

**EVALUACIÓN DE LA SINERGIA ENTRE EL MICRODESGASTE Y LA
CORROSIÓN DE RECUBRIMIENTO DE ÁCIDO POLIGLICÓLI-CO-
COPOLÍMERO EN CONTACTO CON HUESO Y FLUIDO SINOVIAL**

SERGIO ANDRÉS INFANTE VILLALBA

LAURA ANDREA RAMÍREZ PARADA

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS

ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES

BUCARAMANGA

2010

**EVALUACIÓN DE LA SINERGIA ENTRE EL MICRODESGASTE Y LA
CORROSIÓN DE RECUBRIMIENTO DE ÁCIDO POLIGLICÓLI-CO-
COPOLÍMERO EN CONTACTO CON HUESO Y FLUIDO SINOVIAL**

SERGIO ANDRÉS INFANTE VILLALBA

LAURA ANDREA RAMÍREZ PARADA

**Tesis de grado, presentada como requisito de grado para optar al título de
Ingeniero Metalúrgico**

Director

Ph.D DARÍO YESID PEÑA BALLESTEROS

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS

ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES

BUCARAMANGA

2010

AGRADECIMIENTOS

A nuestro director Darío Yesid Peña Ballesteros, Ing. M.Sc en Metalurgia, Ph.D en corrosión, por su colaboración, confianza y tiempo dedicado para guiarnos.

A Custodio Vásquez, Ing. magister, por transmitirnos sus conocimientos para el desarrollo de la investigación.

Al Ingeniero M.Sc Hugo Armando Estupiñán, por su aporte académico y el tiempo dedicado.

Al Grupo de Investigación en Corrosión (GIC) y al grupo de Óptica y Tratamiento de Señales (GOTS) de la Universidad Industrial de Santander, por la capacitación, asesoría y servicios brindados.

Al grupo de técnicos: Ambrosio Carrillo, Fermín Gómez, Javier Gaitán, Mario Navarrete y Juan Domingo, por su colaboración en el transcurso de nuestra carrera.

A Luis Eduardo Salinas por su colaboración y dedicación.

A nuestros amigos y compañeros de la universidad, por su apoyo y consejos.

DEDICATORIA

A Dios por darme todo.

A Maru y Luis A, por su compañía, buenos valores y por darme la oportunidad de ser profesional.

A Bibiana por sus consejos.

A Sergio Andrés por su paciencia y amor.

A Emilio José Góngora e hija por su fidelidad y compañía.

A mis amigos: Pao, Sebas y Memín, Darío y Karo por su amistad.

De Laura Andrea Ramírez Parada

DEDICATORIA

A Dios, por el regalo más sagrado, mis padres, Pedro y Elvira, sin ellos nada de esto hubiera sido posible.

A Laura Andrea, mi gran amor y apoyo incondicional en todo este tiempo.

A mis amigos, Paola, Sebastián y Fermín, por su amistad.

A Luis Eduardo Y Maru, por su apoyo en todo momento.

De Sergio Andrés Infante Villalba

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	20
1.OBJETIVOS.....	22
1.1 OBJETIVO GENERAL	22
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	22
2. ESTADO DEL ARTE.....	23
3. MARCO TEÓRICO	25
3.1 TRIBOCORROSIÓN.....	25
3.2 Tipos de pares tribológicos en juntas implantadas	26
3.3 DESGASTE	27
3.3.1 Clasificación de los tipos de desgaste:	30
3.4 FRICCIÓN.....	31
3.5 TITANIO.....	32
3.5.1 Características físicas del titanio.....	33
3.5.2 Características químicas.....	33
3.6 CORROSIÓN EN IMPLANTES DE TEJIDOS.....	34
3.7 CORROSIÓN DE IMPLANTES EN MEDIO ACUOSO	34
3.8 BIOMATERIALES POLIMÉRICOS BIODEGRADABLES.	36
3.9 POLI (LÁCTICO-CO-GLICÓLICO) O PLGA	37
3.10 DEGRADACIÓN DEL PLGA.....	38
3.11 HIDRÓLISIS DEL PLGA	39
4. METODOLOGÍA	41
4.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.	42
4.2 MATERIALES Y REACTIVOS	42
4.3 DISEÑO Y FABRICACIÓN DEL INDENTADOR DE HUESO	43
4.4 FABRICACIÓN Y RECUBRIMIENTO DE LAS PROBETAS.....	44
4.5 EQUIPOS Y MATERIALES EMPLEADOS EN LA EXPERIMENTACIÓN	45
4.6 DISEÑO EXPERIMENTAL.....	46

4.7 DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	49
4.8 DESARROLLO DE LAS MEDIDAS DEL SINERGISMO DESGASTE CORROSIÓN.....	51
4.9 DESARROLLO DE ENSAYOS EN EL BIPOTENCIOSTATO GALVANOSTATO ACM, PARA LAS TÉCNICAS POTENCIOSTÁTICAS EIS, Y TAFEL.....	53
4.10 MAPAS DE DESGASTE-CORROSIÓN.....	54
5. RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	55
5.1 ANÁLISIS METALOGRAFICO.....	55
5.2 CÁLCULO DE COEFICIENTE DE FRICCIÓN.....	56
5.3 ANÁLISIS ELECTROQUÍMICO.....	57
5.3.1 CURVAS POTENCIÓSTATICAS.....	57
5.3.2 Probetas sin recubrimiento.....	57
5.3.3 Probetas recubiertas de PLGA.....	59
5.4 CURVAS TAFEL.....	60
5.4.1 Efecto del rayado en el daño al desgaste por corrosión.....	60
5.4.2 Evaluación de la resistencia a la corrosión del titanio bajo la acción simultánea de la corrosión y el desgaste.....	60
5.5 ANÁLISIS DE ESTABILIDAD DE LA DOBLE CAPA POR EIS.....	63
5.5.1 Diagramas de Nyquist.....	63
5.5.2 Diagramas de Bode.....	65
5.5.3 Circuito Equivalente.....	67
5.6 MECANISMO DE DESGASTE CORROSIÓN.....	70
5.6.1 Desgaste- corrosión para electrodo de titanio puro.....	70
5.6.2 Desgaste-corrosión para electrodo de titanio puro recubierto con una película de PLGA.....	72
5.7 TABLAS DE DISTRIBUCIÓN PARA EL SINERGISMO.....	74
5.8 DIAGRAMAS DE DISTRIBUCIÓN DEL SINERGISMO.....	76
5.9 MAPA DE REGÍMENES DE DESGASTE.....	77
6. CONCLUSIONES.....	79

7. RECOMENDACIONES.....81
8. REFERENCIAS82
9. ANEXOS86

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Curva típica de desgaste para distintos materiales.....	28
Figura 2. Diagrama esquemático de fricción y mecanismos de desgaste en materiales elásticos ^[11]	31
Figura 3. Estructura química del PLGA ^[19]	38
Figura 4. Metodología	41
Figura 5. Máquina de tribocorrosión presente en el grupo de investigaciones en corrosión.	51
Figura 6. Curvas potencioestáticas sin recubrimiento a – 650 mV. (Protección catódica).	58
Figura 7. Curvas potencioestáticas con recubrimiento a potencial de -650 mV (protección catódica).....	59
Figura 8. Curvas de Tafel para el titanio puro con diferentes condiciones de ensayo de corrosión.....	62
Figura 9. Curvas de Tafel para el titanio con recubrimiento a diferentes condiciones de ensayo de corrosión: estática y desgaste-corrosión con cargas aplicadas.....	62
Figura 10. Diagrama de Nyquist para la probeta de titanio sin recubrimiento	63
Figura 11. Diagrama de Nyquist para la probeta de titanio recubierta de PLGA:..	64

Figura 12. Diagrama de Bode experimental y simulación, para el titanio sin recubrimiento.	65
Figura 13. Diagrama de Bode experimental y simulación, para el titanio con recubrimiento	66
Figura 14. Circuito equivalente para el titanio	68
Figura 15. Modelo de circuito equivalente simulando el comportamiento del titanio con recubrimiento de PLGA en solución de PBS.....	69
Figura 16. Diagramas de barras para el sinergismo para el titanio sin recubrimiento	75
Figura 17. Diagramas de barras para el sinergismo para el titanio con recubrimiento de PLGA.....	75
Figura 18. Diagrama de distribución para el titanio sin recubrimiento para una carga de 0,0294 N y una velocidad de giro de 0,022 m/s	76
Figura 19 Diagrama de distribución para el titanio con recubrimiento para una carga de 0,0294 N y una velocidad de giro de 0,022 m/s	77
Figura 20. Mapa de regímenes de desgaste corrosión para el titanio.....	78

LISTA DE FOTOGRAFÍAS

Fotografía 1. Liofilización del hueso	43
Fotografía 2. Diseño del indentador.....	43
Fotografía 3. Probeta con recubrimiento	44
Fotografía 4. Probeta sin recubrimiento.....	44
Fotografía 5. Equipos	45
Fotografía 6. Probeta de titanio recubierta con PLGA	49
Fotografía 7. Microestructura del titanio puro	55
Fotografía 8. Morfología de la superficie de rayado del titanio puro	71
Fotografía 9. Topografía de la superficie de rayado del titanio puro.....	72
Fotografía 11. Topografía de la superficie de rayado para el recubrimiento PLGA	73
Fotografía 10. Morfología de la superficie de rayado para el recubrimiento PLGA	73

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Composición de la solución PBS para 1 Litro de agua destilada.....	43
Tabla 2. Variables utilizadas en el estudio del sinergismo de las películas de PLGA sobre las probetas de titanio.	47
Tabla 3. Valores de variables.	48
Tabla 4. Modelo estadístico para la elaboración de los ensayos.	48
Tabla 5. Diseño se experimentos.	48
Tabla 6. Tabla de desgaste específica.	56
Tabla 7. Valores de resistencia y capacitancia para el circuito equivalente del titanio sin recubrimiento en PBS.	68
Tabla 8. Valores de resistencia y capacitancia para el circuito equivalente del titanio con recubrimiento en PBS.	70
Tabla 9. Determinación del sinergismo de desgaste-corrosión experimental para probetas de Titanio puro.	90
Tabla 10. Determinación del sinergismo de desgaste corrosión experimentales para probetas de Titanio puro recubiertas con la película PLGA.	91
Tabla 11. Regímenes de desgaste para el titanio puro y titanio recubierto de película PLGA.	92

LISTA DE ANEXOS

Anexo A. Cálculo del sinergismo desgaste-corrosión.....	87
Anexo B. Tablas de determinación experimenta del sinergismo de desgaste-corrosión	90
Anexo C. Tablas de los regímenes de desgaste para el titanio puro y titanio recubierto de película PLGA.....	92

RESUMEN

TÍTULO: EVALUACIÓN DE LA SINERGIA ENTRE EL MICRODESGASTE Y LA CORROSIÓN DE RECUBRIMIENTO DE ÁCIDO POLIGLICÓLICO-COPOLÍMERO EN CONTACTO CON HUESO Y FLUIDO SINOVIAL*

AUTORES:

RAMÍREZ PARADA, Laura Andrea
INFANTE VILLALBA, Sergio Andrés**

PALABRAS CLAVES: Tribocorrosión, sinergismo desgaste-corrosión, corrosión acelerada por desgaste, desgaste acelerado por corrosión, titanio, biopolímeros degradables, desgaste.

DESCRIPCIÓN:

Debido a las características del sistema inmunológico, cuando se introduce un cuerpo extraño en el organismo, éste tiende a rechazarlo o inclusive a atacarlo, generando una serie de síntomas posibles entre estas inflamaciones, malformaciones, dolores, fiebre, etc., que pueden obligar a retirar la prótesis colocada. Los rechazos pueden minimizarse si se selecciona adecuadamente el material a ser usado, de tal forma que sea atóxico e inerte, para alterar lo menos posible el medio donde se coloca el implante.[1]

A lo largo de las extensas aplicaciones de los polímeros, la tribología de los polímeros ha tenido cada vez más importancia. El progreso en la comprensión sobre este campo en la última década, es analizada en virtud de los diferentes temas que existen para la tribología, entre ellos la tribología de materiales poliméricos.[2]

En este trabajo se evaluará el sinergismo entre el desgaste y la corrosión, en unas probetas de titanio sin recubrimiento y recubiertas por PLGA. Los ensayos se realizaron en una máquina de tribocorrosión, teniendo en cuenta dos variables: velocidad de rayado y carga aplicada. Se adecuó un bipotenciostato para obtener las curvas Tafel, Potenciostáticas e EIS en condiciones de reposo, en movimiento y desgaste-corrosión. Adicionalmente se realizó un estudio de fricción de superficies. La topografía de superficies se realizó usando un microscopio Imager Z1 de Carl-Zeiss. Esta información, conjuntamente con los resultados de pérdida de masa y de los ensayos electroquímicos, se usó para establecer los mecanismos sinérgicos y de degradación del material en las diferentes condiciones de ensayo. De los resultados obtenidos en este trabajo, se observó que el sinergismo es el factor importante de la degradación en la superficie recubierta con un porcentaje de 82 %, siendo el proceso fundamental de remoción del material que se concluye como desgaste puro.

* Proyecto de grado

** Facultad de Ingeniería Físicoquímica. Escuela de Ingeniería Metalúrgica. Director. Ph.D PEÑA BALLESTEROS, Darío Yesid

ABSTRACT

TITLE: ASSESSMENT OF THE SYNERGY BETWEEN MICROWEAR AND POLYGLYCOLIC ACID-CO-POLYMER COATING CORROSION IN CONTACT WITH BONE AND SYNOVIAL FLUID *

AUTORS:

RAMÍREZ PARADA, Laura Andrea
INFANTE VILLALBA, Sergio Andrés**

KEYWORDS: tribocorrosion, wear-corrosion synergism, wear-accelerated corrosion, corrosion-accelerated wear, titanium, biodegradable biopolymers, wear.

DESCRIPTION

Due to the nature of the immune system, when introducing a foreign organism in the body, it tends to reject it or even to attack, generating a series of possible symptoms, among them, swelling, deformities, pain and fever. This may require removing the prosthesis. The rejections can be minimized by properly selecting the material to be used in such a way that is non-toxic and inert, to alter as little as possible the environment where the implant is placed.

Throughout the extensive applications of polymers, understanding the tribology of polymers has become increasingly important. Progress in understanding this field in the last decade is reviewed under different topics that exist for tribology, including the tribology of polymer materials.

In this paper, the synergism between wear and corrosion will be evaluated in some uncoated titanium specimens and coated with PLGA. The tests were performed on a tribocorrosion machine taking into account two variables, scratch speed and applied load. It adapts a bipotenciostat for Tafel curves, Potentiostatic and EIS at rest, in motion and wear-corrosion. Additionally, a study of friction surfaces was performed. The surface topography was performed using an Imager Z1 microscope Carl-Zeiss. This information, together with the results of mass loss and electrochemical tests, was used to establish the synergistic mechanisms and material degradation in the different test conditions. From the results obtained in this study, it was found that the synergism is the most important process of degradation in the coated surface, with a percentage of 82%, and the fundamental process of material removal, which was concluded as pure wear.

*Proyecto de grado

**Facultad de Ingeniería Físicoquímica. Escuela de Ingeniería Metalúrgica. Director. Ph.D PEÑA BALLESTEROS, Darío Yesid

INTRODUCCIÓN

Desde las primeras aplicaciones clínicas, el empleo dentro del campo de los biomateriales del titanio y recubrimientos de polímero, ha ido aumentando de forma constante. Este hecho es consecuencia de una mejor resistencia del titanio, a la corrosión en los fluidos del cuerpo humano, en comparación con otros aceros como es el caso del acero inoxidable.

En la ciencia médica actual existen dificultades para desarrollar mecanismos de construcción de implantes, debido al comportamiento de rozamiento-desgaste, que presentan los biopolímeros implantados.

Estos materiales tienen tendencia a corroerse, y los productos de corrosión pueden resultar tóxicos para los tejidos. Por tanto, el uso de biopolímeros en cirugía ortopédica, está condicionado por la agresividad del medio físico que puede originar la liberación de productos de degradación y/o desgaste no deseados en el organismo, lo cual genera una gran inversión para la ciencia médica.

El cuerpo humano puede considerarse como un medio que contiene una solución salina isotónica con una gran variedad de aniones y cationes, con un amplio rango de macromoléculas biológicas, radicales libres y células, todos los cuales tienen la propiedad de ser biológica y químicamente activos. A consecuencia de este medio tan agresivo, para la fabricación de implantes sólo pueden utilizarse metales nobles o metales que sean pasivos bajo condiciones fisiológicas, como es el caso del titanio.

El titanio y sus aleaciones presentan una excelente biocompatibilidad, debido a una buena resistencia a la corrosión en fluidos fisiológicos y a una aceptable tolerancia por los tejidos, así como unas altas propiedades mecánicas. Por otra parte, su módulo de elasticidad y su baja densidad, hacen que sea uno de los metales que presenta un comportamiento mecánico más semejante al hueso.

El presente trabajo se considera importante para la investigación de la influencia del desgaste a nivel microscópico, porque es allí donde los fenómenos de rechazo o aceptación, comienzan y logran generar la mayoría de inconvenientes que se conocen con los implantes.

Para desarrollo de la investigación se implementó una máquina de tribocorrosión para el estudio del polímero adherido al metal (titanio), por medio de la técnica de potencioestáticas, espectroscopia de impedancia y de curvas de Tafel, para determinar el sinergismo de desgaste y corrosión del recubrimiento PLGA.

Este estudio hace parte del proyecto de Colciencias: Desarrollo de soportes y películas de PLGA/Bioceramico sobre Ti6Al4V para la regeneración ósea como productos de innovación tecnológica de la empresa quirúrgica especializados S.A.

1. OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

- Evaluar la sinergia entre la velocidad de desgaste y por corrosión del sistema, (ácido poliglicólico-co-polímero) –hueso-fluido sinovial en una máquina de tribocorrosión.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Evaluar el comportamiento tribocorrosivo del sistema, (ácido poliglicólico-co-polímero) -hueso-fluido sinovial, variando la carga mecánica, velocidad de deslizamiento y el pH del fluido simulado.
- Proponer un mecanismo de tribocorrosión, con base en el análisis sinérgico del sistema estudiado.

2. ESTADO DEL ARTE

Estudios realizados para el desgaste-corrosión en los biopolímeros se desarrollaron en los últimos años, esta revisión se realiza para artículos que presentaron trabajos similares al estudio realizado de desgaste y corrosión.

En 2009 DIANA LÓPEZ, ANDRE PAULO TSCHIPTSCHIN, NEUSA ALONSO FALLEIROS, realizaron el estudio del sinergismo erosión-corrosión en un acero inoxidable martensítico AISI 410; se realizaron mediciones de pérdida de masa en condiciones de desgaste y corrosión para establecer el mecanismo de degradación y el sinergismo del acero. ^[3]

En 2008 Songbo Yin. D .Y.Li, realizó un estudio del fenómeno observado en la determinación durante un ensayo de sinergismo de desgaste-corrosión durante un ensayo de desgaste corrosivo, utilizando medidas electroquímicas para determinar el sinergismo presente en un acero AISI 1045 en comparación de un acero AISI 304 de acero inoxidable. ^[4]

En 2007 JUN KOMOTORI, NORIYUKI HISAMORI, YOSEKE OHMORI, realizaron un estudio del mecanismo de desgaste-corrosión del Ti-6Al-4V para diferentes velocidades de rayado, donde se desarrolló un nuevo sistema de tribocorrosión y se evaluaron las características de corrosión por desgaste con especial atención, enfocados sobre los efectos de la velocidad de deslizamiento sobre el comportamiento de repasivación ^[5].

En 2006 A.C. Vieira, A.R. Ribeiro, L.A. Rocha, J.P. Celis, realizaron un estudio de tribocorrosión en implantes dentales. En este trabajo se observó el

comportamiento de la corrosión sobre el titanio en contacto con la saliva artificial. Para el estudio de la corrosión se utilizaron medidas tribológicas y electroquímicas. Encontraron que al agregar ácidos cítricos e inhibidores a la saliva artificial, variando su pH, resulta un mejoramiento en el comportamiento de la tribocorrosión del Titanio.^[6]

En 2004 Pei-Qiang Wu y J. -P. Celis, estudiaron las medidas electroquímicas en el acero inoxidable durante un proceso de desgaste-corrosión. El sistema del tribocorrosión investigado, consistió en una placa de acero inoxidable de AISI 304 sumergida con electrolitos de diferente pH con dimensiones de (25*25*25), con un electrodo de referencia Ag/AgCl (3M KCl), y aplicando una carga de 5N. Los procesos electroquímicos empleados fueron ensayos potencioestáticos y de desgaste siendo observados mediante microscopía.^[7]

3. MARCO TEÓRICO

3.1 TRIBOCORROSIÓN

Se define como el producto electroquímico - proceso mecánico, que conduce a una degradación de materiales. La degradación o el desgaste, resulta de la acción combinada de la corrosión y del esfuerzo mecánico. Muchos aspectos del mecanismo de tribocorrosión no se entienden todavía completamente, en parte debido a la complejidad de los procesos del producto químico, electroquímico, físicos y mecánicos implicados^[8]

Puede ocurrir una interacción entre los procesos mecánicos, químicos y electroquímicos. Esta interacción es de interés, puesto que puede dar lugar a un nuevo concepto de materiales de funcionamiento, bajo condiciones de deslizamiento. De hecho, las capas superficiales de la reacción, inducidas por la fricción pueden modificar la sensibilidad de la corrosión de los materiales que entran en contacto, alternamente la corrosión puede modificar las condiciones de la fricción generando capas superficiales tribo-reactivas con características adhesivas únicas.^[8]

La ocurrencia de la tribocorrosión no se reconoce siempre en la práctica de campo. Los ejemplos son la corrosión acelerada de los transportadores de acero expuestos a temperatura ambiente de alta humedad relativa, la caída de los empalmes eléctricos en la industria del automóvil, la degradación de la prótesis de la cadera y de oclusiones dentales y el desgaste de la erosión de las láminas de turbina.

Durante los últimos años ha aumentado el interés de conocimiento sobre la posibilidad de investigación, combinando corrosión y desgaste de materiales por métodos electroquímicos.

3.2 Tipos de pares tribológicos en juntas implantadas

Se especifican principalmente por el tipo de contacto, es decir, el par tribológico formado por los materiales involucrados. Se destacan las prótesis acrílicas [Hermanos Judet]^[9] y las prótesis de Co-Cr. A continuación se mencionan los pares más conocidos y sus características principales^[10] [Moore Austin].

Juntas metal-metal: dentro de las características del uso de este tipo de juntas se encuentran:

- Mucha penetración del hueso de la pelvis.
- Probabilidad de cáncer en el hueso.
- Poca fricción y poco desgaste.
- Se debe evitar la corrosión electroquímica.
- Chirrido en el movimiento de la junta.

Juntas metal-polímero: sus características más representativas son:

- Reduce la fricción torsional.
- Disminuye el chirrido en los pares usados.
- El par metal-polímero tiene muy buenos resultados desde el punto de vista de baja fricción, pero algunas veces su desempeño en desgaste resulta muy pobre dependiendo del polímero utilizado.

- La duración de estas juntas varía de 2 a 3 años hasta 10 o 15 años.
- Las alternativas de metales usados para establecer el par tribológico con los polímeros son: aceros inoxidables (AISI 316L, AISI 316 LVM), aleaciones Co-Cr-Mo (Co-28Cr-6Mo), titanio y aleaciones de titanio.

Juntas metal-cerámico: se destacan principalmente porque:

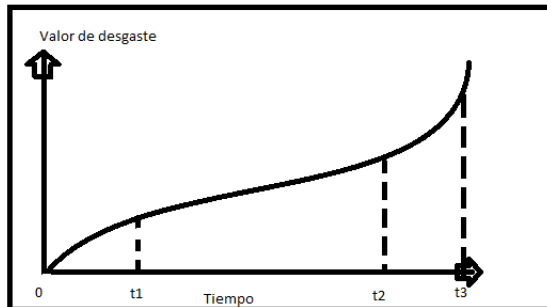
- Presentan fragilidad y menor resistencia a la fatiga que otras juntas.
- Tienen excelentes propiedades de resistencia al desgaste en uniones cerámico-cerámico.
- La alúmina es bioinerte y tiene buenas propiedades de resistencia al desgaste, pero debe tener acabados con rugosidades muy pequeñas (muy finos), lo que representa altos costos de fabricación.

3.3 DESGASTE

Según la enciclopedia de tribología, el término desgaste fue definido como una indeseable pérdida de masa de los materiales que están en contacto, debido al movimiento relativo que existe entre ellos.^[11] Mientras que Kragelsky^[12] y Alisin describen al desgaste como un proceso de destrucción de superficies en los materiales sólidos, los cuales reducen sus dimensiones en dirección perpendicular a sus superficies de fricción.

El desgaste es un fenómeno inevitable en un proceso normal entre materiales de tipo elástico como los polímeros, de este modo, el valor de dicho desgaste (o tasa de desgaste) sino va más allá del valor permitido dentro del periodo de contacto entre las superficies, se puede considerar como un fenómeno admisible de desgaste.

Figura 1. Curva típica de desgaste para distintos materiales.



Fuente: Tribología de elastómeros

Esta curva muestra el comportamiento típico de materiales en contacto, dado por un sistema o máquina, la cual logra poner en contacto las dos superficies. Esta gráfica muestra el valor de desgaste en función del tiempo. La sección de 0 a T_1 indica el comienzo del contacto entre las dos superficies, luego al comenzar la operación, es necesario incrementar el peso gradualmente para que el desgaste dé comienzo; de esta forma, a medida que aumenta el área de contacto, más daño resultará en las superficies. En esta fase la rata de desgaste se incrementa rápidamente al comienzo y baja a medida que se estabiliza la operación de desgaste.^[11]

La segunda etapa es la que va desde el sector t_1 hasta t_2 de la figura, en este periodo la rata de desgaste se mantiene constante, y la constante de fricción de la superficie se lleva muy lentamente.^[11]

En la tercera etapa, la cual va desde t_2 hasta t_3 , después de un largo tiempo de contacto su tolerancia incrementa, las condiciones de lubricación se pierden. Como resultado, la rata de desgaste se incrementa súbitamente. El desarrollo y la eficiencia de la máquina disminuyen obviamente. Pueden ocurrir vibraciones

causadas por la temperatura a la cual la fricción se esté dando. Finalmente, las partes de la máquina fallan completamente^[11]

2. El desgaste es un típico proceso dinámico de movimiento no linear. El cual consiste en 3 fases correspondientes a procesos de desgaste, es decir:

a. Fase de reordenamiento

En esta etapa, la morfología de la superficie inicial entre los materiales encaja de forma adecuada y se continúa por la modificación y adaptación. Este es un proceso incesante de aprendizaje, adaptación y revisión.^[11]

b. Fase de caos

En esta fase, la textura estable comienza a ser la de mayor fricción, por otra parte, el coeficiente de rozamiento y fricción de temperatura es aproximadamente constante, esto significa que el rozamiento se da en forma constante, suave y ordenada.^[11]

c. Etapa de inestabilidad

En este periodo la fricción es inestable y pierde sus funciones completamente. El desgaste no es sólo una expresión de un material, de forma intrínseca, pero refleja la característica esencial del comportamiento tribológico.^[11]

3.3.1 Clasificación de los tipos de desgaste:

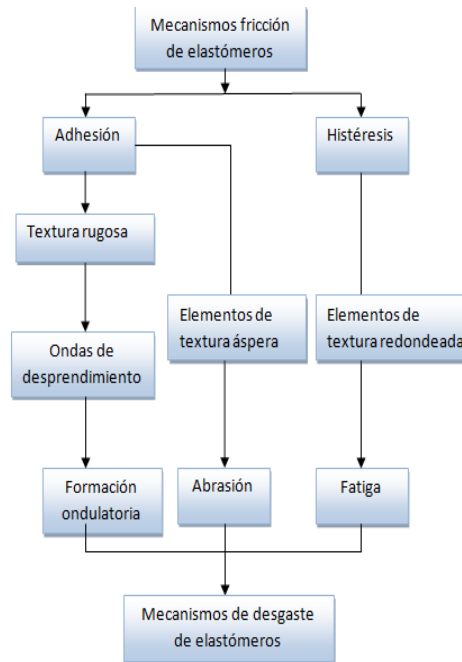
De acuerdo con los mecanismos de desgaste, los tipos de desgaste son nombrados así:^[11]

- Desgaste adhesivo
- Desgaste abrasivo
- Desgaste por fatiga y desgaste de fatiga por superficies
- Desgaste corrosivo o desgaste triboquímico
- El último conocido como desgaste erosivo, es un tipo de desgaste dado a materiales elásticos como el caucho y materiales de este tipo

El desgaste abrasivo, desgaste por fatiga y desgaste por fricción, son generados sobre una matriz rígida de las superficies en contacto, las cuales son dependientes de la rugosidad de dicha matriz. Sin embargo, el desgaste abrasivo y el desgaste por fatiga usualmente emergen sobre la superficie de contacto, pero el desgaste por fricción ocurre en superficies lisas con alto coeficiente de fricción.

Por lo que respecta a la severidad del desgaste, el desgaste abrasivo y el desgaste por fricción, es más grave. El de menor severidad es el de fatiga. Por otra parte, debe señalarse que el mecanismo de desgaste está estrechamente correlacionado con los mecanismos de fricción y los tres tipos de desgaste, tal y como se muestra en la siguiente figura, donde se presentan importantes características de desgaste en polímeros. En la figura 2 se muestra un esquema con los tipos de desgaste en materiales elásticos.

Figura 2. Diagrama esquemático de fricción y mecanismos de desgaste en materiales elásticos^[11].



Fuente: Tribología de elastómeros

3.4 FRICCIÓN

La fricción se puede definir como la fuerza tangencial de resistencia a un movimiento relativo entre dos superficies de contacto.

$$F = \mu * N$$

Donde N representa la fuerza normal y μ representa el coeficiente de fricción.

La fricción puede trabajar dos valores, la fricción estática y la fricción dinámica. La fricción estática es la fuerza requerida para crear movimiento dividido por la fuerza que presiona a la vez el cruzamiento de superficies, esta medida es frecuentemente conocida como el coeficiente estático de fricción, aunque como lo señala desde hace mucho tiempo Lord Kelvin^[13], la palabra “coeficiente” no transmite información. Para una muestra en movimiento tenemos la fricción dinámica (también llamada fricción cinética), que es la fuerza requerida para sustentar movimiento en una velocidad superficial específica, dividida por la fuerza que presiona a la vez el cruzamiento de superficies. De manera similar se usa todavía el término de coeficiente de fricción.

La vida útil de los componentes cuya función es tribológica es controlada por el desgaste. Usualmente eso es cuantificado, evaluando la tasa de desgaste específico.

$$\ddot{U}_{sp} = V_{loss} / (F \cdot D)$$

Donde V_{loss} representa la pérdida volumétrica de la muestra, F la fuerza aplicada y D el total de la distancia deslizable. La ecuación sirve como una introducción al fenómeno de desgaste.^[13]

3.5 TITANIO

Una de las mejores propiedades que tiene el titanio es que no genera tóxicos en contacto con el organismo, eso, unido a sus cualidades mecánicas de dureza, ligereza y resistencia, han hecho posible una gran cantidad de aplicaciones de gran utilidad como por ejemplo: prótesis en articulaciones, implantes dentales, componentes para la fabricación de válvulas cardíacas y marcapasos.

Desde que se empezó a utilizar el titanio en el tratamiento de fracturas y en ortopedia, no se ha reportado o no se conoce a la fecha, ningún caso de incompatibilidad. ^[14]

3.5.1 Características físicas del titanio

Entre las características físicas del titanio se tienen las siguientes:

- Es un metal de transición
- Ligero: su densidad o peso específico es de 4507 kg/m³
- Tiene un punto de fusión de 1675°C (1941 K)
- El peso atómico del titanio es de 47,867 uma
- Paramagnético
- Reciclable
- Muy resistente a la corrosión y oxidación
- Refractario
- Poca conductividad. No es muy buen conductor del calor ni de la electricidad

3.5.2 Características químicas

Su resistencia a la corrosión se debe al fenómeno de pasivación que sufre (se forma un óxido que lo recubre). Es resistente a temperatura ambiente, al ácido sulfúrico (H₂SO₄) diluido y al ácido clorhídrico (HCl) diluido, así como a otros ácidos orgánicos; también es resistente a las bases, incluso en caliente. Sin embargo se puede disolver en ácidos en caliente. Asimismo, se disuelve bien en ácido fluorhídrico (HF), o con fluoruros en ácidos. A temperaturas elevadas puede

reaccionar fácilmente con el nitrógeno, el oxígeno, el hidrógeno, el boro y otros no metales. ^[14]

3.6 CORROSIÓN EN IMPLANTES DE TEJIDOS

Además de la hostilidad del cuerpo humano el esfuerzo dado por las interacciones entre el material y los tejidos es de vital importancia. Estas interacciones inducen corrosión del dispositivo implantado. La corrosión puede tener dos efectos ^[15]

El primer efecto puede debilitar el implante y causar un fracaso prematuro. El segundo efecto son las reacciones en el tejido, que causando liberación de productos de corrosión o la ionización de los tejidos vivos. Los estudios *en vivo* han demostrado que la implantación de los dispositivos de la mayoría de las aleaciones, pueden aumentar significativamente las concentraciones de iones hacia los tejidos adyacentes. Además, una vez que un material extraño es implantado, son varias las formas con las que el cuerpo puede reaccionar desfavorablemente. La presencia del implante puede inhibir los mecanismos de defensa del cuerpo a la infección, lo que exige la eliminación del implante. Si la infección no se produce o es controlada, el tejido puede variar levemente y causar una inflamación crónica y alterar el hueso o las estructuras del tejido.

Esto exige que los materiales utilizados en la toma de los implantes deban ser inertes, o bien que sean tolerados por el organismo y el medio que los rodea.

3.7 CORROSIÓN DE IMPLANTES EN MEDIO ACUOSO

La corrosión es uno de los principales procesos que causan problemas en los metales y aleaciones a la hora de ser implantados en el cuerpo. Para minimizar

estos problemas, una mejor comprensión de los principios básicos involucrados en el proceso de degradación de la corrosión, es obligatoria.^[15]

La corrosión en implantes en el medio acuoso de los fluidos del cuerpo, se lleva a cabo a través de reacciones electroquímicas, por lo cual se hace necesario entender los principios de electroquímica, principalmente, los más relevantes para los procesos de corrosión.

Las reacciones electroquímicas que se dan en la superficie de la aleación implantada quirúrgicamente, son idénticas a las observadas durante la exposición al agua de mar (es decir, gases de cloruro de sodio). Los componentes metálicos de la aleación se oxidan en sus formas iónicas y el oxígeno disuelto se reduce a iones hidroxilo.

Los metales utilizados en implantes quirúrgicos logran la pasividad por la presencia de una película de protección pasiva. Esta película inhibe la corrosión y mantiene el flujo de corriente y la liberación de los productos de la corrosión en un nivel muy bajo, es decir, todos los materiales implantables deben someterse a algún tipo de velocidad finita de degradación, debido al complejo ambiente corrosivo del cuerpo mientras cumple sus funciones.^[15]

Requisitos que deben cumplir los biomateriales:

- Su principal requisito es que debe ser biocompatible, no causar rechazo por parte del cuerpo humano y no desarrollar toxicidad
- Debe ser químicamente estable
- Debe soportar ciertos esfuerzos, por lo que se debe tener en cuenta la resistencia mecánica adecuada

3.8 BIOMATERIALES POLIMÉRICOS BIODEGRADABLES

El interés por los biomateriales poliméricos biodegradables se ha incrementado en los últimos años, debido a que este tipo de biomateriales tiene mejores ventajas que los materiales no degradables. Primero, no generan reacciones que puedan comprometer al cuerpo humano por la absorción que se da en el organismo y no dejan residuos que puedan implantarse en sitios no deseados. Segundo, se ha encontrado que pueden regenerar tejidos a través de la interacción de su biodegradación con células inmunológicas.^[16]

Los biomateriales más versátiles y que cuentan por su gran variedad de compuestos, son los llamados polímeros que pueden estar formados por una gran cantidad de productos (poliestireno, nylon, fibrinógeno, colágeno, hidrogeles, etc.) y también ofrecen la posibilidad de ser manipulados de muy distintas maneras, con unas características físico-químicas bien determinadas. De este modo, los polímeros pueden presentarse como fibras, tejidos, películas o bloques. Por todo ello, son los componentes más utilizados en la fabricación de dispositivos biomédicos.^[17]

El término biodegradación es asociado con los materiales que pueden romperse debido a su naturaleza hidrolítica sin la ayuda de enzimas y/o mecanismos enzimáticos.

Entre los campos de estudio actual cabe mencionar el desarrollo de polímeros bioabsorbibles, aquellos que son degradados en el medio biológico y sus productos de degradación son eliminados mediante la actividad celular. Este tipo de materiales, puede ser incluso utilizado como soporte de células vivas, en el

reemplazo de tejidos, ya sean duros o blandos, e incluso en piezas y dispositivos para la fijación de fracturas óseas.

Generalmente se usan los de alto peso molecular en cuyas cadenas de moléculas, los átomos son unidos a través de enlaces covalentes. Propiedades como la alta viscosidad del polímero fundido, la resistencia mecánica y las propiedades en un amplio rango elástico, son consecuencia del tamaño y la estructura de las moléculas del mismo. ^[18]

3.9 POLI (LÁCTICO-CO-GLICÓLICO) O PLGA

Es un copolímero sintético de ácido poli-láctico (PLA) y ácido poli-glicólico (PGA) el cual se utiliza en muchos dispositivos terapéuticos, debido a su gran biocompatibilidad y biodegradabilidad. El copolímero PLGA ha sido muy exitoso, ya que al ser sometido a la hidrólisis en el cuerpo, puede producir monómeros originales de ácido láctico y de ácido glicólico, que son metabolizados y eliminados naturalmente.

El PLGA es un polímero con isómeros D- y L- (P-D-LA y P -L-L-A) o una mezcla de las dos. Tras la incorporación del glicólico en la cadena del copolímero, resulta el PLGA.

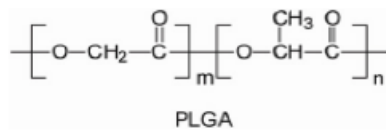
Existen varias formas de obtener PLGA, se identifican generalmente en vista del cociente de los monómeros usados (ej. PLGA 75:25 identifica un polímero de composición 75% de ácido láctico y 25% de ácido glicólico.

El PLGA es amorfo, más bien que cristalino, y la temperatura de transición vítrea está en el rango de 40-60 °C. El PLGA puede disolverse por una alta gama común

de solventes, incluyendo el tratado con cloro, acetona, etylacetato, tetrahydrofuran, estos copolímeros son más fácilmente degradables que los homopolímeros correspondientes.^[19]

El PLGA puede cambiar su tiempo de degradación y las propiedades mecánicas, cambiando la proporción de los monómeros utilizados durante su copolimerización, lo que significa que puede tener diversas aplicaciones según lo requiera el implante. En la figura se muestra la estructura química del PLGA.

Figura 3. Estructura química del PLGA.



Fuente: Tesis de grado, evolución de la cristalinidad de copolímeros de PLGA (70:30 y 50:50) mezclados con hidroxiapatita al 5% y al 10%, sometidos a degradación hidrolítica en fluido fisiológico simulado a 37 °c.

3.10 DEGRADACIÓN DEL PLGA

Lo que se entiende por degradación en este trabajo, es cualquier cambio en la estructura del polímero el cual lleve a cambios en sus propiedades durante la utilización del polímero y la respectiva descomposición en su composición para la fácil eliminación por parte del medio fisiológico.

Los productos de degradación del PLGA obtenidos por hidrólisis están normalmente presentes en las vías metabólicas del cuerpo humano, sin embargo,

su mayor degradación conduce a la acumulación de productos del ácido dentro de la matriz reduciendo el pH dentro de la matriz polimérica. Esto puede resultar en una inflamación local en el tejido y la remoción de estos productos es insuficiente.^[20]

3.11 HIDRÓLISIS DEL PLGA

La degradación tanto de los polímeros PLG y PLGA, ocurre por hidrólisis pasiva, con el ácido monomérico con lo cual se obtiene productos metabolizables. La velocidad de degradación está en función del peso molecular, grado de cristalinidad y proporción volumen-superficie.

El PLGA se encuentra generalmente de forma cristalina, posee alta temperatura de fusión (alrededor de 300 °C y posee baja solubilidad en solventes orgánicos, sin embargo, su naturaleza hidrofílica permite una gran absorción de agua lo cual genera una rápida degradación en unas pocas semanas. El caso del PGA se encuentra mayormente en forma cristalina o mayormente en forma amorfa, dependiendo de los niveles relativos de los isómeros ópticos D y L presentes en la molécula.

La presencia de los grupos metilo hace que el PLGA sea más hidrofóbico que el PLA, resultando en una baja absorción de agua y en consecuencia una lenta degradación en orden de meses. En ambos casos, tanto para el PLA y PLGA las hidrólisis son aceleradas con la reducción del pH. De esta forma la acumulación de los productos de degradación del ácido en la vecindad del implante puede tener un efecto autocatalítico, incrementando la velocidad de degradación.

El PLGA se degrada por su acoplamiento del éster en presencia del agua, se ha demostrado que el tiempo requerido para la degradación del PLGA está

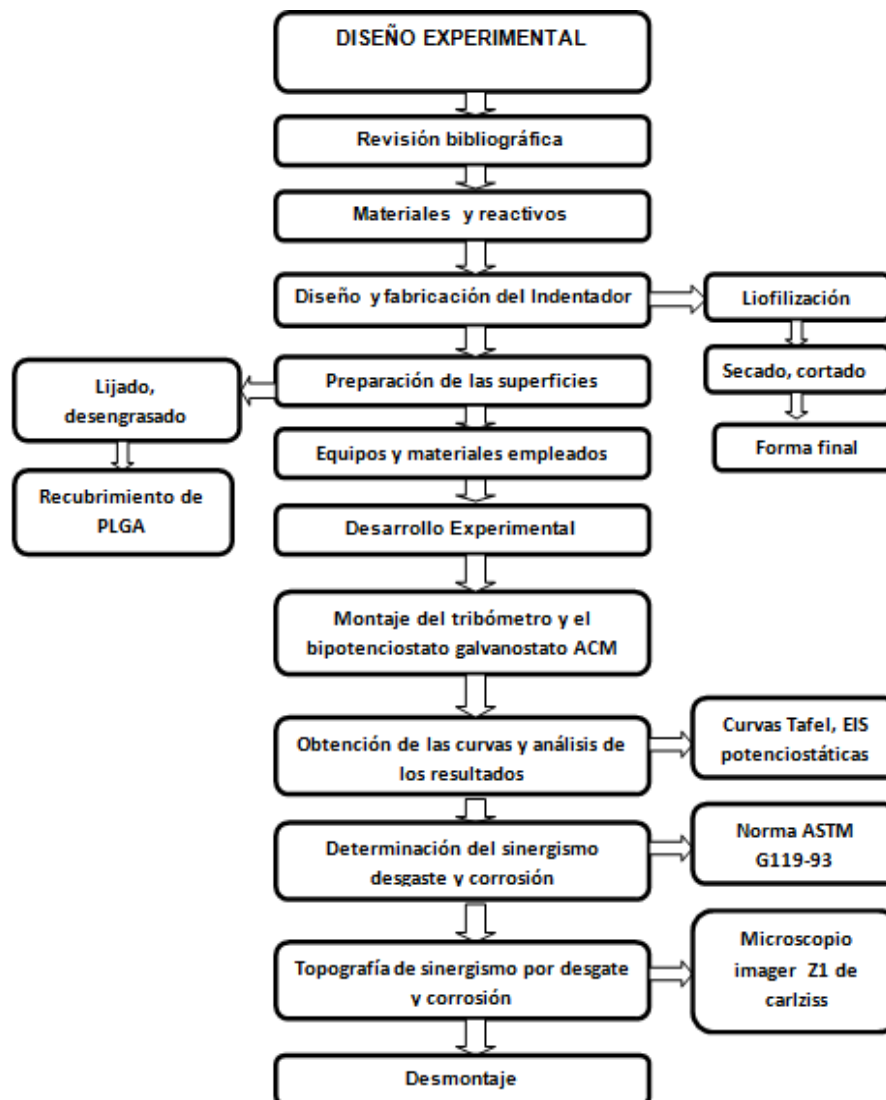
relacionado con el cociente de los monómeros usado en la producción: cuanto más alto sea el contenido de monómeros, más bajo es el tiempo requerido para la degradación. Una excepción a esta regla es el copolímero con el cociente de monómeros de 50:50 que inhibe que la degradación sea más rápida (cerca de dos meses).

PLGA ha sido usado como polímero biodegradable porque experimenta la hidrólisis en el cuerpo para producir los monómeros originales, al ácido láctico y el ácido glicólico, estos dos monómeros, bajo condiciones fisiológicas normales, son subproductos de varias formas metabólicas en el cuerpo. Puesto que el cuerpo trata con eficacia los dos monómeros, existe un mínimo de toxicidad por la síntesis de estos monómeros asociado a usar PLGA.^[21]

4. METODOLOGÍA

En este trabajo de grado se realizó la evaluación del desgaste-corrosión en probetas de titanio recubiertas con PLGA, en contacto con fluido sinovial en una máquina de tribocorrosión, utilizando la metodología que se describe a continuación.

Figura 4. Metodología.



Fuente: los autores

4.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Se recopilaron y analizaron textos, artículos y tesis de grado al estudio de las técnicas electroquímicas a la sinergia desgaste-corrosión, su debida caracterización física, química, electroquímica. Dicha información será la base para el planteamiento de los diferentes experimentos y para la discusión de los resultados.

4.2 MATERIALES Y REACTIVOS

Durante el desarrollo experimental es necesario el reconocimiento, capacitación y uso adecuado del tribómetro y de los demás equipos para garantizar una buena toma de datos, así mismo, se garantiza la calidad en los resultados.

- Polímero PLGA
- Tribómetro
- Bipotenciostato ACM
- Solución simulada PBS
- Fuente de poder

Caracterización de la solución PBS (solución tampón de fosfato salino). Se empleó una solución simulada de PBS que presenta un pH=7.4 para un volumen de 1000mL la cual presentó la siguiente composición:

Tabla 1. Composición de la solución PBS para 1 Litro de agua destilada.

Composición	Cantidad(gr)
NaCl	8.06
KCl	0.22
Na ₂ HPO ₄	1.15
KH ₂ PO ₄	0.20

Fuente: los autores

4.3 DISEÑO Y FABRICACIÓN DEL INDENTADOR DE HUESO

En la etapa inicial del diseño experimental, se liofilizó un hueso de origen animal el cual fue cortado y secado como se muestra en la fotografía 1 y seguido a esto, se le dio una forma adecuada lo cual facilitó su uso de indentador, como se puede observar en la fotografía 2.

Fotografía 1. Liofilización del hueso.



Fuente: los autores

Fotografía 2. Diseño del indentador.



Fuente: los autores

4.4 FABRICACIÓN Y RECUBRIMIENTO DE LAS PROBETAS

Se fabricaron 25 probetas en forma de disco, de titanio puro, que es de amplio uso en la industria de la implantología. La síntesis del copolímero PLGA se realizó mediante el método de mezcla/agitación de solvente, utilizando como solvente cloroformo.

Los homopolímeros de PLA y PGA fueron disueltos individualmente en cloroformo en una proporción de 70:30, 70% de ácido láctico y 30% ácido glicólico por el espacio de una 1 hora, posteriormente la solución fue colocada sobre la plancha de agitación con el fin de mantener la mezcla soluble. En seguida se hicieron las conexiones para la fuente de poder la cual se trabajó con 100 mV y un tiempo de 15 min la cual permitió obtener mediante un proceso electroforético, una capa de polímero sobre las probetas de un espesor aproximado de 100µm como se observa en las fotografías (3y 4).

Fotografía 4. Probeta sin recubrimiento.



Fuente: los autores

Fotografía 3. Probeta con recubrimiento.



Fuente: los autores

Dimensiones de la probeta:

- Diámetro: 2.101 cm
- Altura: 3mm
- Área expuesta: 3. 46 cm²
- Espesor sin recubrimiento: 3 mm

4.5 EQUIPOS Y MATERIALES EMPLEADOS EN LA EXPERIMENTACIÓN

Se utilizaron los siguientes equipos como se muestra en la fotografía 5:

- Bipotenciostato ACM Gill AC Bi-Stat*
- Tribómetro*
- Fuente de poder*
- Microscopio Imager Z1 de Carl-zeiss*
- Microscopio Óptico Olympus*

Fotografía 5. Equipos

a)



b)



c)



d)



e)



Fuente: los autores

4.6 DISEÑO EXPERIMENTAL

Mediante los ensayos electroquímicos de como curvas Tafel, potencioestáticos y EIE, se determinó la velocidad de corrosión y desgaste para cada una de las muestras planteadas en el diseño experimental y al final se determinó el sinergismo entre ellos. Para efectuar el diseño de experimentos fueron tenidos en

cuenta variables tales como: carga mecánica aplicada al sistema y velocidad de giro o rayado. En la tabla 2 se muestran las variables usadas.

Tabla 2. Variables utilizadas en el estudio del sinergismo de las películas de PLGA sobre las probetas de titanio.

Variable	Niveles
Velocidad de giro	Manipulable
Carga mecánica	Manipulable
pH	Fija
Temperatura	Fija
Electrolito	Solución PBS

Fuente: Los autores

Por medio de un paquete estadístico, se determinó un modelo de 2^n , donde: 2: es el número de niveles, n: es el número de variables.

Por consiguiente, se obtuvo un modelo de 2^2 , y se consideró una repetición con puntos al medio, lo cual da un total de 10 ensayos, estableciendo: ((0) como punto medio, (1) punto máximo y (-1) punto mínimo) y un pH estable de 7.4. Se determinaron los puntos mínimos y máximos respectivamente para cada variable, y el desarrollo del modelo estadístico a seguir, como se muestra en las tablas 3, 4 y 5. Los valores por seguridad estadística se repitieron para su análisis con un orden de dos bloques aleatoriamente y quedaron establecidas de la siguiente forma.

Tabla 3. Valores de variables.

(-1,0) punto mínimo	(0,0) punto medio	(1,0) punto máximo
Velocidad de giro(m/s)		
0,011	0,016	0,022
Carga mecánica (N)		
9,8 E-3	0,0196	0,0294

Fuente: Los autores

Tabla 4. Modelo estadístico para la elaboración de los ensayos.

Bloques	vel de giro	carga mecánica
1	-1	-1
1	1	1
1	1	-1
1	-1	1
1	0	0
2	-1	-1
2	1	1
2	1	-1
2	-1	1
2	0	0

Fuente: Los autores

Tabla 5. Diseño de experimentos.

Factores	bajo	alto	unidades	continuo
vel de giro	-1	1	m/s	si
carga mecánica	-1	1	N	si
variables de respuesta	unidades			
velocidad de corrosión	mpy			

Fuente: Los autores

4.7 DESARROLLO EXPERIMENTAL

Se realizó un procedimiento de preparación superficial a cada probeta, antes de cada ensayo electroquímico, siguiendo la norma ASTM G1-90, constando de:

- Pulido de las probetas de titanio puro con papel de carburo de silicio, hasta numero 600 desengrasado con agua y etanol
- Secado con aire caliente

Posteriormente las probetas fueron recubiertas con ácido poli (láctico-co-glicólico) o PLGA, como se observa en la fotografía 6:

Fotografía 6. Probeta de titanio recubierta con PLGA.



Fuente: los autores

El propósito fundamental de los ensayos de tribocorrosión fue el análisis de la carga eléctrica relacionada con los procesos electroquímicos sobre probetas de titanio recubiertas de PLGA, que involucran pérdida de masa, pasivación y disolución, por medio de mediciones en un equipo de desgaste-corrosión, adosado a un potencióstato. En este dispositivo el desgaste fue efectuado por medio del movimiento relativo entre un indentador de hueso liofilizado previamente. La probeta gira debido al movimiento rotacional proporcionado por un motoreductor.

El indentador es cargado por medio de un sistema de pesos menores a 1 N, de esta manera se produce el rayado circular de la misma. A su vez por medio de un sistema de desplazamiento se puede variar el radio de rayado, permitiendo así aprovechar el área total de la probeta.

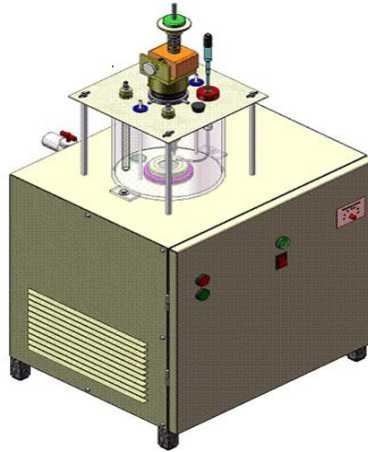
Un motor de velocidad variable (10-50 rpm) fue el encargado de dar una velocidad de giro constante para cada una de los ensayos. El control de la velocidad del motor se realizó mediante un variador de frecuencia ubicado en el panel de control.

Todo este sistema estuvo sumergido dentro de una celda, lo cual permitió contener la solución de PBS que simula el entorno corrosivo, expuesta a la probeta; además de contener todos los componentes de la celda electroquímica y del sistema de desagüe. La máquina posee un sistema eléctrico que se conecta al bipotenciostato al cual fue posible imponer potenciales variables o constantes, permitiendo de esta forma observar la variación de la corriente que se da por pérdida de masa debido al desgaste.

El bipotenciostato permite ejecutar varios tipos de ensayos electroquímicos para el análisis de los fenómenos de corrosión. Entre los ensayos se destacan la Tafel anódica, Tafel catódica, Tafel completa, potenciostáticas, espectroscopia de impedancia. El sistema cuenta con una interfaz de comunicación USB que permite transmitir todos los datos obtenidos en los ensayos hacia un PC. Lo cual posibilita realizar graficas de los resultados para llevar a cabo el cálculo de los parámetros requeridos y el análisis de los mismos.

En la figura 5 se puede observar una representación de la máquina para ensayos de desgaste-corrosión.

Figura 5. Maquina de tribocorrosión presente en el grupo de investigaciones en corrosión.



Fuente: Universidad Industrial de Santander, Grupo de investigación en corrosión GIC, maquina de tribocorrosión

Conocidos los materiales a utilizar, como son la solución simulada de PBS, las probetas de titanio recubiertas con PLGA, el indentador de hueso liofilizado, el sistema de pesos y la teoría encontrada para entender el mecanismo de desgaste y corrosión, se realizó el respectivo montaje para evaluar el sinergismo entre el desgaste y la corrosión propia del sistema.

4.8 DESARROLLO DE LAS MEDIDAS DEL SINERGISMO DESGASTE-CORROSIÓN

Las mediciones del sinergismo desgaste-corrosión, se realizaron según la norma ASTM G 119-39 las tablas (9 y 10) del anexo B, que correspondió a los valores obtenidos para cada uno de los ensayos, diseñando un protocolo con las siguientes etapas:

Ensayo de protección catódica para probetas sin recubrimiento

Se preparó una solución de PBS cuya composición se encuentra en la tabla 1 de PH 7.4, un sistema de pesos y velocidades de deslizamiento variables. Se realizó una prueba potencioestática para un potencial fijo de -650mV para aislar la corrosión y poder determinar el desgaste ocurrido en el electrodo de trabajo.

Ensayo de corrosión- desgaste para probetas sin recubrimiento

El ensayo potencioestático se realizó con un potencial de 0 mV para determinar la velocidad de corrosión en presencia del desgaste para un sistema con carga y velocidades de deslizamiento variables para cada uno de los electrodos de trabajo.

Ensayo de corrosión en presencia de desgaste para probetas con recubrimiento

Se realizó una prueba electroquímica de curvas de extrapolación Tafel de -650 mV a 650 mV para determinar la i_{corr} y E_{corr} los cuales proporcionaron los valores de la velocidad de corrosión para cada uno de los electrodos de trabajo con las diferentes condiciones.

Ensayo de corrosión sin desgaste para probetas sin recubrimiento

Las curvas de extrapolación Tafel se realizaron con un potencial de -650mV a 650 mV para determinar la velocidad de corrosión de los electrodos de trabajo para las condiciones establecidas anteriormente.

Para las muestras recubiertas se realizó el mismo protocolo para realizar una comparación entre los valores del sinergismo y determinar los factores de aumento de corrosión y desgaste para cada uno de los electrodos de trabajo.

4.9 DESARROLLO DE ENSAYOS EN EL BIPOTENCIÓSTATO GALVANÓSTATO ACM, PARA LAS TÉCNICAS POTENCIOSTÁTICAS EIS, Y TAFEL

Velocidad de corrosión: se realizaron tres tipos de técnicas electroquímicas para medir la velocidad de corrosión a velocidades de deslizamiento de (0.011; 0.016 y 0.022 m/s) y un sistema de pesos correspondientes a (9.8E-3; 0.0196; 0.0294 N) para cada una de los electrodos de trabajo.

Potenciostáticas: los ensayos se realizaron basados en la norma ASTM G5. En esta técnica se aplicó un potencial fijo de -650 mV y 0 mV para electrodos de trabajo con y sin recubrimiento, con un tiempo de estabilización del potencial de circuito abierto de 60 segundos, antes de cada prueba.

Tafel: el ensayo se realizó basado en la norma ASTM G3-89 del 2004. Para esta técnica se empleó una velocidad de barrido de 7,5 mV/min desde un potencial de 650 mV a 650 mV y con un tiempo de estabilización de 60 segundos.

Espectroscopia de impedancia electroquímica: se realizó este ensayo con base a la norma ASTM G3-99. Para esta técnica se aplicó una amplitud de potencial de 20mV con una frecuencia de barrido de 10.000 Hz a 0.1 Hz y con un tiempo de estabilización de 60 segundos.

4.10 MAPAS DE DESGASTE-CORROSIÓN

Los mapas obtenidos en esta investigación involucran fenómenos de desgaste y corrosión de manera independiente y de manera combinada. Estos modelos se basan en el estudio de pérdida de masa en los materiales. Con estos modelos se pueden obtener las tasas de desgaste asociados a los fenómenos que intervienen en el material, para la obtención de las tasas de desgaste en ambientes de corrosión se utilizó el modelo de pasivación, para ello se supone la formación de una película pasiva sobre la superficie del material y la remoción de la misma causada por la carga aplicada y su consecutiva repasivación.

Con la superposición de las curvas de desgaste en función de la carga y la velocidad de giro usando regímenes de desgaste-corrosión, se pudieron generar estos mapas en condiciones específicas de simulación.

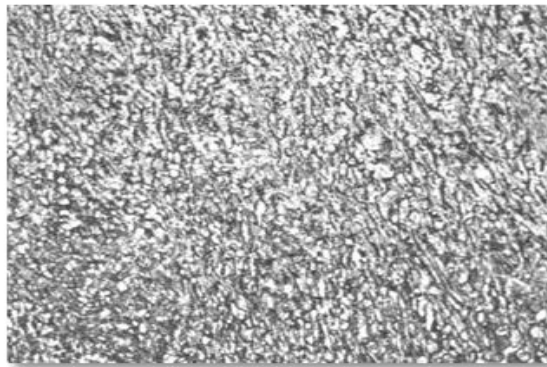
5. RESULTADOS Y ANÁLISIS

5.1 ANÁLISIS METALOGRAFICO

Se llevó a cabo, basados en la norma ASTM E3-01 de 2007 siguiendo los siguientes pasos:

- Papel lija: se utilizaron papel lija número 200, 400, y 600, con un tiempo de duración entre papel, de 5 minutos.
- Paños: se usaron dos paños para metales no ferrosos y como abrasivo se utilizó alúmina 0.5 μ , con un tiempo entre paños de 5 minutos.
- Ataque: una vez se logró el acabado de espejo se atacó el material con *Kroll's Reagent*, cuya composición química es: agua destilada (92 mL), ácido hidrofúorhídrico (6mL) y ácido Nítrico (2mL), este agente químico es excelente para atacar aleaciones de titanio.

Fotografía 7. Microestructura del titanio puro.



Fuente: Universidad Industrial de Santander, Grupo de investigación en corrosión GIC, Microscopio Óptico Olympus a 100X

5.2 CÁLCULO DEL COEFICIENTE DE FRICCIÓN

Los coeficientes de fricción se hallaron teniendo en cuenta la velocidad de giro (frecuencia) y la carga, ambas variables. Conociendo la longitud de rayado y un coeficiente de fricción de 0,1 como se mostró anteriormente para el titanio en contacto con cerámico, aproximadamente se consideró el mismo coeficiente de fricción para el caso de titanio y hueso liofilizado.

La vida útil de los componentes de una prótesis desde el punto de vista tribológico, es controlada por el desgaste. Usualmente se cuantifica evaluando la tasa de desgaste específica en la ecuación 1

$$\ddot{U}_{sp} = V_{loss} / (F \cdot D) \quad \text{ecuación 1}$$

Donde V_{loss} representa la pérdida volumétrica de la muestra, F la fuerza aplicada y D el total de la distancia deslizable. La ecuación sirve como una introducción al fenómeno de desgaste.^[13]

La tabla 6 a continuación muestran los resultados obtenidos.

Tabla 6. Tabla de desgaste específica.

Fuerza de rozamiento	Coefficiente de fricción	Carga Aplicada
9,80E-04	0,1	0,0098 N
1,96E-03	0,1	0,0196 N
2,94E-03	0,1	0,0294 N

5.3 ANÁLISIS ELECTROQUÍMICO

Los datos mostrados en esta etapa hacen referencia a la influencia del movimiento y el desgaste en la velocidad de corrosión, para los dos tipos de electrodos utilizados a exposición, fueron analizados mediante los métodos de extrapolación Tafel, por medio de la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica y variación de la corriente por medio de las curvas potencioestáticas.

5.3.1 CURVAS POTENCIÓSTATICAS

El desgaste corrosivo se determinó variando la carga durante 1000 s (16.6 min) a diferentes velocidades, para determinar la pérdida de masa. El ensayo de desgaste se obtuvo aplicando un potencial de corrosión libre (0 mV). Para determinar el desgaste por carga mecánica, se realizó un ensayo bajo protección catódica a (-650 mV). Durante el ensayo de corrosión por desgaste, el metal se deformó en su superficie, registrando un aumento en la cantidad de carga eléctrica, la cual fue medida por el área bajo la curva potencioestática. Las velocidades de corrosión son dadas en unidades de mpy.

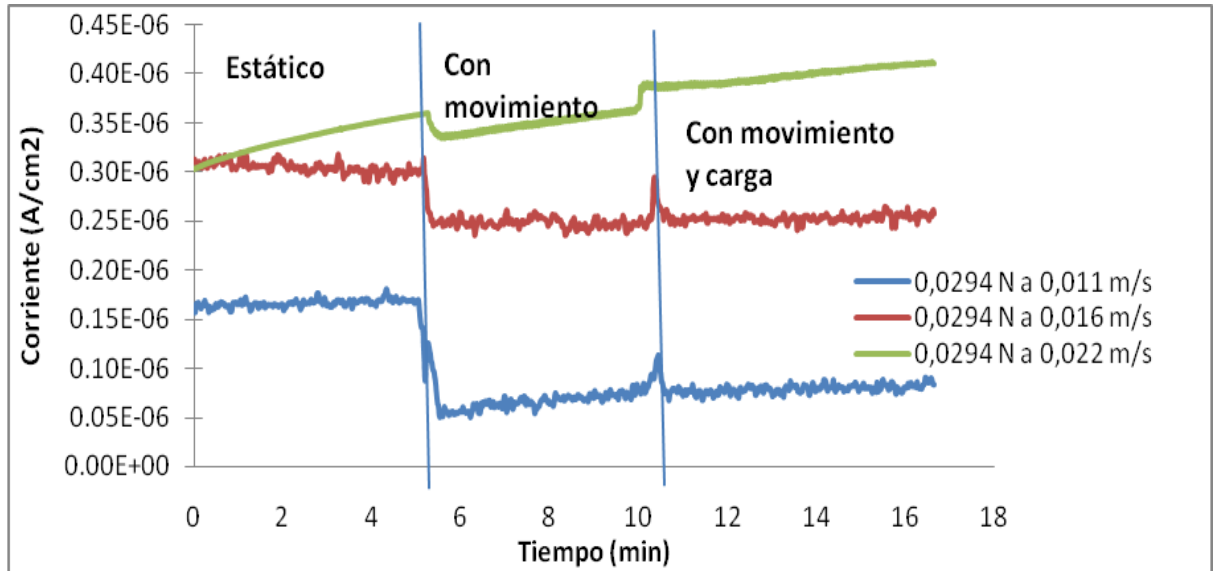
5.3.2 Probeta sin recubrimiento

Para los ensayos realizados sin recubrimiento, las curvas potencioestáticas se realizaron teniendo en cuenta tres etapas:

1. Sin movimiento (estático)
2. Con movimiento
3. Con movimiento y carga

La figura 6, muestra detalladamente los intervalos de cada etapa, cada una de ellas durante 300 s (5 min) aproximadamente para una carga de 0,029N.

Figura 6. Curvas potencioestáticas sin recubrimiento a -650 mV. (Protección catódica).



Fuente: Los autores

La figura 6 muestra las curvas potencioestáticas sin recubrimiento a -650 mV (protección catódica) en la cuales se variaron las velocidades de giro, manteniendo la carga constante de $0,0294$ N.

Los cambios en corriente no tienen muchas diferencias, esto se debe a que la repasivación del titanio es muy rápida y es afectada por la frecuencia con la que sucede el rayado. Estas pequeñas disminuciones de corriente son atribuidas al hecho de que el titanio tiende a repasivarse de una forma muy rápida.

Cuando el metal está sujeto a desgaste en el sistema tribológico planteado, la corriente de corrosión incrementa debido a la transferencia de masa y de carga, por el contacto entre la probeta con el indentador. Cuando el rayado termina, pequeñas variaciones de la corriente son atribuidas a los procesos de formación de la capa o repasivación en la superficie del metal.

Durante el ensayo de desgaste, el movimiento del rayado influye en la cinética del transporte de masa afectando las reacciones electroquímicas en el electrodo.

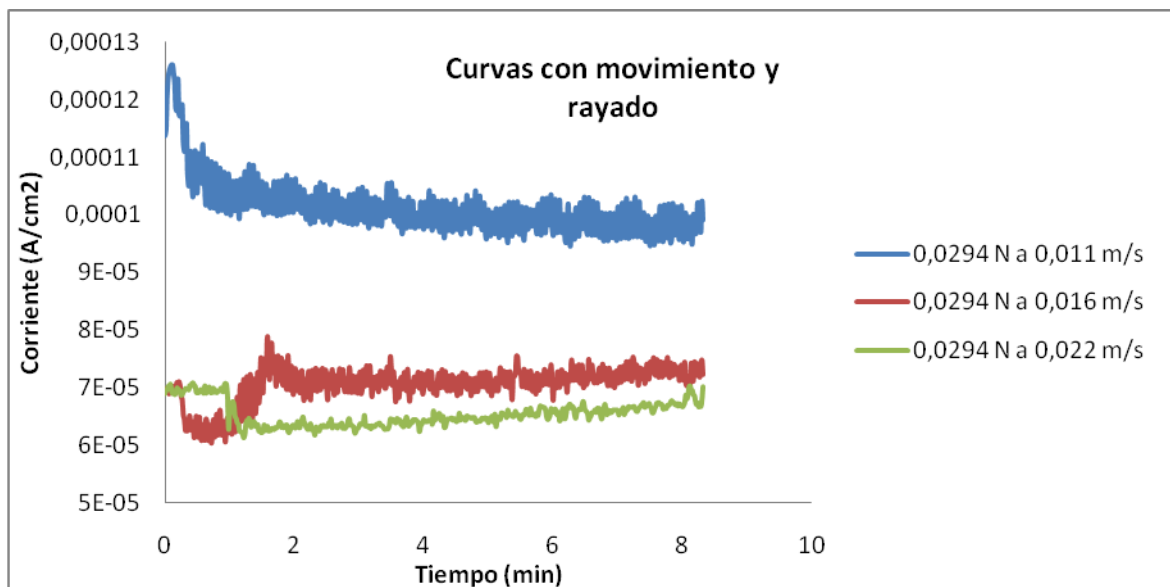
5.3.3 Probetas recubiertas de PLGA

Para los ensayos realizados con recubrimiento, sólo se realizó una etapa:

1. Movimiento y carga

En la figura 7, se muestra detalladamente el intervalo de la etapa, con tiempo aproximado de 8 minutos.

Figura 7. Curvas potencioestáticas con recubrimiento a potencial de -650 mV (protección catódica).



Fuente: Los autores

Se observa una disminución en la intensidad de corriente con el tiempo, tendiendo a estabilizarse a un valor común a velocidades de giro entre 0,016 y 0,022m/s,

esta estabilización es de aproximadamente $0,0006 \text{ A/cm}^2$. Menores velocidades de giro, demandan menos cantidad de carga en el proceso.

5.4 CURVAS TAFEL

5.4.1 Efecto del rayado en el daño al desgaste por corrosión. EL titanio tiene una excelente resistencia a la corrosión debido a la película pasiva (TiO_2) que se forma en la superficie. Sin embargo, se encontró en este estudio que, una vez destruida, la película no se puede regenerar fácilmente a altas velocidades de rayado. Esto se debe probablemente a la mayor frecuencia de exposición de la nueva superficie del material base a desgaste por rozamiento por unidad de tiempo dada por la destrucción de la capa pasiva. Esto sugiere que, incluso por debajo del potencial de pasivación, los rasgos de corrosión son generados a través de abrasión generando una resistencia a la corrosión baja. Cuando el titanio se implanta en el cuerpo humano, una película pasiva se crea de forma estable. Como tal, los problemas relacionados con resistencia a la corrosión no se consideran. Sin embargo, el presente estudio sugiere que incluso a superficies sanas, la frecuencia aplicada es de 1 Hz para la zancada del paso de los humanos, la cual disminuye la resistencia a la corrosión. Este es un tema que debe ser considerado desde un punto de vista práctico.

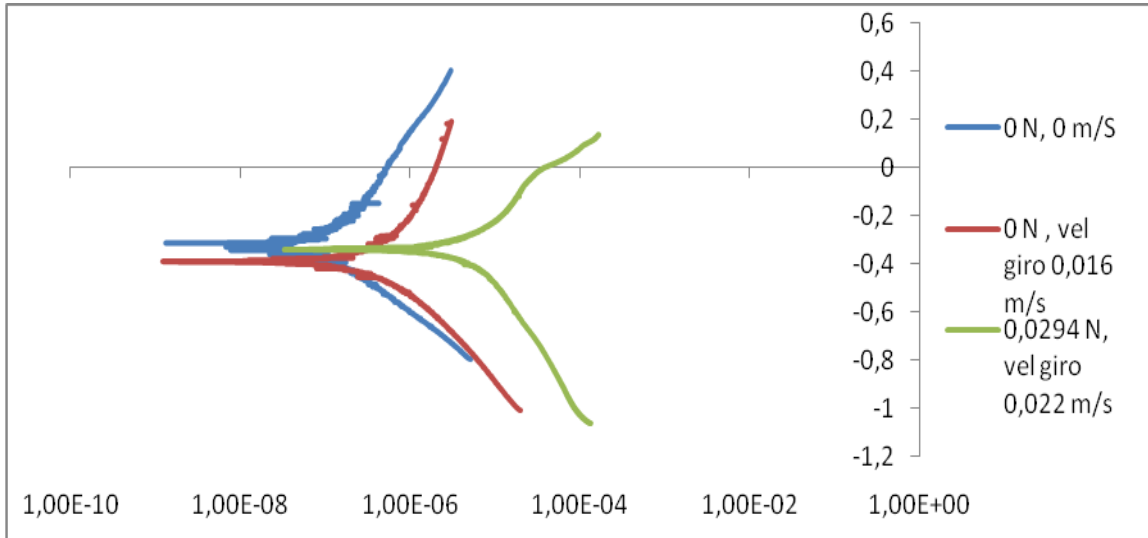
5.4.2 Evaluación de la resistencia a la corrosión del titanio bajo la acción simultánea de la corrosión y el desgaste. La figura 8 muestra las curvas Tafel para el titanio sin recubrimiento. Se presentan tres tipos de curvas sin carga, la primera en estado estático, seguida para una velocidad de $0,016 \text{ m/s}$ y por último a una velocidad de $0,022 \text{ m/s}$ con carga de $0,0294 \text{ N}$.

El rayado de la superficie del electro reduce el espesor de la capa límite y de difusión, de esta forma la velocidad de rayado puede por un lado aumentar la reacción catódica por el aumento de la transferencia de oxígeno y por otro, desplaza la curva anódica del material hacia densidades de corrientes mayores, por la dificultad de concentrar TiO_2 necesarios para formar la capa pasiva.

Como resultado del proceso, la velocidad de giro de 0,022 m/s es la que más promueve el aumento de la densidad de corriente. Se observa que para la curva de densidad de corriente más alta, existe un comportamiento pasivo.

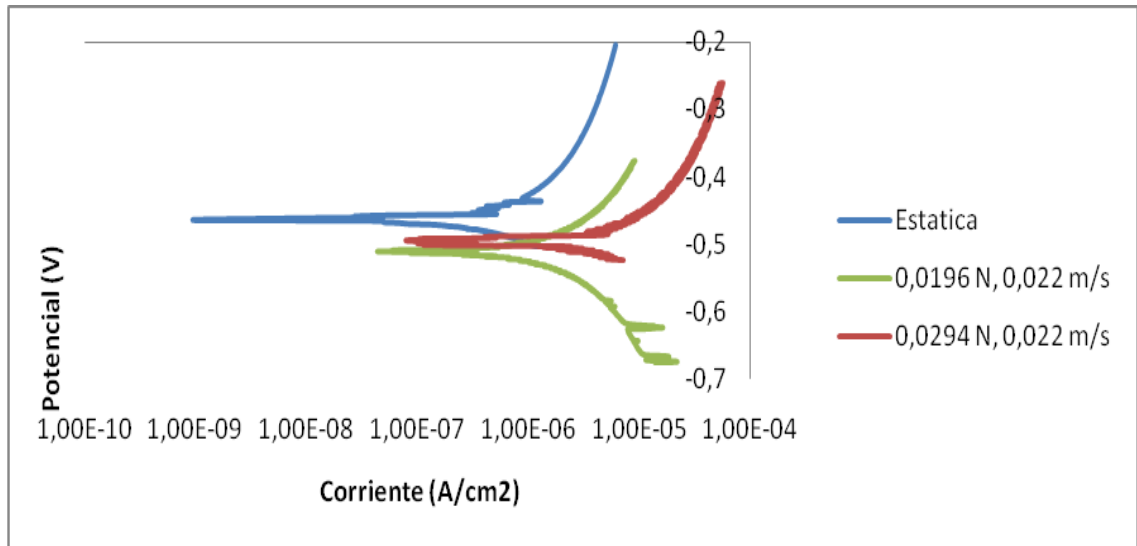
La figura 9 muestra las curvas de Tafel para el titanio con recubrimiento. Se presentan tres tipos de curvas con carga la primera para el estado estático, seguida de la curva para una carga de 0,0196 N y por último para una carga de 0,0294N. Con la adición de la carga se presenta un aumento significativo en la densidad de corriente en las curvas Tafel aproximadamente de un orden de magnitud. Se observa que las curvas no presentan un comportamiento pasivo debido al desprendimiento del recubrimiento del PLGA por la velocidad de giro.

Figura 8.Curvas de Tafel para el titanio puro con diferentes condiciones de ensayo de corrosión.



Fuente: los autores

Figura 9.Curvas de Tafel para el titanio con recubrimiento a diferentes condiciones de ensayo de corrosión: estática y desgaste-corrosión con cargas aplicadas.



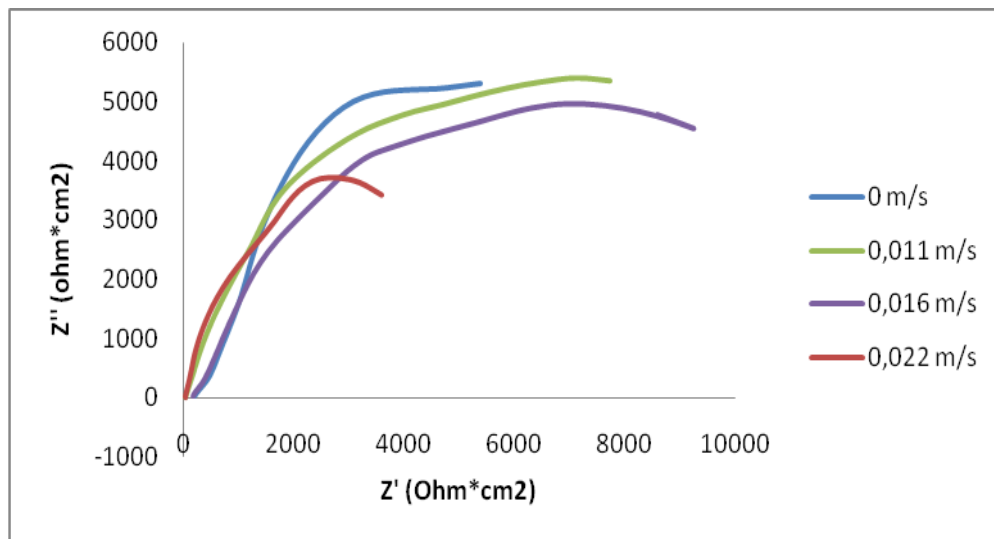
Fuente: los autores

5.5 ANÁLISIS DE ESTABILIDAD DE LA DOBLE CAPA POR EIS

En esta parte del trabajo se analizaron los resultados por medio de la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica, donde se observan graficas a partir de los resultados obtenidos experimentalmente, explicando los fenómenos de deterioro que ocurren entre la superficie del metal y la del polímero en contacto, medidos en la doble capa electroquímica.

5.5.1 Diagramas de Nyquist En la figura 10 se muestran los espectros obtenidos de los ensayos de impedancia con la variación de la velocidad de rotación de la máquina de tribocorrosión, representando la frecuencia del giro, para la superficie del metal sin recubrimiento. Observando el comportamiento de la capa de TiO₂ sobre la superficie del metal.

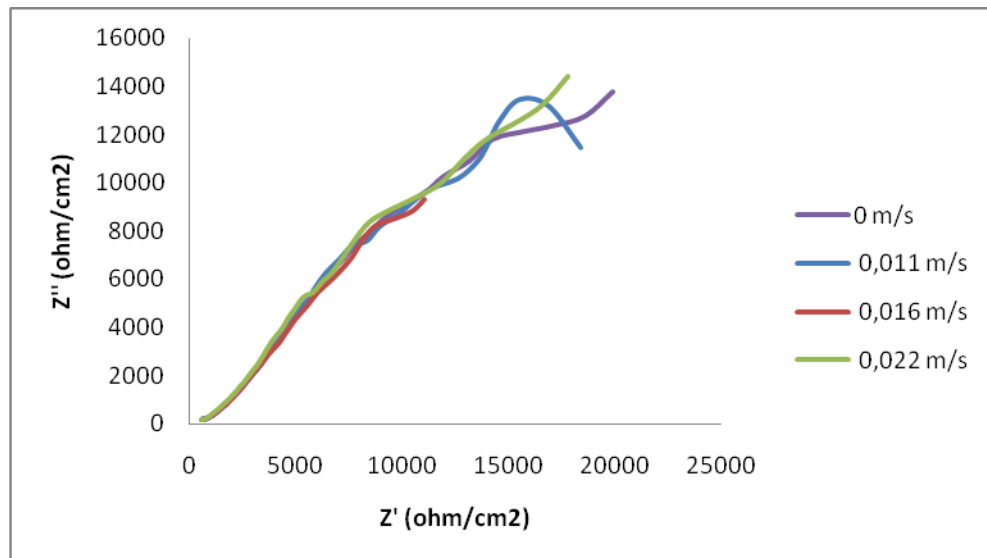
Figura 10. Diagrama de Nyquist para la probeta de titanio sin recubrimiento.



Fuente: Los autores

Los diagramas de Nyquist obtenidos para la probeta de titanio sin recubrimiento, presentaron dos constantes de tiempo. Una alta frecuencia en serie con la resistencia de la solución representando los procesos farádicos de la interfase metal electrolito, tendiendo un comportamiento de semicírculos con capacitancias ideales representadas por elementos de fase constante, representando película de óxido sobre la aleación de titanio con morfologías irregulares.

Figura 11. Diagrama de Nyquist para la probeta de titanio recubierta de PLGA.



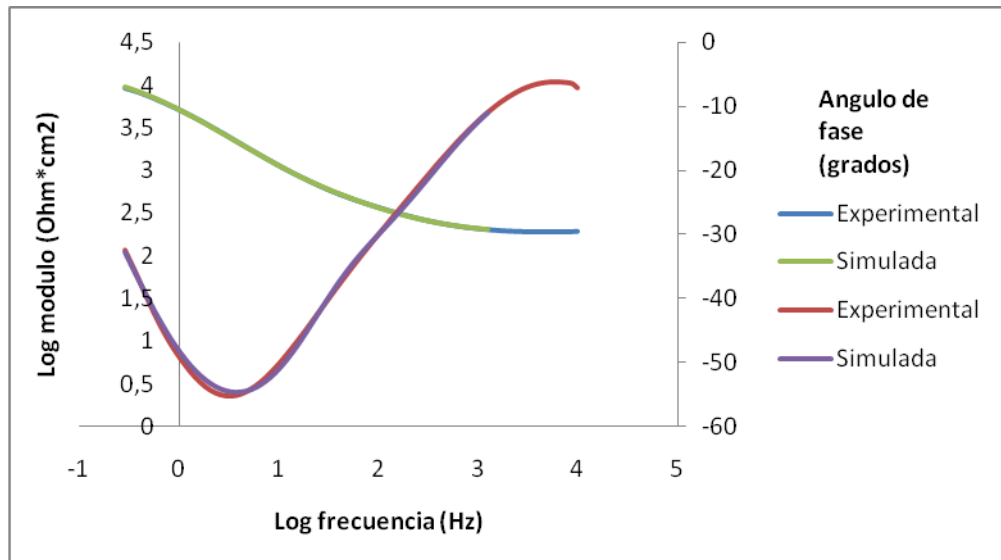
Fuente: Los autores

Comparado con la probeta de titanio sin recubrimiento, los procesos de deterioro se pueden explicar con un modelo con dos constantes de tiempo en serie. Las altas frecuencias explican los procesos de deterioro de la fase electrolito-polímero y a bajas frecuencias se explican los procesos de deterioro medidos en la interfase metal-polímero. A altas frecuencias se deteriora la interfase electrolito-polímero y a bajas frecuencias el mecanismo de deterioro se da en la interfase metal-polímero.

Se presenta también dos constantes de tiempo por transferencia de masa, las cuales se presentaron en paralelo con la resistencia.

5.5.2 Diagramas de bode

Figura 12. Diagrama de Bode experimental y simulación, para el titanio sin recubrimiento.

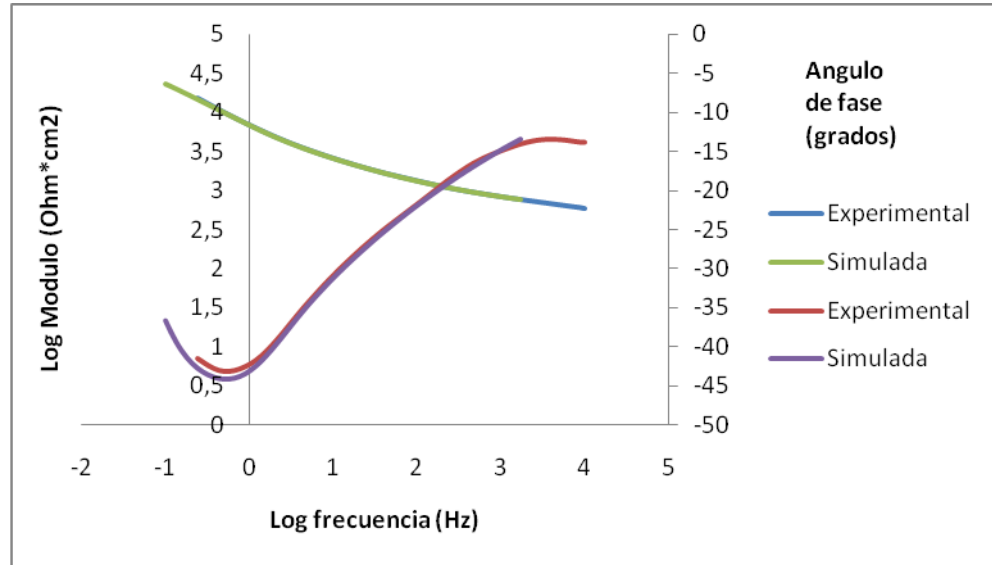


Fuente: Los autores

El diagrama de Bode de la figura 12 muestra una constante de tiempo a un ángulo de -55° indicando una presencia de una película de óxido estable, mostrando adherencia entre las dos capas, siendo homogénea como lo observado en el diagrama de Nyquist correspondiente figura 12, indicando la buena resistencia a la corrosión del metal en solución. En la segunda constante de tiempo se ve a un ángulo de -35° aproximadamente, indicando de manera similar el comportamiento menos estable, adherente y homogéneo.

Se puede leer la capacitancia a una frecuencia de 200 Hz medida en la interfase polímero-electrolito.

Figura 13. Diagrama de Bode experimental y simulación, para el titanio con recubrimiento.



Fuente: Los autores

El diagrama de Bode para el titanio con recubrimiento, muestra un valor de constante de tiempo de -45° , no tanto como para el caso del titanio sin recubrimiento, indicando que existe una capa de óxido más soluble, poco adherente y más porosa, dada por el recubrimiento (PLGA), pudiendo aumentar la difusión en la superficie.

Se puede leer la capacitancia a una frecuencia de 200 Hz medida en la interfase polímero-electrolito, también se observó la capacitancia medida en la interfase metal-película polimérica.

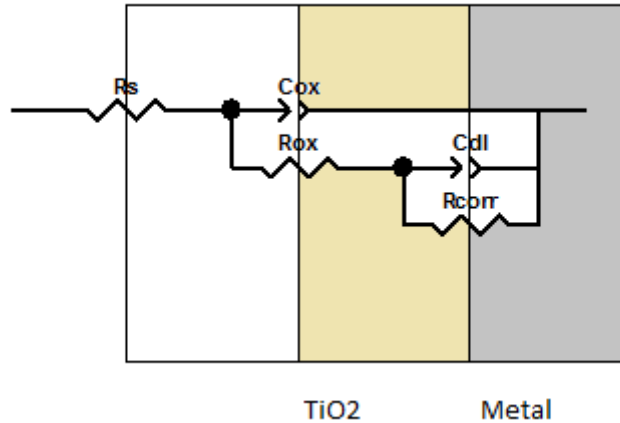
5.5.3 Circuito Equivalente. Los valores para cada uno de los elementos constituyentes del circuito modelo se calcularon a partir de los datos experimentales y luego fueron simulados por medio del software Zview 2.9, con el objeto de ajustar y corroborar qué tan exactos eran los datos experimentales en comparación de los ideales, según los ensayos de impedancia se describen los circuitos a continuación.

Sin recubrimiento

El circuito equivalente propuesto como modelo del comportamiento corrosivo del titanio sin recubrimiento en solución PBS, se presenta en la figura 14, el modelo R_s es la resistencia a la solución, C_{ox} es la capacitancia de la doble capa electroquímica de la interfase oxido-solución dividida en 2 componentes: C_{oxT} que está asociado con la transferencia de carga, y C_{oxP} relacionada con la fase y con la adherencia de la capa de óxido solución, R_{ox} es la resistencia a la transferencia de carga del óxido en la solución. C_{dl} es la capacitancia de la doble capa electroquímica medida desde la interfase óxido-metal dividida también en dos componentes: C_{dl-T} asociado a la transferencia de carga y C_{dl-P} relacionada con la fase y la adherencia de la capa de óxido sobre el metal; R_{corr} es la resistencia a la transferencia de carga de dicha interfase. Los datos obtenidos de este circuito de capacitancia y resistencia se presentan en la tabla 7.

La figura 14 muestra el modelo de circuito equivalente para una doble capa de óxido de titanio, con una resistencia exterior en la solución (R_s), una capa de óxido de titanio (C_{ox}) y el metal (C_{dl}), simulando el comportamiento del titanio sin recubrimiento en solución de PBS.

Figura 14. Circuito equivalente para el titanio.



Fuente: Los autores.

Tabla 7. Valores de resistencia y capacitancia para el circuito equivalente del titanio sin recubrimiento en PBS.

R_s ($\text{Ohm}\cdot\text{cm}^2$)	C_{ox} (F)		R_{ox} ($\text{Ohm}\cdot\text{cm}^2$)	C_{dl} (F)		R_{corr} ($\text{Ohm}\cdot\text{cm}^2$)
	C_{oxT}	C_{oxP}		C_{dlT}	C_{dlP}	
171,4	0,00010375	0,57978	3909	3,4623E-5	0,71812	25669

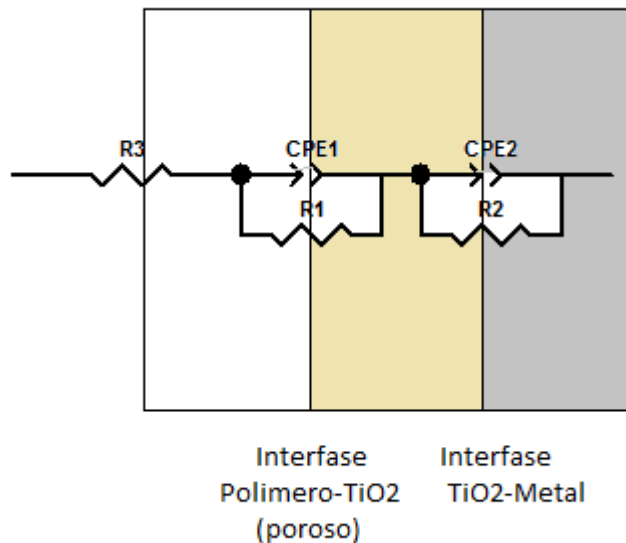
Fuente: Los autores

Con recubrimiento

El circuito equivalente propuesto como modelo del comportamiento de degradación del polímero en la superficie del titanio en solución PBS, se presenta en la figura 15. En el modelo R3 es la resistencia a la solución, CPE1 es la capacitancia de la doble capa electroquímica de la interfase polímero-óxido de titanio, dividida en 2 componentes: CPE-1T que está asociado con la transferencia de carga y CPE-1P relacionado con la fase de la adherencia polímero-metal, R1

es la resistencia que ejerce la capa porosa del polímero en la solución, CPE-2 es la capacitancia de la doble capa óxido-metal, dividida en 2 partes: CPE-2T asociada a la transferencia de carga y CPE-2Prelacionada con la adherencia entre el óxido y el metal. R1 es la resistencia de la capa porosa del polímero y la resistencia a la transferencia de carga de dicha interfase, R2 es la resistencia generada por la capa de óxido sobre el metal y la resistencia a la transferencia de carga de dicha interface. Los datos obtenidos de este circuito de capacitancia y resistencia se presentan en la tabla 8.

Figura 15. Modelo de circuito equivalente simulando el comportamiento del titanio con recubrimiento de PLGA en solución de PBS.



Fuente: Los autores

Tabla 8. Valores de resistencia y capacitancia para el circuito equivalente del titanio con recubrimiento en PBS.

R3 (Ohm*cm ²)	CPE1 (F)		R1 (Ohm*cm ²)	CPE2 (F)		R2 (Ohm*cm ²)
	CPE-T	CPE-T		CPE2-T	CPE2-P	
2,7379	0,00034423	0,13545	100300	4,753E-5	0,61845	49136

Fuente: Los autores

5.6 MECANISMO DE DESGASTE CORROSIÓN

Siempre que exista movimiento relativo entre dos sólidos que soportan una carga, se produce desgaste en mayor o menor grado, dependiendo de la naturaleza del movimiento y de los diversos factores que intervienen en el proceso de deslizamiento. A continuación se muestran los mecanismos propuestos.

5.6.1 DESGASTE- CORROSIÓN PARA ELECTRODO DE TITANIO PURO. En la topografía se evidencia la presencia de pequeñas zonas de remoción de material, por desgaste adhesivo debido a la velocidad y la carga aplicada en los ensayos. La fotografía 8 se muestra una morfología de rayado para una carga de 0,029N y una velocidad de 0,022 m/s, la fotografía 9 muestra una topografía de una profundidad del rayado de 4 μ del surco más profundo dejado por el paso del indentador, donde se ve el deterioro de la superficie del electrodo.

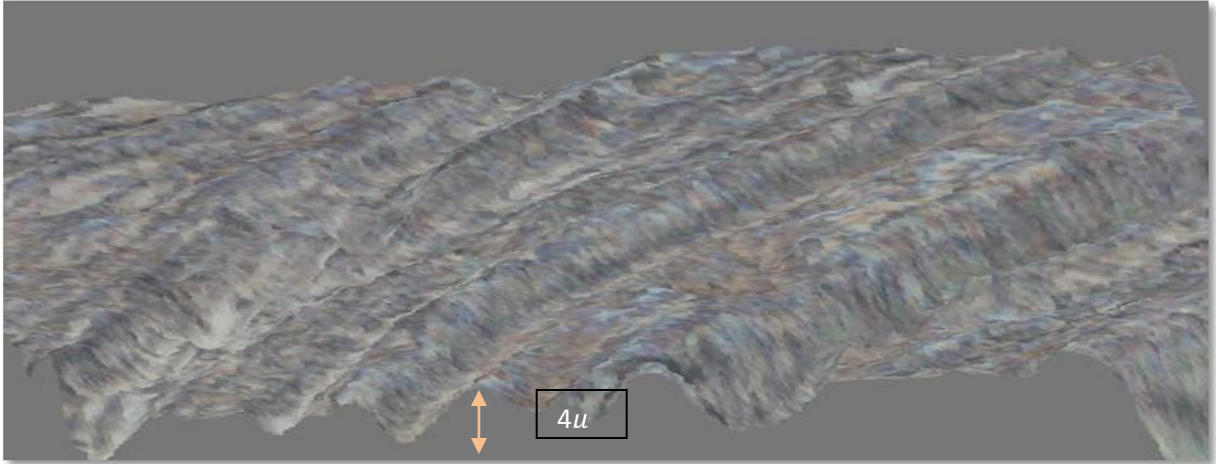
En contraste con otros mecanismos de desgaste, en los cuales generalmente debe pasar un cierto tiempo hasta que alcancen magnitudes críticas que lleven a la destrucción elemento rozante, el desgaste adhesivo puede producirse de forma rápida, dando lugar al surco de piezas móviles en sistemas mecánicos.

Fotografía 8. Morfología de la superficie de rayado del titanio puro.



Fuente: Microscopio Imager Z1 de Carl-zeiss

Fotografía 9. Topografía de la superficie de rayado del titanio puro.



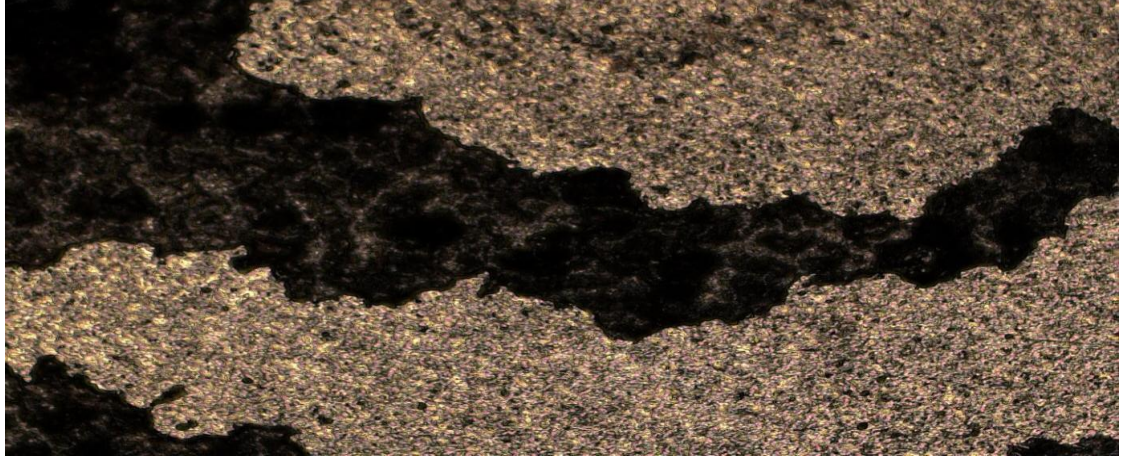
Fuente: Microscopio Imager Z1 de Carl-zeiss

5.6.2 Desgaste-corrosión para electrodo de titanio puro recubierto con una película de PLGA. La pérdida de Poli (láctico-co-glicólico) o PLGA en la superficie del electrodo, muestra la importancia de la influencia de la velocidad de giro y la carga aplicada para determinar el sinergismo. La disolución del copolímero en medio acuoso por el aumento de la frecuencia que está asociada a la velocidad de giro y la carga aplicada, tiene un mecanismo combinado de desgaste por erosión del polímero y por abrasión por el contacto con el hueso. La fotografía 10 muestra una morfología de rayado para una carga de 0,029 N y una velocidad de 0,022 m/s donde presenta una pérdida de masa del orden de 100 micras lo que se determina microdesgaste erosivo.

La fotografía 11 muestra la topografía de la película de PLGA que fue removida por la carga y el movimiento aplicado en el experimento. Se interpretó que la parte oscura es el recubrimiento y la parte clara es la superficie descubierta. Para medir

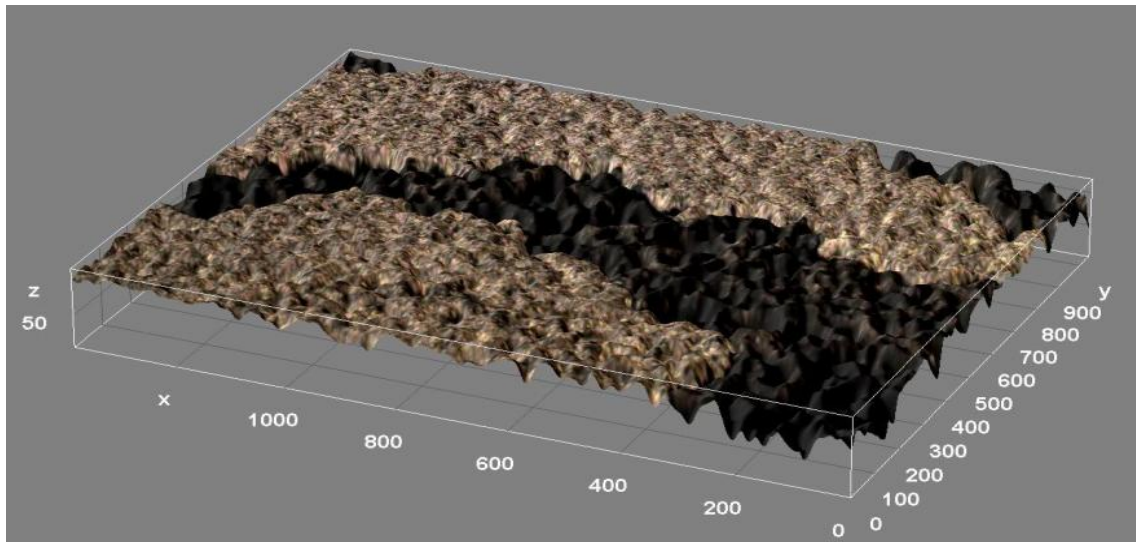
la profundidad del rayado, se implementó el Microscopio Imager Z1 de Carl-zeiss que mostró una profundidad $\pm 100\mu$ desde la superficie descubierta hasta la parte superior de la capa de PLGA.

Fotografía 10. Morfología de la superficie de rayado para el recubrimiento PLGA.



Fuente: Microscopio Imager Z1 de Carl-zeiss

Fotografía 11. Topografía de la superficie de rayado para el recubrimiento PLGA.



Fuente: Microscopio Imager Z1 de Carl-zeiss

5.7 BARRAS DE DISTRIBUCIÓN PARA EL SINERGISMO

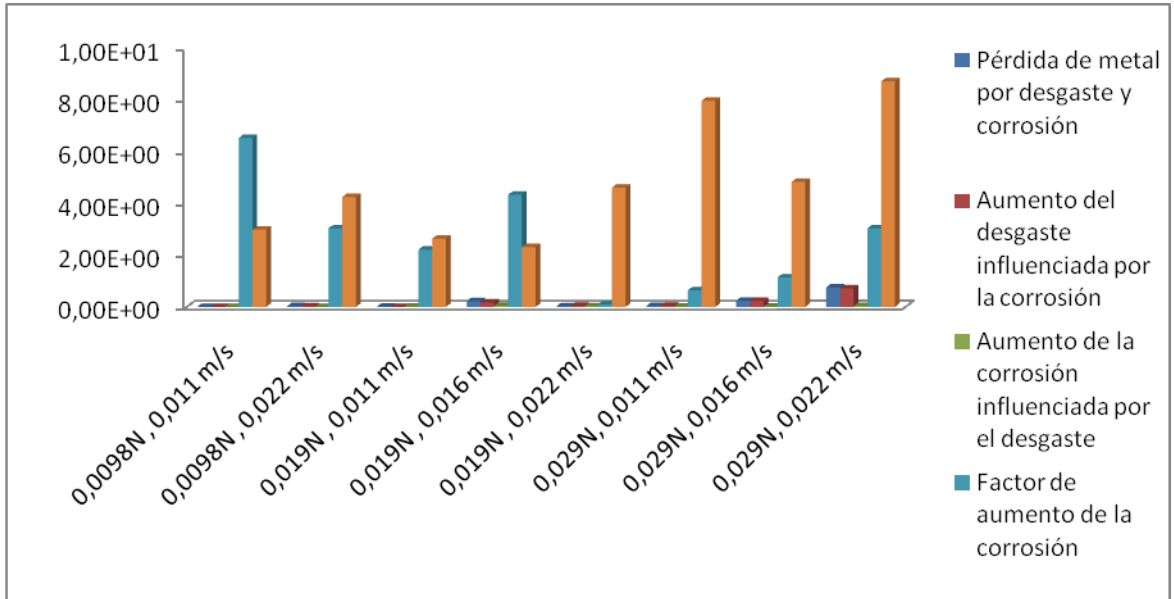
El cálculo del sinergismo desgaste-corrosión se encontró mediante la norma ASTM G 119 -93 que se incluye en el anexo A.

Se permite identificar para cada uno de los experimentos la influencia del desgaste, la corrosión y el sinergismo en la degradación de titanio con y sin recubrimiento, en las figuras (15 y 16) donde se observa que aunque los términos de corrosión son muy pequeños, el aumento de la pérdida de masa con la carga aplicada aumenta también el área expuesta al medio corrosivo a su vez las marcas corroídas que son más sensibles al paso de la carga y velocidad del fluido para remover material de la superficie.

De otro lado, la alteración de la topografía superficial cambia las líneas de corriente, promoviendo la formación de vórtices y alterando el espesor de la capa.^[22] Con esto la remoción de iones de titanio que promueven la pasivación puede aumentar y contribuir al aumento de la corrosión. Con estos mecanismos actuando conjuntamente, el sinergismo se convierte en un porcentaje muy significativo del daño total en la superficie del material utilizado.

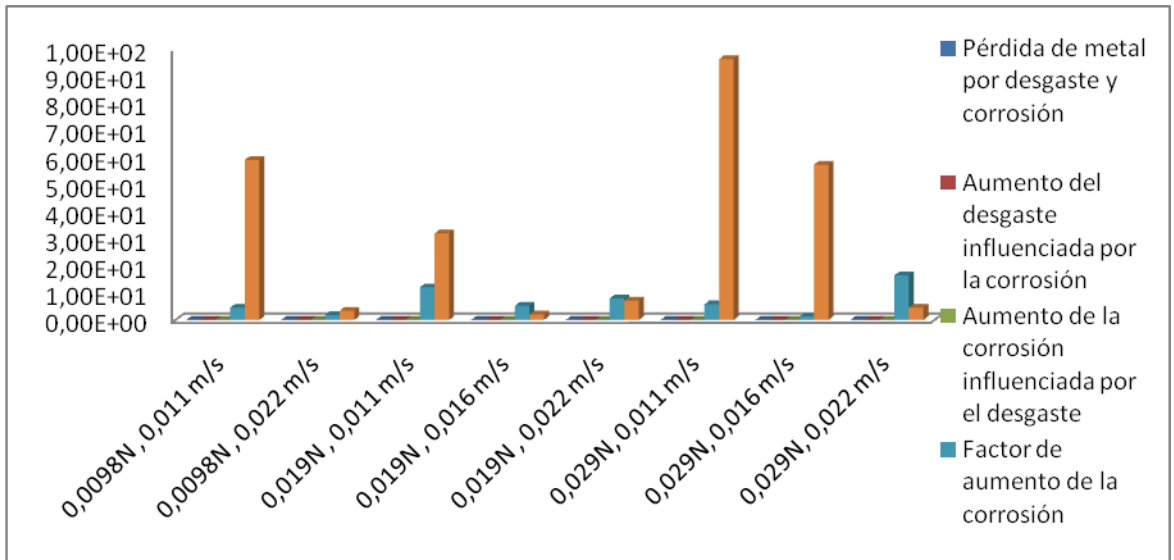
La evaluación por separado, de los componentes de corrosión y desgaste puede inducir a un análisis inadecuado; por este motivo se recopiló la información en las figuras (16 y 17). Esta distribución en barras muestra que la influencia del factor de aumento de desgaste en el proceso de deterioro de la superficie del electrodo es el factor más significativo para los dos diagramas de barras. Los datos obtenidos en los ensayos para cada unas de las condiciones se encuentran en el anexo B.

Figura 16. Diagramas de barras para el sinergismo para el titanio sin recubrimiento.



Fuente: Los autores

Figura 17. Diagramas de barras para el sinergismo para el titanio con recubrimiento de PLGA.



Fuente: Los autores

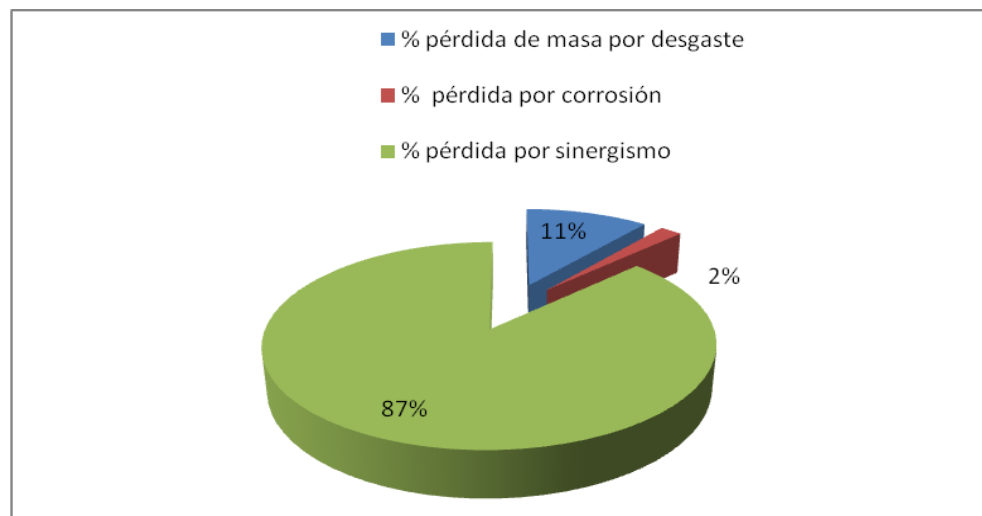
5.8 DIAGRAMAS DE DISTRIBUCIÓN DEL SINERGISMO

Las figuras 18 y 19 muestran las distribuciones de componentes de desgaste, corrosión y sinergismo del titanio sin y con recubrimiento de la película de PLGA, respectivamente. En donde se observó que el sinergismo que existe entre el desgaste y la corrosión son los factores que predominaron en las condiciones que se experimentaron, donde se observan que para los casos de corrosión pura el porcentaje es muy bajo, un mayor porcentaje para el factor de desgaste y el factor predominante el sinergismo.

En las tablas de distribuciones siguientes se mostraron los tres componentes que determinan un porcentaje respectivo para los ensayos.

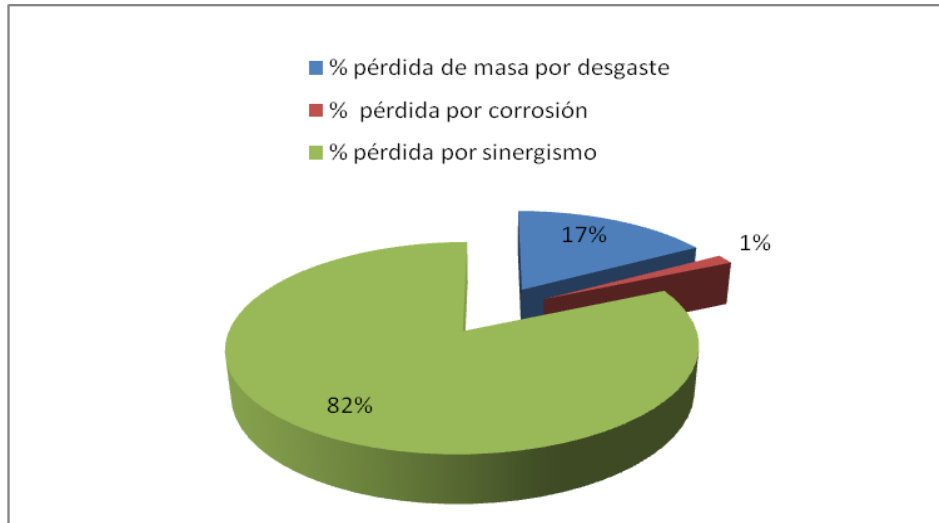
Todas las condiciones de los ensayos realizados se encuentran en las tablas 9 y 10 del anexo B.

Figura 18. Diagrama de distribución para el titanio sin recubrimiento para una carga de 0,0294 N y una velocidad de giro de 0,022 m/s.



Fuente: Los autores

Figura 19. Diagrama de distribución para el titanio con recubrimiento para una carga de 0,0294 N y una velocidad de giro de 0,022 m/s.



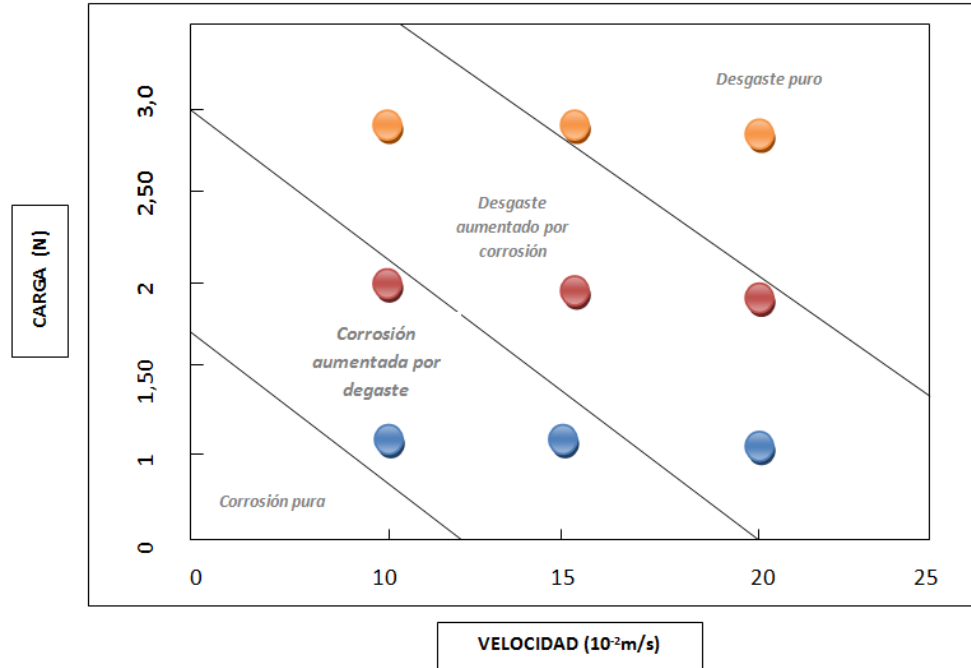
Fuente: Los autores

5.9 MAPA DE REGÍMENES DE DESGASTE

La figura 19 muestra el mapa de los regímenes de desgaste y corrosión para el titanio, se observa cada una de las condiciones experimentales, donde se presentan los diferentes fenómenos que ocurren durante el proceso de deterioro de la superficie del electrodo, lo cual permite predecir un comportamiento del daño que sufre el material en las condiciones propuestas en la tabla de regímenes de desgaste y corrosión en el anexo C.

Las zonas se determinaron por los valores obtenidos en los ensayos para delimitar cada característica que sufre la superficie del electrodo.

Figura 20. Mapa de regímenes de desgaste corrosión para el titanio.



Fuente: los autores

El mapa de los regímenes de desgaste-corrosión permite obtener información sobre el tipo de deterioro sufrió la superficie del electrodo, para esto se empleó la norma G119-93. Se delimitaron las zonas de los fenómenos superficiales para cada uno de los electrodos de los ensayos realizados; para el electrodo de titanio recubierto de PLGA se obtuvo una degradación acelerada del recubrimiento debido a la velocidad de giro y a la carga aplicada.

Los mapas de regímenes de desgaste-corrosión se basan en el estudio de pérdida de masa en los materiales. Con el mapa propuesto se pueden obtener las tasas de desgaste asociadas a los fenómenos que intervienen en el material, donde se observan las zonas de los regímenes en función de la carga y la velocidad de giro para condiciones específicas.

6. CONCLUSIONES

Conocidos los diagramas de distribución para cada uno de los elementos de los ensayos del titanio, sin y con recubrimiento, se encontró un factor de sinergismo entre el desgaste y la corrosión del sistema tribológico: implante-hueso-fluido sinovial, de 87% y 82% respectivamente, lo cual indica que este es el proceso fundamental de la remoción de material de la superficie del electrodo.

El recubrimiento de PLGA presentó un alto índice de degradación por el movimiento rotacional del electrodo expuesto a la solución de PBS, que sumado a sus bajas propiedades de adherencia a la superficie del titanio, en el sistema tribológico propuesto, se propone un mecanismo de desgaste combinado de erosión y abrasión.

Los diagramas de Bode y circuitos equivalentes obtenidos de la técnica de Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), permitieron establecer los procesos electroquímicos relacionados con la doble capa en la interfase óxido-metal, metal-polímero y polímero-solución. Sin recubrimiento, se mostró una capa de óxido con una buena adherencia, siendo homogénea, estable y con una alta resistencia a la corrosión. Para el sistema con recubrimiento, se observaron altas frecuencias que indican el deterioro de la fase electrolito-polímero y a bajas frecuencias el deterioro metal-polímero, mostrando una degradación acelerada de la película polimérica.

El mapa de regímenes de desgaste-corrosión para los ensayos, mostró que para valores de velocidades y cargas más grandes se presentan valores de desgaste puro, para valores menores los regímenes presentan desgaste aumentada por

corrosión el cual representa el proceso de degradación fundamental del titanio recubierto de PLGA.

7. RECOMENDACIONES

Realizar los ensayos con un rango más amplio de variables (ej. mayor carga) para determinar las condiciones de los regímenes de desgaste-corrosión que permitan realizar un mapa más detallado para el estudio.

Utilizar de otro tipo de recubrimiento para hacer comparaciones de la degradación superficial del recubrimiento, para velocidades de giro y cargas mayores.

8. REFERENCIAS

- [1]. ANEXO C: POLÍMEROS BIODEGRADABLES CON APLICACIONES EN SUTURAS QUIRÚRGICAS. [En línea]. C Gonzales, 2004. [Consultado el 2 de mayo de 2010]. Disponible en Internet: <http://upcommons.upc.edu/pfc/bitstream/2099.1/3093/4/34111-4.pdf>.
- [2]. S.W ZHANG; *State of the Art of Polymer Tribology; Tribology International Vol.31, Nos 1-3, pp.49-60, 1998; © 1998 Elsevier Science Ltd. All rights reserved; printed in Great Britain.*
- [3]. LÓPEZ DIANA; TSCHIPTSCHIN ANDRÉ PAULO; FALLEIROS NEUSA ALONSO; *Erosion-Corrosión Synergism of an AISI 410 Martensitic Stainless Steel 2009.*
- [4]. SONGBO YIN. D .Y.LI A New Phenomenon Observed in Determining the Wear-Corrosión Synergy During a Corrosive Sliding Wear Test.
- [5]. JUN KOMOTORI; NORIYUKI HISAMORI; YOSUKE OHMORI; *The Corrosive/Wear Mechanism of Ti-6Al-4V Alloy for Different Scratching Rates; Wear 263 (2007) 412-418; Science Direct.*
- [6]. A.C. VIEIRA, A.R. RIBEIRO , L.A. Rocha , J.P. Celis, *Influence of pH and Corrosión Inhibitors on the Tribocorrosión of Titanium in Artificial Saliva, 2006.*

- [7]. Pei-Qiang Wu, J.-P. Celis, Electrochemical noise measurements on stainless steel during corrosion–wear in sliding contacts, 2004.
- [8]. S. W. ZHANG. *Tribología de Elastómeros. Cap. 1. Introducción de la Tribología de Elastómeros. Pag.15-18.*
- [9]. *Tesis de Grado Diseño y Construcción del Tribómetro.*
- [10]. *ASTM Handbook Vol. 181992.*
- [11]. S. W. ZHANG. *Tribología de Elastómeros. Cap. 3. Introducción al Desgaste. Pag.34-38.*
- [12]. DAY RM, BOCCACCINI AR, SHUREY S, ROETHER JA, FORBES A, HENCH LL, et al. *Assessment of Polyglycolic Acid Mesh and Bioactive Glass for Soft-Tissue Engineering Scaffolds. Biomaterials 2004; 25:5857-66.*
- [13]. WITOLD BROSTOW / JEAN-LAURENTE DEBORDE / MAGDALENA JAKLEWICZ / PRZEMYSŁAW OLSZYNSKI; *Tribología con Énfasis en Polímeros: Fricción, Resistencia al Rayado y al Desgaste; Journal of Materials Education, año/vol. 25, numero 4-6; Universidad Autónoma de México: University of North Texas; Toluca, México; pp. 119-132.*
- [14]. BRONZINO JOSEPH D. *Biomaterial Principles and Applications Vol 1 Segunda Ed., Crc press, Boca Raton, Florida, 2000.PAG 22-25.*
- [15]. U KAMACHI MUDALI, T M SRIDHAR and BALDEV RAJ; *Corrosión of Bio Implants.*

- [16]. S. W. ZHANG. *Tribología de elastómeros. Cap. 3. Introducción al Desgaste. Pag.34-38.*
- [17]. BURKS CA, BUNDY K, FOTUHI P, ALT E. *Characterization of 75:25 poly(l-lactide-co-epsilon- prolactone) Thin Films for the Endoluminal Delivery of Adipose-Derived Stem Cells to Abdominal Aortic Aneurysms. Tissue Eng 2006; 12:2591-600.*
- [18]. Li X, Liu KL, Li J, Tan EP, Chan LM, Lim CT, et al. *Synthesis, Characterization, and Morphology Studies of Biodegradable Amphiphilic poly [(R) -3-hydroxybutyrate]-alt-poly(ethylene- glycol) Multiblock Copolymers. Biomacromolecules 2006; 7:31 12-9.*
- [19]. NICOLÁS ANDRÉS ÁLVAREZ MORENO; JHON FREDDY MANTILLA CORREDOR; Tesis de grado, Evolución de la Cristalinidad de Copolímeros de PLGA (70:30 y 50:50) Mezclados con Hidroxiapatita al 5% y al 10%, Sometidos a Degradación Hidrolítica en Fluido fisiológico Simulado a 37 °c.
- [20]. DANA E. PERRIN and JAMES P. ENGLISH; *Syntethic Absorbable Polymers, 1. Polyglycolide and Polilactide,; ILZNVATEC Corporation, a Division of Zimmer, a Bristol-Myers Squibb Company, 1131 1 Concept Boulevard, Largo, Florida 33773, USA, Absorbable Pohnner Technolop, 115B Hilltop Business Drive Pelham, Alabama 35124, USA.*
- [21]. HOWARD W. T. MATTHEW, WAYNE; *Polymers for Tissue Engineering Scaffolds, State University, Detroit, Michigan.*

[22]. POSTLETHWAIT, j., NESIK, S., ADAMOPOULOS, G.,
BERGSTROM, D.J. *Predictive Models for Erosion- Corrosión Under
Disturbed Flow Conditions. Corr. Sci, 35,1-4 pag.*

ANEXOS

Anexo A. cálculo del sinergismo desgaste-corrosión

CÁLCULO DEL SINERGISMO DESGASTE/CORROSIÓN

Total de material perdido, T , está relacionado con la componente de la sinergia S , la cual hace parte del daño total que resulta de la interacción de los procesos del desgaste y la corrosión, por la siguiente ecuación:

$$T = W_o + C_o + S \quad (1)$$

La ecuación (1) implica que la corrosión puede afectar el desgaste mecánico y a su vez éste afecta la corrosión.

Bajo condiciones de desgaste corrosivo, C_w , puede ser medido por medios electroquímicos. C_w es usualmente más grande que C_o debido a la interacción de desgaste mecánico. La ecuación 1 puede ser escrita:

$$T = W_o + C_w + S' \quad (2)$$

Donde S' es el incremento de la pérdida por desgaste mecánico debido a la corrosión. El incremento en la velocidad de corrosión se da debido al desgaste que está incluido con C_w .

De la ecuación 1 y la ecuación 2, se puede mostrar que el cambio de la velocidad de corrosión electroquímica debido al desgaste mecánico, $(C_w - C_o)$, es igual a la diferencia entre S y S' . Esta diferencia se designa S'' así:

$$S'' = S - S' = C_w - C_o$$

De esta forma, el total de sinergismo es la suma del incremento del desgaste mecánico debido a la corrosión, S' , y el incremento de la corrosión debido al desgaste mecánico S'' .

$$S = S' + S''$$

En resumen,

$$T = W_o + C_o + S$$

$$T = W_o + S' + C_o + S''$$

$$C_w = C_o + S''$$

$$T = W_o + S' + C_w$$

Por los ensayos:

Se obtiene T , C_w , W_o y C_o .

De lo anterior, los siguientes factores pueden ser adimensionales y estar definidos para describir el grado de sinergia:

$$T / (T-S) \text{ ----- "Factor de sinergia total"}$$

$$C_w / C_o \text{ ----- "Factor de aumento de corrosión"}$$

$$W_o + S' / W_o \text{ ----- "Factor de aumento de desgaste"}$$

Con las definiciones anteriores se establecieron regímenes de desgaste-corrosión

$s'/s'' < 0.1$ corrosión pura.

$0,1 < s'/s'' < 1$ corrosión aumentada por desgaste.

$1 < s'/s'' < 10$ desgaste aumentado por corrosión.

$s'/s'' > 10$ desgaste puro.

Anexo B. Tablas de determinación del sinergismo de desgaste-corrosión experimentales.

Tabla 9. Determinación del sinergismo de desgaste-corrosión experimental para probetas de Titanio puro.

	T	Wo	Co	Cw	S	S'	S''
0,0098N ,0,011 m/s	3,04E-03	5,97E-04	1,94E-04	1,27E-03	2,25E-03	1,18E-03	1,07E-03
0,0098N ,0,022 m/s	0,03694	7,79E-03	1,28E-03	3,89E-03	2,79E-02	2,53E-02	2,61E-03
0,019N , 0,011 m/s	0,0183	9,91E-04	7,11E-03	1,57E-02	1,02E-02	1,62E-03	8,58E-03
0,019N , 0,016 m/s	0,3694	1,34E-01	1,38E-02	5,97E-02	2,21E-01	1,76E-01	4,59E-02
0,019N , 0,022 m/s	5,30E-02	1,12E-02	1,65E-02	1,54E-03	2,53E-02	4,03E-02	1,81E-02
0,029N, 0,011 m/s	0,0552	6,19E-03	9,34E-03	5,98E-03	3,97E-02	4,30E-02	1,53E-02
0,029N, 0,016 m/s	0,369	5,97E-02	7,11E-02	8,09E-02	2,38E-01	2,28E-01	9,82E-03
0,029N, 0,022 m/s	8,57E-01	9,27E-02	1,65E-02	5,02E-02	7,48E-01	7,14E-01	3,36E-02

Factor de aumento de la corrosión	Factor de aumento de desgaste	% pérdida de masa por desgaste	% perdida por corrosión	% perdida por sinergismo
6,52126085	2,98	19,62	6,38	74,00
3,0346652	4,24	21,09	3,47	75,44
2,20821265	2,63	5,42	38,83	55,76
4,33142374	2,31	36,34	3,73	59,93
0,09320457	4,60	21,09	31,19	47,72
0,64066735	7,96	11,21	16,92	71,87
1,13827137	4,82	16,19	19,26	64,56
3,03510741	8,71	10,81	1,93	87,26

Tabla 10. Determinación del sinergismo de desgaste corrosión experimentales para probetas de Titanio puro recubiertas con la película PLGA.

Carga , velocidad	T	Wo	Co	Cw	S	S'	S''
0,0098N , 0,011 m/s	0,0738	1,23E-03	2,33E-04	1,06E-03	7,23E-02	7,15E-02	8,32E-04
0,0098N , 0,022 m/s	0,092365	2,46E-02	4,56E-03	8,38E-03	6,32E-02	5,94E-02	3,82E-03
0,019N , 0,011 m/s	0,092365	2,77E-03	3,25E-04	3,92E-03	8,93E-02	8,57E-02	3,59E-03
0,019N , 0,016 m/s	0,0369	1,54E-02	1,13E-03	5,89E-03	2,04E-02	1,56E-02	4,76E-03
0,019N , 0,022 m/s	0,073892	9,36E-03	8,36E-04	6,66E-03	6,37E-02	5,79E-02	5,82E-03
0,029N, 0,011 m/s	0,073892	7,53E-04	2,34E-04	1,36E-03	7,29E-02	7,18E-02	1,13E-03
0,029N, 0,016 m/s	0,073892	1,23E-03	2,56E-03	3,32E-03	7,01E-02	6,93E-02	7,58E-04
0,029N, 0,022 m/s	0,05541	9,23E-03	8,36E-04	1,37E-02	4,53E-02	3,24E-02	1,29E-02

factor de aumento de la corrosión	factor de aumento de desgaste	% pérdida de masa por desgaste	% perdida por corrosión	% perdida por sinergismo
4,58	59,07	1,66851491	0,31504065	98,0164444
1,84	3,41	26,666378	4,93974991	68,3938721
12,06	31,93	2,99897147	0,35186488	96,6491636
5,21	2,01	41,7181572	3,06124661	55,2205962
7,97	7,18	12,6711958	1,1312456	86,1975586
5,82	96,28	1,01954203	0,31600173	98,6644562
1,30	57,31	1,66643209	3,46803443	94,8655335
16,44	4,51	16,66414	1,50857246	81,8272875

Anexo C. Tablas de los regímenes de desgaste para el titanio puro y titanio recubierto de película PLGA.

Tabla 11. Regímenes de desgaste para el titanio puro y titanio recubierto de película PLGA.

Carga , velocidad	Regímenes para titanio
0,0098N , 0,011 m/s	1,10
0,0098N , 0,022 m/s	9,69
0,019N , 0,011 m/s	0,19
0,019N , 0,016 m/s	3,82
0,019N , 0,022 m/s	2,23
0,029N , 0,011 m/s	2,81
0,029N , 0,016 m/s	23,25
0,029N , 0,022 m/s	21,23

Fuente: los autores

La tabla 11 muestra regímenes de desgaste-corrosión para los experimentos y se observa que para valores de velocidades y cargas mas grandes presenta valores de desgaste puro, para valores menores los regímenes presentan desgaste aumentado por corrosión y finalmente el proceso de degradación fundamental del titanio.