

**EVALUACIÓN DEL EFECTO DE LA RUGOSIDAD Y OXIDACIÓN SUPERFICIAL
SOBRE LA BIOACTIVIDAD DE LA ALEACIÓN Ti6Al4V**

DIEGO FERNANDO GARCÍA SALAMANCA

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA**

2013

**EVALUACIÓN DEL EFECTO DE LA RUGOSIDAD Y OXIDACIÓN SUPERFICIAL
SOBRE LA BIOACTIVIDAD DE LA ALEACIÓN Ti6Al4V**

DIEGO FERNANDO GARCÍA SALAMANCA

Tesis de Grado presentado como requisito para optar el título de:
Ingeniero Químico e Ingeniero Metalúrgico

Director: Ph.D DARÍO YESID PEÑA BALLESTEROS
Co-Director: Dr. DIONISIO ANTONIO LAVERDE CATAÑO

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA

2013

DEDICADO A:

Dios, quien iluminó mi camino y colocó a mi alrededor personas maravillosas, personas sabias y personas con la fortaleza de mente y cuerpo necesarias para ayudarme a seguir creciendo a nivel personal e intelectual.

Mis padres, por sus enseñanzas y dedicación en mi formación personal. Gracias por sus esfuerzos inquebrantables para brindarme el apoyo, la ayuda y la confianza necesarios para lograr un objetivo más en este continuo aprender a través de la vida.

Mi hermano, quien me enseñó que por más dificultades que se presenten en la vida, con perseverancia y esfuerzo se pueden superar y al final serán lecciones valiosas de vida.

Mis compañeros y amigos de Universidad, por ser personas que me enseñaron el valor de la verdadera amistad y con quienes compartí inolvidables momentos en esta etapa de la vida, la vida universitaria

Mis profesores y maestros, quienes compartieron sus conocimientos para continuar con el proceso de aprendizaje y formación personal.

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	14
1. CONCEPTOS TEÓRICOS	16
1.1. TI6AL4V	16
1.2. RUGOSIDAD	16
1.3. ANODIZADO.....	17
1.4. BIOACTIVIDAD DE LAS FASES TiO ₂	17
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	19
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS	21
3.1 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA PRELIMINAR PARA SELECCIÓN DE MUESTRAS MÁS PROTECTORAS.....	21
3.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS ÓXIDOS FORMADOS DURANTE EL ANODIZADO DE LA SUPERFICIE MODIFICADA.....	23
3.3. CARACTERIZACIÓN TOPOGRÁFICA DE LA SUPERFICIE MODIFICADA POR <i>AFM</i>	25
3.4. CARACTERIZACIÓN DE LA SUPERFICIE DE LAS MUESTRAS EN DOS DIMENSIONES (2D).	26
3.5. CARACTERIZACIÓN DE LA RUGOSIDAD.....	27
3.6. CARACTERIZACIÓN DE LA SUPERFICIE DE LAS MUESTRAS EN TRES DIMENSIONES (3D).....	29
3.7. CARACTERIZACIÓN DE LA BIOACTIVIDAD DE LAS MUESTRAS MODIFICADAS SUPERFICIALMENTE.	31
3.8. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DE LA SUPERFICIE MODIFICADA.....	32
3.9. CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROSCOPIA DE ENERGÍA DISPERSIVA (<i>EDS</i>).....	35
3.10. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LAS MUESTRAS MODIFICADAS SUPERFICIALMENTE	36
CONCLUSIONES	40
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	41
ANEXOS	45

LISTADO DE TABLAS

Tabla 1. Composición Química del Titanio y sus aleaciones	16
Tabla 2. Nomenclatura utilizada para nombrar los grupos de probetas utilizados en el proyecto.....	20
Tabla 3. Valores de rugosidad RMS y Ra para las diferentes muestras.	27
Tabla 4. Relación Ca/P para las muestras expuestas por siete días en <i>SBF</i>	36

LISTADO DE FIGURAS

Figura 1. Esquema de metodología experimental utilizada en este proyecto	19
Figura 2. Diagramas de bode de las muestras (a) Pm240, (b) Pm600 (c) PmS y (d) PmP modificadas superficialmente a diferentes tiempos de anodizado.	21
Figura 3. Diagramas de Nyquist de las muestras (a) Pm240, (b) Pm600 (c) PmS y (d) PmP modificadas superficialmente a diferentes tiempos de anodizado.	22
Figura 4. Difractogramas de las muestras (a) Pm240-A10m, (b) Pm600-A10m, (c) PmP-A5m y (d) PmS-A10m modificadas superficialmente comparadas con la aleación (e) Ti6Al4V	24
Figura 5. Micrografías <i>AFM</i> en 2d para las muestras (a) Pm240, (b) Pm600, (c) PmP y para las muestras (d) Pm240-A10m, (e) Pm600-A10m y (f) PmP-A5m modificadas superficialmente.....	26
Figura 6. Perfiles de rugosidad para la muestra (a) Pm240 medidos en las direcciones (b) R1 horizontal, (c) R2 transversal y (d) R3 vertical diferentes a las líneas de desbaste.....	28
Figura 7. Micrografías <i>AFM</i> en 3d para las muestras modificadas superficialmente con (a) Pm240, (b) Pm600, (c) PmP y para las muestras (d) Pm240-A10m, (e) Pm600-A10m y (f) PmP-A5m.....	30
Figura 8. Concentración de Ca en la solución <i>SBF</i> vs. Tiempo de inmersión.....	32
Figura 9. Micrografías <i>SEM</i> para las muestras (a) Pm240-A10m, (b) Pm600-A10m, (c) PmP-A5m y (d) PmS-A10m antes y después de inmersión en <i>SBF</i>	33
Figura 10. Espectroscopia de energía dispersiva (<i>EDS</i>) de las muestras (a) Pm240-A10m, (b) Pm600-A10m, (c) PmP-A5m y (d) PmS-A10m después de siete días de inmersión en <i>SBF</i>	35

Figura 11. Diagramas de Bode ángulo de fase vs frecuencia para las muestras antes (a) y después (b) de su inmersión en <i>SBF</i> durante 7 días.	37
Figura 12. Diagramas de Bode Z' vs Frecuencia para las muestras antes (a) y después (b) de su inmersión en <i>SBF</i> durante 7 días.	38
Figura 13. Diagramas de Nyquist Z'' vs Z' para las muestras antes (a) y después (b) de su inmersión en <i>SBF</i> durante 7 días.	39
Figura 14. Diagrama en tres dimensiones de la muestra PmS	49
Figura 15. Diagrama en tres dimensiones de la muestra PmS-A10M.	49
Figura 16. Micrografías <i>SEM</i> de las muestras (a) PmS-A10m, (b) Pm240-A10m, (c) Pm600-A10m y (d) PmP-A5m, magnificadas a 5000x	51

LISTADO DE ANEXOS

Anexo A	MICROSCOPIO DE FUERZA ATÓMICA (<i>AFM</i>).....	45
Anexo B	MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO (<i>SEM</i>).....	46
Anexo C	SANDBLASTING.....	47
Anexo D	ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA.....	48
Anexo E	RECONSTRUCCIÓN EN TRES DIMENSIONES DE LA SUPERFICIE DE LAS MUESTRAS PmS y PmS-A10m, MODIFICADAS POR SANDBLASTING.....	49
Anexo F	GRÁFICOS Y ECUACIONES EMPLEADAS PARA EL CÁLCULO DE Ra Y Rq.....	50
Anexo G	MICROGRAFÍAS <i>SEM</i> MAGNIFICADAS A 5000x.....	51

RESUMEN

TITULO: EVALUACIÓN DEL EFECTO DE LA RUGOSIDAD Y OXIDACIÓN SUPERFICIAL SOBRE LA BIOACTIVIDAD DE LA ALEACIÓN Ti6Al4V*

AUTOR: GARCÍA SALAMANCA, Diego Fernando**

PALABRAS CLAVES: Ti6Al4V, Bioactividad, Tratamiento Superficial

La relación existente entre la rugosidad y la bioactividad de la aleación Ti6Al4V fue estudiada en el presente trabajo. Para tal fin, se utilizaron probetas de la aleación Ti6Al4V a las cuales se les realizó tratamiento superficial de pulido mecánico con sandblasting, paño, papel abrasivo #240 y #600 y una caracterización morfológica y topográfica por medio de Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).

Cada grupo de muestras fue sometido a un proceso de anodizado en una solución de ácido fosfórico (H_3PO_4) 1M a temperatura ambiente, voltaje de 30V y tiempos de 5, 10 y 30 min. Por medio de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) se determinó cuales muestras presentaron mayor resistencia a la corrosión y una capa de óxido más densa y homogénea.

La evaluación de la bioactividad de las películas de óxido se realizó a través de inmersión en un fluido corporal simulado (SBF) por 7 días con un análisis de absorción de fosfatos de calcio. Finalmente, con pruebas de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) se estableció que las muestras tratadas con papel abrasivo #240 y un anodizado durante 10 minutos presentaron la mayor resistencia a la corrosión y el mayor crecimiento de hidroxiapatitas (HA), reflejado en una mayor bioactividad.

* Trabajo de Grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales, Escuela de Ingeniería Química. Director: Ph.D Darío Yesid Peña Ballesteros. Co-Director: Dr. Dionisio Antonio Laverde Cataño

ABSTRACT

TITLE: Evaluation of the Effect of Roughness and Superficial Oxidation on the Bio-Activity in Ti6Al4V Alloy*

AUTHOR: GARCÍA SALAMANCA, Diego Fernando**

KEYWORDS: Ti6Al4V, Bio-activity, Superficial Treatment

This work presents the relationship between roughness and the Bio-activity of the Ti6Al4V alloy. To this purpose, Ti6Al4V alloy test pieces were treated with sandblasting, mechanical superficial polish, napless cloth, sandpaper #240 and #600 and a morphologic and topographic characterization using Atomic Force Microscopic (*AFM*).

Each group of test pieces were exposed to an anodized process in a phosphoric acid solution (H_3PO_4) 1M at room temperature, voltage 30 V and time of 5, 10 and 30 minutes. Electrochemical Impedance Spectroscopy (*EIS*) showed which samples present high corrosion resistance and more homogeneous and dense oxide layer.

The bioactivity films evaluation was performed by immersion in a Simulated Body Fluid (*SBF*) for 7 days analyzing calcium phosphate absorption. Finally, Electrochemical Impedance Spectroscopy (*EIS*) tests proves that samples treated with sandpaper #240 and an anodized process for 10 minutes present the highest corrosion resistance and the greatest hydroxyapatite (HA) growth, showing a greater bioactivity.

* Degree Work

** Faculty of Physical Chemistry Engineering. School of Metallurgical Engineering and Materials Science, School of Chemical Engineering. Director: Ph.D Darío Yesid Peña Ballesteros. Co-Director: Dr. Dionisio Antonio Laverde Cataño.

INTRODUCCIÓN

La búsqueda constante por obtener una mejor calidad de vida ha ocasionado un vertiginoso avance en los diferentes sectores de la industria y la ciencia, desarrollándose aplicaciones y materiales impensados hasta hace algunos años, con propiedades y características acordes a cada uno de los ámbitos investigados y cada una de las aplicaciones exigidas.

Actualmente, la necesidad de utilizar materiales biomédicos como implantes para reemplazar o reparar tejido óseo ha ido aumentando por su degradación debido a traumas, enfermedades y envejecimiento. Un caso concreto de esta degradación es la presentada en el hueso donde a partir de los 30 años de edad, existe una pérdida de propiedades de resistencia mecánica debido a la reducción de la densidad ósea, exigiendo una mayor demanda de implantes para el reemplazo y mayores exigencias en cuanto a las propiedades de resistencia mecánica y compatibilidad entre los implantes y el cuerpo humano [1].

Debido a la creciente necesidad y requerimientos de implantes de tejido óseo, la aleación Ti6Al4V ha obtenido un gran campo de aplicación en la ciencia biomédica de acuerdo a sus características de bioactividad y resistencia a la corrosión, características primordiales en un implante realizado en el cuerpo humano. Por esta razón, el campo de la ciencia biomédica es un ejemplo del continuo progreso y avance en la obtención de materiales con mejores características de bioactividad y que a su vez sean económicamente más competitivos dentro del mercado que hoy se presenta.

En la búsqueda continua de características que permitan mayor bioactividad y resistencia a la corrosión se han estudiado variables que afectan la eficiencia y durabilidad del implante en el cuerpo humano. Una de estas variables es la

rugosidad producida por los tratamientos mecánicos que se realizan en la superficie de los implantes y permiten una mejor interacción entre el implante y el tejido humano [2].

La aleación Ti6Al4V es un material bioinerte al cual se hace necesario modificar la superficie con el fin de mejorar la bioactividad pues al ser implantado no puede unirse directamente al hueso. En este orden de ideas, la actual investigación está direccionada en establecer la relación existente entre la rugosidad de la aleación Ti6Al4V y su bioactividad en el cuerpo humano. Para establecer esta relación se modificó superficialmente la aleación Ti6Al4V con cuatro diferentes pulidos mecánicos: Sandblasting, Papel Abrasivo #240, Papel Abrasivo #600 y Paños. Posteriormente, a cada tratamiento superficial se realizó un anodizado durante 5, 10 y 30 min. Cada grupo de muestras fue caracterizada por medio de: Microscopía de Fuerza Atómica (*AFM*) para observarlas topográfica y morfológicamente; Difracción de Rayos X (*DRX*) para establecer las fases del óxido que se encuentran presentes en el sustrato luego de realizado el anodizado; y finalmente, por medio de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (*EIS*) se estableció el cambio de la resistencia a la corrosión de la aleación luego de ser sumergida en un Fluido Corporal Simulado (*SBF*) y evaluar por medio de las impedancias la resistencia a la corrosión y la bioactividad que presenta la aleación Ti6Al4V al ser modificadas superficialmente.

1. CONCEPTOS TEÓRICOS

1.1. Ti6Al4V

La aleación Ti6Al4V, es la aleación de titanio más utilizada a nivel industrial y sobre todo en aplicaciones biomédicas debido a su alto grado de biocompatibilidad, resistencia a la corrosión, carácter bioinerte y su módulo de elasticidad (110 GPa), el cual en comparación a los demás materiales es más cercano al módulo del hueso (20 GPa) permitiendo una mayor compatibilidad elástica y una mayor oseointegración [3]. La aleación Ti6Al4V, cuya composición se encuentra en la Tabla 1, es una aleación del tipo alfa-beta (α - β), el aluminio presenta un incremento en la temperatura de la transformación entre las fases y el vanadio presente en la aleación permite la presencia bifásica (α - β) mejorando de manera significativa las propiedades mecánicas de la aleación [4]. Actualmente es la aleación de titanio de mayor uso y más del 50% del titanio producido en el mundo se dedica a su fabricación.

Tabla 1. Composición Química del Titanio y sus aleaciones [5]

	N	C	H	Fe	O	Al	V	Ti
Titanio Puro ASTM F67-06	0,05	0,10	0,015	0,5	0,4	–	–	Balance
Ti6Al4V ELI ASTM F136-11	0,05	0,08	0,012	0,25	0,13	5,5 – 6,5	3,5 – 4,5	Balance
Ti6Al4V ASTM F1108-09	0,05	0,10	0,015	0,2	0,2	5,5 – 6,75	3,5 – 4,5	Balance

Fuente: Recambios protésicos de rodilla. Ed. Médica Panamericana. Madrid – 2011

1.2. RUGOSIDAD

La rugosidad está dada por el grado de aspereza presentada en la superficie y es el conjunto de irregularidades producto de tratamientos físicos o químicos en la superficie. Un mayor o menor grado de rugosidad va a depender del

procedimiento de trabajo empleado y del acabado superficial, el cual, permite obtener la microgeometría de las superficies de acuerdo a las necesidades solicitadas por cada aplicación. Dentro de los parámetros medidos para obtener el grado de rugosidad obtenemos la Rugosidad Media Aritmética (Ra) [Media aritmética de las desviaciones respecto a la línea media del perfil. Para encontrar el valor de Ra se toman las desviaciones en valor absoluto y este es el valor práctico de rugosidad]; la Rugosidad media geométrica (RMS) [Media geométrica de las distancias del perfil de rugosidad R respecto a la línea media, en la longitud de evaluación Lm].

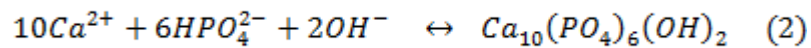
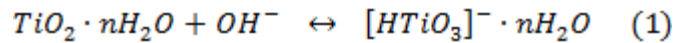
1.3. ANODIZADO

El anodizado consiste en un proceso electroquímico realizado para la formación de capas de óxido en la superficie de la aleación. La película de óxido formada sobre la superficie de la aleación es capaz de resistir los ataques químicos producidos por el ambiente biológico del cuerpo humano y por ende, proporciona una mayor resistencia de la aleación a la corrosión producida por los fluidos corporales. En esta investigación, la película de óxido formada sobre la superficie de la aleación presenta una alta estabilidad termodinámica y le confiere a la aleación un afecto pasivante debido a su función de inhibidor de la liberación de iones, de aluminio y vanadio, los cuales son reconocidos por su grado de toxicidad. [6]

1.4. BIOACTIVIDAD DE LAS FASES TiO₂

Kokubo demostró que el titanio y sus aleaciones son capaces de formar una capa de apatitas sobre la superficie en un ambiente similar al presente en el cuerpo y genera enlaces con el hueso después de ser implantados. Sin embargo se ha encontrado que el Ti6Al4V por sí solo no es bioactivo, al no generar la fase hidroxiapatita sobre su superficie [7]. Además ha presentado inconvenientes en la

salud de los humanos, por la liberación de iones Ti, Al y V en el fluido corporal, lo cual produce fibrosis y aflojamiento de la prótesis [8]. Por tal razón se han formado películas por oxidación anódica u oxidación química, las cuales protegen al metal y generan un enlace directo con el hueso, al generarse óxidos estables y de mayores espesores, induciendo una respuesta biológica [9]. Los dos parámetros determinantes de la bioactividad del TiO_2 [7], depende de los grupos $[HTiO_3]^-$ formados sobre su superficie y la fase del TiO_2 presente [7].

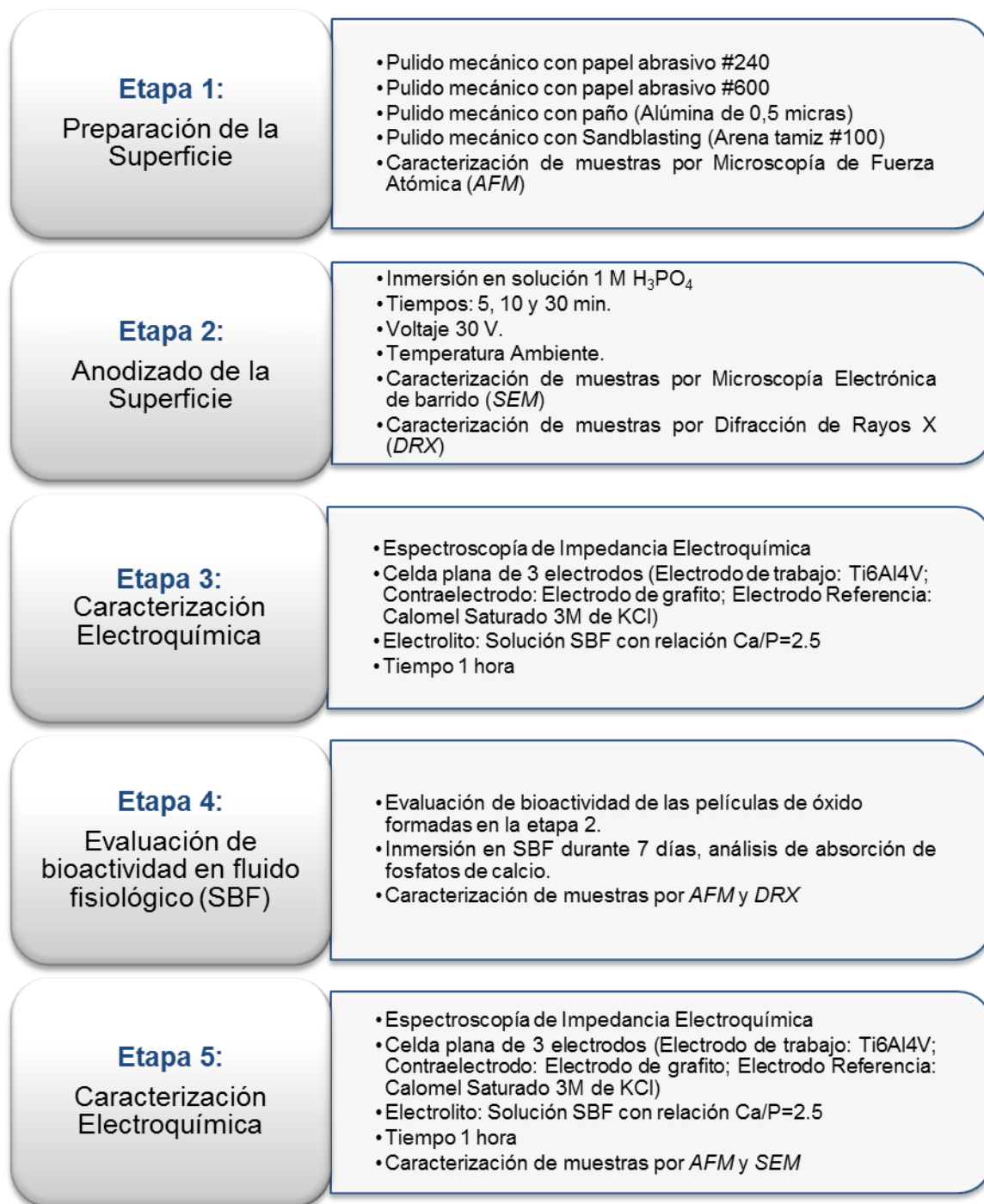


El mecanismo de deposición de la fase hidroxiapatita sobre el TiO_2 , inicia con la formación de los grupos $[HTiO_3]^-$ con carga negativa, sirviendo como núcleos sobre la superficie del óxido, al darse la interacción del Ti del substrato con los grupos hidroxilo de la reducción del H_2O , como se muestra en la reacción (1) [10]. La etapa de crecimiento de dicha fase, se debe a la interacción electrostática entre los grupos $[HTiO_3]^-$ y los cationes Ca^{2+} presentes en el *SBF*, formándose el titanato de calcio amorfo con carga positiva, este nuevo compuesto cargado de esta forma reacciona con los aniones HPO_4^{2-} para formar finalmente el fosfato de calcio amorfo. Convirtiéndose posteriormente en hidroxiapatita al incorporar los iones OH^- en su estructura como se muestra en la reacción (2) [11].

Se ha establecido que la anatasa es la fase del TiO_2 que genera mayor deposición de hidroxiapatita (HA), al presentar en su estructura mayor cantidad de grupos de OH disponibles para la su nucleación [12]. Le sigue en deposición la fase rutilo y finalmente se encuentra la titania amorfa, la cual requiere mayor tiempo de inmersión en *SBF* para su nucleación [7].

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Figura 1. Esquema de Metodología Experimental Utilizada en este Proyecto



Fuente: Autor

Las muestras empleadas en el presente trabajo son descritas en la Tabla 2, clasificándolas por el tipo de modificación superficial física y química a la que fueron sometidas.

Tabla 2. Nomenclatura utilizada para nombrar los grupos de probetas utilizados en el proyecto

Muestra	Modificación superficial
Pm240	Pulido mecánico con papel abrasivo #240
Pm600	Pulido mecánico con papel abrasivo #600
PmP	Pulido mecánico con Paño
PmS	Pulido mecánico con Sandblasting
Pm240-A5m	Pulido mecánico con papel abrasivo #240 + Anodizado a 5 minutos
Pm240-A10m	Pulido mecánico con papel abrasivo #240 + Anodizado a 10 minutos
Pm240-A30m	Pulido mecánico con papel abrasivo #240 + Anodizado a 30 minutos
Pm600-A5m	Pulido mecánico con papel abrasivo #600 + Anodizado a 5 minutos
Pm600-A10m	Pulido mecánico con papel abrasivo #600 + Anodizado a 10 minutos
Pm600-A30m	Pulido mecánico con papel abrasivo #600 + Anodizado a 30 minutos
PmP-A5m	Pulido mecánico con Paño + Anodizado a 5 minutos
PmP-A10m	Pulido mecánico con Paño + Anodizado a 10 minutos
PmP-A30m	Pulido mecánico con Paño + Anodizado a 30 minutos
PmS-A5m	Pulido mecánico con Sandblasting + Anodizado a 5 minutos
PmS-A10m	Pulido mecánico con Sandblasting + Anodizado a 10 minutos
PmS-A30m	Pulido mecánico con Sandblasting + Anodizado a 30 minutos

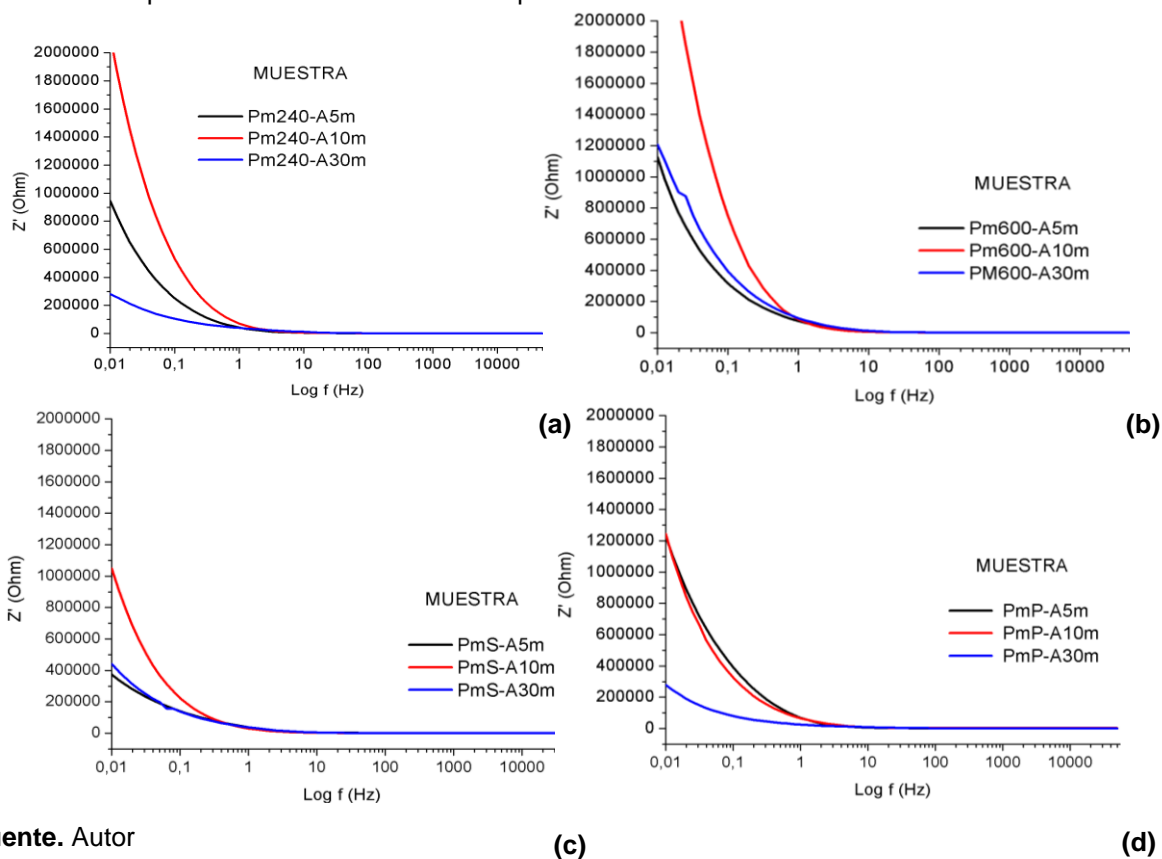
Fuente: Autor

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA PRELIMINAR PARA SELECCIÓN DE MUESTRAS MÁS PROTECTORAS

La formación de óxido de titanio sobre la superficie modificada químicamente, puede variar en espesor y en morfología dependiendo del tipo de desbaste ocasionado durante el pulido de la superficie por los diferentes métodos mecánicos. Con el fin de conocer cual superficie después de modificada presentó mejores resultados electroquímicos, al evaluarla *in vitro* en un fluido corporal simulado (SBF), se realizaron las mediciones que se presentan por medio de los gráficos de Bode y Nyquist, en las Figuras 2 y 3 respectivamente.

Figura 2. Diagramas de Bode de las muestras (a) Pm240, (b) Pm600 (c) PmS y (d) PmP modificadas superficialmente a diferentes tiempos de anodizado.

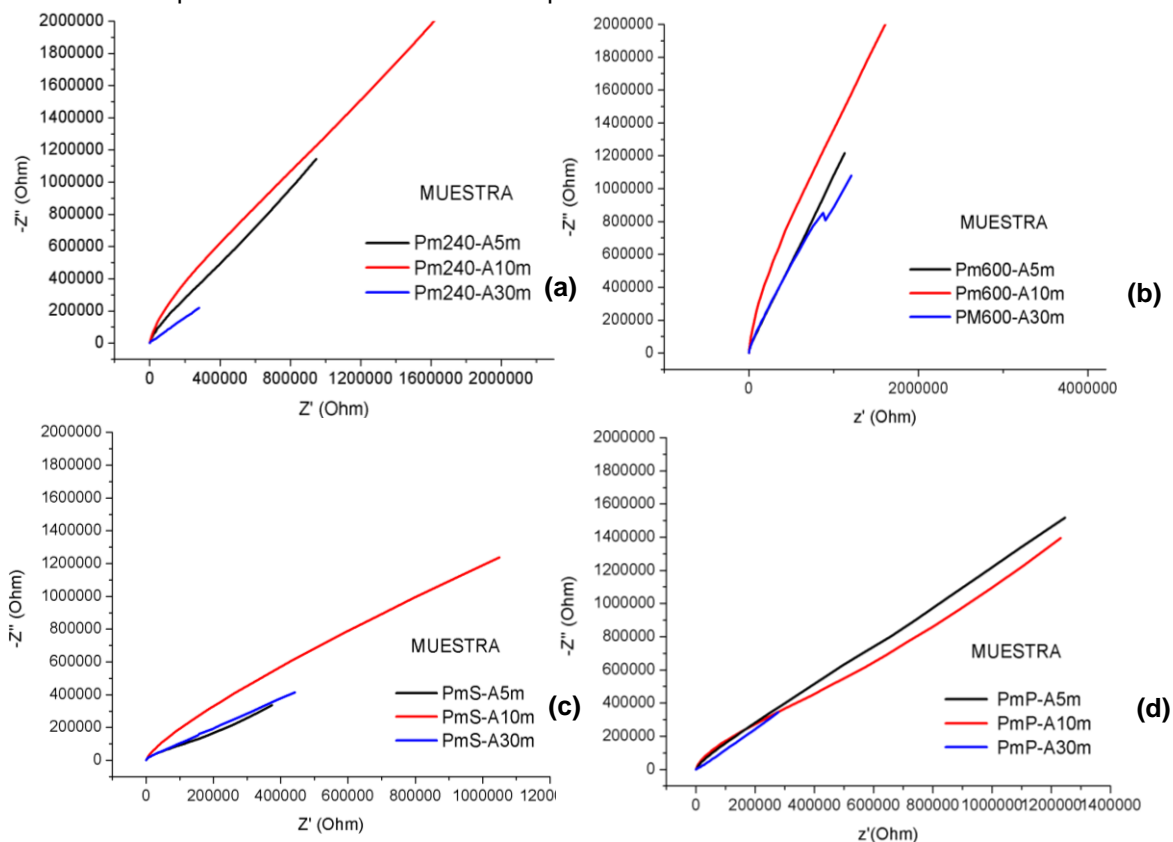


Fuente. Autor

Las mediciones electroquímicas fueron empleadas para establecer cuales muestras presentan mayor protección de la aleación Ti6Al4V ante la corrosión, para lo cual se realizaron las mediciones mostradas en los diagramas de Bode de la Figura 2. Encontrándose que las muestras que presentaron mayor impedancia son Pm240-A10m (Figura 2a), Pm600-A10m (Figura 2b), PmS-A10m (Figura 2c) y PmP-A5m (Figura 2d), definiéndose así su alta resistencia a la transferencia de carga, como también el carácter protector del óxido formado sobre su superficie.

Se realizaron otras mediciones electroquímicas, las cuales se muestran por medio de los diagramas de Nyquist de la Figura 3, donde se corrobora que las muestras seleccionadas a partir de los diagramas de Bode de la Figura 2, son las que presentan mayor impedancia, reflejado en domos más pronunciados [13].

Figura 3. Diagramas de Nyquist de las muestras **(a)** Pm240, **(b)** Pm600 **(c)** PmS y **(d)** PmP modificadas superficialmente a diferentes tiempos de anodizado.



Fuente. Autor

Lo anterior está relacionado con la alta resistencia a la transferencia de carga y por ende mayor resistencia a la oxidación de la aleación Ti6Al4V. Con base en lo obtenido por las pruebas electroquímicas preliminares, se decide tomar estas muestras para desarrollar las diferentes pruebas del presente proyecto.

3.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS ÓXIDOS FORMADOS DURANTE EL ANODIZADO DE LA SUPERFICIE MODIFICADA

El dióxido de titanio (TiO_2) es un material alotrópico, presentando las fases cristalinas brookita, anatasa o rutilo, donde cada una presenta estabilidad a una temperatura característica [6]. Teniendo en cuenta las condiciones de temperatura a la que se realizó el anodizado (Temperatura ambiente), se considera que las transformaciones de fase de TiO_2 amorfo a anatasa o rutilo, no pueden ser posibles, dado que las temperaturas de transformación teóricas son de 300 °C y 700 °C respectivamente [14], mostrando así que son superiores a la empleada en la modificación química.

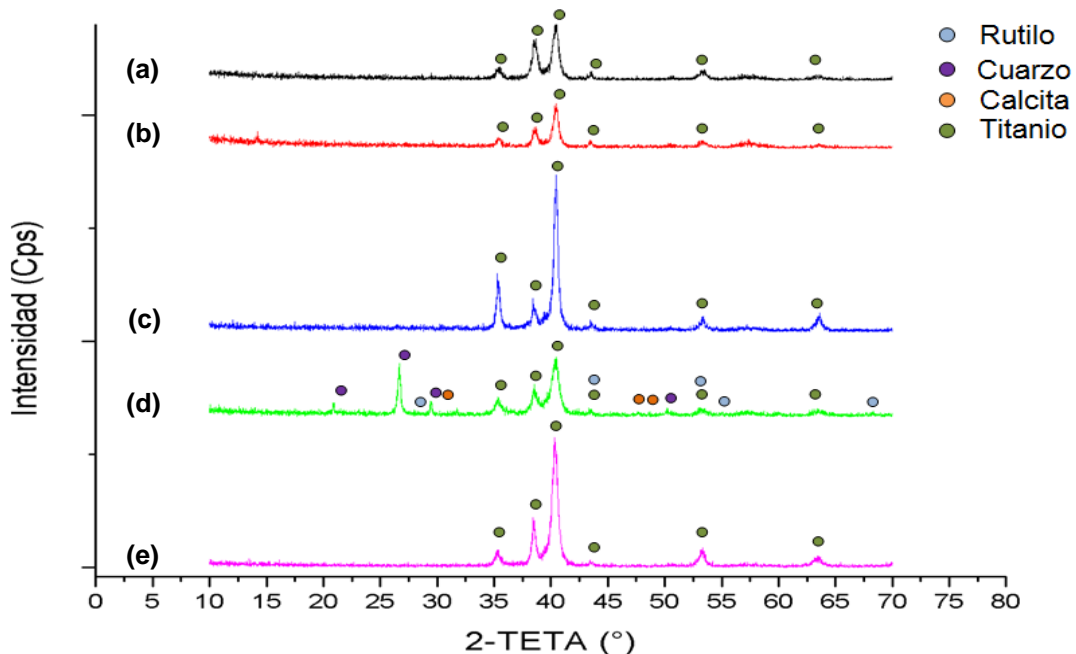
En la Figura 4 se presentan los difractogramas para las muestras de estudio, contruidos a través de las mediciones de cristalinidad realizadas por medio de la técnica *DRX-As* rasante. De los difractogramas se establece que todas las muestras presentaron picos correspondientes al titanio, el cual constituye la matriz del sustrato, en las reflexiones 2θ [35.035, 38.560, 43.45, 53.110 y 40.420] [15].

Los difractogramas de las muestras Pm240-A10m, Pm600-A10m y PmP-A5m, no presentaron picos para la fase rutilo o anatasa en el rango de 20 a 30° en donde éstos son más intensos, como lo propone Fabio Variola [16]. Por lo tanto, se establece que además de este rango no hay otros picos que demuestren su presencia en la capa de óxido formado por anodizado y se concluye que a falta de cristalinidad para el TiO_2 , éste presenta carácter amorfo. Concordando con lo

reportado en otra investigación donde se empleó H_3PO_4 como electrolito para anodizar. [7]

Para la muestra PmS-A10m Figura 4, se encontraron las fases cristalinas rutilo con reflexiones en los ángulos 2θ [27.8, 43.45, 55.8 y 68.22], cuarzo con reflexiones en los ángulos 2θ [20.830, 29,420 y 50,170] y calcita con reflexiones en los ángulos 2θ [29.46, 47.62, 48.6]. Como características de las fases encontradas en la muestra PmS-A10m, se deduce que la aparición de la fase cuarzo se debe a la presencia de la sílice (SiO_2) producto del proceso de Sandblasting. Como también se hace evidente el solapamiento de los picos para la fase titanio y rutilo en los ángulos 2θ [43.45 y 53.110] presentes en ésta muestra. Es importante definir que las anteriores fases presentes en la muestra PmS-A10m, excepto la fase cuarzo, mostraron baja intensidad en los picos, estableciéndose que el óxido formado sobre la superficie de esta muestra es principalmente amorfo [17].

Figura 4. Difractogramas de las muestras (a) Pm240-A10m, (b) Pm600-A10m, (c) PmP-A5m y (d) PmS-A10m modificadas superficialmente comparadas con la aleación (e) Ti6Al4V.



Fuente. Autor

3.3. CARACTERIZACIÓN TOPOGRÁFICA DE LA SUPERFICIE MODIFICADA POR AFM.

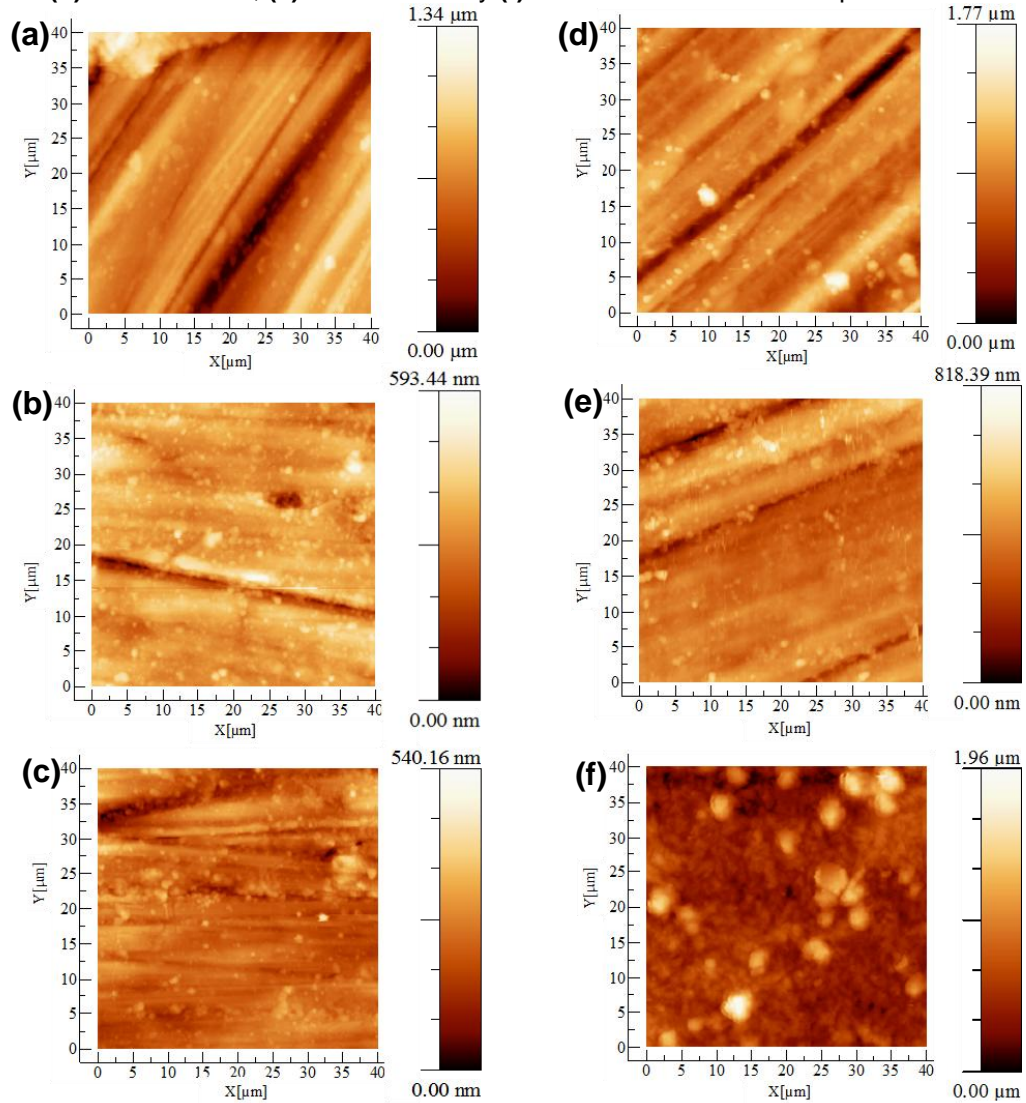
Las mediciones *AFM* se realizaron con la técnica modo simple contacto, en un área de 40 μm x 40 μm , cuya dirección de medida fue siempre diferente a la presentada por las líneas de desbaste y en diferentes zonas de la muestra, buscándose un barrido completo de la superficie.

En la Figura 5 se presentan las micrografías *AFM* en dos dimensiones, empleadas para describir la morfología y textura de la superficie de las muestras de estudio. En éstas se presentan zonas demarcadas por colores, es así que el color marrón oscuro indica las zonas más profundas (valles) y el color blanco las zonas más altas (crestas o picos). Comparando las muestras con sólo modificación física Figura 5 (a-d), se establece que la muestra Pm240 (Figura 5a), presenta los valores más altos para las crestas formadas, cuya amplitud máxima fue de 1,34 μm , tomándose como referencia los valores mostrados en la columna de colores de la izquierda que acompaña a cada gráfica. Por el contrario a medida que se disminuye el desgaste de la superficie por el pulido ocasionado, las crestas disminuyen en tamaño alcanzando valores de 593,44 nm para las muestras Pm600 (Figura 5b) y 540,16 nm para PmP (Figura 5c).

Se estableció que las muestras modificadas químicamente por anodizado Figura 5 (e-f), el tamaño de las crestas es de mayor altura, en comparación a las que sólo se realizó pulido de la superficie, indicando esto que el óxido de titanio amorfo que se va formando, crece acumulándose de tal forma que las crestas o colinas son más pronunciadas. Sin embargo, es importante establecer que el aumento en tamaño de las crestas, no presenta gran influencia en la rugosidad de las muestras, dado que no se modifica el promedio de alturas, sirviendo sólo como indicativo de que se presentaron puntos o zonas sobre la muestra que tienen una altura mayor [18].

3.4. CARACTERIZACIÓN DE LA SUPERFICIE DE LAS MUESTRAS EN DOS DIMENSIONES (2D).

Figura 5. Micrografías *AFM* en 2D para las muestras (a) Pm240, (b) Pm600, (c) PmP y para las muestras (d) Pm240-A10m, (e) Pm600-A10m y (f) PmP-A5m modificadas superficialmente.



Fuente. Autor

Se encontró que las mediciones *AFM* para las muestras PmS y PmS-A10m modificadas superficialmente, no fueron posibles, dado que se excede el límite de rugosidad de 2.07 μm al cual se puede realizar la técnica. Lo que condujo al empleo de microscopia óptica de reflexión para analizar la superficie modificada,

usándose para esto el equipo CAR ZEISS Imager.Z1m. La topografía de la superficie de las muestras de PmS y PmS-A10m se presenta en el Anexo E. Éste análisis permitió establecer que las muestras con Sandblasting son las que presentaron la mayor rugosidad.

La modificación química de la superficie ocasiona un incremento en la rugosidad como se estableció anteriormente, además de un incremento en la porosidad de la superficie, las cuales han sido consideradas parámetros óptimos de la topografía, para el crecimiento de HA [11], al exponerse el material en *SBF* durante pruebas de bioactividad.

3.5. CARACTERIZACIÓN DE LA RUGOSIDAD.

La cuantificación de los parámetros empleados para describir la rugosidad superficial se ha efectuado comparando los valores obtenidos con el software especializado WSxM 4.0 Beta 6.0 y los datos estadísticos arrojados por el equipo de medición *AFM*, a partir de los perfiles de rugosidad R establecidos. A continuación en la Tabla 3 se presentan los valores promedio de la rugosidad, empleados para describir la morfología de la superficie.

Tabla 3. Valores de rugosidad RMS y Ra para las diferentes muestras.

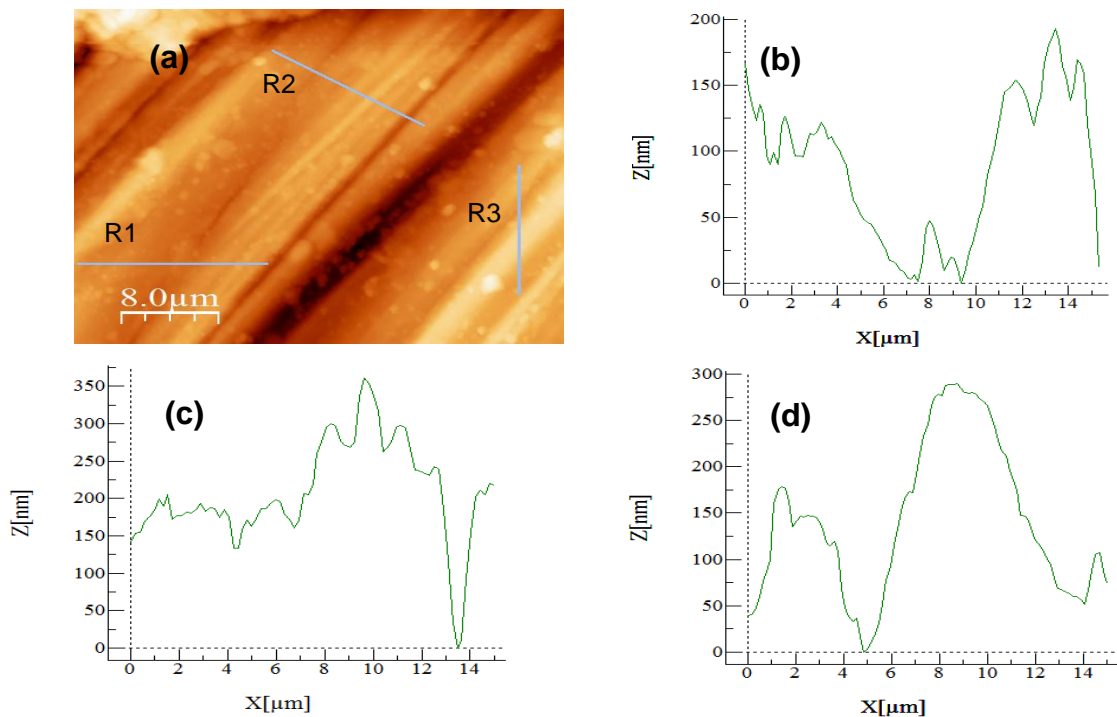
Modificación superficial	RMS (nm)	Ra (nm)
Pm240	168,77	135,61
Pm600	90,83	58,9
PmP	58,38	45,83
Pm240-A10m	264,39	237,77
Pm600-A10m	195,88	146,59
PmP-A5m	65,31	50,26

Fuente. Autor

Para el desarrollo de la Tabla 3, se realizaron 15 perfiles de rugosidad R en diferentes direcciones sobre la medición *AFM*, como se presenta solo para la muestra Pm240-A10m en la Figura 6. Estos perfiles R empleados para establecer la desviación estándar (RMS o Rq) y la desviación media aritmética (Ra) de las diferentes alturas de los picos en una línea de muestreo. Estos parámetros estadísticos son usados para definir la rugosidad de la superficie y son calculados por medio de las ecuaciones presentadas en el Anexo F. En donde los valores RMS se obtuvieron realizando la media de la raíz cuadrada de las desviaciones del perfil R y Ra con la media aritmética de las desviaciones del perfil R [9, 14].

Los valores RMS son más empleados para indicar la rugosidad de las superficies en comparación a los valores Ra, dado que éste parámetro es más sensible que Ra a valores extremos debido a la operación cuadrática. Estableciéndose de esta forma que las rugosidades obedecen a los valores RMS de la Tabla 3.

Figura 6. Perfiles de rugosidad para la muestra (a) Pm240 medidos en las direcciones (b) R1 horizontal, (c) R2 transversal y (d) R3 vertical diferentes a las líneas de desbaste.



Fuente: Autor

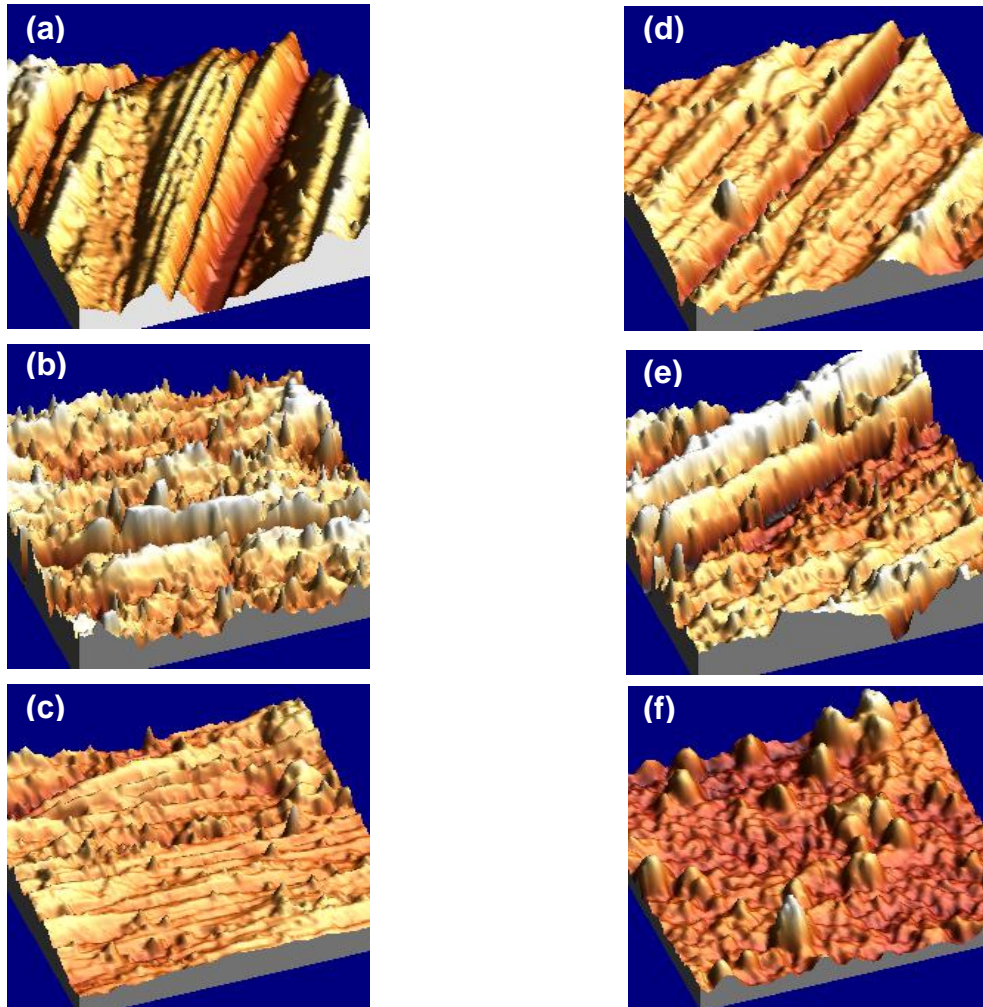
De los valores RMS encontrados para las muestras medidas por *AFM*, se encontró una proporcionalidad directa entre el desgaste por el pulido de la superficie y la rugosidad, al obtenerse valores RMS de 168,77 nm para la muestra Pm240 y 58.38 nm para la muestra PmP, siendo éstas las que presentan mayor y menor desbaste de la superficie respectivamente. Esta proporcionalidad se sigue conservando al emplear los valores encontrados para Ra, en donde la muestra Pm240 es la más rugosa y la muestra PmP que presenta una superficie tipo espejo, presenta la menor rugosidad.

Para las muestra con anodizado se encontró que la rugosidad aumentó para todos los tratamientos superficiales, tanto para los valores obtenidos para RMS, como para los Ra, observándose de esta forma que el crecimiento del óxido de titanio sobre la superficie hace que se aumenten el número de crestas y valles sobre la superficie, incrementándose la cantidad de valores empleados en la determinación de RMS y Ra. Sin embargo se puede observar que las muestras con tratamiento superficial y anodizado, muestran una tendencia similar que las muestras sólo con tratamiento superficial, en donde a menor desbaste de la superficie menor rugosidad, manteniéndose la proporcionalidad mencionada anteriormente.

3.6. CARACTERIZACIÓN DE LA SUPERFICIE DE LAS MUESTRAS EN TRES DIMENSIONES (3D).

En la Figura 7 se muestra la variación topográfica de la superficie en tres dimensiones para la aleación Ti6Al4V con los diferentes tratamientos superficiales empleados. Se puede observar la formación de trazas debido al pulido mecánico, siendo las más pronunciadas las presentes en la superficie de la muestra Pm240 (Figura 7a), en comparación a la mostrada por la superficie con pulido tipo espejo muestra PmP (Figura 7c). Las muestras que son pulidas con papel abrasivo de SiC mostraron como característica una morfología heterogénea, en donde se observa que no hay uniformidad en la distribución de las crestas y valles.

Figura 7. Micrografías *AFM* en 3D para las muestras modificadas superficialmente con **(a)** Pm240, **(b)** Pm600, **(c)** PmP y para las muestras **(d)** Pm240-A10m, **(e)** Pm600-A10m y **(f)** PmP-A5m.



Fuente: Autor

La oxidación química genera sobre la superficie del Ti6Al4V cambios en la morfología, siendo común el aumento de las crestas en determinadas zonas, dado que el óxido de titanio crece heterogéneamente sobre la superficie, mostrando que tiene una acumulación mayor en unas zonas más que en otras. Además, la formación de poros durante el anodizado produce cambios texturales sobre la superficie, presentados como ondulaciones o concavidades.

Analizando lo presentado en la reconstrucción en tres dimensiones de la superficie de las muestras (Figura 7), se encontró que al realizarle anodizado a la muestra

Pm240 obteniéndose la muestra Pm240-A10m, se mejora la uniformidad en las crestas presentes sobre la superficie. Por el contrario para la muestra PmP-A5m hubo mayor desorden en la distribución de las crestas que lo presentado antes de modificarla químicamente, muestra PmP. Una distribución más homogénea no tiene influencia en las alturas presentada por las crestas, sólo es empleada para describir cualitativamente el ordenamiento de ésta en la superficie.

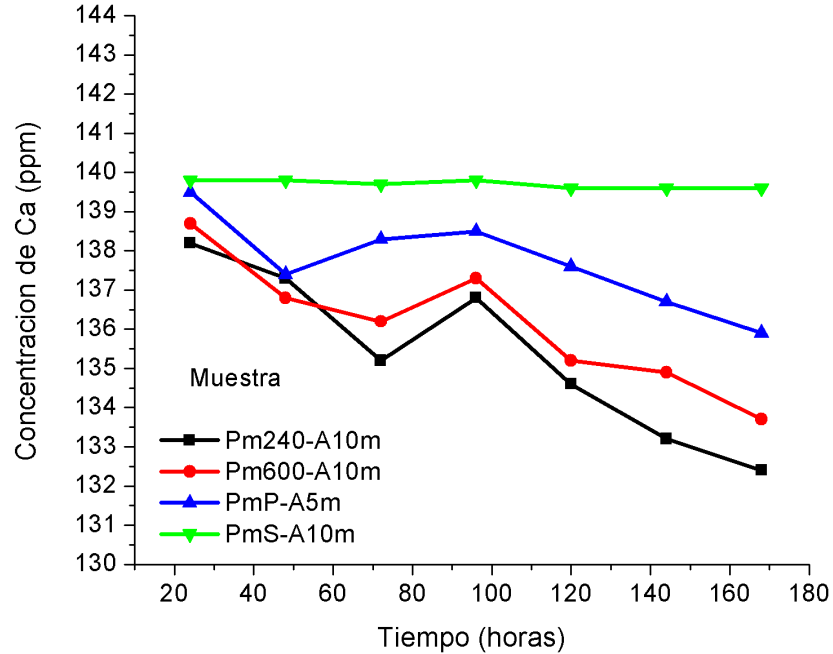
Las rugosidades establecidas con anterioridad, fueron obtenidas realizando promedios de las medidas estadísticas para los perfiles de rugosidad, en donde se tuvieron en cuenta cada una de las crestas o picos presentes en el área demarcada para la medición por *AFM*. Dado que se puede creer por lo observado en las imágenes de la Figura 7, que la muestra Pm240-A10m (Figura 7d) presenta menor rugosidad que la muestra Pm240 (Figura 7a), no siendo esto cierto.

3.7. CARACTERIZACIÓN DE LA BIOACTIVIDAD DE LAS MUESTRAS MODIFICADAS SUPERFICIALMENTE.

3.7.1. Mediciones de Calcio durante los ensayos de Bioactividad.

Las variaciones de calcio del *SBF* usado en las pruebas de bioactividad, son empleadas para describir la deposición de la fase hidroxiapatita (HA) sobre materiales bioactivos. En la Figura 8 se presentan las variaciones de calcio medidos durante siete días durante el desarrollo de la prueba de bioactividad. En la etapa inicial de nucleación para las muestras con pulido mecánico manual se presentó una disminución en la concentración de calcio en el *SBF*, posteriormente durante el crecimiento ocurre un fenómeno de deposición-disolución, para finalmente decaer completamente durante el crecimiento y cristalización de la misma, todo este proceso fue similar a lo reportado en investigaciones anteriores[19].

Figura 8. Concentración de Ca en la solución *SBF* vs. Tiempo de inmersión.



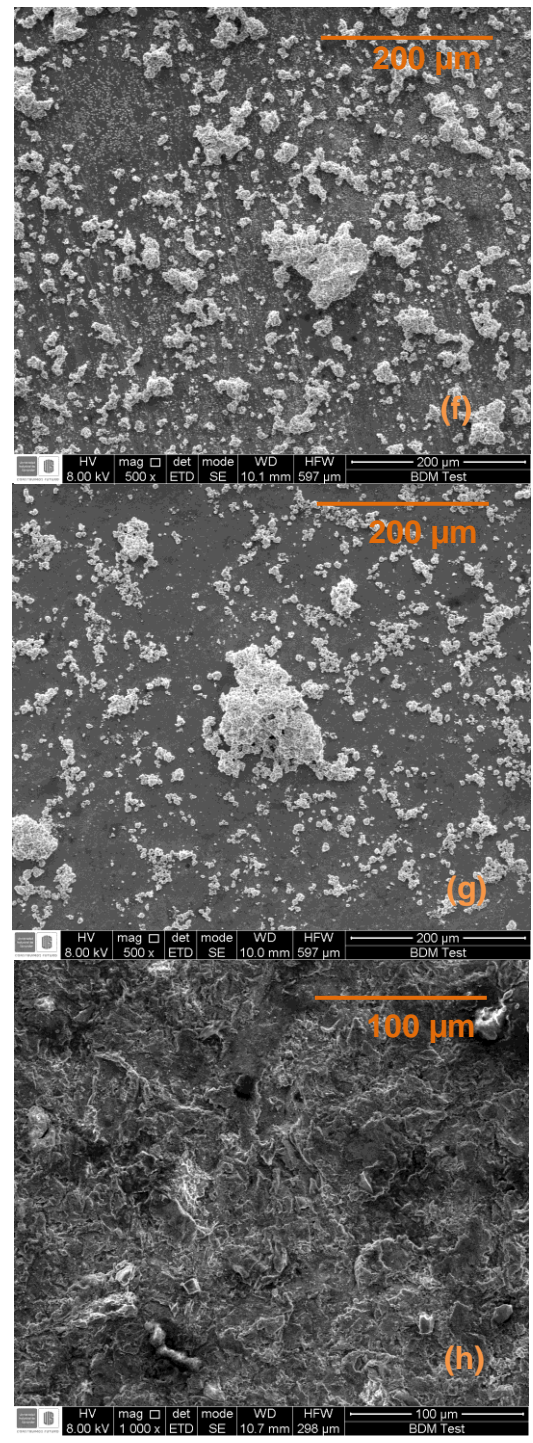
Fuente: Autor

Las mediciones de la variación en la concentración de calcio permiten establecer que entre mayor es la rugosidad de la superficie, mayor es la pérdida de calcio desde el *SBF* para la formación de HA. De esta forma, las mediciones de calcio por la técnica Absorción Atómica, realizadas al *SBF* empleado para realizar la prueba a la muestra Pm240-A10m, presentó la menor concentración de calcio a siete días de inmersión. Encontrándose también que la muestra PmS-A10m no presentó variación significativa en la concentración de calcio, indicando la baja formación de HA en esta muestra.

3.8. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DE LA SUPERFICIE MODIFICADA.

3.8.1. Caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

El pulido mecánico de la superficie (tratamiento físico) y anodizado (tratamiento químico), han sido propuestos con el objetivo de obtener la superficie del Ti6Al4V más biocompatible. Esto se ve representado en el aumento de la rugosidad y la



Fuente: Autor

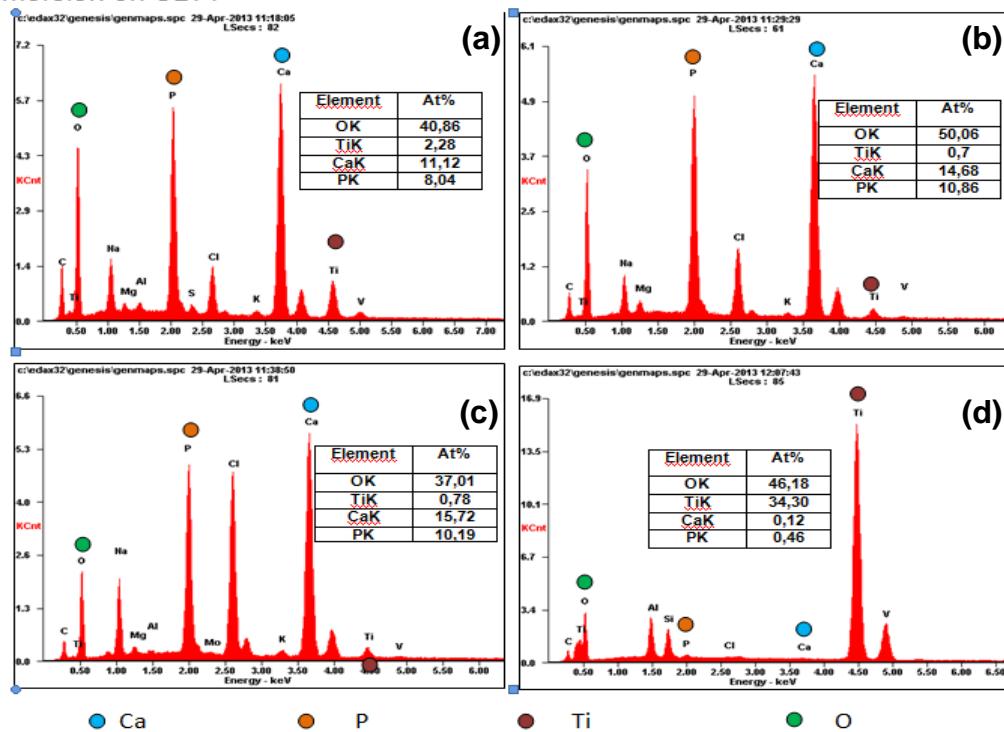
Sin embargo la muestra PmS-A10m Figura 9(h) siendo la más rugosa, no presentó la formación de HA sobre su superficie para siete días de inmersión en *SBF*.

Deduciéndose que la presencia de sílice (SiO_2) producto del proceso de Sandblasting no permitió la nucleación de la HA como consecuencia de elementos extraños en la superficie del Ti6Al4V.

3.9. CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROSCOPIA DE ENERGÍA DISPERSIVA (EDS)

El análisis químico elemental realizado por EDS para las diferentes muestras presentado en la Figura 10, mostró que luego de siete días de inmersión de las muestras en SBF, hubo la deposición de la fase HA sobre la muestras Pm240-A10m (Figura 10a), Pm600-A10m (Figura 10b), y PmP-A5m (Figura 10c), pulidas mecánicamente al evidenciarse la aparición de los picos correspondientes a calcio y fósforo, confirmando lo deducido a partir de las mediciones de calcio y las mediciones por SEM.

Figura 10. Espectroscopia de energía dispersiva (EDS) de las muestras (a) Pm240-A10m, (b) Pm600-A10m, (c) PmP-A5m y (d) PmS-A10m después de siete días de inmersión en SBF



Fuente: Autor

Contrario a lo expuesto anteriormente, se encontró que en la muestra PmS-A10m (Figura 10d), modificada superficialmente por medio de sandblasting y con anodizado, los picos correspondientes a los elementos químicos calcio y fósforo presentaron baja intensidad, indicando de esta forma la escasa deposición de la fase HA.

La relación Ca/P es empleada para diferenciar los diferentes tipos de fosfato de calcio que se pueden formar durante los ensayos de bioactividad [21], encontrándose teóricamente que la fase Hidroxiapatita (HA) presenta una relación Ca/P igual a 1,67, pero en otras investigaciones se ha reportado que la HA puede presentar deficiencias en calcio disminuyéndose el valor de la relación [14]. Con base en lo anterior y en lo presentado en la Tabla 4, se establece que el fosfato de calcio formado sobre las muestras Pm240-A10m, Pm600-A10m y PmP-A5m expuestas por siete días en *SBF* corresponde a la HA. Además se evidencia que la muestra PmS-A10m no presentó la formación de este compuesto.

Tabla 4. Relación Ca/P para las muestras expuestas por siete días en *SBF*.

Muestra	Relación Ca/P
PmP-A5m	1,54
Pm240-A10m	1,38
Pm600-A10m	1,45
PmS-A10m	0,26

Fuente: Autor

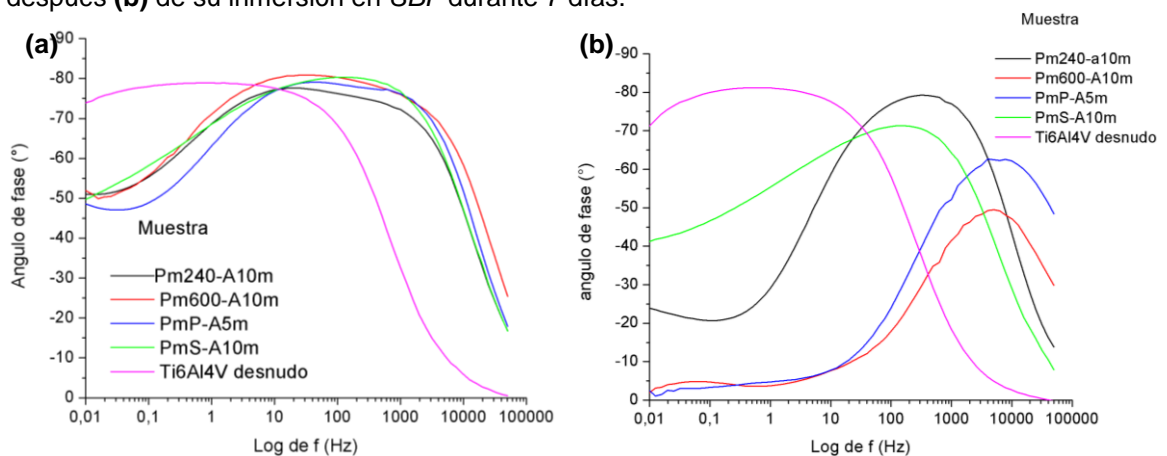
3.10. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LAS MUESTRAS MODIFICADAS SUPERFICIALMENTE

En la Figura 11 se presentan los diagramas de Bode Ángulo de Fase vs Frecuencia, para el Ti6Al4V sin ningún tipo de recubrimiento (desnudo) y para las muestras antes y después de inmersión en *SBF*. En la Figura 11a se presenta el

diagrama de Bode Ángulo de Fase vs Frecuencia de las muestras antes de inmersión en *SBF*, las cuales fueron expuestas por corto tiempo en *SBF*, presentándose dos constantes de tiempo, las primera atribuida a la resistencia a la transferencia de carga y la segunda atribuida a la resistencia de la película, la cual indica el carácter resistivo del óxido de titanio formado en el anodizado ante la degradación del Ti6Al4V [22].

Para las muestras inmersas por siete días en *SBF* (Figura 11b), se encontró que las constantes de tiempo se han desplazado hacia frecuencias más altas, sin embargo se sigue presentando protección del metal base (Ti6Al4V) por parte del TiO₂ amorfo.

Figura 11. Diagramas de Bode Ángulo de Fase vs frecuencia para las muestras antes (a) y después (b) de su inmersión en *SBF* durante 7 días.



Fuente: Autor

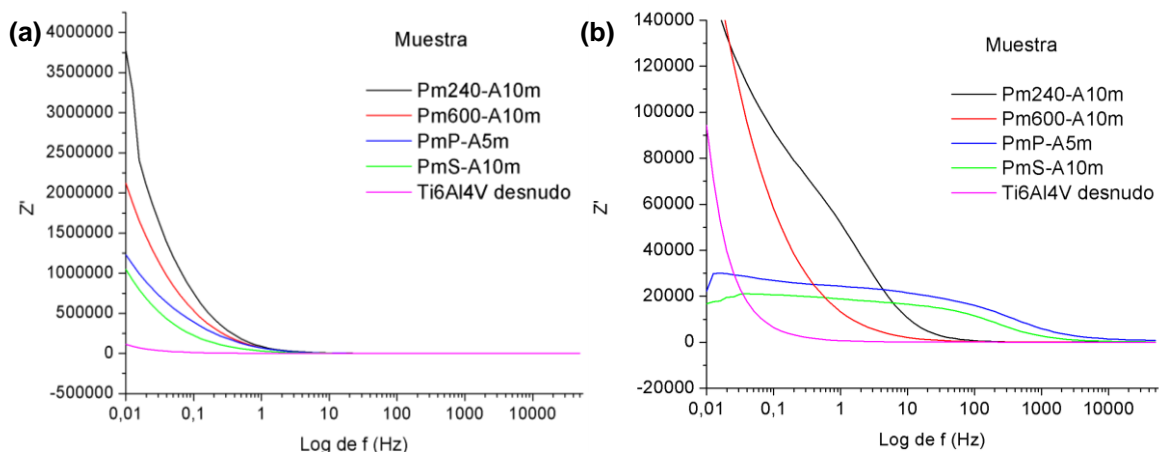
En la Figura 12 se presentan los diagrama de Bode Z' vs Frecuencia, para el Ti6Al4V sin ningún tipo de recubrimiento (desnudo) y para las muestras antes y después de su inmersión en *SBF*. En éstos se puede observar que el Ti6Al4V desnudo presentó la menor impedancia, indicando una degradación alta al exponerlo en *SBF*. Por tal razón, existe la necesidad de recubrirlo para protegerlo, siendo esta labor desarrollada por el TiO₂ formado durante el anodizado, encontrándose así que las muestras con TiO₂ sobre la superficie presentaron

mayor impedancia que la presentada por el Ti6Al4V desnudo, confirmándose su carácter protector.

En la Figura 12a se presenta el diagrama de Bode Z' vs Frecuencia para las muestras que fueron empleadas como referencia (blanco), estableciéndose que con excepción de la muestra PmS-A10m, la resistencia a la transferencia de carga de las muestras está directamente relacionada con la rugosidad presente en éstas. Es así que la muestra Pm240-A10m siendo la más rugosa presentó la mayor impedancia y la muestra PmP-A5m siendo la menos rugosa presentó la menor impedancia. La alta impedancia es empleada para describir la resistencia a la transferencia de carga y la degradación del Ti6Al4V.

Para las muestras inmersas por siete días en *SBF* (Figura 12(b)), se encontró que los valores de impedancia disminuyeron, afectándose la resistencia a la transferencia de carga presentada por la película de TiO_2 amorfo, en donde se concluye que se hace necesario formar una fase cristalina que establezca un equilibrio entre la formación de HA y protección del metal. Sin embargo se puede observar que se sigue cumpliendo con la proporcionalidad entre la rugosidad y la resistencia a la transferencia de carga.

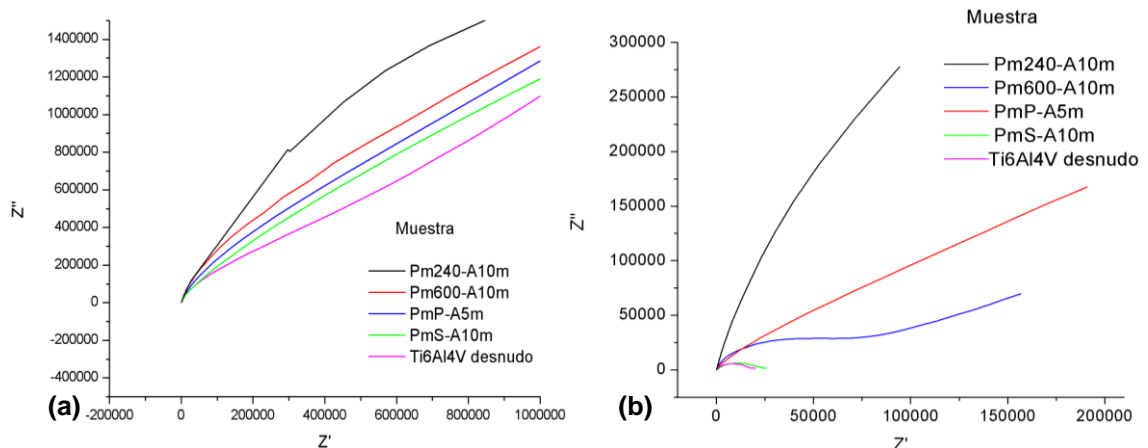
Figura 12. Diagramas de Bode Z' vs Frecuencia para las muestras antes (a) y después (b) de su inmersión en *SBF* durante 7 días.



Fuente: Autor

En la Figura 13 se presentan los diagramas de Nyquist para el Ti6Al4V desnudo y para las muestras antes (Figura 13a) y después (Figura 13b) de inmersión en *SBF*. Encontrándose que las muestra Pm240-A10m y PmS-A10m, presentaron la mayor y menor impedancia respectivamente, como se estableció anteriormente. Sin embargo todas las muestras presentan carácter protector, al presentar mayor resistencia a la transferencia de carga en comparación al Ti6Al4V desnudo.

Figura 13. Diagramas de Nyquist Z'' Vs Z' para las muestras antes (a) y después (b) de su inmersión en *SBF* durante 7 días.



Fuente: Autor

La formación de la fase HA en las muestras Pm240-A10m, Pm600-a10m y PmP-A5m, influyó también en los valores de impedancia presentados por las diferentes muestras luego de siete días de inmersión, en donde su naturaleza cerámica brinda la protección del metal (Ti6Al4V) funcionando como una barrera a la migración de los iones Ti, los cuales son portadores de carga.

CONCLUSIONES

- Las mediciones *AFM* demostraron que el anodizado del Ti6Al4V, aumenta la rugosidad de las muestras al encontrarse mayores valores RMS y Ra en comparación a las muestras con sólo desbaste. Además permitió establecer que las muestras Pm240-A10m son las que presentan la mayor rugosidad al presentar el mayor valor RMS de todas.
- Los estudios realizados por *AFM* y *SEM* establecieron la existencia de una relación directa entre la rugosidad y la bioactividad, la superficie con mayor rugosidad, Pm240-A10m, presentó mayor deposición de Hidroxiapatita (HA) sobre su superficie. Las muestras PmS-A10m pese a ser muestras con gran rugosidad no presentaron los resultados esperados debido a la presencia de sílice producto del proceso de Sandblasting
- Las Mediciones de *EIS* permitieron establecer que la muestra Pm240-A10m, presentó la mayor resistencia a la degradación del Ti6Al4V, debido a una mayor formación del cerámico HA sobre su superficie. Contrario a lo presentado por la muestra PmS-A10m que no fue bioactiva y presentó la mayor transferencia de carga por parte del Ti6Al4V.
- Los resultados de *DRX* arrojaron que las muestras están constituidas por TiO₂ amorfo, el cual demostró ser bioactivo por los análisis *SEM*. Este óxido mostró una mayor respuesta para la deposición de HA en la muestra Pm240-A10m, siendo ésta la que presentó los mejores resultados del proyecto.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] **PINO MÍNGUEZ, J.** Estudio Nanométrico de biocompatibilidad y adhesividad celular a biomateriales utilizados en cirugía ortopédica. Universidad de Santiago de Compostela. Galicia, España.

- [2] **MORO P.** METROLOGÍA: Introducción, conceptos e instrumentos. Universidad de Oviedo. Págs. 176 – 178. Oviedo, España. 2000

- [3] **NAVA-DINO, C.** Corrosion Behavior of Ti6Al4V Alloys. Departamento de Integridad y Diseño de Materiales Compuestos. Centro de Investigación en Materiales Avanzados. Chihuahua, México. 2012

- [4] **ALLAHVERDI, Z.** Identification of damage parameters for Ti6Al4V titanium alloy using continuum damage mechanics. Materials Science and Engineering Technology. 2012

- [5] **ORTEGA, M. – ORTEGA E. – ALONSO G.** Recambios protésicos de rodilla. Ed. Médica Panamericana. Madrid – 2011

- [6] **MIHAI, P. et al.** Corrosion susceptibility of implant materials Ti5Al4V and Ti6Al4VFe in artificial extra-cellular fluids. En: Electrochimica Acta; 49. 2004. P 2113-2121

- [7] **CUI, X. – KIM, M.** Preparation of bioactive titania films on titanium metal via anodic oxidation. Elsevier. dental materials 25 (2009) 80–86.

- [8] **AMMANN P.** Mechanisms of action and therapeutic potential of strontium in bone. Calcif Tissue Int 2001; 69: 121 – 129. 2001

- [9] **MOLINS, G.** Caracterización superficial de un cemento de fosfato de calcio. España. Tesis de maestría. Universidad Politécnica de Cataluña. Departamento de ciencia de materiales. Ingeniería Metalúrgica.
- [10] **TURKAN, U. – GUDEN, M.** The effect of surface treatment on CaP deposition of Ti6Al4V open cell foams in *SBF* solution. Elsevier. *Ceramics International* 36 (2010) 1805–1816.
- [11] **KRZAKALA, A – SLUZALSKA.** Characterisation of bioactive films on Ti–6Al–4V alloy. Elsevier. EA-19749; No. of Pages 14.
- [12] **FORSGREN, J. – SVAHN, F.** Formation and adhesion of biomimetic hydroxyapatite deposited on titanium substrates. Elsevier. *Acta Biomaterialia* 3 (2007) 980–984.
- [13] **LINEZ P. – BATAILLON et al.** / In vitro MC3T3 osteoblast adhesion with respect to surface roughness of Ti6Al4V substrates. *Biomolecular Engineering* 19 (2002) 133/141.
- [14] **LIUA, X. – CHU, P.** Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications. Elsevier. *Materials Science and Engineering R* 47 (2004) 49–121.
- [15] **ESPINOSA, D. – JAIMES, M.** Anodizado de aleaciones de titanio (Ti6Al4V), ELI, usados en la fabricación de implantes. Bucaramanga, 2006. Tesis de pregrado. Universidad industrial de Santander. Facultad de ingenierías físico-químicas. Ingeniería Metalúrgica y ciencia de materiales.
- [16] **WUEST, J. – VARIOLA, F.** Tailoring the surface properties of Ti6Al4V by controlled chemical oxidation. Elsevier. *Biomaterials* 29 (2008) 1285e1298.

- [17] **GÓMEZ J. et al** / Estudio de citotoxicidad y adhesión de células humanas de osteosarcoma en Ti6Al4V superficialmente modificado. *Scientia et Technica* Año XIII, N° 36 (2007) 85–89.
- [18] **GALLARDO A. M. – MORENO et al.** / In vitro biocompatibility and bacterial adhesion of physico-chemically modified Ti6Al4V surface by means of UV irradiation. *Acta Biomaterialia* 5 (2009) 181–192.
- [19] **MORITZ, N. – AREVA, S.** TF-XRD examination of surface-reactive TiO₂ coatings produced by heat treatment and CO₂ laser treatment. Elsevier. *Biomaterials* 26 (2005) 4460–4467.
- [20] **CAMACHO, V.** Efecto de la concentración del electrolito y la densidad de corriente y la densidad de corriente en la formación de películas anódicas en la aleación Ti6Al4V. Bucaramanga, 2011. Tesis de Pregrado. Universidad industrial de Santander. Facultad de fisicoquímicas. Escuela de ingeniería metalúrgica y ciencia de materiales.
- [21] **MIRALLES, Á.** Síntesis y caracterización de cerámicas de fosfato cálcico sustituidas con iones de estroncio, silicio y hierro. Tesis de Doctorado. Universidad Rey Juan Carlos. Facultad de odontología departamento de estomatología. España, 2011.
- [22] **PINA, G. – DALMAUA, V.** Influence of fabrication process on electrochemical and surface properties of Ti–6Al–4V alloy for medical applications. Elsevier. *Electrochimica Acta* 95 (2013) 102–111.
- [23] **ARCAM BM SYSTEM.** Ti6Al4V Titanium Alloy. Mölndal, Suecia. 2005

- [24] **GRÁGEDA, M.** Aplicaciones de Microscopia Electrónica de Barrido (*SEM*) y análisis de fractura de una aleación de Cu–10 Al. Universidad de Chile. Santiago de Chile. 2005.
- [25] **AMORÓS R.** MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO. Servicios Técnicos de Investigación. Universidad de Alicante. España. 2010
- [26] **CYM MATERIALES S.A.** Santa Fe, Argentina.
<http://www.cym.com.ar/castellano/informes/granallado-introduccion-general.pdf>
- [27] **MENDOZA FLOREZ J. – DURÁN ROMERO R. – GENESCÁ LONGUERAS J.** ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA EN CORROSIÓN
- [28] **YAÑES ZAMORA, C.** Síntesis y caracterización de películas delgadas del sistema ZrO₂: 8% Y₂O₃ mediante la técnica sol-gel. Tesis de maestría. Instituto Politécnico Nacional. Centro de investigación en ciencia aplicada y tecnología avanzada unidad Altamira.

ANEXOS

ANEXO A.

MICROSCOPIO DE FUERZA ATÓMICA (AFM)

El Microscopio de fuerza atómica (*AFM*, debido a sus siglas en inglés *Atomic Force Microscope*) es un instrumento mecano-óptico capaz de detectar fuerzas del orden de los piconewtons y permite la obtención de imágenes tridimensionales de la superficie de muestras tanto conductoras como aislantes sin ninguna preparación especial de las muestras.

Esta herramienta de caracterización permite un análisis detallado de la superficie y su topografía mediante una sonda o punta afilada de forma piramidal o cónica, para la observación de algunos detalles microestructurales de la superficie. Sus principales ventajas son la posibilidad de observar muestras no conductoras, es una técnica relativamente rápida y no requiere la creación de vacío para su uso [23].

ANEXO B.

MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO (*SEM*)

El microscopio electrónico de barrido (*SEM*) es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando información morfológica del material analizado. A partir de él se producen distintos tipos de señal que se generan desde la muestra y se utilizan para examinar muchas de sus características. Con él se pueden realizar estudios de los aspectos morfológicos de zonas microscópicas de los distintos materiales con los que trabajan los investigadores de la comunidad científica y las empresas privadas, además del procesamiento y análisis de las imágenes obtenidas. Las principales utilidades del *SEM* son la alta resolución ($\sim 100 \text{ \AA}$), la gran profundidad de campo que le da apariencia tridimensional a las imágenes y la sencilla preparación de las muestras [24].

La técnica consiste, principalmente, en enviar un haz de electrones sobre la muestra y mediante un detector apropiado registrar el resultado de esta interacción. El haz se desplaza sobre la muestra realizando un barrido en las direcciones X e Y de tal modo que la posición en la que se encuentra el haz en cada momento coincide con la aparición de brillo, proporcionalmente a la señal emitida, en un determinado punto de una pantalla.

Las imágenes que se obtienen en el microscopio electrónico de barrido corresponden a electrones secundarios o electrones retrodispersados emitidos tras la interacción con la muestra de un haz incidente de entre 5 y 30 KeV [25].

ANEXO C. SANDBLASTING

Es una técnica de tratamiento superficial por impacto con el cual se puede lograr un excelente grado de limpieza y simultáneamente una correcta terminación superficial. En líneas generales es utilizado para:

- Limpieza de piezas de fundiciones ferrosas y no ferrosas, piezas forjadas, etc.
- Decapado mecánico de alambres, barras, chapas, etc.
- Limpieza y preparación de superficies donde serán aplicados revestimientos posteriores (pintura, cauchos, etc.)

En forma general podemos decir que el granallado es el bombardeo de partículas abrasivas a alta velocidad (65-110 m/s) que al impactar con la pieza tratada produce la remoción de los contaminantes de la superficie. Hasta la década del 30 el granallado se realizaba solamente con picos de aire comprimido [26].

Aún ahora es el único método que se puede utilizar para ciertos trabajos como el mantenimiento de estructuras armadas. El granallado en líneas de producción y en forma automática se hizo posible con la aparición de la turbina centrífuga de granallado. El sistema de granallado por turbina centrífuga es mucho más productivo que el de aire comprimido. Además logra una mayor uniformidad en la preparación superficial.

El tipo de material, el tamaño y forma de las partes y la condición de la superficie a limpiar, más la especificación que define la terminación superficial, tienen influencia directa sobre la selección del sistema de granallado, del abrasivo, y la definición del procedimiento. Hay casos en que pueden ser necesarios otros métodos de limpieza antes y después del granallado, para lograr mejores resultados en los revestimientos. [26]

ANEXO D.

ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUIMICA

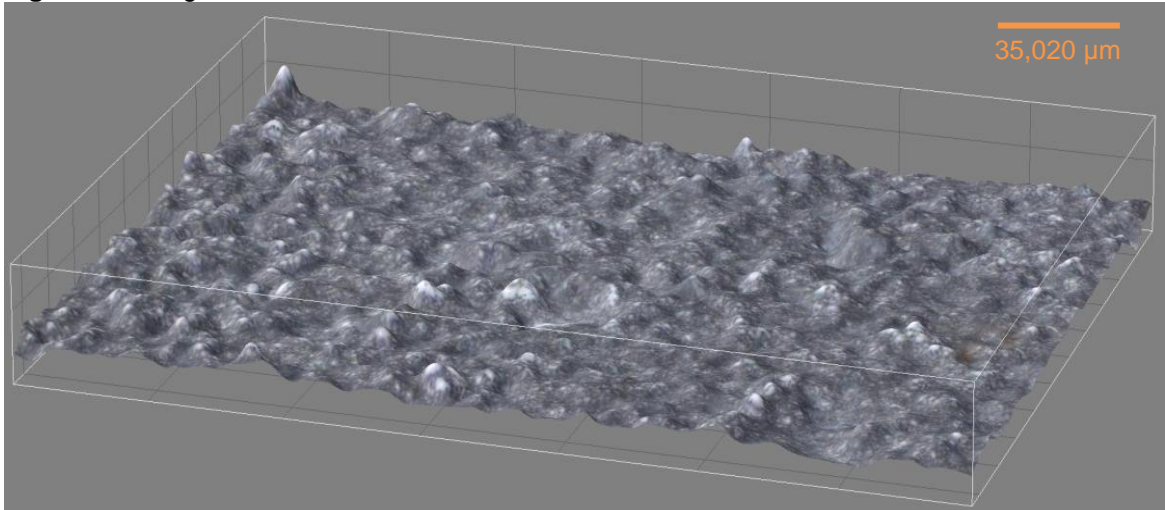
Consiste en un método electroquímico basado en el uso corriente alterna (CA) aplicada a un electrodo para determinar la respuesta correspondiente. Tiene su principal aplicación en estudios de corrosión. Experimentalmente, consiste en la aplicación de una pequeña señal de potencial (E) a un electrodo y la medición de la respuesta en corriente (I) a diferentes frecuencias [27].

Técnica electroquímica empleada para describir la corrosión o degradación de los metales, el cual emplea una perturbación en corriente alterna (CA) para recibir una respuesta en potencial o viceversa. En la mayoría de experimentos se aplica una señal de potencial (E) pequeña a un electrodo y se mide la variación de la corriente (I) a diferentes frecuencias, en donde un equipo electrónico procesa las mediciones potencial-tiempo o corriente-tiempo, dando como resultado valores de impedancia a cada frecuencia estudiada. Esta técnica permite conocer los parámetros electroquímicos resistencia a la polarización (R_p), resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}), capacidad (c) y resistencia de la solución (R_s). A partir de dichos parámetros, es posible realizar comparaciones y estimaciones del comportamiento frente a la corrosión del material estudiado [28].

ANEXO E.
RECONSTRUCCIÓN EN TRES DIMENSIONES DE LA SUPERFICIE DE LAS
MUESTRAS PmS y PmS-A10m, MODIFICADAS POR SANDBLASTING

Muestra PmS

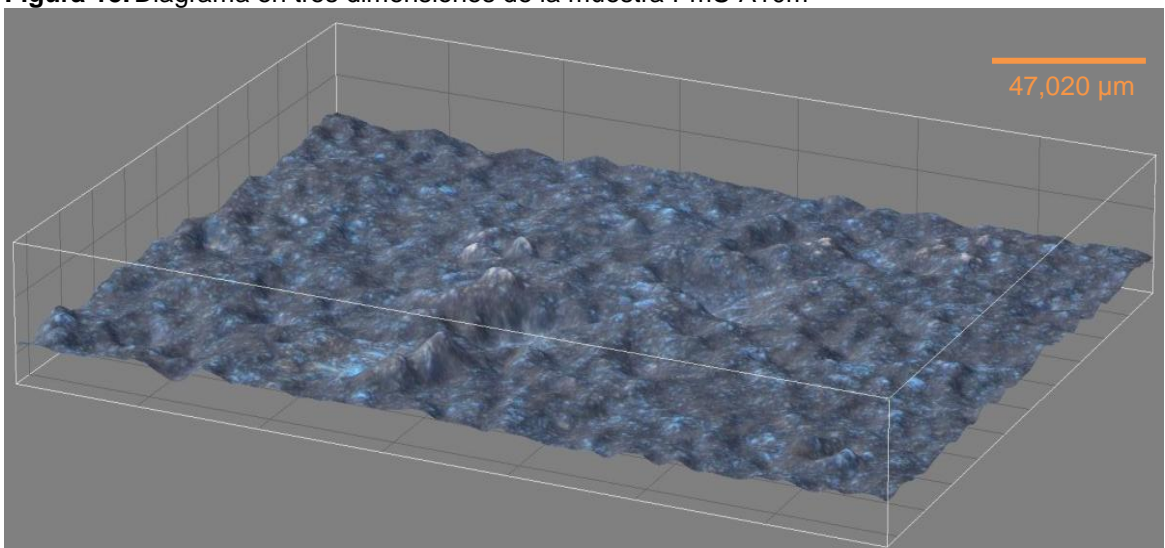
Figura 14. Diagrama en tres dimensiones de la muestra PmS



Fuente: Autor

Muestra PmS-A10m

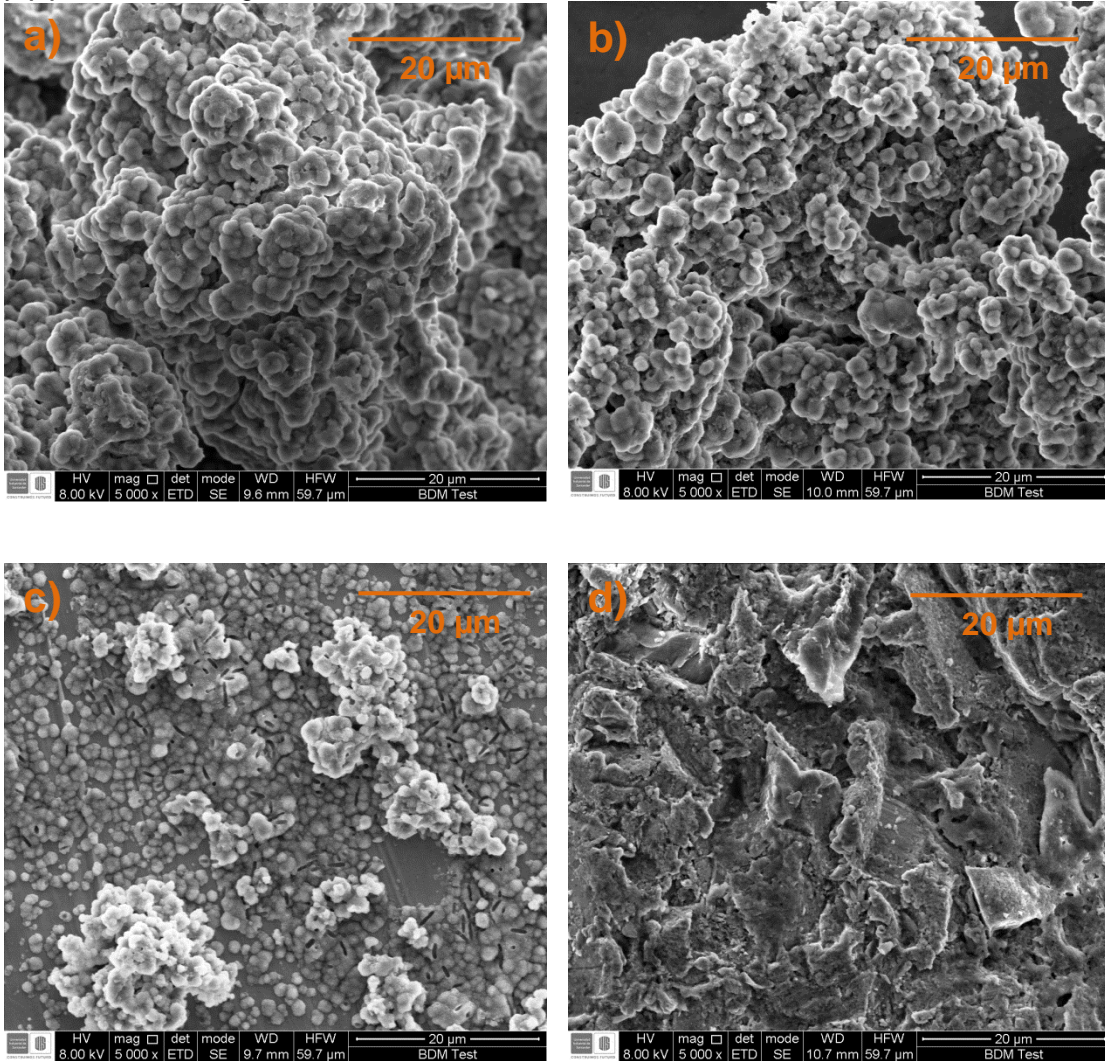
Figura 15. Diagrama en tres dimensiones de la muestra PmS-A10m



Fuente: Autor

ANEXO G.
MICROGRAFÍAS SEM MAGNIFICADAS A 5000x.

Figura 16. Micrografías SEM de las muestras (a) PmS-A10m, (b) Pm240-A10m, (c) Pm600-A10m y (d) PmP-A5m, magnificadas A 5000x



Fuente: Autor