.05, no hay indicios de correlación de serie en los residuos.

Respuesta Optimizada

Meta: maximizar Rp

Valor Optimo = 256472,0

Factor	Inferior	Mayor	Óptimo
Tiempo	1,0	3,0	3,0
Temperatura	400,0	800,0	800,0

ANEXO 8. ANÁLISIS COMPLETO POR DRX NORMAL

METODOLOGÍA

1. Preparación y Montaje de las muestras

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 IIIB bajo las siguientes condiciones:

Voltaje		40(kV)
Corriente		20(mA)
Rendijas (Slits)	DS	1.0°
	RS	0.3mm
	SS	1.0°
Muestreo		0.02° 2theta
Rango de Medición		2-70° 2theta
Radiación		CuK α 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 *International Centre for Diffraction Data (ICDD)*.

RESULTADOS

1. MUESTRA 62 (B7GG)

FASE		NOMBRE
CRISTALINOS	Ti O ₂	Rutilo
	Ti O ₂	Anatasa
	Ca _{18.16} Fe _{.4} H _{1.68} Mg _{1.6} (PO ₄) ₁₄	Whitlockita

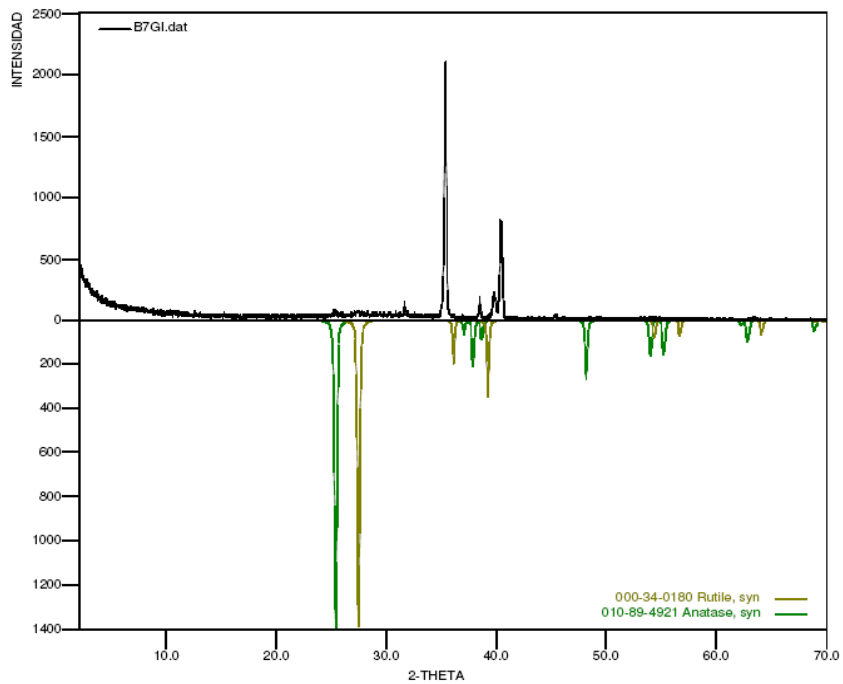
2. MUESTRA 70 (B7GH)

FASE		NOMBRE
CRISTALINOS	Ti O ₂	Rutilo
	Ti O ₂	Anatasa

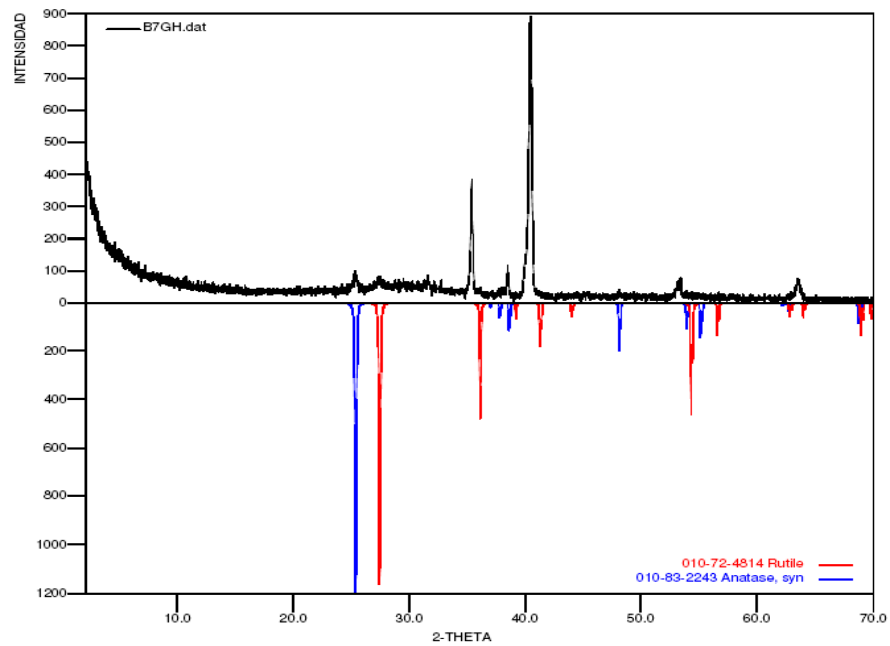
3. MUESTRA 71 (B7GI)

FASE		NOMBRE
CRISTALINOS	Ti O ₂	Rutilo
	Ti O ₂	Anatasa

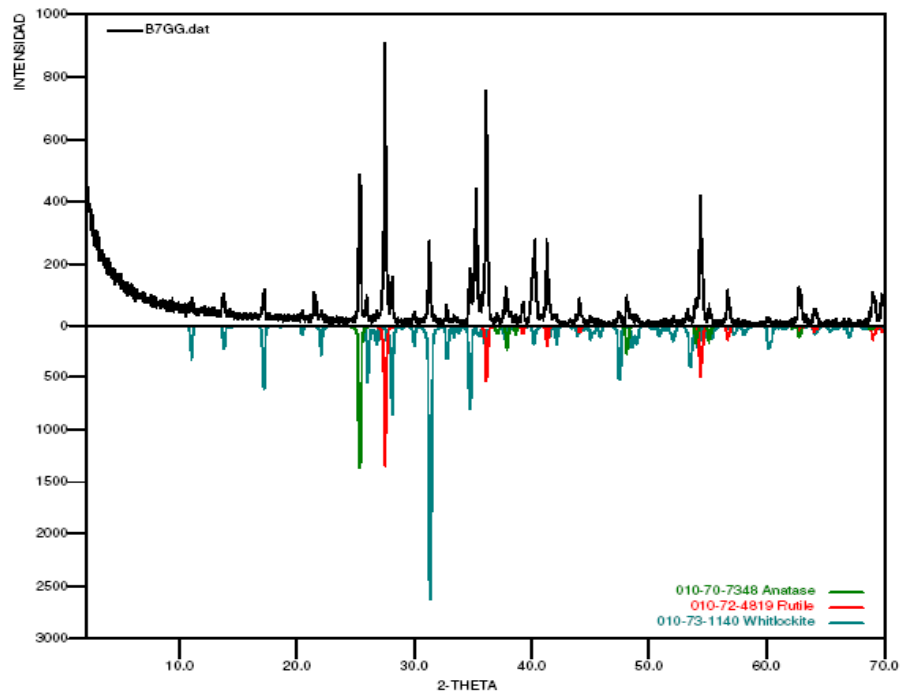
FIGURA A.9. Perfiles de DRX de las muestras obtenidas mediante la condición B y tratadas a 3 horas y diferentes temperaturas (a) 400°C (b) 600°C (c) 800°C



a)





b)



c)

ANEXO 9. ANÁLISIS COMPLETO POR DRX RASANTE

 <p>UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA SEDE MEDELLÍN</p>	<p>LABORATORIO DE CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES</p>	
--	--	---

MUESTRA 15

Measurement Conditions:

Dataset Name 15T_1
 File name C:\X'Pert Data\ALEJO TORO\20-12-07\15T_1.xrdml
 Comment Configuration=MPSS, Owner=User-1, Creation date=11/14/2007 10:30:35 PM
 Goniometer=PW3050/60 (Theta/Theta);
 Minimum step size 2Theta:0.001; Minimum step size Omega:0.001
 Sample stage=MPSS (vertical system); Minimum step size Phi:2.5
 Diffractometer system=XPERT-PRO
 Measurement program=Fosfatos de calcio,
 Owner=User-1, Creation date=12/12/2007 1:42:03 PM
 Measurement Date / Time 12/20/2007 6:02:44 PM
 Operator Universidad Nacional
 Raw Data Origin XRD measurement (*.XRDML)
 Scan Axis Gonio
 Start Position [°2Th.] 23.1600
 End Position [°2Th.] 89.6000
 Step Size [°2Th.] 0.3020
 Scan Step Time [s] 861.7015
 Scan Type Continuous
 PSD Mode Scanning
 PSD Length [°2Th.] 3.35
 Offset [°2Th.] 0.0000
 Divergence Slit Type Fixed
 Divergence Slit Size [°] 0.2500
 Specimen Length [mm] 10.00
 Measurement Temperature [°C] 25.00
 Anode Material Cu

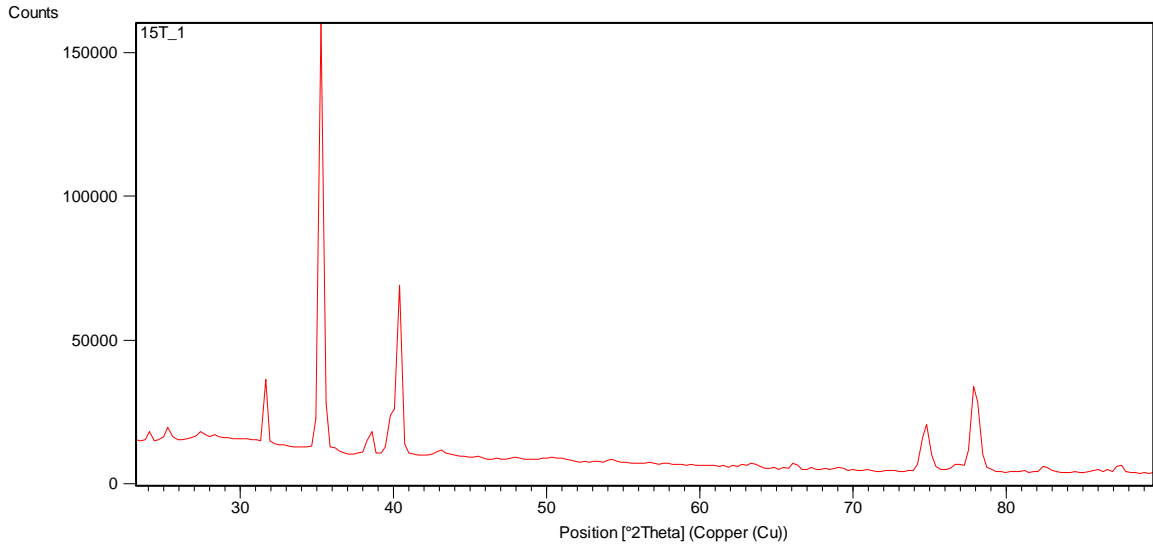
K-Alpha1 [Å] 1.54060
 K-Alpha2 [Å] 1.54443
 K-Beta [Å] 1.39225
 K-A2 / K-A1 Ratio 0.50000
 Generator Settings 40 mA, 45 kV
 Diffractometer Type 0000000011019826
 Diffractometer Number 0
 Goniometer Radius [mm] 240.00
 Dist. Focus-Diverg. Slit [mm] 100.00
 Incident Beam Monochromator No
 Spinning No

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
25.3364	4721.17	0.5943	3.51537	3.16
28.0289	2605.72	1.1887	3.18350	1.74
31.6214	23640.17	0.8915	2.82955	15.83
35.2598	149370.70	0.8915	2.54546	100.00
38.3165	5778.87	0.5943	2.34914	3.87
40.1991	26893.68	0.8915	2.24336	18.00
43.0807	2330.10	0.8915	2.09975	1.56
50.6336	1277.20	1.4858	1.80284	0.86
54.1321	989.48	1.7830	1.69430	0.66
63.3457	2119.20	1.1887	1.46826	1.42
66.0487	2353.34	0.8915	1.41458	1.58
68.8167	836.59	1.1887	1.36428	0.56
74.7427	16485.41	0.8915	1.27012	11.04
77.9669	31176.98	0.8915	1.22547	20.87
82.5273	2225.60	0.8915	1.16893	1.49
87.3237	2746.08	1.0872	1.11573	1.84

Pattern List

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [°2Th.]	Scale Factor	Chemical Formula
*	00-043-1154	6	Aluminum Titanium Vanadium	0.000	0.008	Al ₃ Ti _{0.8} V _{0.2}
*	00-001-1008	8	Hydroxyapatite	0.000	0.011	Ca ₁₀ (OH) ₂ (PO ₄) ₆

Document History:



MUESTRA 50

Measurement Conditions:

Dataset Name 50T_(22)_1
File name C:\X'Pert Data\ALEJO TORO\20-12-07\50T_(22)_1.xrdml
Comment Configuration=MPSS, Owner=User-1, Creation date=11/14/2007 10:30:35 PM
Minimum step size 2Theta:0.001; Minimum step size Omega:0.001
step size Phi:2.5
Diffraction system=XPRT-PRO
Measurement program=Fosfatos de calcio,
Owner=User-1, Creation date=12/12/2007 1:42:03 PM
Measurement Date / Time 12/20/2007 5:21:21 PM
Operator Universidad Nacional
Raw Data Origin XRD measurement (*.XRDML)
Scan Axis Gonio
Start Position [°2Th.] 23.1600
End Position [°2Th.] 89.6000
Step Size [°2Th.] 0.3020
Scan Step Time [s] 861.7015
Scan Type Continuous

PSD Mode	Scanning
PSD Length [°2Th.]	3.35
Offset [°2Th.]	0.0000
Divergence Slit Type	Fixed
Divergence Slit Size [°]	0.2500
Specimen Length [mm]	10.00
Measurement Temperature [°C]	25.00
Anode Material	Cu
K-Alpha1 [Å]	1.54060
K-Alpha2 [Å]	1.54443
K-Beta [Å]	1.39225
K-A2 / K-A1 Ratio	0.50000
Generator Settings	40 mA, 45 kV
Diffraction Type	0000000011019826
Diffraction Number	0
Goniometer Radius [mm]	240.00
Dist. Focus-Diverg. Slit [mm]	100.00
Incident Beam Monochromator	No
Spinning	No

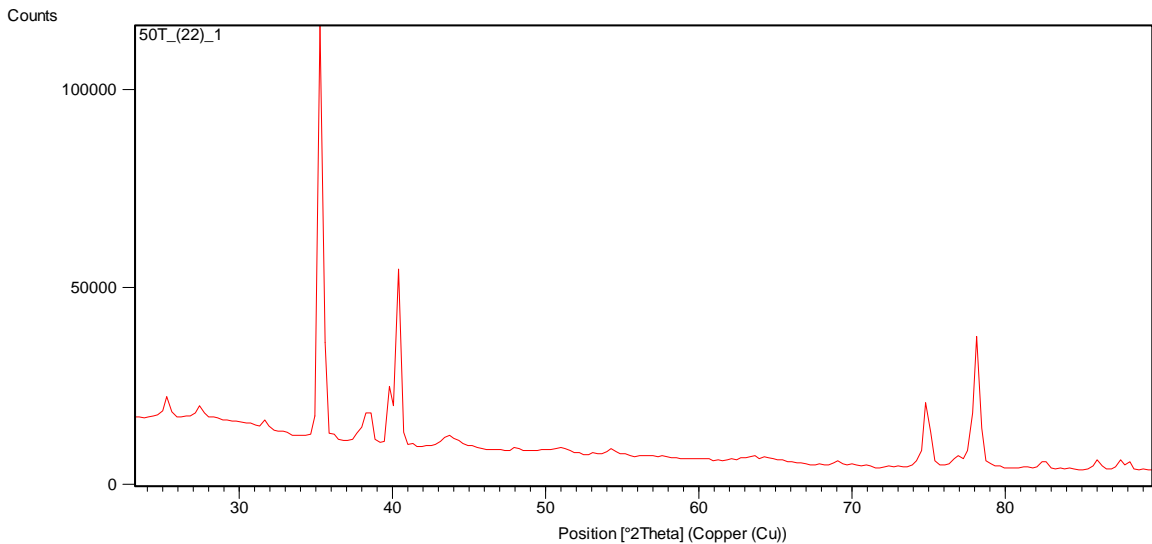
Peak List:

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
25.2168	5876.05	0.8915	3.53177	5.62
27.3911	4028.70	1.1887	3.25616	3.85
31.6607	3578.41	0.8915	2.82612	3.42
35.3042	104626.70	0.8915	2.54236	100.00
38.2607	7863.99	0.5943	2.35244	7.52
40.1974	18376.88	0.8915	2.24345	17.56
43.6828	3718.90	1.1887	2.07220	3.55
48.0754	1148.56	0.8915	1.89262	1.10
51.0324	1502.89	1.1887	1.78969	1.44
54.3440	1782.23	1.1887	1.68819	1.70
63.2918	1578.04	1.4858	1.46938	1.51
69.0919	1409.91	0.8915	1.35952	1.35
74.8457	16307.07	0.8915	1.26863	15.59
78.0935	33507.87	0.8915	1.22380	32.03
82.5073	2280.39	0.8915	1.16916	2.18
85.9501	2454.90	0.5943	1.13094	2.35
87.7235	1333.05	0.7248	1.11167	1.27

Pattern List:

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [°2Th.]	Scale Factor	Chemical Formula
*	00-043-1154	0	Aluminum Titanium Vanadium	0.000	0.009	Al ₃ Ti _{0.8} V _{0.2}
*	00-001-1008	8	Hydroxyapatite	0.000	0.010	Ca ₁₀ (OH) ₂ (PO ₄) ₆
*	00-048-1278	0	Titanium Oxide	0.000	0.007	TiO ₂

Document History:



MUESTRA 56

Measurement Conditions:

Dataset Name 56T_(28)_1
File name C:\X'Pert Data\ALEJO TORO\20-12-07\56T_(28)_1.xrdml
Comment Configuration=MPSS, Owner=User-1, Creation date=11/14/2007 10:30:35 PM
Goniometer=PW3050/60 (Theta/Theta);
Minimum step size 2Theta:0.001; Minimum step size Omega:0.001
Sample stage=MPSS (vertical system); Minimum step size Phi:2.5
Diffractometer system=XPERT-PRO

Measurement program=Fosfatos de calcio,
 Owner=User-1, Creation date=12/12/2007 1:42:03 PM
 Measurement Date / Time 12/20/2007 5:39:13 PM
 Operator Universidad Nacional
 Raw Data Origin XRD measurement (*.XRDML)
 Scan Axis Gonio
 Start Position [°2Th.] 23.1600
 End Position [°2Th.] 89.6000
 Step Size [°2Th.] 0.3020
 Scan Step Time [s] 861.7015
 Scan Type Continuous
 PSD Mode Scanning
 PSD Length [°2Th.] 3.35
 Offset [°2Th.] 0.0000
 Divergence Slit Type Fixed
 Divergence Slit Size [°] 0.2500
 Specimen Length [mm] 10.00
 Measurement Temperature [°C] 25.00
 Anode Material Cu
 K-Alpha1 [Å] 1.54060
 K-Alpha2 [Å] 1.54443
 K-Beta [Å] 1.39225
 K-A2 / K-A1 Ratio 0.50000
 Generator Settings 40 mA, 45 kV
 Diffractometer Type 0000000011019826
 Diffractometer Number 0
 Goniometer Radius [mm] 240.00
 Dist. Focus-Diverg. Slit [mm] 100.00
 Incident Beam Monochromator No
 Spinning No

Peak List:

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
25.3091	32272.64	0.8915	3.51910	61.87
27.4686	52163.90	0.8915	3.24715	100.00
31.1880	11535.69	0.8915	2.86787	22.11
32.8552	1727.11	0.5943	2.72605	3.31
34.9678	21943.78	1.1887	2.56604	42.07
37.9120	8996.36	0.8915	2.37327	17.25
39.9713	30534.96	0.5943	2.25562	58.54
43.8359	4124.78	0.8915	2.06531	7.91
47.8895	5891.60	1.1887	1.89954	11.29
54.3337	23507.82	1.1887	1.68849	45.07

56.6550	7665.85	0.5943	1.62470	14.70
60.0110	2655.09	0.8915	1.54162	5.09
62.6602	8035.69	0.5943	1.48266	15.40
64.2368	3355.14	0.5943	1.45003	6.43
69.2019	6685.12	1.4858	1.35762	12.82
74.5498	9568.39	0.5943	1.27293	18.34
77.6238	23503.65	0.8915	1.23002	45.06
81.1938	2251.52	0.8915	1.18472	4.32
82.4860	2891.76	0.8915	1.16941	5.54
84.4119	848.80	0.5943	1.14757	1.63
86.9838	3538.43	1.0872	1.11921	6.78

Pattern List:

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [°2Th.]	Scale Factor	Chemical Formula
*	00-004-0551	61	Rutile	0.000	0.954	Ti O ₂
*	00-001-0588	34	Calcium Hydrogen Phosphite	0.000	0.725	Ca (H ₂ P O ₂) ₂
*	00-043-1154	16	Aluminum Titanium Vanadium	0.000	0.114	Al ₃ Ti _{0.8} V _{0.2}

Document History:

