

**EVALUACIÓN DE LA ELECTRODEPOSICIÓN DE FOSFATO DE  
CALCIO SOBRE LA ALEACIÓN TI6AL4V ELI ASTM F-136.**

**Ing. YEZID ORLANDO GARCÍA PORTILLA**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES  
BUCARAMANGA**

**2008**

**EVALUACIÓN DE LA ELECTRODEPOSICIÓN DE FOSFATO DE  
CALCIO SOBRE LA ALEACIÓN TI6AL4V ELI ASTM F-136.**

**Ing. YEZID ORLANDO GARCÍA PORTILLA**

**Trabajo de Investigación, para optar al título de  
Magíster en Ingenierías - Área: Metalúrgica**

**Director:**

**Ph.D DARÍO YESID PEÑA BALLESTEROS**

**Codirector:**

**MSc. HUGO ARMANDO ESTUPIÑÁN**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES  
BUCARAMANGA**

**2008**

*El verdadero valor del ser humano está en  
trabajar día a día en buscar la verdad*

**Marco Aurelio**

*El conocimiento es como el fuego, sino se  
comunica se apaga*

***Giovanny Panini***

## DEDICATORIA

*Doy gracias a DIOS, porqué fue el que me permitió llegar a optar el título de Magíster en Ingenierías Área: Metalúrgica, por otra parte le agradezco a mis padres Juan de Dios García Lizcano y Lilia Portilla de García, a mis hermanos Juan Carlos y Francisco Javier, a mi novia Edith Katherine, a doña Betty y a Zulma, porque gracias a su entusiasmo, alegría y fortalece la cual me transmitieron logre sobrellevar de alguna u otra manera estos tres últimos años los cuales fueron arduamente trabajados.*

*Gracias a la Escuela de Ingeniería Metalúrgica de la Universidad Industrial de Santander por las herramientas académicas y humanas; a las personas que de una u otra manera me permitieron ver que el conocimiento es dinámico y siempre habrá algo nuevo que aprender. Espero con la gracia de DIOS ser un magíster que contribuya a mejorar la calidad de vida de los Colombianos y en un futuro no muy lejano poder realizar mi doctorado.*

**Yezid Orlando García Portilla**

## **AGRADECIMIENTOS**

El autor expresa los más sinceros agradecimientos:

- A la planta docente y técnica de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica de la Universidad Industrial de Santander por las herramientas académicas y humanas ofrecidas en estos últimos ocho años y medio.
- Al grupo de investigación en corrosión de la Universidad Industrial de Santander UIS, por haberme permitido hacer parte de tan excelente familia y por facilitar sus instalaciones y equipos para desarrollar la presente investigación.
- A COLCIENCIAS por apoyar la investigación en el país, financiando y haciendo posible el desarrollo de la presente investigación.
- A la Empresa Quirúrgicos Especializados S.A. por haber mostrado interés en lo que respecta al campo de los biomateriales.
- Al profesor Darío Yesid Peña Ballesteros, director de la presente investigación, por su continuo e incondicional apoyo y por sus valiosas orientaciones durante el desarrollo de la investigación que sin lugar a duda permitieron que se culminara felizmente.
- Al profesor Custodio Vásquez, director del Grupo de Investigaciones en Corrosión, por su colaboración y orientación desinteresada en la presente investigación.

- Al profesor Enrique Mejía, docente de la Escuela de Química de la Universidad Industrial de Santander, por su colaboración y orientación desinteresada en la presente investigación.
- Al Químico José Luis, Estudiante de maestría de la Escuela de Química, por su colaboración desinteresada en la presente investigación.
- A los Ing. Hugo Armando Estupiñan, Ing. Ricardo Martínez, Ing. Manuel Andrade, Ing. Luis Eduardo Zapata, Ing. Carlos Mejía, Ing. Carlos Mauricio Ordoñez y la Ing. Paola Reyes; colegas que me permitieron ser un profesional más integral.
- Finalmente a cada uno de los integrantes de la gran familia GIC por brindarme su amistad y haberme permitido compartir con ellos estos últimos años.

## CONTENIDO

	Pág
1. PRELIMINARES	1
1.1. INTRODUCCIÓN	1
1.2. OBJETIVOS	4
1.2.1. Objetivo general	4
1.2.2. Objetivos específicos	4
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	5
2.1. BIOMATERIALES	5
2.2. CLASIFICACIÓN DE LOS BIOMATERIALES	7
2.2.1. MATERIALES METÁLICOS IMPLANTABLES	7
2.2.2. Materiales cerámicos implantables	13
2.3. FOSFATOS DE CALCIO	15
2.3.1. Estructura de los fosfatos de calcio	15
2.3.2. Clasificación de los Fosfatos de Calcio	15
2.3.3. Solubilidad de los fosfatos de calcio	15
2.4. APATITA	17
2.4.1. Formas del apatita	18
2.5. FUENTES DE HIDROXIAPATITA	20
2.5.1. Hidroxiapatita de origen natural	20
2.5.2. Hidroxiapatita de origen sintético	20

2.6. APLICACIONES DE LA HIDROXIAPATITA EN EL SECTOR MÉDICO	21
2.7. MÉTODOS DE OBTENCIÓN DE RECUBRIMIENTOS DE HA	22
2.7.1. Deposición Electrolítica	23
2.8. POSIBLES MECANISMOS DE ELECTRODEPOSICIÓN DE FOSFATOS DE CALCIO SOBRE SUSTRATOS DE Ti6Al4V ELI	26
2.9. TRATAMIENTOS DE CRISTALIZACIÓN DE BIOCERÁMICAS	29
2.10. COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE LOS BIOMATERIALES	30
2.10.1. Extrapolación de Tafel	31
2.10.2 Resistencia a la polarización Lineal	31
2.10.3. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)	33
2.11. ESTADO DEL ARTE	36
3. METODOLOGÍA DE INVESTIGACIÓN	40
3.1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	40
3.2. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DEL SUSTRATO	41
3.3. ADAPTACIÓN DE EQUIPOS Y PREPARACIÓN DE MUESTRAS	41
3.3.1. Preparación superficial de las probetas de trabajo	41
3.3.2. Obtención de los recubrimientos de fosfatos de calcio	43
3.3.3. Tratamientos térmicos de los recubrimientos de fosfatos de calcio obtenidos	44
3.3.4. Equipo para los ensayos electroquímicos	45
3.4. DETERMINACIÓN DE LAS VARIABLES INDEPENDIENTES Y DEPENDIENTES Y LOS RANGOS DE TRABAJO	46

3.5. ENSAYOS EXPERIMENTALES	49
3.5.1. Obtención de los recubrimientos de fosfato de calcio	49
3.5.2. Tratamiento térmico a la condición más representativa de la primera etapa de la investigación	49
3.5.3. Ensayos electroquímicos	50
3.5.4. Caracterización fisicoquímica	51
3.6. ANÁLISIS DE RESULTADOS	52
3.7. POSIBLES MECANISMOS DE FORMACIÓN DE FOSFATO DE CALCIO SOBRE SUSTRATOS DE Ti6Al4V ELI	52
3.8. CONCLUSIONES	52
4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	53
4.1. OBTENCIÓN DEL RECUBRIMIENTO DE FOSFATO DE CALCIO POR ELECTRODEPOSICIÓN CATÓDICA (I PARTE)	53
4.1.1. Caracterización química del sustrato en estudio	53
4.1.2. Caracterización química, morfológica y compuestos presentes en los recubrimientos	53
4.1.3. Ensayos electroquímicos del sistema sustrato- deposito obtenidas por electrodeposición catódica	64
4.1.4. Circuitos equivalente planteados para la primera etapa de la investigación	78
4.1.5. Análisis Estadístico	81
4.1.6. Mecanismos de Electrodeposición de Fosfatos de Calcio	84
4.2. TRATAMIENTOS TÉRMICOS A UNA CONDICIÓN EXPERIMENTAL DE LA PRIMERA PARTE (II PARTE)	89
4.2.1. Ensayos Electroquímicos del sistema sustrato - depósito con tratamiento térmico	89

4.2.2. Circuitos equivalente planteados para la segunda etapa de la investigación	97
4.2.3. Caracterización química	98
5. CONCLUSIONES	103
6. RECOMENDACIONES	105
7. BIBLIOGRAFÍA	106

## LISTA DE FIGURAS

	Pág
Figura 1. Influencia del contenido de elementos intersticiales en el titanio: a) resistencia a la tracción y b) ductilidad	9
Figura 2. Microestructura duplex de Ti6Al4V, 100 $\mu\text{m}$	12
Figura 3. Isotermas de solubilidad para varios fosfatos de calcio en agua	16
Figura 4. Red cristalina de la hidroxiapatita	19
Figura 5. Celda electrolítica	24
Figura 6. Interfase cátodo – solución se presenta la variación de la concentración de los iones $\text{H}^+$ en la capa de límite de Nerst	27
Figura 7. Diagrama de equilibrio de Pourbaix sistema Fósforo – agua a 25 $^{\circ}\text{C}$	28
Figura 8. Modelo de circuito eléctrico equivalente de un electrodo simple sometido a corrosión	34
Figura 9. Gráfico de Nyquist, para el circuito de la Figura 8	34
Figura 10. Gráfico de Bode típico para el modelo del circuito de la figura 8	35
Figura 11. Diagrama de flujo de la metodología aplicada en la presente investigación	42
Figura 12. Esquema de la celda para llevar a cabo la electrodeposición de fosfatos de calcio	44
Figura 13. Horno tubular empleado para los tratamientos térmicos	45
Figura 14. Esquema celda electrolítica plana utilizada en le potencióstato/galvanostato Gamry	46

Figura 15. Espectros EDS obtenidos para las muestras: a)Y3, b)Y13 y c)Y6.	55
Figura 16. Micrografías SEM de recubrimientos obtenidos a Ca/P: 1.0 del electrolito precursor, pH. 7.00; voltajes catódicos de electrodeposición; a) -5 V, b) -9 V; c) -12V y d) -15V. 10000x	56
Figura 17. Micrografías SEM de recubrimientos obtenidos a pH: 10, voltajes catódicos de electrodeposición: -12V; a) Ca/P: 1.0 del electrolito precursor b) Ca/P: 1.5 del electrolito precursor. 10000x	58
Figura 18. Micrografías SEM de recubrimientos obtenidos a Ca/P: 1 del electrolito precursor, voltajes catódicos de electrodeposición: -12V; a) pH:7 b) pH:10. 10000x	59
Figura 19. Espectros TFIR obtenidos	60
Figura 20. Difractogramas de recubrimientos obtenidos a Ca/P: 1.0 del electrolito precursor, pH. 7.00; a diferentes voltajes catódicos de electrodeposición	62
Figura 21. Difractogramas de recubrimientos obtenidos a pH: 10, voltajes catódicos de electrodeposición: -12V; a diferentes relaciones Ca/P del electrolito precursor	62
Figura 22. Difractogramas de recubrimientos obtenidos a Ca/P: 1.0 del electrolito precursor, voltajes catódicos de electrodeposición: -12V; a diferentes pH	63
Figura 23. Diagramas Bode y Nyquist de la muestra de Ti6Al4V ELI sin recubrimiento	65
Figura 24. Curvas EIS de los recubrimientos obtenidos a Ca/P: 1.0 del electrolito precursor, pH: 7.0 a diferentes voltajes, a)-5V,b)-9V,c)-12V y d)-15V	69
Figura 25. Influencia del voltaje aplicado para llevar a cabo la electrodeposición de los fosfatos de calcio sobre la resistencia a la polarización	70
Figura 26. Curvas de EIS de los recubrimientos obtenidos a voltaje de -12V, pH: 10.0 a diferentes Ca/P del electrolito precursor, a)Ca/P: 1 y b)Ca/P:1.5	72

Figura 27. Influencia de la relación Ca/P en el electrolito precursor sobre la resistencia a la polarización	74
Figura 28. Curvas EIS de los recubrimientos obtenidos a voltaje de -12V, Ca/P del electrolito precursor: 1.0, a diferentes pH, a) pH:7 y b)pH: 10	75
Figura 29. Influencia del pH inicial en el electrolito precursor sobre la resistencia a la polarización	76
Figura 30. Curvas de polarización potenciodinámica de los recubrimientos obtenidos a Ca/P: 1.0, pH:7.0 del electrolito precursor a diferentes voltajes catódicos de electrodeposición	77
Figura 31. Circuito equivalente del modelo $Z(w)=R_s(R_p[CPE])$	80
Figura 32. Circuito equivalente del modelo $Z(w)=R_s(R_{ci}[CPE_{ci}].R_{cc}[CPE_{cc}])$	81
Figura 33. Graficas estandarizado de Pareto	83
Figura 34. Diagrama de efectos principales y gráfico de interacciones para la obtención del fosfato de calcio sobre los sustratos de Ti6Al4V ELI mediante electrodeposición catódica a) y b), respectivamente	83
Figura 35. Iones en el electrolito precursor del recubrimiento de fosfato de calcio sobre sustratos de Ti6Al4V ELI	85
Figura 36. Primera etapa del mecanismo y Diagrama de Pourbaix Ca-H <sub>2</sub> O a 60° C	86
Figura 37. Segunda etapa del mecanismo Diagrama de Pourbaix P-H <sub>2</sub> O a 60°C	87
Figura 38. Tecera etapa del mecanismo; Diagrama de Pourbaix Ca-P-H <sub>2</sub> O a 60°C	88
Figura 39. Diagrama de Bode y Nyquist para la muestra Y7 tratada térmicamente a 1 hora a temperatura, a) Y7 sin T.T, b) 400°C, c) 600°C y d) 800°C	91
Figura 40. Influencia de la temperatura en el tratamiento térmico en la muestra Y7 a un tiempo de residencia de 1 hora sobre la resistencia a la polarización	93

Figura 41. Diagrama de Bode y Nyquist para la muestra Y7 tratada térmicamente a 600°C de temperatura, a tiempos de a) 1 hora, b) 2 horas	94
Figura 42. Influencia del tiempo en el tratamiento térmico en la muestra Y7 a una temperatura de 600°C sobre la resistencia a la polarización	95
Figura 43. Curvas de Curvas de polarización potencio dinámica a las muestras Y7 tratada térmicamente	96
Figura 44. Circuito equivalente del modelo $Z(w)=R_s(R_{ci}[CPE_{ci}].R_{cc}[CPE_{cc}])$	97
Figura 45. Circuito equivalente del modelo $Z(w)=R_s(R_{ci}[CPE_{ci}].R_{cc}[CPE_{cc}].RL[L\text{ Adsorción}])$	98
Figura 46. Difractogramas de recubrimientos ca-P tratados térmicamente a un tiempo de una hora a diferentes temperaturas	101
Figura 47. Difractogramas de recubrimientos ca-P tratados térmicamente a temperatura de 600 °C a diferentes tiempos	101

## LISTA DE TABLAS

	Pág
<b>Tabla 1.</b> Clasificación de los biomateriales	7
<b>Tabla 2.</b> Materiales metálicos más utilizados	7
<b>Tabla 3.</b> Principales propiedades de los Biometales	8
<b>Tabla 4.</b> Propiedades de las aleaciones de Titanio según los elementos aleantes	11
<b>Tabla 5.</b> Propiedades Mecánicas típicas de la aleación Ti6Al4V	12
<b>Tabla 6.</b> Compuestos de fosfatos de calcio que pueden ser precipitados en sistemas acuosos	16
<b>Tabla 7.</b> Composición de los tejidos duros del cuerpo humano, morfología y tamaño de cristales	17
<b>Tabla 8.</b> Propiedades físicas y mecánicas de al hidroxiapatita	19
<b>Tabla 9.</b> Técnicas para depositar HA sobre un sustrato metálico	23
<b>Tabla 10.</b> Selección de las variables a partir de los ensayos preliminares	47
<b>Tabla 11.</b> Selección de las condiciones de ensayo	48
<b>Tabla 12.</b> Matriz experimental para la obtención del recubrimiento de Fosfato de Calcio sobre el sustrato de Ti6Al4V ELI	48
<b>Tabla 13.</b> Condición de los tratamientos térmicos para la condición más representativa de la primera etapa de la investigación	49
<b>Tabla 14.</b> Reactivo para la preparación de SBF (pH 7.25, 1 L)	50
<b>Tabla 15.</b> Concentraciones iónicas del SBF Kokubo y del plasma sanguíneo humano	51

<b>Tabla 16.</b> Composición de la aleación de Ti6Al4V ELI	53
<b>Tabla 17.</b> Condiciones de obtención de los recubrimientos para los ensayos de EDS	54
<b>Tabla 18.</b> Condiciones de obtención de los recubrimientos para evaluar la influencia del voltaje en la morfología	55
<b>Tabla 19.</b> Condiciones de obtención de los recubrimientos para evaluar la influencia de la relación Ca/P en el electrolito precursor en la morfología	57
<b>Tabla 20.</b> Condiciones de obtención de los recubrimientos para evaluar la influencia del pH inicial en el electrolito precursor en la morfología	59
<b>Tabla 21.</b> Condiciones de las muestras analizadas por TFIR	60
<b>Tabla 22.</b> Condiciones de las muestras analizadas por DRX	61
<b>Tabla 23.</b> Condiciones de obtención de los recubrimientos para evaluar la influencia del voltaje en la respuesta electroquímica	67
<b>Tabla 24.</b> Condiciones de obtención de los recubrimientos para evaluar la influencia de la relación Ca/P del electrolito precursor en la respuesta electroquímica	71
<b>Tabla 25.</b> Condiciones de obtención de los recubrimientos para evaluar la influencia del pH inicial del electrolito precursor en la respuesta electroquímica	75
<b>Tabla 26.</b> Datos electroquímicos obtenidos por las diferentes técnicas electroquímicas empleadas en la obtención del recubrimiento de Fosfato de Calcio sobre sustratos de Ti6Al4V ELI	82
<b>Tabla 27.</b> Condición de obtención de los recubrimientos para evaluar la influencia de los Tratamientos térmicos en la respuesta electroquímica	89
<b>Tabla 28.</b> Condición de los tratamientos térmicos para la muestra Y7	89
<b>Tabla 29.</b> Condiciones de los tratamientos térmicos para las muestras Y7 para evaluar la influencia de la temperatura sobre la respuesta electroquímica	90

<b>Tabla 30.</b> Condiciones de los tratamientos térmicos para las muestras Y7 para evaluar la influencia del tiempo sobre la respuesta electroquímica	94
<b>Tabla 31.</b> Condiciones de las muestras analizadas por DRX	99
<b>Tabla 32.</b> Datos electroquímicos obtenidos para la muestra Y7 tratada térmicamente por las diferentes técnicas electroquímicas empleadas	100

## RESUMEN

**TÍTULO: EVALUACIÓN DE LA ELECTRODEPOSICIÓN DE FOSFATO DE CALCIO SOBRE LA ALEACIÓN Ti6Al4V ELI ASTM F-136. \***

**AUTOR:** GARCÍA PORTILLA, Yezid Orlando.\*\*

**PALABRAS CLAVES:** Recubrimientos bioactivos, Osteoconductor, Osteoactivo, Fosfato de calcio, EIS, Curvas potenciodinámicas.

### **DESCRIPCIÓN:**

El objetivo de la investigación fue obtener recubrimientos Ca-P mediante electrodeposición catódica sobre la aleación Ti6Al4V ELI ASTM F-136, seguido de un tratamiento térmico, por tal motivo la investigación se trabajó en dos etapas.

En la primera etapa se obtuvieron y evaluaron recubrimientos de fosfato de calcio obtenidos por un método potencioestático catódico a partir de una solución sobresaturada en iones calcio y fósforo, mediante Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) y curvas potenciodinámicas (Extrapolación Tafel), con el fin de obtener parámetros electroquímicos. El pH (7 y 10), concentración de calcio y fósforo de la solución precursora del recubrimiento (Ca/P) (1.00 y 1.5) y el voltaje catódico (-5V, -9V, -12V y -15V), influyeron en mayor grado en la respuesta resistiva. Las relaciones Ca/P en el recubrimiento estuvieron entre 1,3 y 1,7, cuya morfología fue monofásica y rugosa, las cuales fueron medidas mediante Espectroscopía de Energía Dispersa (EDS) y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), respectivamente.

La segunda etapa de la investigación hace referencia a los tratamientos térmicos, los cuales se realizaron bajo las condiciones más adecuadas obtenidas en la primera etapa. Las variables independientes fueron temperatura y tiempo para llevar a cabo el tratamiento térmico en rangos de 400°C - 800°C y 1h y 2 h, respectivamente. Con base en lo anterior se evaluó el comportamiento electroquímico usando las mismas técnicas electroquímicas de la primera parte y de igual manera DRX, con el objetivo de evaluar la cristalinidad y la composición química del mismo, y de esta manera establecer la relación existente entre ellos. Los resultados obtenidos mostraron un incremento en la cristalinidad de los recubrimientos tratados que conducen a mayores resistencias a la polarización.

---

\* Trabajo de grado

\*\* Facultad de Físicoquímicas, posgrado en Ingeniería Metalúrgica, Grupo de Investigación en Corrosión. Ph.D Darío Yesid Peña Ballesteros, MSc. Hugo Armando Estupiñán

## ABSTRACT

**TITLE: EVALUATION OF THE CALCIUM PHOSPHATE ELECTRO DEPOSITION ON ALLOY Ti6Al4V ELI ASTM F-136. \***

**AUTHOR: GARCÍA PORTILLA, Yezid Orlando.\*\***

**KEY WORDS:** Bioactives coatings, osteoconductive, osteoactive, Calcium Phosphate, EIS, potentiodynamic Curves.

### DESCRIPTION:

The goal of this research was to obtain coatings of Ca-P by using cathodic electrodeposition on the Ti6Al4V ELI alloy ASTM F-136, followed by a heat treatment.

In the first step, calcium phosphate coatings were obtained and evaluated by a cathodic potentiostatic method from a supersaturated solution in calcium and phosphorus ions, by means of electrochemical spectroscopy of impedance (EIS) and potentiodynamic curves (Tafel Extrapolation), in order to obtain electrochemical parameters. The pH (7 and 10), calcium concentration and phosphorus of the precursor solution of the coating (Ca/P) (1,0 and 1,5) and the cathodic voltage (-5V,-9V,-12V y -15V), influenced greatly in the resistivity response. The Ca/P relations in the coating were between 1.3 and 1.7, and their morphology was single-phase and rough, which were measured by Spectroscopy of dispersed energy (EDS) and Scanning Electronic Microscopy (SEM), respectively.

The second step of the research was the heat treatments which were made to one of the tests of the statistical and experimental design of the first stage; the independent variables were temperature and time in order to carry out the heat treatment in ranges of 400°C - 800°C and 1h and 2h, respectively. Based on that, the electrochemical behavior was evaluated using the same electrochemical techniques of the first part as well as DRX, in order to evaluate its crystallinity and chemical composition to establish, in this way, the existing relation among them. The results obtained showed an increase in the crystallinity of the treated coatings which lead to a major resistance to the polarization.

---

\* Thesis

\*\* Physicochemical Faculty, Masters in Metallurgic Engineering. Group of research in corrosion. PhD. Darío Yesid Peña Ballesteros, M.Sc. Hugo Armando Estupiñan.

## 1. PRELIMINARES

### 1.1. INTRODUCCIÓN

Desde tiempo atrás en la historia ha existido la idea de emplear materiales para reemplazar órganos o tejidos deteriorados; ejemplo de ellos es el reemplazo de dientes perdidos por marfil o dentina animal en culturas antiguas como la Egipcia o la Inca <sup>(35)</sup>. Sin embargo, desde la segunda mitad del siglo XX se han puesto a disposición del médico y del ingeniero, técnicas y equipos de caracterización para la evaluación de las propiedades de los materiales a utilizar como implantes <sup>(35)</sup>.

Los materiales empleados en sitios donde se requiera soportar esfuerzos se denominan biometales, tales como Aceros Inoxidables (AISI 316 L), Aleaciones de Cobalto (Co-Cr ASTM F-75) y el Titanio y sus aleaciones <sup>(28)</sup>. De los materiales citados anteriormente, la aleación de Ti6Al4V ELI fue el material empleado para desarrollar la investigación, puesto que han sido generalmente usados desde los 70's en el reemplazo de partes del cuerpo afectadas <sup>(13)(23)(57)</sup>, ya sea por una fractura o por una enfermedad degenerativa. Sin embargo reportes realizados por diferentes centros de investigación han llegado a un consenso generalizado que compromete los requerimientos de biocompatibilidad de la aleación de titanio en su estado natural superficial, debido a que existen muchos factores de riesgo que afectan la integridad de este material como la presencia de otros metales (corrosión galvánica), rozamiento, aflojamiento de la prótesis por falta de osteointegración y cambios en las condiciones fisiológicas como pH, temperatura corporal, intoxicación que llevan a acelerar la corrosión del metal.

Para contrarrestar lo antes mencionado, se han estado realizando trabajos relacionados con recubrimientos biocerámicos que se comportan activamente con el tejido óseo e interactúan poco con los fluidos corporales <sup>(9)(23)(34)(40)(67)</sup>. Estos recubrimientos generalmente hacen referencia a biocerámicas, donde las de mayor interés para la fabricación de prótesis para reemplazo del tejido óseo son los fosfatos de calcio, dado que poseen propiedades osteoconductoras y son capaces de otorgar un soporte que en forma progresiva es sustituido por tejido óseo diferenciado. A este grupo pertenece la hidroxiapatita <sup>(9)(23)(34)(40)(67)</sup>, la cual puede incorporar diversos tipos de sustituciones iónicas, con los cambios subsecuentes en sus parámetros estructurales y características fisicoquímicas.

Estos recubrimientos se han hecho por métodos de sol-gel o spray térmico a base de compuestos de fosfato de calcio en un intento por emular las propiedades de la hidroxiapatita, la cual es un compuesto que se encuentra como mineral en el tejido óseo. El problema con estos recubrimientos es la incompatibilidad que existe entre el metal y el cerámico, ya que la interfase formada entre ambos no posee las características fisicoquímicas ni mecánicas adecuadas, lo cual redundará en problemas graves de adherencia y corrosión de las partes expuestas <sup>(13)(40)(56)</sup>.

Por lo tanto, con la ejecución de la presente investigación se evaluó en una primera etapa la morfología, composición química y cristalinidad de los compuestos presentes en los recubrimientos obtenidos mediante electrodeposición catódica sobre sustratos de Ti6Al4V ELI, por medio de las técnicas de SEM – EDS, TFIR y DRX, respectivamente. Además, se estableció la respuesta electroquímica del sistema sustrato – depósito – electrolito, al igual que el comportamiento eléctrico de los recubrimientos bioactivos electrodepositados, de la interfase metal – depósito, depósito – solución utilizando técnicas electroquímicas tales como curvas

potenciodinámicas (extrapolación de Tafel) y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).

Seguidamente se seleccionó una condición representativa de la primera etapa; el criterio fue que la relación calcio- fósforo en el recubrimiento estuviera cercana a 1.67, la cual corresponde teóricamente a la hidroxiapatita, y, por otra parte, que en verdad estuviera dicho fosfato de calcio para lo cual se emplearon técnicas instrumentales como DRX y TFIR.

Los recubrimientos obtenidos a las condiciones antes mencionadas fueron tratados térmicamente y posteriormente fueron evaluados empleando la misma técnica electroquímica de la primera etapa. De igual manera se analizó la composición química y la cristalinidad de los recubrimientos tratados térmicamente mediante Difracción de Rayos X (DRX).

Se concluye que sí es posible obtener Hidroxiapatita sintética equivalente a la apatita biológica, puesto que se poseen las condiciones adecuadas para que se puedan llevar a cabo el respectivo mecanismo de deposición de los fosfatos de calcio.

Por otra parte las relaciones calcio/fósforo obtenidas mediante la técnica instrumental de espectroscopia de energía dispersa (EDS), no son un parámetro absoluto que permite concluir el tipo de fosfato de calcio depositado. De igual manera al haber realizado los tratamientos térmicos, da lugar a un incremento en la cristalinidad de los recubrimientos obtenidos en la primera etapa de la investigación, lo cual conducen a mayores resistencias a la polarización.

## **1.2. OBJETIVOS**

**1.2.1. Objetivo general.** Evaluar los recubrimientos Ca-P obtenidos mediante electrodeposición catódica sobre la aleación Ti6Al4V ELI ASTM F-136.

### **1.2.2. Objetivos específicos**

- Evaluar el efecto de las variables del proceso de electrodeposición (voltaje, pH, concentración del electrolito precursor del depósito), en la formación de compuestos Ca-P sobre el sustrato de Ti6Al4V.
- Evaluar la composición química, morfología y el índice de cristalinidad de los depósitos de fosfato de calcio obtenidos en el proceso de electrodeposición catódica con o sin tratamiento térmico, por medio de técnicas instrumentales como SEM, EDS, FTIR y DRX.
- Determinar las propiedades electroquímicas de los recubrimientos de fosfato de calcio sobre Ti6Al4V ELI ASTM F-136 en solución SBF, por medio de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS).
- Obtener un modelo de impedancias a partir de circuitos equivalentes que simule los procesos faradaicos del sistema sustrato/deposito sometido a la solución simulada tipo SBF.

## 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

### 2.1. BIOMATERIALES

Cuando se habla de biomateriales se hace referencia a todos los materiales destinados a estar en contacto con los sistemas biológicos con el objetivo de tratar, aumentar o sustituir un tejido u órgano del cuerpo. Otra manera de definir los biomateriales sería como “aquel producto empleado para reproducir la función de tejidos vivos en los sistemas biológicos, que son temporal o permanentemente implantados en el cuerpo, que tratan de restaurar el defecto existente y, en algún caso, conseguir la regeneración tisular”. (María Antonia Lizarbe Iracheta UCM) <sup>(30)</sup>.

En la selección de un biomaterial, una variable de alta influencia son los productos de corrosión generados por la degradación o abrasión del material implantado. <sup>(35)</sup>. Ahora bien, para que un material sea aceptado en su aplicación como biomaterial tiene que superar toda una serie de ensayos, rígidamente controlados, que exigen el cumplimiento de normas muy estrictas relacionadas con el carácter no tóxico, no carcinogénico, biocompatible y no generador de efectos adversos en el organismo. Por ello, cuando se analizan las posibilidades de utilización de un producto como biomaterial hay que tener en cuenta tres conceptos clave: biocompatibilidad, biofuncionalidad y biodegradación <sup>(28)(30)</sup>.

- **Biocompatibilidad** Capacidad del biomaterial o dispositivo médico implantable para ser tolerado por el organismo o aceptado por el medio biológico que lo va a rodear, una vez implantado.

- **Biofuncionalidad** Se relaciona con la suficiente estabilidad e integridad para mantener unas condiciones óptimas del proceso curativo.

- **Biodegradación** El material debe ser estable en cuanto a su descomposición, rotura de los enlaces y su destrucción o modificación, en un medio tan agresivo como lo es el organismo humano.

Además, los factores que influyen en estos tres conceptos claves y que se deben tener en cuenta en un biomaterial son:

- **Factores químicos:** La composición del material determina en gran medida su potencial toxicidad.

- **Factores eléctricos:** Las corrientes de polarización anódica o catódica que presentan los metales rigen su corrosión. Por ejemplo, la polarización anódica provoca la disolución de iones metálicos en el organismo.

- **Factores superficiales:** La superficie de un material puede tener características hidrofílicas o hidrofóbicas, lo que condiciona la aptitud de las proteínas para la adsorción y secundariamente, su tolerancia. En general, los materiales de superficie hidrófila son los mejor tolerados.

- **Factores mecánicos:** Las interacciones en la interfase entre el tejido y el biomaterial condicionan la respuesta tisular. Es el caso de los implantes intraóseos en que se puede producir la formación de tejido fibroso mediante fuerzas de tracción o de cizallamiento, o de tejido óseo, por interacción de compresión.

- **Factores geométricos:** La respuesta biomecánica y fisicoquímica de un biomaterial depende de la morfología de éste, de tal manera que la reacción es diferente si su formulación es compacta o particulada. En general, el implante en forma de partículas genera una respuesta cuantitativamente mayor <sup>(35)</sup>.

## 2.2. CLASIFICACIÓN DE LOS BIOMATERIALES

Considerando los numerosos estudios y líneas de investigación que actualmente se desarrollan, se emplea una clasificación en cuatro grupos generales los materiales empleados como biomateriales, los cuales se esquematizan en la tabla 1 <sup>(30)</sup>.

Tabla 1. Clasificación de los biomateriales

Material	Ventajas	Inconvenientes	Ejemplos
Polímeros: Nylon, siliconas, teflón.	Fácil de fabricar.	Se deforman con el tiempo y se pueden degradar.	-----
Metales: Titanio, Acero inoxidable.	Resistentes, dúctiles.	Se puede corroer.	Reemplazo de articulaciones, placas, tornillos, implantes dentales.
Cerámicos: óxido de aluminio, carbón.	Muy biocompatibles y resistente a la compresión.	Frágil y difícil de fabricar.	Aplicaciones dentales.
Compuestos carbón-carbón.	Resistentes	Difícil de fabricar.	Válvulas de corazón, implantes en articulaciones.

**2.2.1. Materiales metálicos implantables.** Este tipo de material se utiliza, específicamente en implantes estructurales, con el objetivo de reemplazar una serie de componentes del cuerpo humano. Bajo estas condiciones se podría hablar que los materiales metálicos son imprescindibles, hoy por hoy, para aquellas aplicaciones clínicas que requieran soportar carga <sup>(28)</sup>. En la tabla 2 se observan los materiales metálicos más utilizados.

Tabla 2. Materiales metálicos utilizados como implantes

Aleación	Tipo	% en peso
Acero inoxidable	AISI 316L	18 Cr, 12 Ni, 2,5 Mo, <0,03 C, Fe
Aleaciones de cobalto	Co-Cr ASTM F75	28 Cr, 6 Mo, 2 Ni, Co.
Co-Ni-Cr ASTM F5758		20 Cr, 35 Ni, 10 Mo, Co

<b>Aleación</b>	<b>Tipo</b>	<b>% en peso</b>
<b>Titanio</b>	Pureza comercial	100 Ti
<b>Aleaciones de titanio</b>	Ti6Al4V	6 Al, 4V, Ti
<b>Aleaciones de plata</b>	Ag-Pd-Au	15 Pd, 5 Au, Ag

Se debe tener muy claro que a la hora de seleccionar un material con fines estructurales se debe considerar que, si bien los tejidos a sustituir tienen la capacidad de auto regenerarse, el biomaterial empleado como sustitutivo llega a carecer de ello, y además puede llegar a degradarse en el organismo. Los principales procesos degradatorios que provocan fallos en el comportamiento del material son la corrosión, la fatiga, el desgaste y las combinaciones entre ellos. Dada su gran importancia como factores limitantes de las posibilidades de aplicación de un biomaterial, se analizarán en la tabla 3<sup>(30)</sup>.

Tabla 3. Principales propiedades de los Biometales

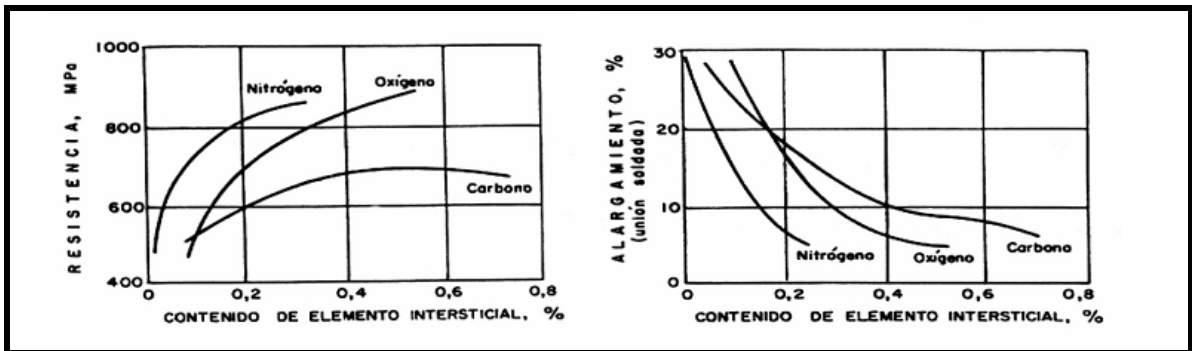
<b>Propiedades</b>	<b>Definición</b>	<b>Características</b>
<b>Resistencia a la corrosión</b>	La norma ASTM G5 define la corrosión como el deterioro de un material y de sus propiedades, provocado por reacción química o electroquímica entre dicho material y su entorno	En condiciones normales, los fluidos extracelulares del cuerpo humano, que constituyen el medio agresivo que reiteradamente se ha citado, se pueden considerar como una disolución acuosa de oxígeno y diversas sales tales que NaCl, MgCl <sub>2</sub> , KCl, glucosa, etc., con un pH=7,4 aproximadamente. Se trata, por tanto, de un medio electrolítico que contiene iones cloruro y conduce electrones, lo que facilita que puedan producirse fenómenos electroquímicos de corrosión.
<b>Resistencia a la fatiga</b>	Esta se define como el esfuerzo requerido para provocar la ruptura por fatiga en 500 millones de ciclos.	El conocimiento del valor de la resistencia a la fatiga resulta fundamental para los biomateriales, y así poder estimar su comportamiento a largo plazo, dadas las cargas cíclicas que deberán soportar en su aplicación como implantes.
<b>Desgaste de metales y aleaciones</b>	El desgaste se produce al entrar en contacto dos cuerpos por medio de una carga que hace que uno se desplace respecto a otro.	Esta propiedad resulta especialmente significativa cuando el material se va a emplear en prótesis de unión. Se requiere una fuerza paralela a la superficie de contacto que mantenga la velocidad constante, superando así la fuerza de fricción. Por ello, para evitar el desgaste debe reducirse la fuerza de fricción tanto como sea posible.

Entre los principales materiales metálicos empleados en el campo de los biomateriales cabe destacar el titanio y sus aleaciones, que tienen buenas características mecánicas, a pesar de que en los últimos años se ha desencadenado una cierta controversia sobre su biocompatibilidad.

La metalografía es otro aspecto a tener en cuenta al momento de definir las propiedades de la aleación obtenida, por tal motivo se presenta en la figura 1 las propiedades físicas del titanio puro, las cuales son afectadas de manera directa por la cantidad de elementos intersticiales (oxígeno, nitrógeno o carbono).

Cabe mencionar que el titanio en contacto con el ambiente forma una capa de óxido de titanio, ya sea anatasa o rutilo, que le permite tener buenas propiedades contra la corrosión <sup>(18)(29)</sup>; de igual manera es un metal de color plateado el cual presenta dimorfismo, lo cual implica que a temperatura ambiente cristaliza en forma hexagonal compacta (Fase  $\alpha$ , con parámetros de red a: 0.295 nm y c: 0,468 nm) y por encima de 885,2 °C ocurre una transformación alotrópica a una estructura cúbica centrada en el cuerpo (BCC) con parámetro de red de 0.332 nm (Fase  $\beta$ ).

Figura 1. Influencia del contenido de elementos intersticiales en el titanio: a) resistencia a la tracción y b) ductilidad.



a)

b)

**Obtención del Titanio y sus aleaciones.** Otro aspecto a tener presente es la forma como se halla el titanio en la naturaleza, el cual se encuentra combinado químicamente usualmente con oxígeno o hierro, donde los minerales más importantes son la ilmenita (Titanato de hierro,  $\text{FeTiO}_3$ ) y el rutilo (dióxido de titanio,  $\text{TiO}_2$ ).



La obtención del metal es difícil, debido a su gran reactividad con el oxígeno, nitrógeno y carbono, a temperaturas elevadas. Esto motivó a que no fuera posible su producción como titanio puro hasta principios del siglo XX. El procedimiento actual de obtención es el proceso desarrollado por el alemán Kroll (1937), en la cual el tetracloruro ( $\text{TiCl}_4$ ) obtenido por cloración de los minerales y purificado por destilación fraccionada, se reduce con magnesio fundido en vacío o en atmósfera de argón a  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , obteniéndose así un sólido poroso, que se conoce de manera comercial como esponja de titanio, el cual se consolida por fusión.

**Aleación Ti6Al4V.** la aleación Ti6Al4V es la más usada comercialmente debido al excelente balance entre sus propiedades mecánicas, su resistencia a la corrosión <sup>(13)(23)(57)</sup> y su buen comportamiento a temperaturas elevadas, además de su capacidad para ser trabajada mecánicamente y modificar sus propiedades mediante tratamientos térmicos. Se menciona que la concentración promedio de titanio en el cuerpo humano es de 0.2 ppm y produce toxicidad clínica cuando aumenta al orden de los 2000ppm <sup>(30)</sup>.

Las aleaciones de Titanio se clasifican en tipo  $\alpha$ , tipo  $\alpha/\beta$  y tipo  $\beta$  según sus elementos aleantes, los cuales se comportan como estabilizadores de fases. Las aleaciones tipo  $\alpha/\beta$  se clasifican en casi  $\alpha$ , cuando tiene una estructura esencialmente  $\alpha$  a temperatura ambiente y casi  $\beta$ , cuando la estructura a temperatura ambiente es mayoritariamente  $\beta$ . En la tabla 4. se presentan las fases que estabilizan cada uno de los elementos aleantes <sup>(18)</sup>.

- **Microestructura del Ti6Al4V:** El Ti6Al4V puede adquirir gran variedad de microestructuras según el tratamiento termomecánico empleado. Las microestructuras se pueden clasificar en varias categorías, según el estado en el que se encuentre el material, las más comunes son: la equiaxial, la martensítica, la laminar y la bimodal (mezcla equiaxial y laminar).

Tabla 4. Propiedades de las aleaciones de Titanio según los elementos aleantes <sup>(59)</sup>.

ELEMENTOS $\alpha$ -estabilizantes		ELEMENTOS neutros		ELEMENTOS $\beta$ - ESTABILIZANTES B-isomorfos		$\beta$ -eutectoides	
Aluminio Galio Oxígeno Carbono Nitrógeno		Circonio Estaño Silicio		Molibdeno Volframio Vanadio Tántalo Niobio		Cobre Manganeso Cromo Hierro Cobalto Níquel Nitrógeno	
TIPO DE ALEACION							
$\alpha$	Casi $\alpha$	$\alpha+\beta$	Casi $\beta$	$\beta$			
Densidad							
Respuesta al tratamiento térmico							
Resistencia a la tracción 							
Conformabilidad							
Comportamiento a fluencia							
Resistencia a la corrosión							
Soldabilidad 							

La estructura equiaxial se obtiene al trabajar mecánicamente el material en el rango de temperaturas  $\alpha+\beta$ . Un recocido posterior a temperaturas menores a la temperatura de inicio de la transformación martensítica, produce una microestructura formada por granos finos de  $\alpha$  y  $\beta$  denominada recocida; si bien esta estructura depende mucho del trabajo previo aplicado al material. Durante el proceso de recocido, la microestructura consta de fase  $\alpha$  primaria y de fase  $\beta$ . Al enfriar el material, la fase  $\alpha$  primaria no se transforma, por lo que mantiene su morfología original, pero la fase  $\beta$  si se transforma; con lo cual la estructura final es dependiente de la velocidad de enfriamiento desde la temperatura de recocido.

Si la temperatura de recocido es mas alta, la fase  $\beta$  se transformará a fase  $\alpha$  secundaria con estructura laminar, y se obtiene una estructura formada por granos  $\alpha$  y regiones laminares finas, denominada con el termino “ $\beta$ -transformada”, si bien el término se refiere a paquetes laminares de  $\alpha$  secundaria. La microestructura así obtenida se denomina microestructura duplex, ver figura 2.

Figura 2. Microestructura duplex de Ti6Al4V, 100  $\mu\text{m}$ .<sup>(59)</sup>



- **Propiedades de la Aleación de titanio Ti6Al4V** En la tabla 5 se esquematizan las propiedades mecánicas típicas de la aleación Ti6Al4V <sup>(34)</sup>.

Tabla 5. Propiedades Mecánicas típicas de la aleación Ti6Al4V

<b><i>Propiedades</i></b>	<b><i>Mínimo</i></b>	<b><i>Valor típico</i></b>
Esfuerzo a la tensión (Mpa)	897	1000
Esfuerzo 0.2 % (MPa)	828	910
% de elongación	10	18
% Reducción de Área	20	----
Modulo de Elasticidad (GPa)	-----	114
Dureza Rockwell C	-----	20

- **Desventajas de las Aleaciones de Titanio:** el titanio también presenta una serie de desventajas como su baja resistencia al desgaste. Por lo tanto se requiere mejorar sus propiedades superficiales manteniendo una alta relación esfuerzo/densidad <sup>(18)</sup>. Esto se logra sometiendo el metal o la aleación a diversos tratamientos superficiales, que le permita aumentar la dureza de forma local, así como la resistencia al desgaste y a la corrosión <sup>(28)</sup>.

**2.2.2. Materiales cerámicos implantables:** los estudios relacionados con las cerámicas para su aplicación en el campo de la medicina comenzaron hace poco más de 20 años <sup>(53)</sup>. Se menciona que el empleo de las cerámicas como biomateriales se remonta al año 1984 cuando el yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) fue utilizado como un posible sustituto para el hueso. Este material presentó una resistencia mecánica baja y se reabsorbió completamente en el organismo. Tales propiedades poco atractivas permitieron concluir que el yeso no era muy apropiado para ser empleado como implante tipo biocerámica.

El interés por los biomateriales cerámicos se debe a que en su mayoría corresponden a óxidos metálicos, por lo que presentan muy baja corrosión en el medio biológico, y poseen una gran dureza que los hace muy resistentes a la fricción y el desgaste <sup>(28)</sup>.

Los materiales cerámicos son aquellos constituidos por compuestos inorgánicos no metálicos formados a partir de la unión de elementos metálicos con elementos no metálicos por medio de enlaces iónicos y covalentes <sup>(30)</sup>, por ello algunas cerámicas poseen aplicaciones en la reparación y reconstrucción de algunas partes del cuerpo humano; éstas se nombran Biocerámicas.

Las cerámicas son los biomateriales más parecidos al componente mineral del tejido óseo, por lo que tienen una buena compatibilidad y capacidad de osteointegración. Sin embargo, su aplicación en áreas que deben soportar cargas representa un problema difícil de resolver, dado que son rígidas y quebradizas <sup>(28)(46)</sup>.

**Clasificación de las Biocerámicas.** Teniendo en cuenta el tipo de respuesta que inducen en el tejido circundante, se puede establecer otra clasificación de las Biocerámicas en distintos grupos:

- **Cerámicas Casí Inertes:** Provocan la formación de una capsula fibrosa entre el tejido circundante y la superficie del implante. Pueden ser utilizadas en forma densa o porosa, para facilitar el crecimiento óseo entre los poros del implante, lo que confiere una fijación mecánica del mismo. Un ejemplo es la alúmina ( $Al_2O_3$ ), que fue la primera cerámica usada extensamente en la práctica clínica, en algunos componentes de prótesis articulares y como implantes dentales, por sus excelentes cualidades de resistencia mecánica y resistencia al desgaste <sup>(12)(28)(30)</sup>.
- **Cerámicas Bioactivas:** Permiten una respuesta biológica específica en la interfase del material, que lleva a la formación de un enlace entre el tejido óseo y el implante. Dentro de este grupo pueden distinguirse dos categorías muy amplias: los vidrios bioactivos, y las cerámicas basadas en hidroxiapatita y otros fosfatos de calcio <sup>(28)(30)</sup>.
- **Cerámicas Reabsorbibles:** Son aquellas que después de ser implantadas son reabsorbidas. El objetivo es que vayan siendo reemplazadas por el tejido óseo. Sin embargo, esto implica una correlación entre la velocidad de reabsorción de la cerámica y la velocidad de

regeneración del hueso, que no siempre se da. En este grupo se encuentran el sulfato cálcico y algunos fosfatos de calcio<sup>(12)(28)(30)(50)</sup>.

### **2.3. FOSFATOS DE CALCIO**

Cuando se pretende reparar una parte del esqueleto, pueden existir dos posibilidades, reemplazar la parte dañada o sustituirla regenerando el hueso. Este planteamiento hace pensar en un campo de investigación muy importante, dirigido a conseguir biocerámicas basadas en fosfatos de calcio, que tengan buena resistencia mecánica y que puedan conducir a la regeneración de hueso. El estudio de las cerámicas de fosfatos de calcio ha estado centrada fundamentalmente en la hidroxiapatita y el fosfato tricálcico<sup>(35)</sup>.

**2.3.1. Estructura de los fosfatos de calcio.** Los fosfatos son las sales o los ésteres del ácido fosfórico. Tienen en común un átomo de fósforo rodeado por cuatro átomos de oxígeno en forma tetraédrica. Los fosfatos son importantes para el metabolismo de animales y plantas ya que las cantidades de fosfatos de calcio más común en los vertebrados es la hidroxiapatita  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , tanto en los huesos como el esmalte dentario, debido a que constituyen alrededor del 60.0 % del esqueleto humano calcificado y el 90.0 % de la matriz ósea inorgánica.

**2.3.2. Clasificación de los Fosfatos de Calcio.** De igual manera los fosfatos de calcio poseen otra clasificación la cual es dependiente de la relación estequiométrica de Ca/P, como se muestra en la tabla 6.

**2.3.3. Solubilidad de los fosfatos de calcio.** Las isotermas de solubilidad se relacionan directamente con la bioestabilidad de los fosfatos de calcio

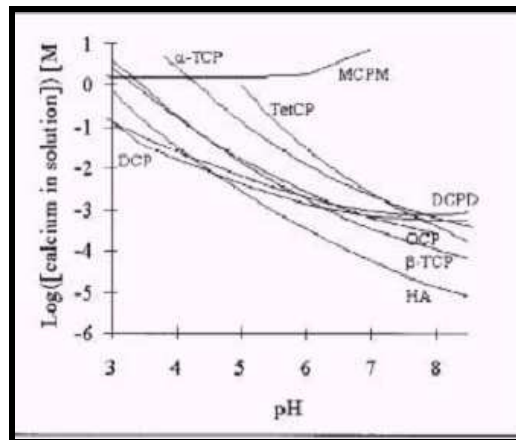
cuando se exponen a fluidos simulados acuoso tipo SBF, ver Figura 3; por esta razón se realiza una calcificación de mayor a menor estabilidad.

MCPM > TetCP=  $\alpha$ -TCP > DCPD > DCP > OCP >  $\beta$ -TCP > CDHA > HA

Tabla 6. Compuestos de fosfatos de calcio que pueden ser precipitados en sistemas **acuosos** <sup>(28)(22)(50)</sup>

Nombre	Fórmula	Relación Ca/P	Mineral	Símbolo
Fosfato dihidrógeno monocalcico monohidratado	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,50	-----	MCPM
Fosfato dihidrógeno monocalcico	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_4$	0,50	-----	MCP
Fosfato de hidrógeno de calcio	$\text{CaHPO}_4$	1,00	Monetita	DCP
Fosfato de hidrógeno de calcio dihidratado	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,00	Brushita	DCPD
Fosfato octacálcico	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1,33	-----	OCP
Fosfato de calcio amorfo n:3,4 y 5%	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	1,50	-----	ACP
Fosfato tricálcico- $\alpha$	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-}\alpha$	1,50	-----	$\alpha$ -TCP
Fosfato tricálcico- $\beta$	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-}\beta$	1,50	-----	$\beta$ -TCP
Hidroxiapatita deficiente en calcio	$\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}$	1.50 – 1.67	-----	CDHA
Hidroxiapatita Sinterizada	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1,67	Hidroxiapatita	HA
Oxiapatita	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6 \cdot \text{O}$	1,67	-----	OXA
Fosfato tetracálcico	$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$	2,00	-----	TCP

Figura 3. Isothermas de solubilidad para varios fosfatos de calcio en agua <sup>(50)</sup>.



## 2.4. APATITA <sup>(50)</sup>

La apatita es un mineral que pertenece a la familia de los fosfatos de calcio, se consideró mineral en 1788 por Werner y actualmente se utiliza para nombrar los sólidos cristalinos con una fórmula estequiométrica  $M_{10}(RO_4)_6X_2$ , donde M es un catión  $Ca^{+2}$ , R es un catión  $P^{+5}$  y X corresponde a un grupo hidroxilo o a un anión halógeno como el fluoruro <sup>(64)</sup>. La característica principal de las apatitas biológicas que las diferencia del resto de los materiales, es su capacidad de evolución, de tal manera que su composición no queda establecida en el momento de su formación.

Los cristales de apatita son ricos en iones fosfato y mantienen una cierta proporción de iones carbonato por esta razón se hallan presentes en el esmalte dental (dentina) y tejido óseo, por lo que poseen una estructura bastante similar, hecho que justifica la hipótesis de un precursor común. En el tejido óseo los primeros depósitos minerales son muy inestables y evolucionan hacia la formación de una apatita cada vez más carbonatada y mejor cristalizada. No obstante, el proceso de maduración es constantemente interrumpido por la disolución completa del tejido y su neoformación. Este fenómeno se ve afectado con la edad dado que aumenta la proporción carbonato / fosfato, y el mineral tiende a madurar durante más tiempo. En la tabla 7 se presenta la composición de los tejidos duros del cuerpo humano, morfología y tamaño de cristales.

Tabla 7. Composición de los tejidos duros del cuerpo humano, morfología y tamaño de cristales (Spector, 1975; Robinsón, 1952) <sup>(50)</sup>.

	<i>Esmalte</i>	<i>Dentina</i>	<i>Hueso</i>
Componente inorgánico (% en peso)	97	70	65
Componente orgánico (% en peso)	1,5	20	25
% en peso de H <sub>2</sub> O	1,5	10	10
Citrato (% en peso)	0,1	0,9	0,7
Morfología	Prismas	Agujas	Prismas/ Agujas
Tamaño (nm)	60*100*35	20*4	10-60*2-6

**2.4.1. Formas de la apatita:** el apatito, tiene al menos dos formas dependiendo del anión presente: fluorapatita e hidroxiapatita  $[\text{Ca}_5(\text{F},\text{OH})(\text{PO}_4)_3]$ .

**Fluoroapatita ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ).** Es el principal mineral del esmalte de los dientes. Resiste mejor los ataques de los ácidos que la apatita normal. Por esto se añaden fluoruros a las pastas de dientes que pueden intercambiar los grupos hidroxilo por flúor.

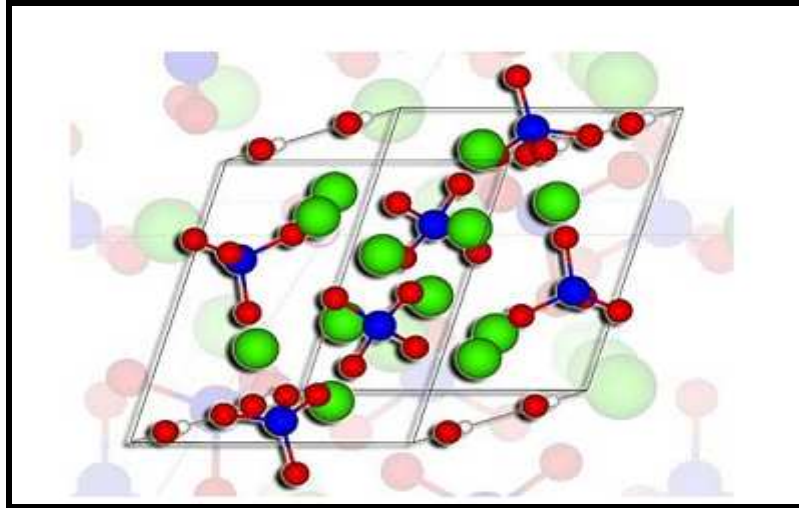
**Hidroxiapatita ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ ).** el fosfato de calcio más utilizado en la fabricación de implantes es la hidroxiapatita, por ser el compuesto más parecido al componente mineral de los huesos, presenta buenas propiedades como biomaterial, tales como biocompatibilidad, bioactividad, osteoconductividad y unión directa al hueso <sup>(13)(23)(34)(40)(56)(67)</sup>. La HA en su forma monolítica no es conveniente para usar en partes que soporten peso, por tal motivo es empleada como recubrimiento en implantes metálicos (como el titanio por ejemplo).

- **Estructura cristalina de la Hidroxiapatita** <sup>(64)</sup>. La hidroxiapatita es un grupo de fosfatos, que tienen estructuras hexagonales o monoclinicas pseudo hexagonales muy similares <sup>(64)(52)</sup>.

El  $\text{Ca}^{+2}$  forma dos triángulos equiláteros centrados en el eje rotación helicoidal, a la misma altura que el P de los grupos fosfatos, y los otros cuatro apilados de dos en dos, forman los planos verticales en medio de la celda. Los grupos hidroxilos ( $\text{OH}^-$ ) están colocados en los huecos de los triángulos equiláteros <sup>(64)</sup>. La HA en la naturaleza suele presentar numerosas substituciones y tienden a no mantener la estequiometría. La técnica de rayos X junto a análisis químico de la apatita del esmalte dental demostró que es una forma impura de hidroxiapatita donde grupos

carbonatos o algún halógeno, como el fluoruro o el cloruro, pueden sustituir algún grupo fosfato o hidroxilo, respectivamente. En la figura 4 se presenta la estructura cristalina.

Figura 4. Red cristalina de la hidroxiapatita <sup>(64)</sup>



Las propiedades físicas y mecánicas de la hidroxiapatita se resumen en la tabla 8.

Tabla 8. Propiedades físicas y mecánicas de al hidroxiapatita <sup>(22)(52)(64)</sup>

<b><i>Propiedades( Unidades)</i></b>	<b><i>Valor para la HA</i></b>
Densidad (g*cm <sup>-3</sup> )	3.15
Modulo de Young (GPa)	90
Dureza Knoop (MPa)	3450
Resistencia a la tracción (MPa)	120
Resistencia a la compresión (MPa)	430
Coefficiente de expansión térmica (*10 <sup>-6</sup> )	11-15
Punto de fusión (°C)	1660

## 2.5. FUENTES DE HIDROXIAPATITA

La hidroxiapatita puede ser de origen natural (bovina, coralina o ficógena) o sintética cerámica o no cerámica.

**2.5.1. Hidroxiapatita de origen natural.** El hueso bovino es una fuente de hidroxiapatita popularizada en los años 50. Hoy día se disponen de procedimientos capaces de eliminar todos sus elementos protéicos y celulares, y de esta manera se obtiene una estructura macroscópica muy similar a la matriz del mineral del hueso humano y su utilización se limita a rellenos de defectos óseos, ya que su resistencia mecánica es baja.

El coral es otra fuente de hidroxiapatita orgánica. Algunos tipos de coral escleroactiniforme del género porites, forma un armazón constituido por canales paralelos intercomunicados por microporos. Este exoesqueleto está formado por carbonato cálcico, que se convierte en hidroxiapatita al provocarse un intercambio químico con fosfatos, en un medio hídrico y en presencia de calor.

Existe otro tipo de hidroxiapatita natural microporosa y no reabsorbible derivada de las algas (ficógena), las propiedades fisicoquímicas de este tipo de hidroxiapatita es muy similar a la del hueso humano debido a su gran área superficial, al tamaño pequeño del cristal y a su contenido en carbono.

**2.5.2. Hidroxiapatita de origen sintético.** La hidroxiapatita sintética no equivale a la porción mineral del hueso humano desde el punto de vista físico, químico y cristalográfico. Es un material que se reabsorbe lentamente, actuando como matriz ósea sobre la cual se va depositando el hueso neoformado. Se obtiene habitualmente por precipitación química al añadir

una solución rica en fosfatos a otra rica en iones  $\text{Ca}^{++}$  en condiciones controlada.

La hidroxiapatita sintética de origen sintético está constituida por partículas esféricas de alta densidad y gran pureza. Es un material muy biocompatible, no reabsorbible, que permite una buena oseointegración. Se considera una cerámica ya que se obtiene por calentamiento de los fosfatos cálcicos amorfos obtenidos, por ejemplo, precipitación en este caso; el medio utilizado y las temperaturas aplicadas, condicionarán la estructura cristalina, la porosidad y la solubilidad del producto resultante.

## **2.6. APLICACIONES DE LA HIDROXIAPATITA EN EL SECTOR MÉDICO**

Siempre es necesario reemplazar con una sustancia zonas de pérdida de huesos. Una posibilidad es el transplante de huesos desde otra parte del cuerpo de un pariente o donador. Esto no es siempre completamente recomendable ya que requiere de una cirugía adicional. A raíz de lo antes mencionado se ha optado por emplear materiales sustitutos basados en fosfatos de calcio. Uno de ellos, la hidroxiapatita, en su forma granular ha sido aprobada en Alemania desde 1990. Se ha tenido éxito en su uso para desarrollar nuevas prótesis e implantes <sup>(22)</sup>.

Por lo antes mencionado la HA es el fosfato de calcio más utilizado en la fabricación de implantes ya que es el compuesto más parecido al componente mineral de los huesos, presenta buenas propiedades como biomaterial, tales como biocompatibilidad, bioactividad, osteoconductividad y unión directa al hueso <sup>(23)(28)(40)(46)(56)(62)(67)</sup>.

## 2.7. MÉTODOS DE OBTENCIÓN DE RECUBRIMIENTOS DE HA

El recubrimiento de un metal con HA es un proceso complejo, y de él depende en gran parte el éxito clínico del implante, ya que la calidad y la adherencia entre el sustrato y el recubrimiento depende de su naturaleza, la pureza, la composición química y el espesor, entre otros factores, del recubrimiento y de las características superficiales del sustrato <sup>(64)</sup>.

En los últimos años se han desarrollado diversas técnicas para la deposición de hidroxiapatita sobre sustratos metálicos. Entre estas técnicas se encuentra la deposición por sputtering de haz de electrones, la ablación láser, los métodos sol – gel, la deposición electroforética, deposición electrolítica, los recubrimientos biomiméticos, el prensado isostático en caliente (HIP) y la proyección térmica. En la tabla 9, están resumidas algunas de las técnicas y características más importantes para la deposición de hidroxiapatita sobre un sustrato metálico, así como las ventajas y desventajas de cada una de las técnicas <sup>(64)</sup>.

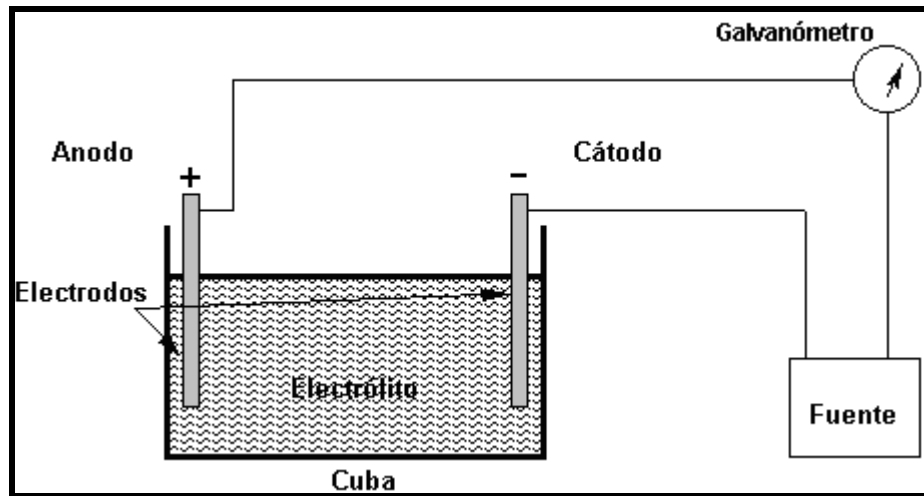
Cabe destacar que la técnica comercial para producir estos recubrimientos es el plasma-spray, pero presenta serios problemas de adherencia recubrimiento-sustrato, así como falta de uniformidad del recubrimiento desde el punto morfológico y de cristalinidad <sup>(13)(40)(56)</sup>. Y puesto que esta técnica al igual que muchas de las otras (hidrotermal, vía seca, sol-gel, etc.) necesitan de una gran inversión para llevar a cabo el proceso, y que el control de éste es muy complejo <sup>(46)</sup>; actualmente se está trabajando la deposición electrolítica como una técnica sencilla y económica, para llevar a cabo la obtención de recubrimientos sobre la aleación Ti6Al4V (ASTM F136). Se ha visto por revisión bibliográfica, que los recubrimientos obtenidos por este método tienen buena adherencia, y buenas propiedades mecánicas y tribológicas <sup>(46)</sup>.

Tabla 9. Técnicas para depositar HA sobre un sustrato metálico <sup>(64)</sup>.

<b>TÉCNICA</b>	<b>ESPESOR</b>	<b>VENTAJAS</b>	<b>DESVENTAJAS</b>
<b>Deposición por Sputtering de Haz de electrones</b>	0.5 – 3 $\mu\text{m}$	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Recubrimientos con espesores uniformes</li> <li>• Recubrimiento densos</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Tiempos largos</li> <li>• Recubrimientos amorfos</li> </ul>
<b>Ablación Laser</b>	0.05 – 5 $\mu\text{m}$	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Recubrimientos densos y porosos</li> <li>• Recubrimientos cristalinos</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Técnica en desarrollo</li> </ul>
<b>Métodos Dinámicos de Mezclado</b>	0.05 – 1.3 $\mu\text{m}$	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Alta adherencia entre el recubrimiento y el sustrato</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Técnica en desarrollo</li> <li>• Costosa</li> <li>• Recubrimientos amorfos</li> </ul>
<b>Método Sol - Gel</b>	< 1 $\mu\text{m}$	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Recubrir diferentes geometrías</li> <li>• Temperaturas bajas</li> <li>• Relativamente económico.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Atmósfera controlada</li> <li>• Materias primas costosas</li> </ul>
<b>Deposición Electroforética</b>	0.1 – 2 mm	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Recubrimientos con espesores uniformes</li> <li>• Velocidad de deposición rápida</li> <li>• Recubrir diferentes geometrías</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Recubrimiento presenta fisuras</li> <li>• Recubrimientos poco adherentes</li> </ul>
<b>Recubrimientos Biomiméticos</b>	< 30 $\mu\text{m}$	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Temperaturas bajas</li> <li>• Formación de apatitas similares a la del hueso</li> <li>• Recubrir diferentes geometrías</li> <li>• Posible incorporación de componentes formadores de hueso</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Tiempos largos</li> <li>• Control de la solución (pH) y continua regeneración de la misma.</li> </ul>
<b>Prensado Isostático en Caliente (HIP)</b>	0.2 – 20 mm	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Recubrimientos densos</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• No recubre diferentes geometrías</li> <li>• Elevadas temperaturas</li> <li>• Desajuste en expansión térmica</li> <li>• Diferencia en las propiedades elásticas</li> <li>• Costoso</li> </ul>
<b>Proyección Térmica</b>	50 $\mu\text{m}$ – 2 mm	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Recubrir diferentes geometrías</li> <li>• Relativamente económico</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Elevadas temperaturas</li> <li>• Descomposición de la HAp.</li> </ul>

**2.7.1. Deposición Electrolítica:** Si se coloca un par de electrodos en una cuba que contenga una disolución de un electrolito y se conecta una fuente de corriente continua y un galvanómetro entre ellos, se observará en el galvanómetro la circulación de la corriente eléctrica, ver figura 5.

Figura 5. Celda electrolítica.



Por la acción de la corriente eléctrica, la solución se ioniza permitiendo que se cree un campo eléctrico y una diferencia de potencial entre los electrodos. Los iones positivos de la disolución se mueven hacia el electrodo negativo (cátodo) y los iones negativos hacia el positivo (ánodo). Al llegar a los electrodos, los iones pueden ganar o perder electrones y transformarse en átomos neutros o moléculas.

La fuente no produce electrones, sólo los transporta de un electrodo a otro; esto quiere decir, que los electrones que la fuente le suministra al cátodo, provienen del ánodo. El proceso de reducción no puede ocurrir sin que al mismo tiempo se realice el de oxidación. La función de la fuente es elevar la energía potencial de los electrones del cátodo, para que el campo eléctrico entre éstos y los iones (+) aumente, de manera que se obtenga una mayor deposición.

Hay ciertas variables que afectan el proceso de electrodeposición, tales como: composición y concentración del electrolito, presión, temperatura, agitación, tamaño de la celda, distancia entre electrodos, tiempo, voltaje y

corriente aplicada. A continuación se presentan los efectos que se producen cuando se varían algunos de estos parámetros <sup>(47)</sup>.

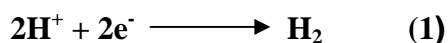
**Composición y concentración del electrolito precursor.** Para óptimos resultados se recomienda tener condiciones de sobresaturación, esto permitirá que se tenga soporte de iones calcio y fosfato a medida que va transcurriendo el proceso. La idea es ubicar las condiciones de concentración más adecuadas. Por otro lado el pH de la solución es un factor de alta relevancia puesto que de él depende que tipo de fosfato es el que finalmente se deposita; estas dos variables están definidas termodinámicamente mediante los diagramas de Pourbaix que se explicarán más adelante.

**Agitación.** La agitación de la solución produce un suministro fresco de iones calcio y iones fosfatos al cátodo, reduciendo el espesor de la película catódica y facilitando así el abastecimiento de los iones necesarios para que se de lugar a la formación de los fosfatos de calcio. La agitación barre con las burbujas gaseosas que puedan influir de forma directa en la homogeneidad del recubrimiento, y mezcla la solución e impide su estratificación.

**Voltajes catódicos.** Los voltajes son los que permiten finalmente el transporte iónico tanto del calcio como del fosfato con el fin de que llegue apropiadamente a la superficie de la aleación y se pueda llevar adecuadamente las reacciones tanto electroquímicas, químicas y de precipitación para la formación del fosfato. Cabe destacar que incrementos en el voltaje producen una no uniformidad del depósito obtenido observado en los bordes, puntas y esquinas, la cual está relacionada directamente con las líneas de campo eléctrico producidas por el voltaje aplicado, y la distancia entre ánodo y cátodo, de igual manera se presenta una baja adherencia del recubrimiento obtenido.

## 2.8. POSIBLES MECANISMOS DE ELECTRODEPOSICIÓN DE FOSFATOS DE CALCIO SOBRE SUSTRATOS DE Ti6Al4V ELI

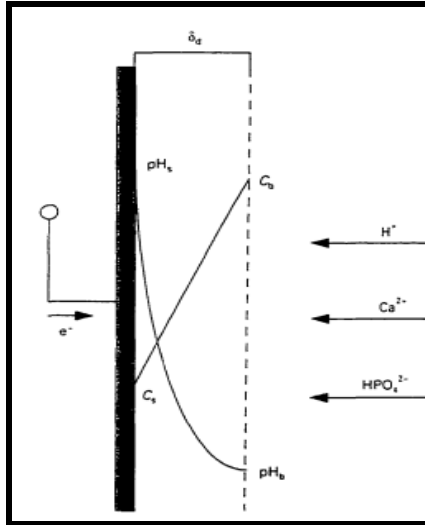
Trabajos previos de Shirkhanzadeh (1998) y Xiong Lu (2005) han mostrado que la formación de fosfato de calcio sobre electrodos polarizados catódicamente se lleva a cabo en dos etapas: la primera corresponde a la nucleación (formación de los primeros cristales) y el correspondiente crecimiento del mismo. La figura 6 muestra un diagrama esquemático de la interfase cátodo – electrolito donde se presentan las especies iónicas activas necesarias para que se lleven a cabo la respectivas reacciones tanto electroquímicas, químicas y de precipitación para que se formen los fosfatos. La primera reacción electroquímica que se lleva durante el proceso de electrodeposición es la reducción de los iones  $H^+$  a hidrógeno gaseoso sobre el cátodo, en este caso la aleación de Ti6Al4V ELI, ver ecuación 1, esto como resultado de la evolución del hidrógeno:



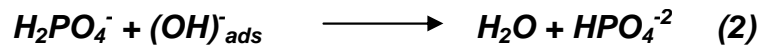
Los iones hidrógeno continuamente están sobre la superficie del cátodo que provienen del seno de la solución por procesos difusionales, las fuerzas que conducen este proceso difusional es la diferencia entre la concentración de  $H^+$  en el seno de la solución y la superficie del cátodo. Debido a las reacciones de electroreducción de iones hidrógeno, el pH se aumenta cerca de la vecindad del cátodo.

Por otra parte es indispensable controlar el pH del sistema para obtener resultados satisfactorios. De igual manera hay otro parámetro a tener en cuenta y es lo referente a la supersaturación la cual es necesaria para obtener la energía de activación apropiada para que se inicie la nucleación de los primeros cristales de fosfatos.

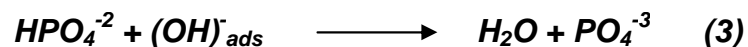
Figura 6. Interfase cátodo – solución se presenta la variación de la concentración de los iones  $H^+$  en la capa de límite de Nerst



El pH que se obtiene en la capa de difusión (Nerst), es muy importante en la estabilidad del fosfato ácido. La figura 7 muestra un diagrama de equilibrio potencial – pH a 25 °C tipo Pourbaix, donde se observa que a pH de 4.5 a 5.3 se obtiene los iones  $H_2PO_4^-$ . Sin embargo a altos valores de pH este ión es convertido a  $HPO_4^{2-}$  mediante la siguiente reacción química, ver ecuación 2:



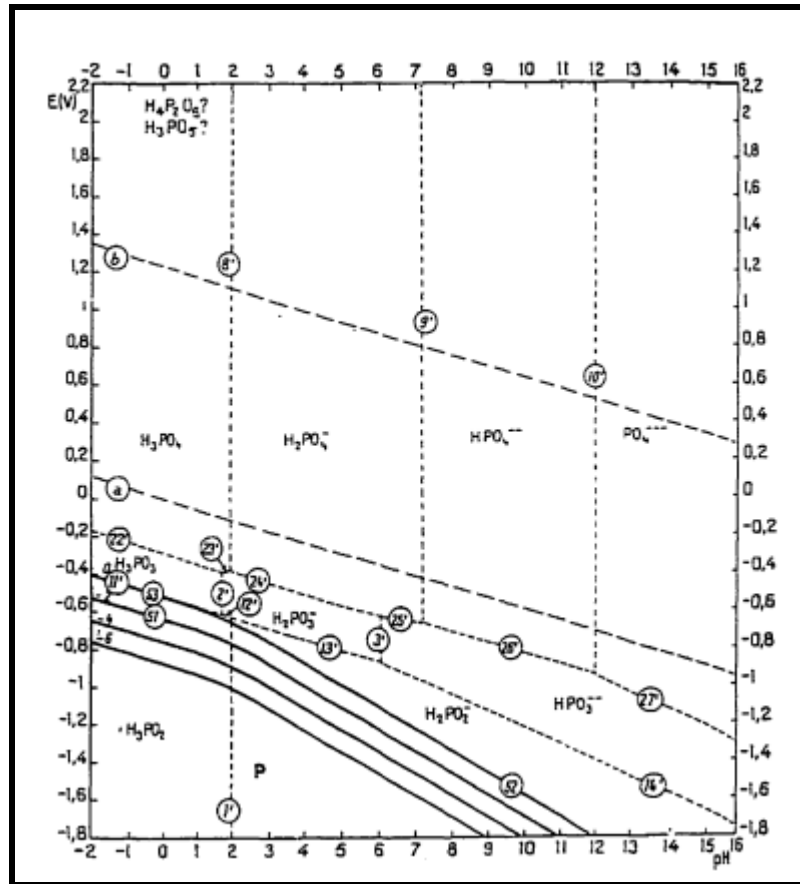
Los fosfatos ácidos  $HPO_4^{2-}$  formados en la ecuación 2, reaccionan en la superficie del cátodo con los iones hidroxilos ( $OH^-$ ), formando el ión fosfato ( $PO_4^{3-}$ ), el cual es indispensable para que se produzca la precipitación de la hidroxiapatita, ver ecuación 3.



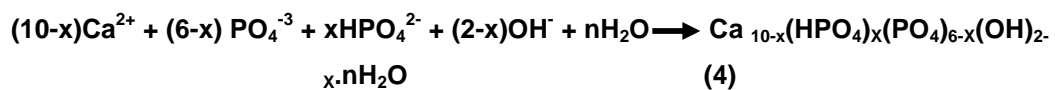
La reacción 3 indica que la concentración local del fosfato ácido está directamente influenciada por el pH en la doble capa del cátodo, y éste

finalmente define el tipo de fosfato de calcio electrodepositado. Para este caso se habla de cantidades del grupo fosfato ácido que serían impurezas las cuales pueden ser controladas con el pH del electrolito.

Figura 7. Diagrama de equilibrio de Pourbaix sistema Fósforo – agua a 25 °C



Los iones de fosfatos obtenidos mediante la reacción inmediatamente anterior, permite que al reaccionar con los iones  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{OH}^-$  y  $\text{HPO}_4^{2-}$  producen la precipitación de la hidroxiapatita (HA) con algunas cantidades de fosfato octacálcico (OCP), como se presenta en la ecuación 4.



## 2.9. TRATAMIENTOS DE CRISTALIZACIÓN DE BIOCERÁMICAS

Recientemente se ha estado investigando acerca de la influencia de la cristalinidad en la bioactividad de recubrimientos de fosfato de calcio destinados para regeneración de tejidos duros. De acuerdo con investigaciones anteriores, la cristalinidad influye tanto en la resistencia a la polarización como en la bioactividad de los recubrimientos cerámicos, de manera que la biodegradabilidad decrece al incrementar la cristalinidad y el tamaño de grano de la cerámica <sup>(30)(65)</sup>.

Debido a las ventajas que le otorga la cristalinidad a un recubrimiento, se ha optado por modificar la estructura de los recubrimientos obtenidos por electrodeposición catódica con el fin de aumentar la cristalinidad de los mismos <sup>(65)</sup>. Entre los procesos adoptados para lograr este fin, el tratamiento térmico ha sido considerado como uno de los métodos más efectivos para cristalizar fases amorfas presentes en los recubrimientos de fosfato de calcio <sup>(7)(17)(65)</sup>.

El tratamiento térmico consiste en el calentamiento lento de la muestra hasta llegar a la temperatura de tratamiento. Cuando se obtiene la temperatura deseada, se continúa el calentamiento a temperatura constante durante un tiempo determinado para permitir que ocurran cambios de fase <sup>(30)</sup>. Transcurrido el tiempo de calentamiento, se deja enfriar lentamente las muestras hasta temperatura ambiente. Generalmente el tratamiento térmico se lleva a cabo en hornos comunes <sup>(7)(17)(65)</sup>. Es necesario contar con una atmósfera oxidante para que el proceso sea exitoso. Se requiere que el calentamiento que se realiza para obtener la temperatura de tratamiento, y el enfriamiento posterior al tratamiento sean lentos, para impedir al máximo la acumulación de esfuerzos residuales en la superficie del material y así evitar la ruptura del mismo.

Otros investigadores han concluido que las fases amorfas, que poseen una solubilidad más alta que la hidroxiapatita cristalina, pueden acelerar la fijación del implante con el tejido óseo y promover la rápida reconstrucción ósea <sup>(8)</sup>. Sin embargo, un contenido muy alto de fase amorfa en el recubrimiento puede causar una excesiva disolución y consecuentemente reduciría la fiabilidad del mismo <sup>(17)</sup>.

## **2.10. COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE LOS BIOMATERIALES**

La electroquímica es el estudio de la respuesta de un sistema a una estimulación eléctrica. Usando la electroquímica se estudia la pérdida de electrones (oxidación) o ganancia de electrones (reducción) que un material sufre durante la estimulación. Estas reacciones de reducción y oxidación son comúnmente conocidas como reacciones redox y pueden dar información acerca de la concentración, cinética, mecanismos de reacción y otros comportamientos de las especies que se encuentran en solución, y además obtener información de la superficie del electrodo.

En un experimento electroquímico, se puede medir uno o más de cuatro parámetros, los cuales pueden ser: potencial (E), corriente (i), carga (Q) y tiempo (t). La respuesta de un sistema depende del parámetro utilizado como señal de excitación. Graficando diferentes parámetros de diversas formas el investigador puede obtener una gran cantidad de información <sup>(68)</sup>.

En la mayoría de técnicas electroquímicas, hay tres electrodos, un electrodo de trabajo, electrodo de referencia y contraelectrodo o electrodo auxiliar. Los tres electrodos se conectan a un potenciostato (aplicación de potencial) ó a un galvanostato (aplicación de corriente), instrumentos que controlan el potencial o la corriente del electrodo de trabajo y miden el potencial o la corriente resultante según sea el caso <sup>(73)</sup>.

Las diferentes combinaciones de parámetros y tipo de electrodos de trabajo hacen que se tenga una larga lista de técnicas electroquímicas, incluyendo voltametría cíclica, cronoamperometría, cronopotenciometría, polarografía, técnica de pulsos galvanostáticos, entre otras <sup>(68)(45)</sup>.

**2.10.1. Extrapolación de Tafel.** En las curvas de polarización se aplica un barrido de potencial en un rango de - 250 mV a 250 mV con respecto al potencial de corrosión, con el fin de obtener información tanto de la polarización anódica y catódica. El barrido de potencial se grafica en función del logaritmo de la densidad de corriente obtenida (E vs Log i). En las curvas de polarización a valores altos de corriente se obtienen segmentos lineales, que corresponden a las regiones de Tafel donde la corriente aplicada es igual a la diferencia de las corrientes de reducción y oxidación del proceso; en estos segmentos se calculan las pendientes anódicas y catódicas y la extrapolación de estos segmentos al potencial de corrosión permite encontrar la densidad de corriente de corrosión. Las regiones de Tafel son identificadas, a  $\pm 50$  mV del potencial de circuito abierto que es equivalente al potencial de corrosión <sup>(4)</sup>.

**2.10.2 Resistencia a la polarización Lineal.** Un método más exacto para encontrar la corriente de corrosión es usar la técnica de Resistencia a la polarización Lineal (LPR), junto con los datos de las pendientes de Tafel anódica y catódica, se puede obtener la densidad de corriente alimentando la ecuación de Stern – Geary, la cual se explicará más adelante. La LPR, se define como la tangente de la curva de polarización (E vs I), considerando que las curvas de polarización son prácticamente rectas en un pequeño entorno del potencial de corrosión (E corr), ver ecuación 5.

$$R_p: (dE/di)_{E:E_{corr}} \quad (5)$$

Esta técnica tiene la ventaja de requerir la aplicación de voltajes bajos para polarizar el sistema, lo cual permite concluir que en la mayoría de los casos no alteran la superficie del electrodo de trabajo o material de prueba. El procedimiento es aplicar potenciales de  $\pm 20$  mV con respecto al potencial de reposo y obtener una respuesta de corriente lineal con el voltaje.

Con la resistencia a la polarización ( $R_p$ ) y las pendientes de Tafel, evaluadas con la técnica electroquímica antes mencionada (extrapolación de Tafel), se puede calcular la densidad de corriente mediante la ecuación de Stern – Geary, ver ecuación 6:

$$i_{\text{corr}} = B/R_p \quad (6)$$

Donde B es la constante de Stern – Geary y viene dada por:

$$B = \frac{B_a \cdot B_c}{2.303 \cdot (B_a + B_c)} \quad (7)$$

Donde:

$i_{\text{corr}}$  = Densidad de corriente de corrosión ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )

$B_a$ : Pendiente de Tafel anódica (mV/década)

$B_c$ : Pendiente de Tafel catódica (mV/década)

$R_p$ : Resistencia a la polarización ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )

La velocidad de corrosión (ecuación 8) está dada por:

$$V_{\text{corr}} = 3.27 \times 10^{-3} \cdot (i_{\text{corr}} P_E / \rho) \quad (8)$$

Donde:

$V_{\text{corr}}$  = Velocidad de corrosión (mpy)

$P_E$  = Peso equivalente del material (g)

$\rho$  = Densidad del material (g/cm<sup>3</sup>)

**2.10.3. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS).** Mediante el método de impedancia se obtiene un diagrama que proporciona una visión completa de los fenómenos corrosivos que tienen lugar, lo cual permite deducir el comportamiento de la interfase metal-solución como una red de elementos resistivos y capacitivos <sup>(51)(56)</sup>. Cabe mencionar que esta técnica electroquímica es muy empleada en el campo de los biomateriales <sup>(18)(23)</sup>.

Se emplea una señal de corriente alterna para excitar el electrodo de trabajo, a una amplitud de voltaje entre 5 a 50 mV y un barrido de frecuencia desde 0.1 mHz hasta 100 KHz. Cuando la corriente alterna atraviesa la interfase del electrodo ésta se divide en dos partes: una corriente motivada por el comportamiento capacitivo de la interfase, y la otra como una corriente de transferencia que se refiere al intercambio de cargas de las reacciones electroquímicas. Para analizar la variación de la impedancia con la frecuencia, se recurre al concepto de circuito equivalente <sup>(36)(51)</sup>.

A continuación se discutirán para un sistema de electrodo simple modelado por un circuito eléctrico equivalente <sup>(24)</sup> como el mostrado en la Figura 8. Aquí la impedancia se define como <sup>(36)(51)</sup>:

$$Z = Z' + jZ'' \quad (9)$$

Donde:

$Z'$  = Componente de impedancia real o en fase

$Z''$  = Componente de impedancia imaginaria o fuera de fase

$J^2 = -1$

$$Z'' = -1 / (2\pi f C) \quad (10)$$

Donde:

f = Frecuencia (Hz)

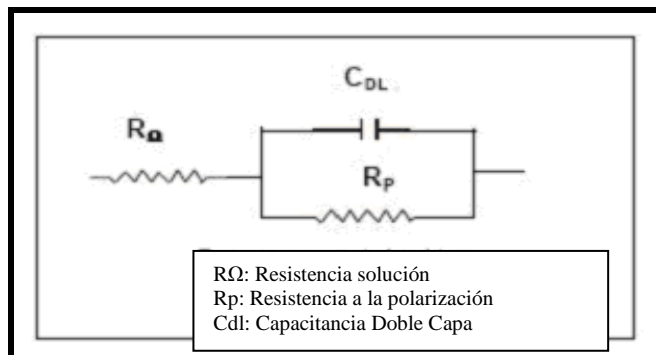
$\omega$  = velocidad angular en (rad/s)

C = Capacitancia en (F)

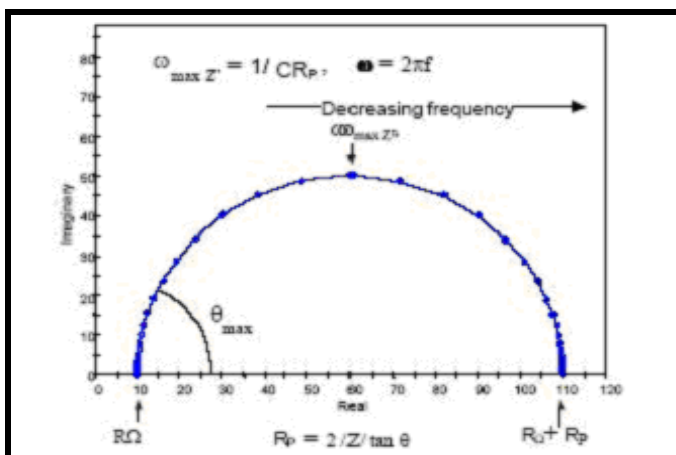
El ángulo de fase,  $\phi$ , es definido como:

$$\phi = \text{arc tan } (Z'' / Z') \quad (11)$$

Figura 8. Modelo de circuito eléctrico equivalente de un electrodo simple expuesto a corrosión



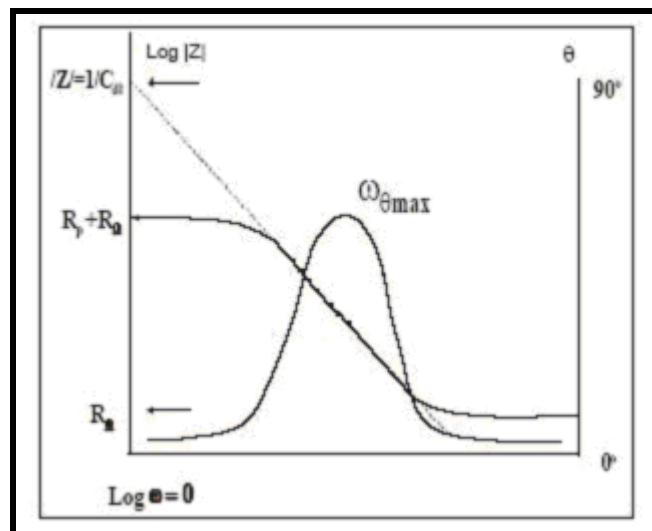
En el formato de Nyquist Figura 9, se grafica en el plano complejo, el componente real de impedancia sobre la abscisa y el negativo del componente imaginario se grafica sobre la ordenada.



De los datos de impedancia mostrados en la Figura 9, la distancia desde el origen hasta el primer intercepto con la abscisa corresponde a la resistencia de la solución,  $R_s$ , y la distancia entre el primer y segundo intercepto con la abscisa corresponde a la resistencia a la polarización,  $R_p$ .

Los datos de impedancia electroquímica, también pueden ser reportados en el gráfico de Bode, ver figura 10. Este posee dos curvas, la primera hace referencia al logaritmo en base 10 de la magnitud de la impedancia o modulo  $|Z|$  la cual se registra sobre el eje y, y el incremento en la frecuencia se registra a la derecha del origen, paralelo al eje x. Para este caso la magnitud de la impedancia a alta frecuencia corresponde a la  $R_s$  y la diferencia en magnitud entre la alta y baja frecuencia, denominada región de frecuencia independiente de la magnitud de la impedancia, corresponde a la  $R_p$ . Estas resistencias son idénticas a las encontradas en el formato de Nyquist. La segunda curva corresponde al negativo del ángulo de fase,  $-\phi$ , el cual se registra sobre la ordenada y el logaritmo base 10 de la frecuencia se grafica sobre la abscisa.

Figura 10. Gráfico de Bode típico para el modelo del circuito de la figura 8.



## 2.11. ESTADO DEL ARTE

Dentro de los trabajos realizados que involucran la obtención de recubrimientos de fosfato de calcio sobre sustratos metálicos y su respectiva caracterización morfológica, composición química y caracterización electroquímica se encuentran:

En **1998 Seiji Ban y col** <sup>(9)</sup>. Estudiaron la manera de obtener depósitos de fosfatos de calcio sobre titanio puro por medio de técnicas galvanostáticas en un fluido corporal simulado modificado. Los recubrimientos de apatita fueron formados electroquímicamente bajo 1.3 y 12.9 mA / cm<sup>2</sup> en un fluido simulado en un rango de 52 a 92 °C, la cantidad y morfología de los recubrimientos fueron función de la densidad de corriente, tiempo de carga y temperatura del electrolito, para este caso se formó el OCP inicialmente, y posteriormente se transformó a apatita a una temperatura de 72 y 82 °C

En **2003, Ricardo M. Souto y col** <sup>(29)</sup>, Estudiaron la degradación de los recubrimientos de hidroxiapatita obtenidos por spray sobre la aleación Ti6Al4V cuando se expuso a un fluido fisiológico simulado por medio de la técnica electroquímica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica. Finalmente obtuvieron el circuito equivalente, de igual manera establecieron que la aleación de titanio recubierta por medio de Spray plasma posee una relación de Rp cien veces mayor que la no recubierta.

En **2003 C.X. Wang y col** <sup>(23)</sup>. Evaluaron la posibilidad de realizar un pretratamiento con NaOH con el fin de activar la superficie del Ti6Al4V y obtener recubrimientos con cinética mas rápida y de mejor adherencia, para verificar lo antes mencionado expusieron las muestras en SBF por 8 semanas, las cuales fueron extraídas cada semana y posteriormente caracterizadas morfológicamente y composicionalmente por SEM y DRX,

respectivamente; ellos concluyeron que con el pretratamiento se obtiene un gel tipo titanato de calcio el cual tiene características de ser bioactivo y por ende permite el crecimiento de la HA, de igual manera emplearon la técnica de EIS para evaluar la nucleación y crecimiento de dicho fosfato y como varía en función del tiempo en SBF.

En **2004 Fujibayashi y col** <sup>(31)</sup>. Estudiaron la formación de capas de apatita depositadas sobre la superficie del titanio y su disposición como material osteoconductor, encontrando que la combinación entre los poros de la película anódica del titanio y el material de apatita depositado, convierten al material en bioactivo.

En **2005 Ji- Ho Park y col** <sup>(40)</sup>. Obtuvieron recubrimientos Ca-P sobre Ti6Al4V con y sin tratamiento químico con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mediante electrodeposición catódica, ellos concluyen que el recubrimiento depositado sobre la superficie no tratada corresponde a ACP y DCPD; a diferencia de la superficie tratada que corresponde a la HA. Posteriormente expusieron las muestras por 5 días en SBF y analizaron mediante SEM y EDX que la HA se transformó a HA deficiente en calcio y DCPD.

En **2005 N. Dúmelie y col** <sup>(41)</sup>. Obtuvieron recubrimientos Ca-P mediante electrodeposición a diferentes densidades de corriente, la composición y morfología fue caracterizada por SEM – EDX y complementada con DRX. El estudio deja muy claro que para definir el tipo de fosfato electrodepositado no basta con establecer la relación Ca/P en el depósito, sino que es necesario emplear más técnicas como DRX, TFIR y XPS. Por otra parte concluyeron que la densidad de corriente define el tipo de fosfato y la morfología obtenida en el recubrimiento.

En **2005 Xiong Lu y col** <sup>(46)</sup>, Estudiaron el crecimiento de cristales de fosfato de calcio bajo atmósfera controlada de nitrógeno, CO<sub>2</sub> y aire comprimido obtenidos mediante deposición electroquímica. Las muestras obtenidas se examinaron por DRX, TFIR, TEM, que permitió observar que bajo condiciones de atmósfera de nitrógeno puro se forma HA, en atmósfera de CO<sub>2</sub> se obtuvo OCP y finalmente en aire se observa una mezcla de las dos fases antes mencionadas.

En **2006 Ji- Ho Park y col** <sup>(56)</sup>, Estudiaron recubrimientos bioactivos de fosfato de calcio preparados por electrodeposición en medio simulado humano SBF, los fosfatos de calcio fueron depositados sobre sustratos de titanio puro comercial en el SBF modificado a 60°C por una hora manteniendo un potencial catódico de -1.5 V, - 2.0 V, y -2.5 V, (vs SCE). Los resultados mostraron que los recubrimientos depositados a -2 V en el SBF modificado contienen el ión CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> el cual fue el más bioactivo y correspondió a la apatita carbonatada similar a la que presenta el hueso.

En **2007 Xiong Lu y col** <sup>(63)</sup>. Obtuvieron recubrimientos biomiméticos de fosfato de calcio (Ca-P) formados sobre el titanio previamente atacado con ácido nítrico con el fin de aumentar su rugosidad y obtener una superficie mas bioactiva; las muestras fueron expuestas en SBF y SCPS (solución de fosfato de calcio supersaturada), concluyendo que se presentó ACP y OCP, después de tres días de exposición, respectivamente.

En **2007 Daquin Wei y col** <sup>(65)</sup>. Estudiaron los efectos de un tratamiento térmico en la estructura y bioactividad in vitro de un recubrimiento de TiO<sub>2</sub> y fosfato de calcio amorfo obtenido por PEO (Plasma electrolytic oxidation) y encontraron que, después de tratar térmicamente el recubrimiento entre 400 y 800°C, la cristalinidad del TiO<sub>2</sub> aumentó, al igual que la capacidad de

formación de apatita, lo que lo llevó a concluir que la cristalinidad de un recubrimiento favorece su bioactividad.

En **2007 N. Dúmelie y col** <sup>(67)</sup>. Obtuvieron recubrimientos de fosfato de calcio sobre sustratos de Ti6Al4V mediante electrodeposición y los caracterizaron morfológicamente y composicionalmente mediante DRX, SEM y EDX; con estas técnicas observaron relaciones Ca/P cercanas a 1.5 la cual corresponde a la HA deficiente en calcio según los DRX, la morfología obtenida fue acicular. Posteriormente expusieron las muestras previamente recubiertas en SBF y observaron que el fosfato de calcio antes mencionado se transformó a HA con relaciones Ca/P de 1.65. Por último, evaluaron la cantidad de iones Calcio y Fósforo presentes en el SBF mediante ICP – AES (Plasma Inductivo Acoplado – espectroscopía de Emisión Atómica).

Cabe mencionar que según la revisión bibliográfica realizada no se observa información referente a la sinergia existente entre la composición química, morfología, grado de cristalinidad de los depósitos obtenidos por electrodeposición catódica sobre la respuesta electroquímica cuando el sistema sustrato/ depósito se expone a una solución simulada tipo SBF.

### **3. METODOLOGÍA DE INVESTIGACIÓN**

La metodología empleada en la presente investigación se ha dividido en dos partes: La primera fue la obtención del recubrimiento de fosfato de calcio por electrodeposición catódica y su respectiva caracterización tanto morfológica (SEM), de composición química (EDS – TFIR) y cristalinidad (DRX), de igual manera se evaluó la bioestabilidad cuando el sistema sustrato – deposito fue expuesto a un fluido simulado tipo SBF propuesto por Kokubo <sup>(16)(23)(66)</sup>, por medio de una evaluación electroquímica (Tafel e EIS), que se realizó según criterios de aceptación usados para la evaluación de biomateriales.

Los resultados obtenidos permitieron un mayor conocimiento de la técnica de electrodeposición catódica y las técnicas instrumentales empleadas para la respectiva caracterización del recubrimiento obtenido. De esta manera, se estableció la relación existente entre el tipo de fosfato de calcio obtenido en el recubrimiento y su respuesta electroquímica.

En la segunda parte se realizaron los tratamientos térmicos a las mejores condiciones obtenidas en la parte inicial. Se evaluó por medio de EIS, la incidencia de los tratamientos térmicos en la resistencia a la polarización de los sustratos recubiertos. Esta investigación se realizó siguiendo las etapas descritas en la figura 11. Una breve descripción de cada una de las etapas desarrolladas, se hace a continuación:

#### **3.1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA**

En esta primera fase de la investigación se revisaron trabajos realizados en el área, con lo cual se obtuvo la información necesaria para comprender los

conceptos acerca de los fundamentos de electrodeposición de fosfatos de calcio sobre la aleación metálica Ti6Al4V ELI, y por otra parte se obtuvo la información relacionada directamente con las variables operacionales y fisicoquímicas del proceso de electrodeposición, que se empleó para fijar los parámetros y establecer las variables de trabajo en la investigación. Cabe mencionar que la fundamentación teórica de la presente investigación se realizó durante todas las fases del proyecto.

### **3.2. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DEL SUSTRATO**

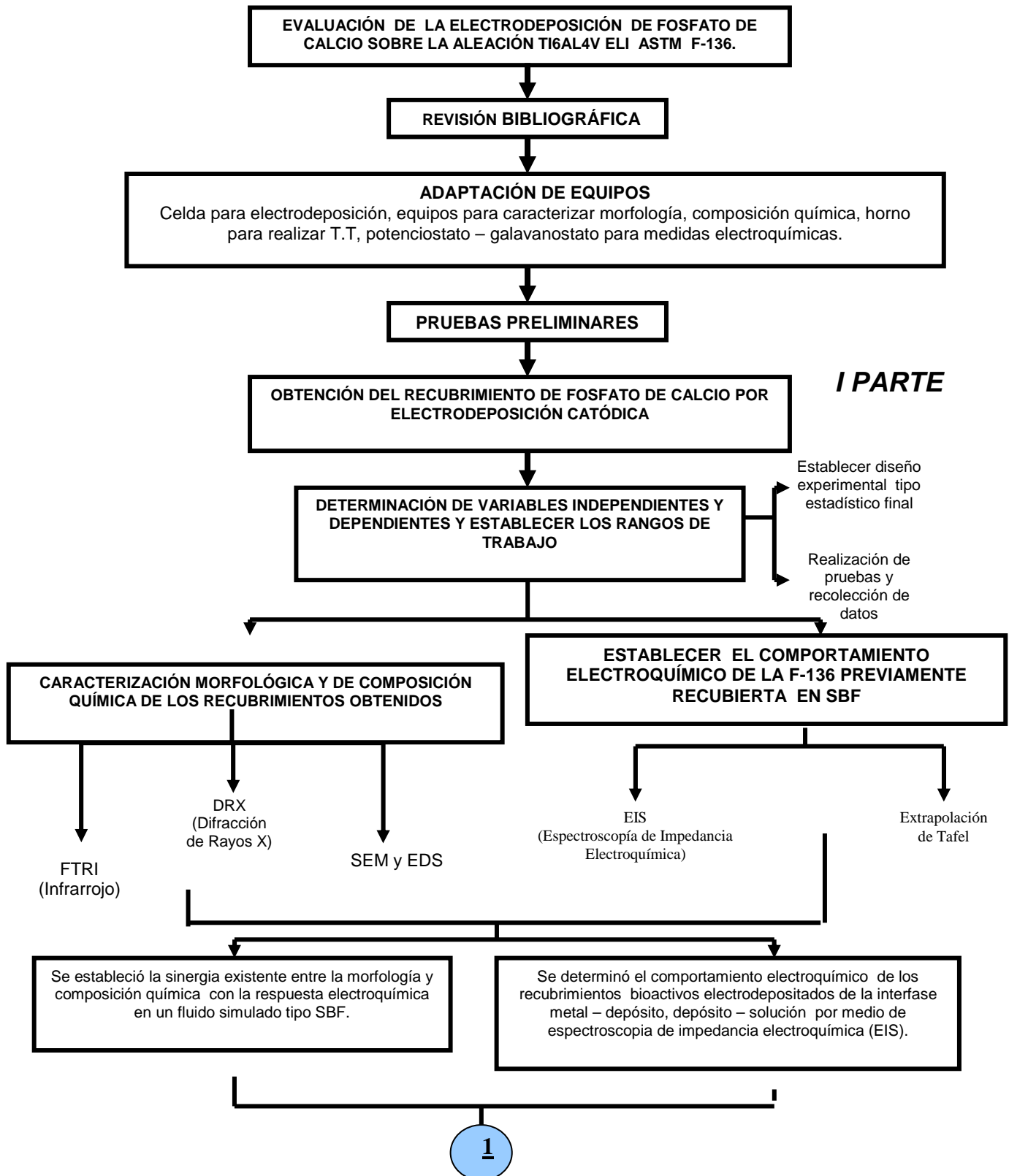
Se realizaron ensayos de composición química de manera elemental mediante fluorescencia de rayos X, con el objetivo de verificar si el material en estudio corresponde a la aleación de Ti6Al4V ELI

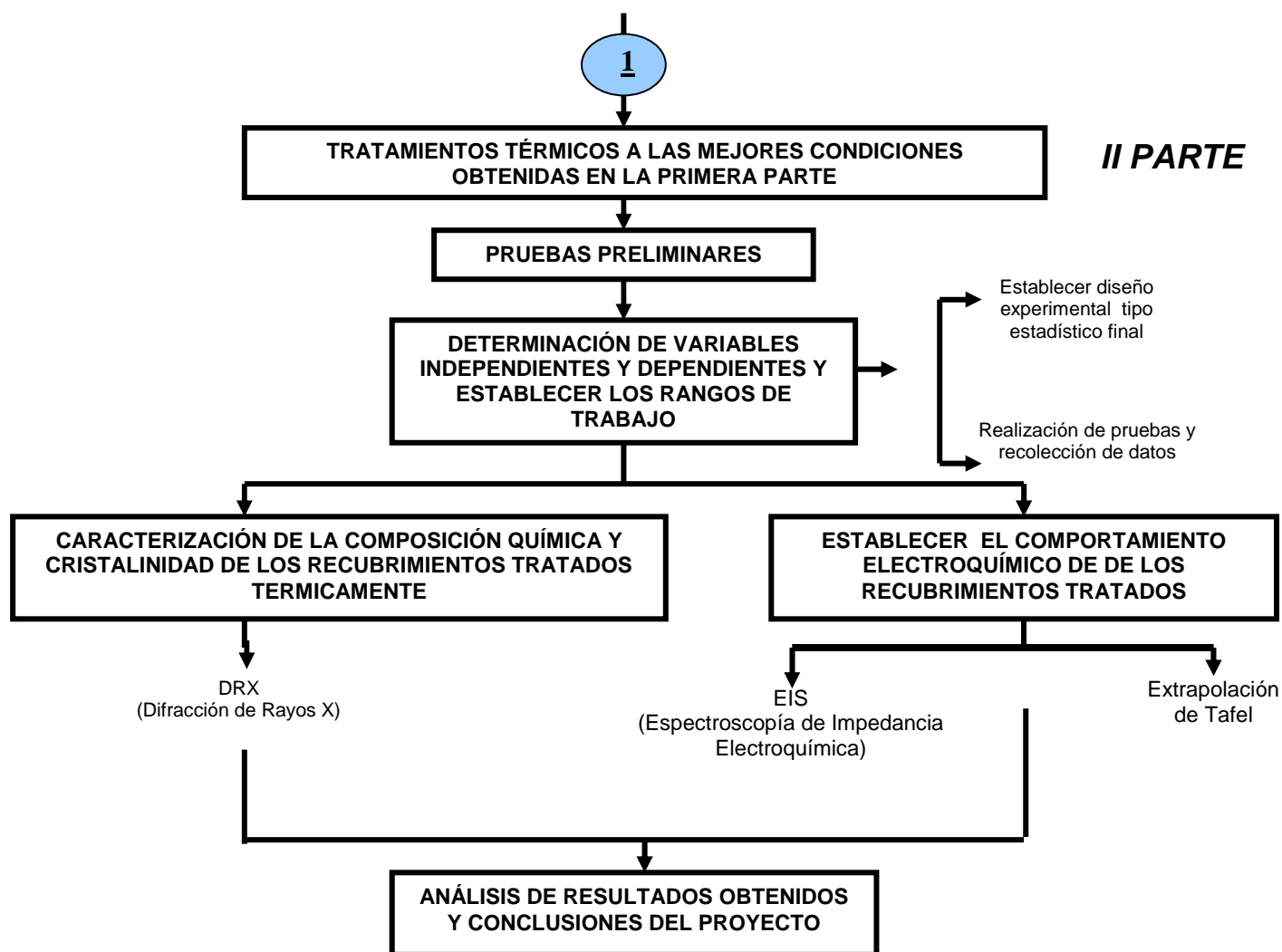
### **3.3. ADAPTACIÓN DE EQUIPOS Y PREPARACIÓN DE MUESTRAS**

**3.3.1. Preparación superficial de las probetas de trabajo:** En esta fase, se preparó el material de trabajo (electrodos) de Ti6Al4V ELI sin anodizar, las cuales se sumergieron en una mezcla de ácidos a 60 °C durante 25 minutos para remover los óxidos naturales, e incrementar la rugosidad superficial de las muestras y activar la superficie químicamente con el objetivo de mejorar la nucleación y crecimiento mas adecuado de los depósitos Ca-P. La composición de la solución del ataque fue, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 98%, HCl 37% y agua desionizada (relación H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: HCl: H<sub>2</sub>O 1:1:1 (volumen a volumen) (23)(40)(46)(63).

Finalmente se realizó un desengrasado y limpieza en un baño ultrasónico con acetona durante 15 minutos, con el fin de obtener recubrimientos uniformes.

Figura 11. Diagrama de flujo de la metodología aplicada en la presente investigación





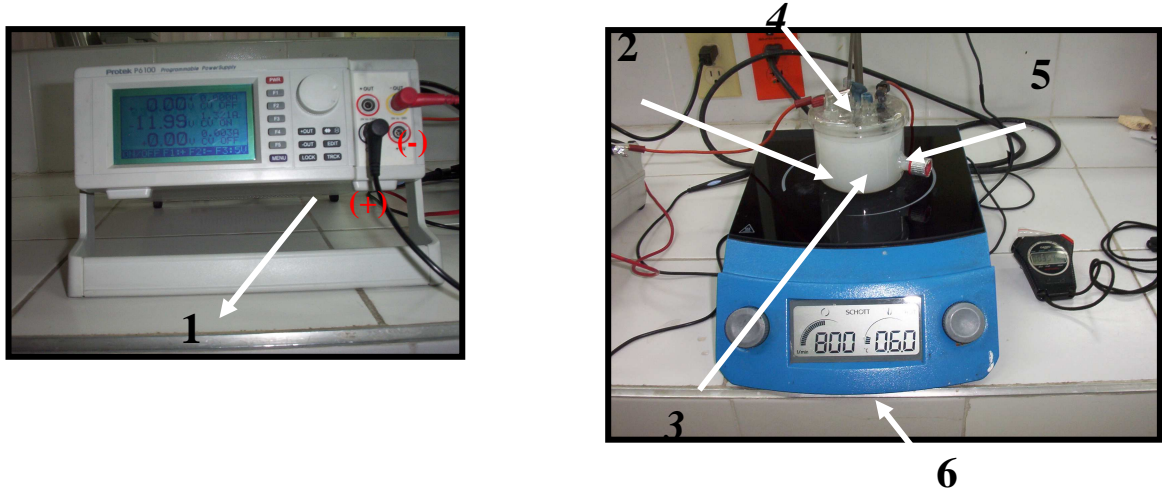
### 3.3.2. Obtención de los recubrimientos de fosfatos de calcio.

Posteriormente se realizó el montaje de la celda electrolítica para la electrodeposición de fosfatos de calcio sobre los sustratos de Ti6Al4V ELI previamente atacados. En la figura 12. Se esquematiza el montaje de la celda empleada para llevar a cabo la electrodeposición.

Se trabajaron muestras cilíndricas de 1.2 cm de diámetro y 0.2 cm de espesor. La distancia entre electrodos (cátodo – ánodo) fue de 1.5 cm. Se seleccionó como contraelectrodo (electrodo auxiliar) una placa de grafito con

pureza 100 %, de forma paralelepípeda de base 4 cm, altura de 5 cm y espesor de 0.5 cm, la agitación y la temperatura para llevar a cabo la electrodeposición fue obtenida mediante un agitador de laboratorio Schott con superficie de calefacción vitrocerámica. Las condiciones potenciostáticas se obtuvieron mediante una fuente programable Protek 6100; los reactivos empleados para llevar a cabo la electrodeposición fueron  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  y  $\text{CaNO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  <sup>(41)(46)(67)</sup> grado analítico, los cuales se agregaron de tal manera que se obtuvieran relaciones Ca/P: 1 y Ca/P: 1.5 en el electrolito precursor y de igual manera se trabajó a condiciones básicas ajustándolo con NaOH.

Figura 12. Esquema de la celda para llevar a cabo la electrodeposición de fosfatos de calcio. Donde; 1: Fuente potenciostática – galvanostática, 2: Celda de trabajo, 3: Agitador magnético, 4: Cátodo, 5: Ánodo, 6: Plancha de calentamiento y agitación.

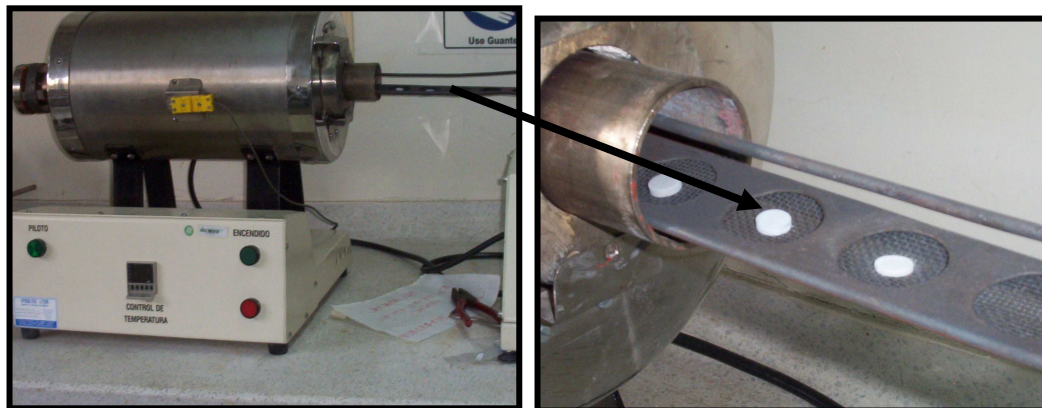


**3.3.3. Tratamientos térmicos de los recubrimientos de fosfatos de calcio obtenidos:** Los tratamientos térmicos fueron realizados con el fin de alcanzar una mayor cristalinidad de los recubrimientos obtenidos y de esta manera lograr una mayor protección en el sistema desde el punto de vista electroquímico cuando sea expuesto en SBF. Este procedimiento se realizó

en un horno tubular, ver figura 13. Se seleccionaron las mejores condiciones obtenidas a partir del diseño experimental planteado en la primera etapa de esta investigación.

Las muestras previamente recubiertas se colocaron sobre una rejilla metálica con el fin de exponer las dos caras de la muestra al ambiente. El calentamiento se llevó a cabo aproximadamente a una velocidad de 50°C/min hasta llegar a la temperatura de trabajo para llevar a cabo el tratamiento térmico, la que posteriormente se mantuvo constante durante el tiempo de trabajo.

Figura 13. Horno tubular empleado para los tratamientos térmicos.



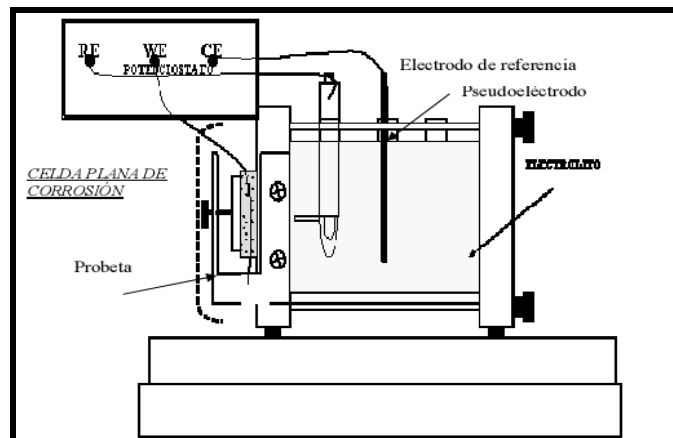
**3.3.4. Equipo para los ensayos electroquímicos.** Se empleó como electrodo de referencia el electrodo de calomel saturado (SCE), previamente calibrado, un electrodo de grafito como contraelectrodo y las muestras de Ti6Al4V ELI recubierta con y sin tratamientos térmicos como electrodo de trabajo.

La celda empleada fue una celda plana de tres electrodos. El equipo empleado para los ensayos electroquímicos fue un potencióstato –

galvanostato GAMRY. En la figura 14, se presenta el esquema de una celda electrolítica plana.

Los electrodos de trabajo se lavaron con agua desionizada, el electrodo de referencia fue calibrado para dar validez a los resultados obtenidos. Todos los ensayos electroquímicos fueron realizados bajo normas ASTM G5, G3, G59, G102.

Figura 14. Esquema celda electrolítica plana utilizada en el potencióstato/galvanostato Gamry <sup>(61)</sup>.



### 3.4. DETERMINACIÓN DE LAS VARIABLES INDEPENDIENTES Y DEPENDIENTES Y LOS RANGOS DE TRABAJO

Se realizaron pruebas preliminares con el fin de definir las variables independientes y dependientes de la presente investigación. Para tal fin, se realizó un diseño experimental, el cual fue dividido en dos partes. La primera parte, tenía como objetivo la obtención del depósito de fosfato de calcio sobre sustratos de Ti6Al4V ELI y la segunda, realizar los tratamientos térmicos a las mejores condiciones obtenidas en la primera etapa.

Por medio del diseño experimental estadístico propuesto se analizó en la primera etapa la influencia de las variables independientes estudiadas (concentración del electrolito, pH y voltaje catódico) el tipo de fosfato de calcio obtenido y la respuesta electroquímica del sustrato recubierto. En la segunda parte se evaluó la influencia de la temperatura y el tiempo de residencia del tratamiento térmico sobre el grado de cristalinidad del recubrimiento, y su comportamiento electroquímico en presencia del SBF seleccionado.

En la tabla 10 se presentan las variables independientes, variables dependientes y los parámetros constantes, y en la Tabla 11 los diseños experimentales empleados.

Tabla 10. Selección de las variables a partir de los ensayos preliminares.

<b>ETAPA I</b>		
<b>Variables Independientes:</b>	<b>Variables Dependientes:</b>	<b>Constantes:</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• pH</li> <li>• Voltaje</li> <li>• Concentración de solución para llevar a cabo la electrodeposición</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Parámetros eléctricos. Rp, Admitancias, Capacitancias e Inductancias.</li> <li>• Relación Ca/P.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Celdas</li> <li>• Presión</li> <li>• Tamaño de muestra</li> <li>• Agitación</li> <li>• Tiempo</li> <li>• Temperatura</li> </ul>
<b>ETAPA II</b>		
<b>Variables Independientes:</b>	<b>Variables Dependientes:</b>	<b>Constantes:</b>
<p>Temperatura (°C)</p> <p>Tiempo (Horas)</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Parámetros eléctricos. Rp, Admitancias, Capacitancias e Inductancias.</li> <li>• Grado de cristalinidad</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Presión</li> <li>• Tamaño de muestra</li> <li>• Atmósfera oxidante</li> </ul>

Tabla 11. Selección de las condiciones de ensayo

<b>Variables Independientes:</b>	<b>ETAPA I. 3 VARIABLES A MULTINIVEL FACTORIAL(2*4*2)</b>			
Concentración Ca/P del electrolito precursor del depósito	1.00		1.50	
Voltaje (V)	-5.0	-9.0	-12.0	-15.0
pH	7.0		10.0	
<b>Variables Independientes:</b>	<b>ETAPA II. 2 VARIABLES A MULTINIVEL FACTORIAL(2*3)</b>			
Temperatura (°C)	400	600		800
Tiempo (Horas)	1		2	

A continuación se presenta la matriz experimental para las etapas de la investigación, ver tabla 12 y 13, primera y segunda etapa, respectivamente; cuya variable respuesta es la resistencia a la polarización ( $R_p$  ( $\text{Ohm}\cdot\text{cm}^2$ )).

Tabla 12. Matriz experimental para la obtención del recubrimiento de Fosfato de Calcio sobre el sustrato de Ti6Al4V ELI.

ENSAYOS	Ca/P DEL ELECTROLITO PRECURSOR	pH	VOLTAJE (V)
Blanco	-----	-----	-----
Y1	1.0	10.0	-5
Y2	1.5	10.0	-5
Y3	1.0	7.0	-5
Y4	1.5	7.0	-5
Y5	1.5	10.0	-9
Y6	1.5	7.0	-9
Y7	1.0	10.0	-12
Y8	1.0	7.0	-9
Y9	1.5	7.0	-12
Y10	1.0	7.0	-12
Y11	1.0	10.0	-9
Y12	1.5	7.0	-15
Y13	1.5	10.0	-12
Y14	1.0	7.0	-15
Y15	1.5	10.0	-15
Y16	1.0	10	-15
YD11	1.0	10.0	-9
YD13	1.5	10.0	-12
YD 6	1.5	7.0	-9

Tabla 13. Condición de los tratamientos térmicos para la condición más representativa de la primera etapa de la investigación.

ENSAYOS	Temperatura(°C)	Tiempo(Horas)
Y7-4001	400	1
Y7-6001	600	1
Y7-8001	800	1
Y7-4002	400	2
Y7-6002	600	2
Y7-8002	800	2
Y7-6001D	600	1

### 3.5. ENSAYOS EXPERIMENTALES

Una vez definidas las variables independientes y dependientes en el desarrollo de la presente investigación, se realizaron los ensayos experimentales que fueron desde la obtención del recubrimiento de fosfatos de calcio sobre sustratos de Ti6Al4V ELI, hasta el tratamiento térmico y su respectiva caracterización fisicoquímica y electroquímica.

**3.5.1. Obtención de los recubrimientos de fosfato de calcio.** Según las pruebas preliminares y la revisión bibliográfica realizada, se estableció la matriz experimental (tabla 12), la cual permitió obtener depósitos de fosfato de calcio con relaciones de Ca/P cercanas al fosfato de interés (hidroxiapatita). Los rangos de pH y voltaje utilizados fueron seleccionados con base en las zonas de estabilidad de los fosfatos de calcio observados en el diagrama de Pourbaix.

**3.5.2. Tratamiento térmico a la condición más representativa de la primera etapa de la investigación.** Con el objetivo de evaluar la influencia del tratamiento térmico sobre la cristalinidad y su relación con algunos parámetros electroquímicos de los sustratos recubiertos, se realizó tratamientos térmicos al recubrimiento obtenido bajo las condiciones

experimentales más adecuadas, según resultados de la primera etapa de la investigación; la matriz experimental se presenta en la tabla 13.

**3.5.3. Ensayos electroquímicos.** Para la evaluación electroquímica in Vitro antes y después del tratamiento térmico, se preparó como electrolito de trabajo una solución tipo SBF propuesta por Kokubo <sup>(16)(23)(66)</sup>, ver tabla 14. Este fluido consiste de un fluido acelular simulado inorgánico con concentraciones iónicas similares a las existentes en el fluido humano. Lo anterior, con el fin de reproducir la formación de apatita sobre materiales bioactivos in vitro. Este fluido no sólo es utilizado para evaluar la bioactividad de materiales in vitro, sino también para producir capas de apatita sobre varios materiales en condiciones biomiméticas. Cabe mencionar que antes de emplearse como electrolito, se examinó la estabilidad de la solución, colocando 50 ml de solución en una botella de poliestireno a 36.5 ° C, después de 2 o 3 días se observa si aparecía o no un precipitado; si había algún precipitado, se descartaba.

Tabla 14. Reactivo para la preparación de SBF (pH 7.25, 1 L)

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

Por otra parte en la tabla 15, se muestran los iones presentes en el fluido simulado tipo SBF comparados con los iones presentes en el fluido sanguíneo, y se observó claramente que estaban en el mismo orden de magnitud en cuanto a concentración.

Tabla 15. Concentraciones iónicas del SBF Kokubo y del plasma sanguíneo humano

Iones	Concentración (mmol/dm <sup>3</sup> )	
	Fluido corporal simulado (SBF)	Plasma de sangre humana
Na <sup>+</sup>	142.0	142.0
K <sup>+</sup>	5.0	5.0
Mg <sup>2+</sup>	1.5	1.5
Ca <sup>2+</sup>	2.5	2.5
Cl <sup>-</sup>	147.8	103.0
HCO <sup>3-</sup>	4.2	27.0
HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1.0	1.0
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.5	0.5

Las condiciones para los ensayos electroquímicos empleadas para las curvas potenciodinámicas (extrapolación de Tafel) fueron un potencial de trabajo entre -250 mV a 250 mV respecto al SCE, a una velocidad de barrido de 1mV/segundo. Finalmente, la técnica de EIS se trabajó en un rango de frecuencia entre 100000 a 0.01 Hz, con 7 puntos por década con una amplitud de 30 mV.

**3.5.4. Caracterización fisicoquímica.** Con el fin de evaluar y argumentar criterios de correlación entre el tipo de fosfato de calcio depositado y la respuesta electroquímica del material, antes y después del tratamiento térmico, se realizaron los siguientes ensayos. Análisis de SEM (Microscopía electrónica de barrido) con el fin de obtener la morfología, el grado de porosidad y el tamaño de poro aproximado de los recubrimientos obtenidos. EDS (Energía de Espectroscopia de Dispersión), con el objetivo de realizar análisis elemental del recubrimiento Ca/P; y de esta manera establecer según tablas obtenidas por revisión bibliografica, que tipo de fosfato de calcio

fue depositado. Cabe anotar que además de que se confirmará el Ca y el P en el recubrimiento, se verificó que el recubrimiento correspondiera a un compuesto de Fosfato de calcio, por ello se realizaron ensayos de TFRI (Infrarrojo por transformada de Fourier). Por último se realizó DRX (Difracción de Rayos X) que tuvo como objetivo analizar las fases cristalinas en el recubrimiento, el cual es indispensable para los tratamientos térmicos puesto que fue posible comparar los picos obtenidos y se pudo establecer la relación de la cristalinidad con la respuesta electroquímica.

### **3.6. ANÁLISIS DE RESULTADOS**

Los resultados obtenidos durante el desarrollo de la presente investigación fueron analizados minuciosamente y se muestran en el capítulo de resultados y análisis de resultados.

### **3.7. POSIBLES MECANISMOS DE FORMACIÓN DE FOSFATO DE CALCIO SOBRE SUSTRATOS DE Ti6AL4V ELI**

Se planteó un posible mecanismo teórico de formación de fosfatos de calcio sobre sustratos de Ti6AL4V. Este posible mecanismo fue obtenido mediante una combinación de la revisión bibliográfica y lo que se observó en el laboratorio en el tiempo empleado para el desarrollo de esta investigación.

### **3.8. CONCLUSIONES**

Con base en los resultados obtenidos durante el desarrollo de la presente investigación se redactaron las conclusiones pertinentes para cada caso.

## 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

El contenido de este capítulo corresponde a la presentación de los resultados obtenidos en la presente investigación y su respectivo análisis.

### 4.1. OBTENCIÓN DEL RECUBRIMIENTO DE FOSFATO DE CALCIO POR ELECTRODEPOSICIÓN CATÓDICA (I PARTE)

Se presentan los resultados correspondientes a la obtención del fosfato de calcio sobre los sustratos de Ti6Al4V ELI.

**4.1.1. Caracterización química del sustrato en estudio.** Se realizó un ensayo de composición mediante análisis de fluorescencia de rayos X. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 16 junto con la correspondiente composición química de la aleación Ti6Al4V reportada en la norma ASTM F-136.

Tabla 16. Composición de la aleación de Ti6Al4V ELI.

Composición (%)	C máx.	Fe máx.	N máx.	H máx.	S máx.	O máx.	Al	V	Ti
Aleación de estudio	-----	0.183	-----	-----	0.342	-----	6.102	4.119	88.66
ASTM F-136	0.08	0.25	0.05	0.012	-----	0.13	5.5– 6.5	3.5 – 4.5	Balance

Según los resultados de la tabla 16, se concluye que la aleación de estudio corresponde a una aleación de Ti6Al4V ELI.

**4.1.2. Caracterización química, morfológica y compuestos presentes en los recubrimientos.** Con el fin de evaluar la morfología y composición química elemental de las fases presentes en los recubrimientos obtenidos por la electrodeposición catódica, se realizaron análisis por microscopía

electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de energía dispersa (EDS). Además, se determinó los grupos funcionales presentes en el recubrimiento mediante ensayos de infrarrojo por transformada de Fourier (TFRI). De igual manera se realizó difracción de Rayos X (DRX), para analizar las fases cristalinas presentes en el recubrimiento.

Los resultados obtenidos se presentan a continuación.

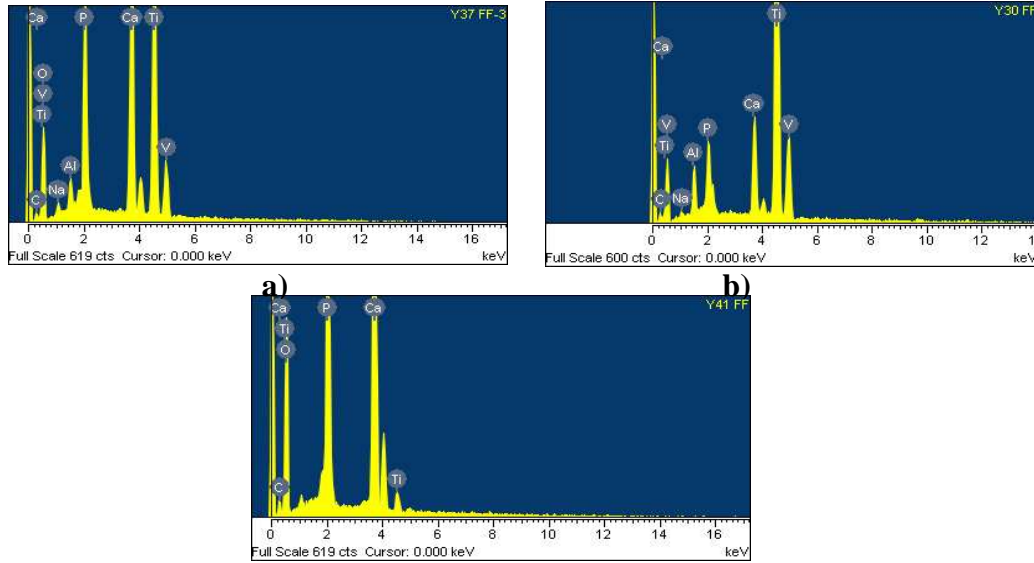
**Caracterización química – Análisis EDS:** en la figura 15 se presentan tres espectros EDS representativos de los recubrimientos obtenidos. En la Tabla 17, se presentan las condiciones de obtención de las muestras:

Tabla 17. Condiciones de obtención de los recubrimientos para los ensayos de EDS.

Recubrimiento	Voltaje	Ca/P del electrolito	pH	Rango Ca/P obtenido
Y3	-5	1,0	7,0	1,28-1,32
Y13	-12	1,5	10	1,5–1,63
Y6	-9	1,5	7,0	1,39-1,54

En los espectros EDS obtenidos, se observa la presencia Ti, Al y V, pertenecientes al sustrato metálico, Ca, P y O que podrían estar formando un compuesto tipo fosfato de calcio. Igualmente, se observan picos relativos a elementos tales como el Na y C, que provienen del reactivo empleado para ajustar el pH del electrolito precursor, y de la degradación parcial del electrodo de grafito usado en la deposición de los recubrimientos, respectivamente.

Figura 15. Espectros EDS obtenidos para las muestras: a)Y3, b)Y13 y c)Y6.



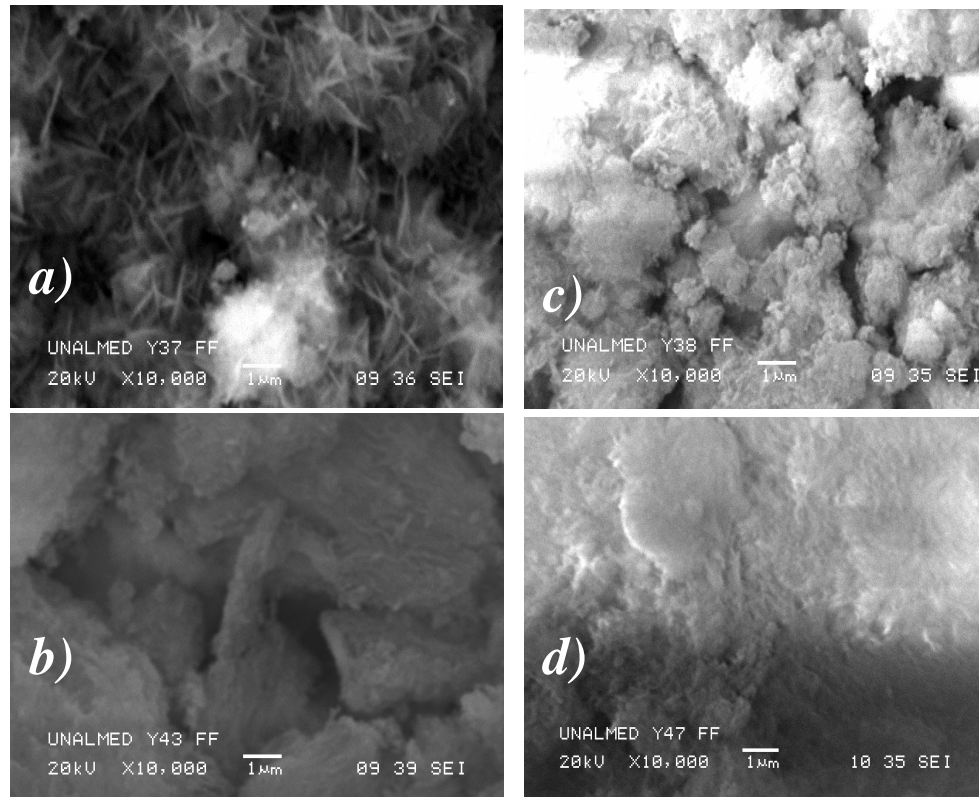
### Caracterización morfológica - Análisis de SEM:

- Influencia del voltaje:** en las figuras 16 (a, b, c y d), se aprecia el efecto del voltaje sobre las características morfológicas de los recubrimientos obtenidos al igual que sobre las relaciones calcio/fósforo para las fases presentes. Las condiciones de cada recubrimiento se muestran en la tabla 18.

Tabla 18. Condiciones de obtención de los recubrimientos para evaluar la influencia del voltaje en la morfología.

Recubrimiento	Voltaje	Ca/P del electrolito	pH	Rango Ca/P obtenido
Y3	-5	1.0	7.0	1,28 – 1,32
Y8	-9	1.0	7.0	1,63
Y10	-12	1.0	7.0	1,40 – 1,46
Y14	-15	1.0	7.0	1,40 – 1,57

Figura 16. Micrografías SEM de recubrimientos obtenidos a Ca/P: 1.0 del electrolito precursor, pH. 7.00; voltajes catódicos de electrodeposición; a) -5 V, b) -9 V; c) -12V y d) -15V. 10000x



La morfología del recubrimiento analizado corresponde a un sistema monofásico. En el caso de la figura 16a, se observan agregados aciculares con diámetros promedios inferiores a 3 µm, cuya relación Ca/P se encuentra entre 1,28 y 1,32. La morfología observada en la figura 16b, corresponde a granos compactos con una relación Ca/P de 1,63 y diámetros promedios superiores a 5 µm. La figura 16c, muestra agregados globulares con diámetros promedios entre 2 y 7 µm, con una relación Ca/P entre 1,40 y 1,46. Finalmente, la figura 16d, muestra un recubrimiento compacto y continuo donde se aprecia un solo grano, con una relación Ca/P entre 1,40 y 1,46.

En la figura 16, se observa una variación en tamaño, forma y compacidad de los recubrimientos, lo cual corresponde con lo reportado por Dumeli y col <sup>(41)</sup>, quienes plantearon que el potencial catódico en el proceso de electrodeposición es un parámetro importante, ya que define el tipo y forma del fosfato de calcio obtenido. En este trabajo de igual manera se observó que al aumentar el voltaje catódico, existió una tendencia al crecimiento de los diámetros promedio de los granos, al igual que aumentó la compactación del recubrimiento. Lo anterior se debe a que un aumento en el campo eléctrico generado, mediante el voltaje aplicado, conduce a una mayor migración de los iones hacia el sustrato, lo que da lugar a un crecimiento en el grano y mayor compacidad del recubrimiento.

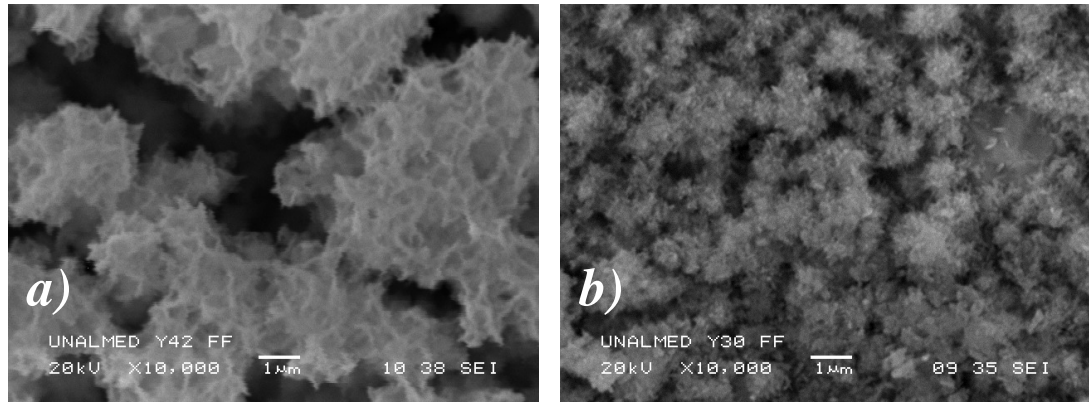
Por otro lado, las relaciones Ca/P de los recubrimientos están en el rango de 1,28 y 1,63, rango en el cual se encuentran algunos fosfatos de calcio comúnmente utilizados en el campo de la ortopedia por sus propiedades de biocompatibilidad y bioconducción <sup>(46)(56)</sup>, tales como TCP, OCP y HA, los cuales pueden precipitar al valor de pH utilizado para la electrodeposición <sup>(60)</sup>.

- **Influencia de la relación Ca/P del electrolito precursor:** en la figura 17, se aprecia el efecto de la relación Ca/P del electrolito precursor sobre las características morfológicas de los recubrimientos obtenidos al igual que sobre las relaciones calcio/fósforo para las fases presentes. Las condiciones de cada recubrimiento están dadas en la tabla 19.

Tabla 19. Condiciones de obtención de los recubrimientos para evaluar la influencia de la relación Ca/P en el electrolito precursor en la morfología.

Recubrimiento	Voltaje	Ca/P del electrolito	pH	Rango Ca/P obtenido
Y7	-12	1,0	10	1,5
Y13	-12	1,5	10	1,5-1,63

Figura 17. Micrográficas SEM de recubrimientos obtenidos a pH: 10, voltajes catódicos de electrodeposición: -12V; a) Ca/P: 1.0 del electrolito precursor b) Ca/P: 1.5 del electrolito precursor. 10000x



La morfología de los recubrimientos analizados en la Figura 17, corresponden a sistemas monofásicos. En la figura 17a, se observan agregados similares a una esponja con un diámetro promedio entre 7 y 12  $\mu\text{m}$  y una relación Ca/P de 1,5. Además, en la Figura 17b, la morfología del depósito corresponde a agregados aciculares con diámetros promedios entre 1 y 3  $\mu\text{m}$  y una relación Ca/P entre 1,5 y 1,63. La disminución en el diámetro promedio de los granos con el aumento de la relación Ca/P del electrolito precursor, puede ser debido al incremento de la cantidad de  $\text{Ca}^{+2}$  disponible sobre el sustrato catódico para la nucleación y crecimiento de los agregados, teniendo en cuenta que a mayor cantidad de núcleos menor el crecimiento de los mismos.

En estos casos, las relaciones Ca/P determinadas en los recubrimientos se encuentran entre 1,5 y 1,63, rango en el cual se encuentran el TCP y HA <sup>(60)</sup>.

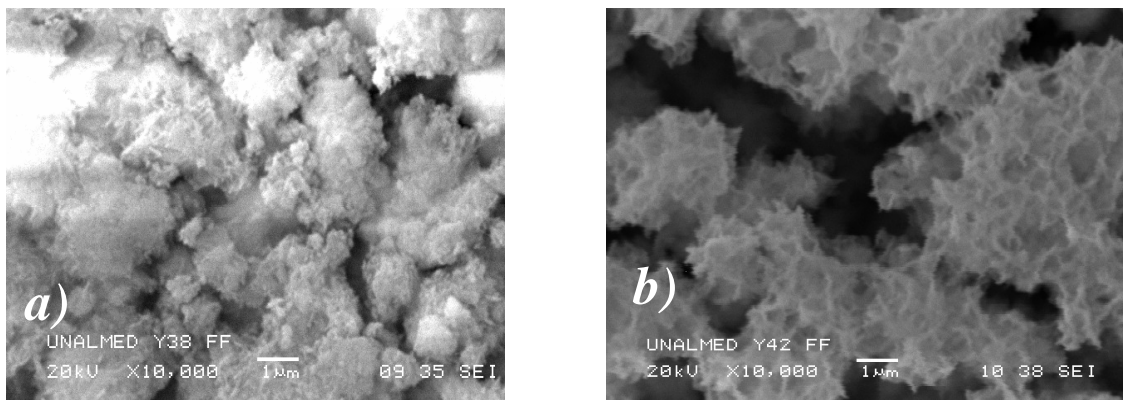
- **Influencia del pH inicial del electrolito precursor:** en las figuras 18, se aprecia el efecto del pH inicial del electrolito precursor sobre las

características morfológicas de los recubrimientos obtenidos al igual que sobre las relaciones calcio/fósforo de las fases presentes. Las condiciones de cada recubrimiento están dadas en la tabla 20.

Tabla 20. Condiciones de obtención de los recubrimientos para evaluar la influencia del pH inicial en el electrolito precursor en la morfología.

Recubrimiento	Voltaje	Ca/P del electrolito	pH	Rango Ca/P obtenido
Y10	-12	1,0	7.0	1,40 – 1,46
Y7	-12	1,0	10	1,5

Figura 18. Micrografías SEM de recubrimientos obtenidos a Ca/P: 1 del electrolito precursor, voltajes catódicos de electrodeposición: -12V; a) pH:7 b) pH:10. 10000x



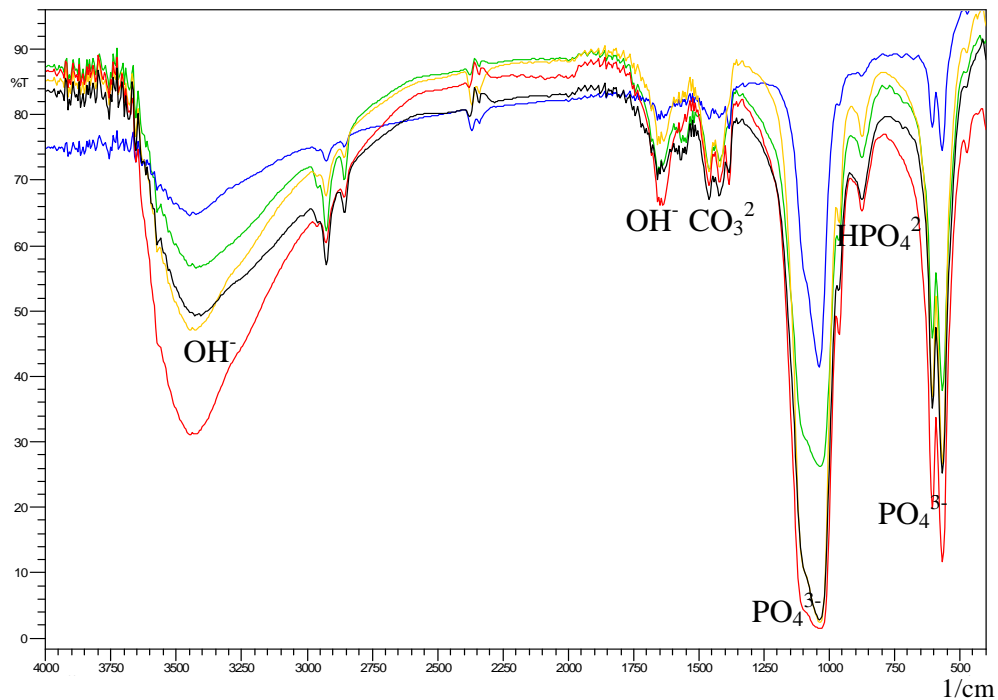
La figura 18a, muestra agregados globulares con diámetros promedios entre 2 y 7  $\mu\text{m}$ , con una relación Ca/P entre 1,40 y 1,46. En la figura 18b, se encuentran agregados tipo esponja con un diámetro promedio entre 7 y 12  $\mu\text{m}$  y una relación Ca/P de 1,5. De la figura 18 se puede concluir que un incremento en el pH conduce a la variación en la morfología y tamaño de los agregados, manteniéndose la relación Ca/P en un rango muy similar.

**Análisis TFIR.** El objetivo de esta técnica fue determinar cualitativamente los grupos funcionales presentes en el recubrimiento obtenido sobre el sustrato de Ti6Al4V ELI y verificar que el calcio y el fósforo determinados en el análisis de composición química estuvieran formando enlaces tipo fosfato. En la figura 19 se presenta la superposición de los espectros observados, de las muestras referenciadas en la tabla 21.

Tabla 21. Condiciones de las muestras analizadas por TFIR.

Recubrimiento	Voltaje	Ca/P del electrolito	pH
Y7(---)	-12	1	10
Y8(---)	-9	1	7
Y9(---)	1,5	7	-12
Y11(---)	1	10	-9
Y15(---)	1,5	10	-15

Figura 19. Espectros TFIR obtenidos.



En la figura 19, se observan los espectros de TFIR para las muestras **Y7, Y8, Y9, Y11 y Y15**. Para todas las muestras se observan los picos de absorción

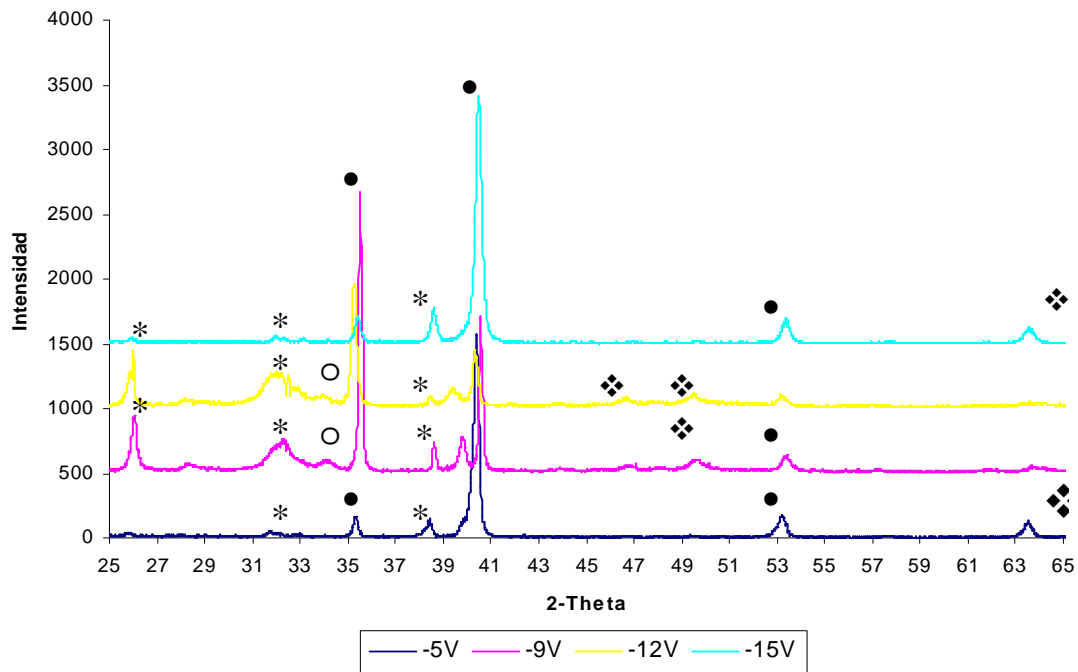
característicos <sup>(13)</sup> de los grupos funcionales fosfatos a 1080 cm<sup>-1</sup> y 580 cm<sup>-1</sup>, de igual manera se observan las bandas de absorción del grupo OH<sup>-</sup>, ubicada en un número de onda de 3450 cm<sup>-1</sup> y 1650 cm<sup>-1</sup>. Son notables los picos característicos del CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> a 1580 cm<sup>-1</sup> y HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> a 870 cm<sup>-1</sup>, estas sustituciones parciales podrían estar relacionadas con la posible presencia de hidroxiapatita carbonatada <sup>(56)</sup>. Los espectros de color amarillo y rojo, que corresponden a las muestras **Y7** y **Y8**, respectivamente; se encuentran los picos más pronunciados de PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> y OH<sup>-</sup>, lo cual indica que cualitativamente corresponden a las muestras que posiblemente tengan la mayor cantidad de fosfato de calcio <sup>(46)</sup>, más específicamente HA, ya que son los picos característicos de este compuesto.

**Análisis por DRX.** Con el fin de determinar el tipo de compuesto cristalino presente en los recubrimientos se realizó ensayos de DRX a las muestras reportadas en la Tabla 22. El análisis cualitativo de las fases presentes se realizó mediante comparación del perfil observado con los perfiles de difracción reportados en la base de datos PDF-2 del International Centre for Diffraction Data (ICDD). Los patrones de difracción de rayos x obtenidos se muestran en las Figuras 20,21 y 22, los datos de intensidad están dados en unidades arbitrarias

Tabla 22. Condiciones de las muestras analizadas por DRX.

Recubrimiento	Voltaje(V)	Ca/P del electrolito	pH	Compuesto obtenido
<b>Y3</b>	-5	1	7	Hidroxiapatita(HA)
<b>Y8</b>	-9	1	7	Hidroxiapatita(HA) Anatasa(TiO <sub>2</sub> )
<b>Y10</b>	-12	1	7	Hidroxiapatita(HA) Anatasa(TiO <sub>2</sub> ) Whitlockita(TCP)
<b>Y14</b>	-15	1	7	Hidroxiapatita(HA)
<b>Y7</b>	-12	1	10	Hidroxiapatita(HA) Anatasa(TiO <sub>2</sub> )
<b>Y13</b>	-12	1,5	10	Hidroxiapatita(HA) Anatasa(TiO <sub>2</sub> )

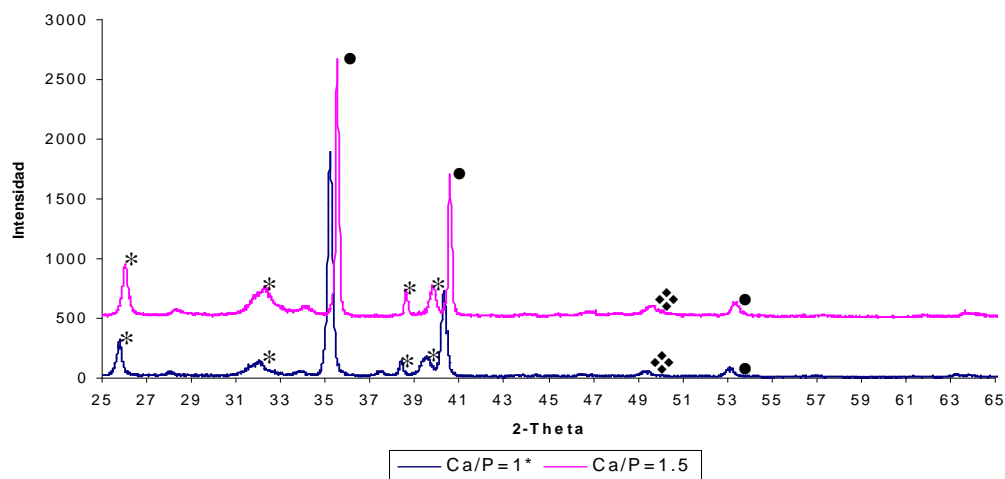
Figura 20. Difractogramas de recubrimientos obtenidos a Ca/P: 1.0 del electrolito precursor, pH. 7.00; a diferentes voltajes catódicos de electrodeposición.



**Nota:** Donde HA (\*),TCP(o), Ti(●),Anatasa(◆)



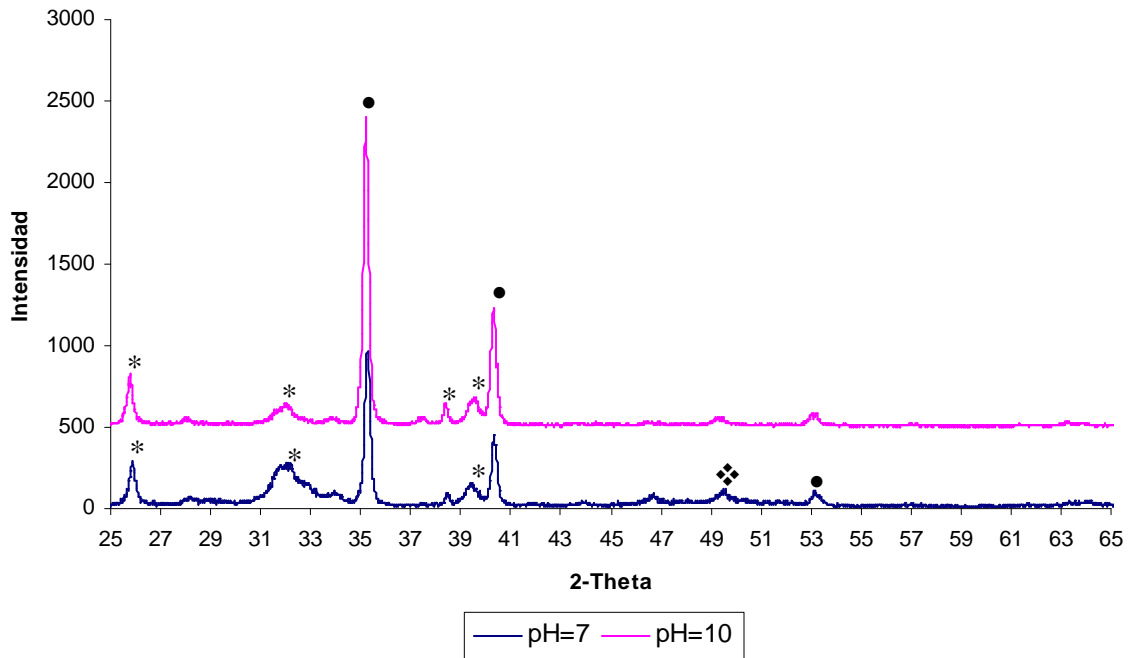
Figura 21. Difractogramas de recubrimientos obtenidos a pH: 10, voltajes catódicos de electrodeposición: -12V; a diferentes relaciones Ca/P del electrolito precursor.



**Nota:** Donde HA (\*),TCP(o), Ti(●),Anatasa(◻).



Figura 22. Difractogramas de recubrimientos obtenidos a Ca/P: 1.0 del electrolito precursor, voltajes catódicos de electrodeposición: -12V; a diferentes pH.



**Nota:** Donde HA (\*),TCP(o), Ti( ),Anatasa( ) .

En los difractogramas que se presentan en la figuras 20, 21 y 22, se observa que los recubrimientos electrodepositados catódicamente sobre los sustratos de Ti6Al4V ELI, corresponden a fosfatos de calcio, más específicamente a hidroxiapatita.

Por otra parte cabe destacar que la muestra Y10 se presentó TCP (Fosfato tricálcico). Por lo tanto se concluye que las relaciones Calcio- Fósforo obtenidas mediante la técnica instrumental EDS, no son confiables ya que no permite concluir el tipo de fosfato de calcio <sup>(41)</sup>. De igual manera los difractogramas cambian muy poco en cuanto a forma y tamaño de cada pico característicos de los compuestos obtenidos.

**4.1.3. Ensayos electroquímicos del sistema sustrato- deposito obtenidas por electrodeposición catódica.** Es indispensable determinar, a partir de la estabilidad electroquímica del depósito si el sistema puede o no llegar a emplearse como biomaterial, por ello se realizaron pruebas electroquímicas de corriente directa como curvas de polarización potenciodinámicas (Extrapolación Tafel). La técnica LPR no se utilizó puesto que no se aplica a materiales recubiertos <sup>(29)</sup>, y para el caso particular no se obtuvieron resultados muy satisfactorios, de igual manera se empleó la técnica de corriente alterna denominada EIS, la cual permite estudiar fenómenos electroquímicos más sensibles, y obtener los circuitos equivalentes que simulan lo que sucede en la interfase metal-deposito, deposito-solución <sup>(23)</sup>.

**Curvas de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).** Esta técnica se empleó con el fin de obtener información acerca de los procesos faradaicos que ocurren en la interfase sustrato- deposito- electrolito. Los estudios de EIS fueron realizados a potencial de circuito abierto y se emplearon muestras de Ti6Al4V con un área superficial expuesta de 0.81 cm<sup>2</sup> como electrodo de trabajo. Los espectros de impedancia fueron realizados en un rango de frecuencia de 100.000 a 0.01 Hertz con una amplitud de 35 mV.

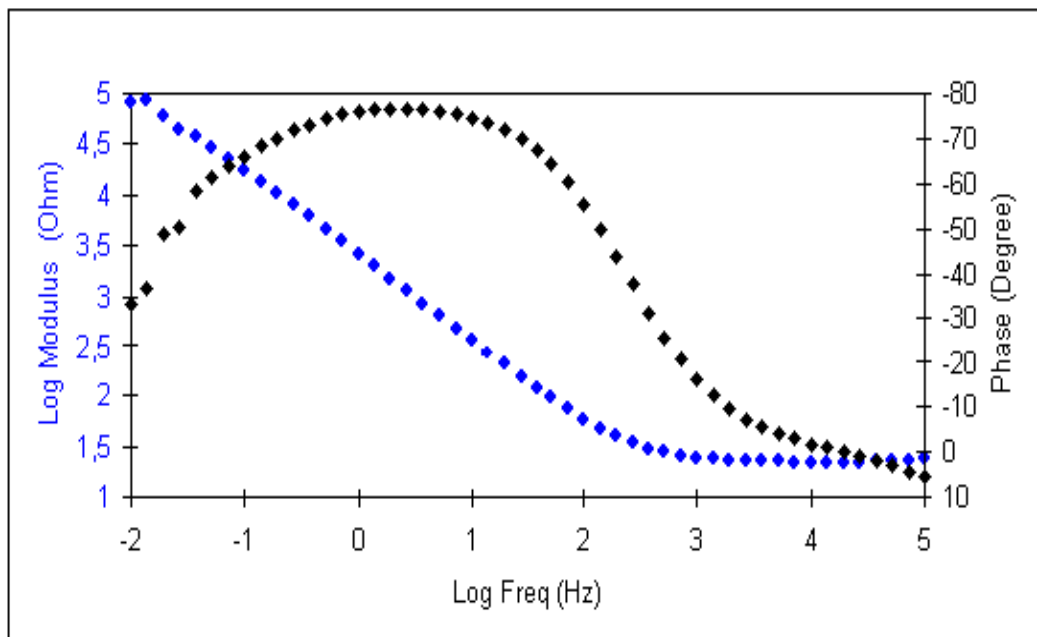
Para facilitar el análisis de los distintos diagramas de Bode, se propuso subdividirlos en tres zonas: altas, medias y bajas frecuencias <sup>(57)</sup>:

1. La zona de alta frecuencia (100.000 a 1000 Hz), valores del  $|Z|$  con el ángulo de fase cerca a 0, que caracteriza la resistencia óhmica del sistema,  $R_s$ , incluye entre otros, la resistencia del electrolito, geometría de la celda, la impedancia de los conductores y la del electrodo de referencia.

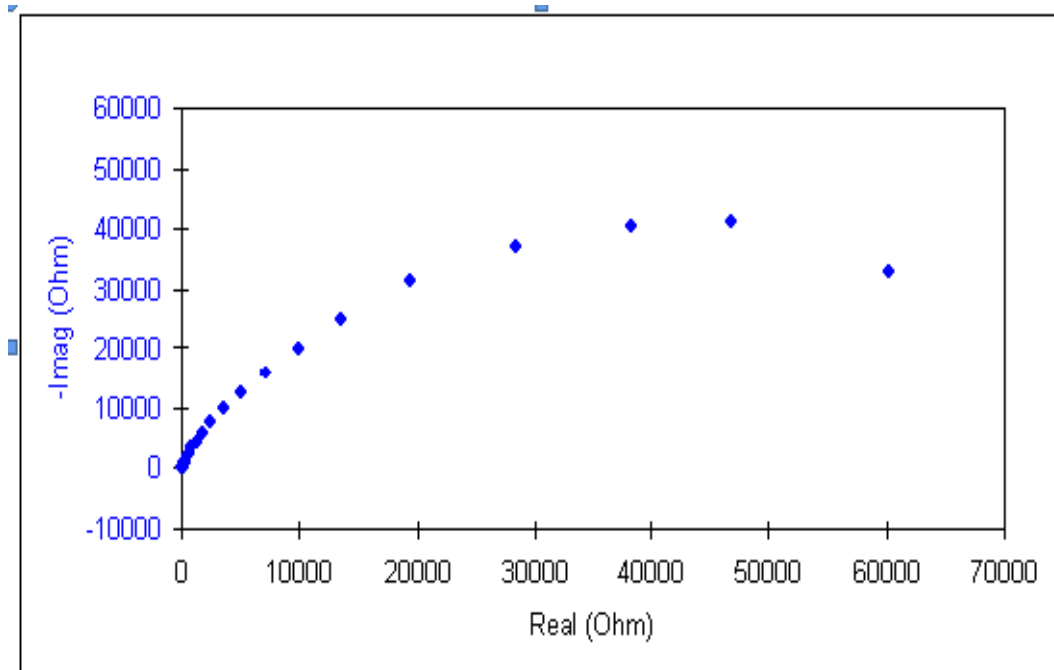
2. La región de media o intermedia frecuencia (1000 a 1 Hz) tiene el máximo ángulo de fase y presenta, regularmente, una pendiente de -1 en la gráfica  $\text{Log } |Z|$  versus  $\text{Log}$  frecuencia, cuya respuesta describe los procesos faradaicos y fenómenos físicos y químicos que suceden en la interfase recubrimiento/electrolito.
3. La región de baja frecuencia (1 a 0.01 Hz aprox.) permite estudiar los fenómenos que se suceden o tienen lugar en la interfase de metal/recubrimiento, los cuales pueden ser de transferencia de carga, de transferencia de masa (difusión o migración) o algún otro proceso.

A continuación se presentan los diagramas de Bode y de Nyquist, para algunas muestras recubiertas en esta investigación.

Figura 23. Diagramas Bode y Nyquist de la muestra de Ti6Al4V ELI sin recubrimiento a) y b), respectivamente.



a)



b)

La figura 23, corresponde a los diagramas Bode y Nyquist de la muestra de Ti6Al4V ELI sin recubrimiento, al analizar el diagrama de Bode se obtiene una resistencia a la polarización de **64301.24 ohm\*cm<sup>2</sup>**, de igual manera se observa una sola constante de tiempo en todo el rango de frecuencia, ya que no hay cambio de la pendiente Log F versus Log Z; ésto claramente es un comportamiento capacitivo, que corresponde a la formación de un domo en la gráfica del ángulo de fase en **- 78 °** y una pendiente de **-0.8641** en la gráfica Log |Z| versus Log F, entre 100 y 10000 Hertz, este comportamiento es típico de una capa pasiva de óxido sobre Ti6Al4V ELI <sup>(23)</sup>. Esta misma respuesta se evidencia en el diagrama Nyquist con la formación de un solo domo o semicírculo. Este comportamiento se representa por un modelo de circuito equivalente tipo Randles, el cual se debe a la formación de una capa de óxido de titanio no homogéneo, ya que dicho domo en el gráfico de Nyquist tiene forma de un semicírculo depresado. Esta depresión puede ser atribuida a heterogeneidades superficiales tales como la rugosidad, la cual

causa una distribución no uniforme de la densidad de corriente a través de la superficie <sup>(43)</sup>. Una posible causa es, que las muestras antes de ser electrodepositadas fueron tratadas químicamente con el fin de obtener un nivel de rugosidad que favoreciera la adherencia del recubrimiento obtenido <sup>(23)(40)(46)(63)</sup>.

• **Influencia del voltaje:** en la figura 24, se aprecia el efecto del voltaje sobre el comportamiento electroquímico del sistema sustrato- depósito cuando fue expuesto en SBF. Las condiciones de cada recubrimiento están dadas en la tabla 23.

Tabla 23. Condiciones de obtención de los recubrimientos para evaluar la influencia del voltaje en la respuesta electroquímica.

Recubrimiento	Voltaje	Ca/P del electrolito	pH	Resistencia a la polarización (Ohm*cm <sup>2</sup> )
Y3	-5	1	7	9366.2730
Y8	-9	1	7	11768.085
Y10	-12	1	7	19599.489
Y14	-15	1	7	9170.7390

La figura 24 muestra los diagramas Bode y Nyquist de la muestra de Ti6Al4V ELI recubiertas de fosfato de calcio mediante electrodeposición catódica a Ca/P: 1.0 del electrolito precursor y pH. 7.00; a voltajes catódicos de electrodeposición de -5, -9 y -12 V, muestras **Y3**, **Y8** y **Y10**, respectivamente. Los diagramas Nyquist presentaron dos constantes de tiempo, las cuales se presentan en un rango independiente de la frecuencia, en otras palabras hace referencia a una traslapación en la transferencia de carga, entre una capa compacta y una capa irregular de fosfato de calcio, lo cual fue a su vez verificado por SEM; se podría decir que el comportamiento electroquímico es similar a la muestra de Ti6Al4V ELI sin recubrimiento, ver figura 23. Si se

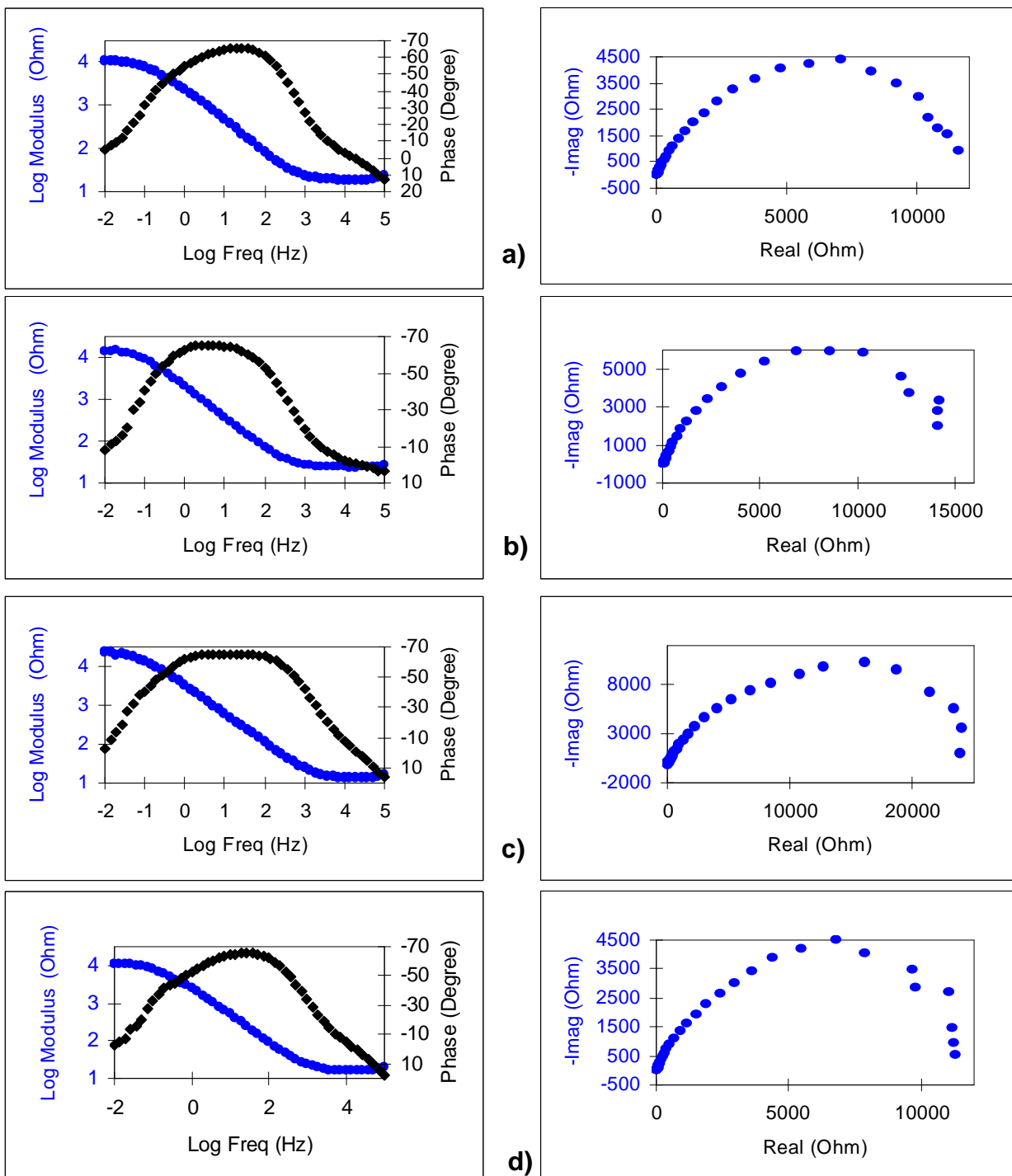
hace referencia a los diámetros de cada uno de los semicírculos, se observa que poseen resistencia a la polarización menores que la muestra sin recubrimiento; lo cual implica que estos sistemas son menos capacitivos cuando esta presente el recubrimiento; lo antes mencionado fue comprobado por el cálculo de las pendientes en la gráfica  $\text{Log } |Z|$  versus  $\text{Log } F$ , entre 100 y 10000 Hertz , cuyos valores fueron **-0.7453**, **-0.7296** y **- 0.7324**, para las muestras **Y3**, **Y8** y **Y10**, respectivamente y con ángulos máximos de fase alrededor de **-70°**, lo cual indica una mayor velocidad de corrosión al compararla con las muestras de Ti6Al4V ELI sin recubrimiento.

En los diagramas de Bode para voltajes de -15V (**Y14**), se observan dos cambios de pendiente tanto a media como a baja frecuencia, lo que permite concluir que el sistema posee dos constantes de tiempo que representan una capa no homogénea y una capa compacta de fosfato de calcio, respectivamente.

La primera constante de tiempo se encuentra entre 1000 y 10000 Hz, que corresponde a un ángulo máximo de **-69.62°**, y un valor de la pendiente en la gráfica del modulo de impedancia de **-0.7286**. Esta constante de tiempo se atribuye a un comportamiento faradaico de la interfase recubrimiento irregular/electrolito.

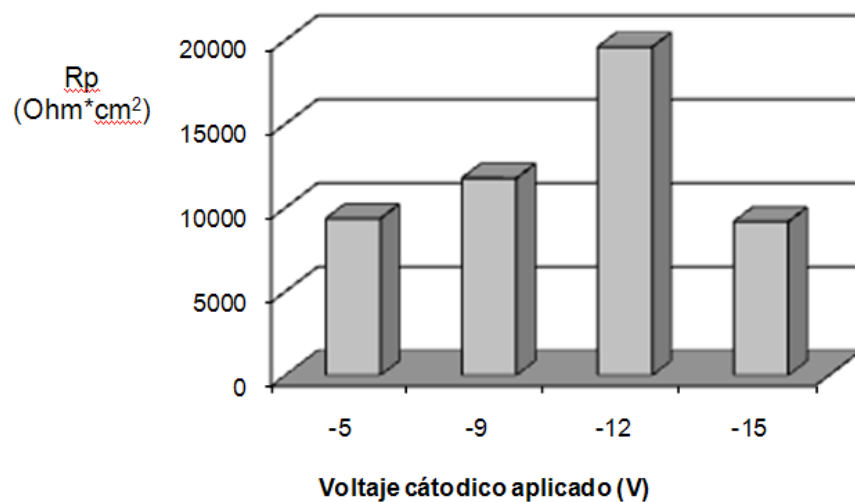
La segunda constante de tiempo se presenta entre 1 y 1000 Hz, con un ángulo de fase de **-39.5°**, una pendiente de **-0.3316** en la gráfica del modulo de impedancia, y hace referencia al comportamiento faradaico de la interfase sustrato/recubrimiento compacto.

Figura 24. Espectros de Bode y Nyquist de los recubrimientos obtenidos a Ca/P: 1.0 del electrolito precursor y pH: 7.0 a diferentes voltajes, a)-5V, b)-9V, c)-12V y d)-15V.



En la figura 25 se graficó la influencia del voltaje aplicado para llevar a cabo la electrodeposición de los fosfatos de calcio sobre la resistencia a la polarización.

Figura 25. Influencia del voltaje aplicado para llevar a cabo la electrodeposición de los fosfatos de calcio sobre la resistencia a la polarización.



En esta figura, se observa que las mayores resistencias a la polarización fueron determinadas para un voltaje catódico de -12 V, muestra **Y10**, seguida de los voltajes -9, -5 y -15 V, muestras **Y8**, **Y3** y **Y14**, respectivamente, las cuales presentaron una resistencia a la polarización del mismo orden. La muestra que presentó la más alta resistencia a la polarización, no corresponde a una relación de Ca/P cercana a la del HA de 1.67, según referencias bibliográficas <sup>(22)(28)(50)</sup>.

La muestra (**Y10**) corresponde, según análisis de EDS, a un sistema monofásico cuya relación Ca/P es cercano a 1.5, este valor corresponde al TCP; pero según el análisis de DRX se observan trazas de este compuesto

y en mayor proporción de la HA, por lo anterior se concluye que las relaciones Ca/P obtenidas no son un parámetro absoluto para definir el tipo de fosfato de calcio. Para verificar este comportamiento electroquímico, es mejor analizar la figura 20 donde se observa que para la muestra **Y10**, los picos más representativos de la HA presentan la mayor cristalinidad teniendo en cuenta que son los más pronunciados y angostos.

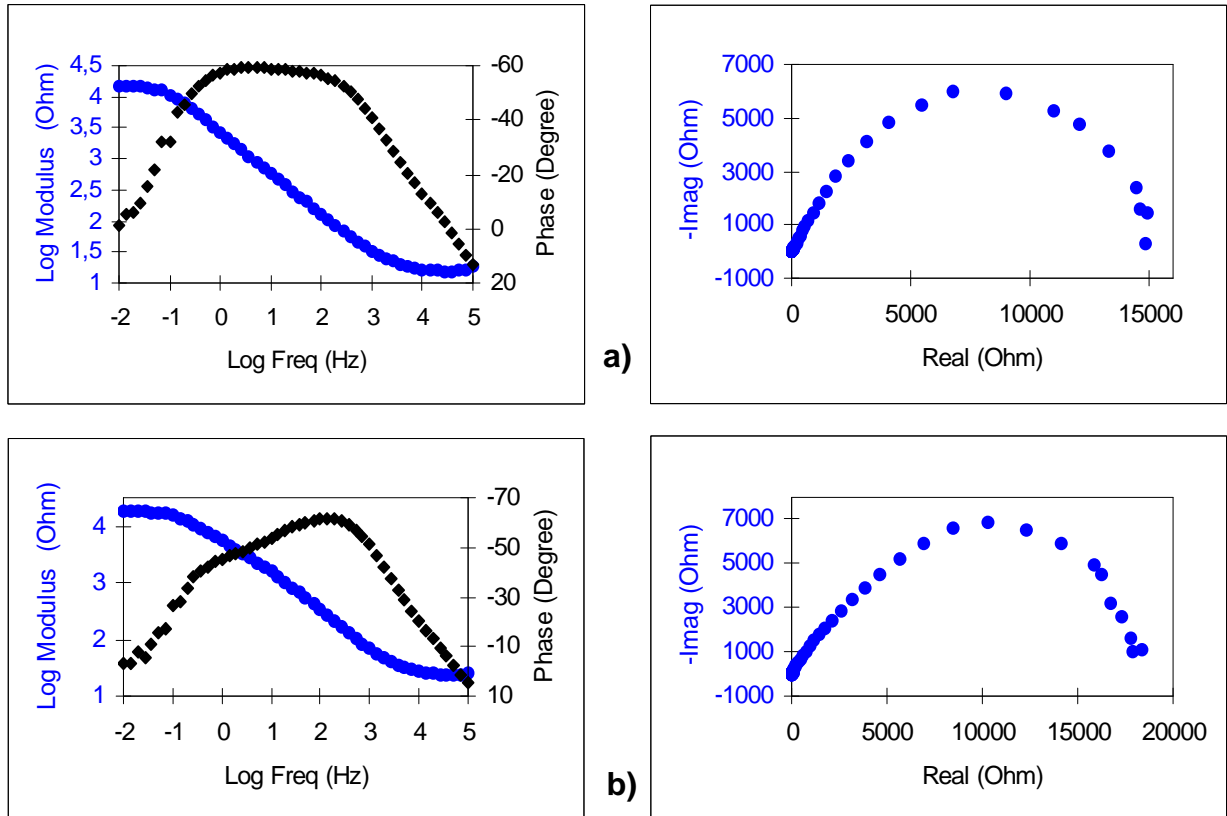
La muestra **Y15** presentó una disminución en la  $R_p$ , debido posiblemente a una pérdida de adherencia en el recubrimiento o a efectos de porosidad del recubrimiento en la interfase metal/recubrimiento; por otra parte la capa de fosfato electrodepositado a estas condiciones de voltaje podría haber crecido tanto que posiblemente tuvo lugar un desprendimiento de la misma, lo antes mencionado está directamente relacionado con la densidad de carga producida por el voltaje aplicado.

• **Influencia de la relación Ca/P del electrolito precursor:** en la figura 26, se observa el efecto de la relación Ca/P del electrolito precursor sobre las características electroquímicas de los depósitos de fosfato de calcio obtenidos. Las condiciones de cada recubrimiento están dadas en la tabla 24.

Tabla 24. Condiciones de obtención de los recubrimientos para evaluar la influencia de la relación Ca/P del electrolito precursor en la respuesta electroquímica.

Recubrimiento	Voltaje	Ca/P del electrolito	pH	Resistencia a la polarización (Ohm*cm <sup>2</sup> )
<b>Y7</b>	-12	1,0	10	12232.458
<b>Y13</b>	-12	1,5	10	15177.456

Figura 26. Curvas de EIS de los recubrimientos obtenidos a voltaje de -12V, pH: 10.0 a diferentes Ca/P del electrolito precursor, a)Ca/P: 1 y b)Ca/P:1.5.



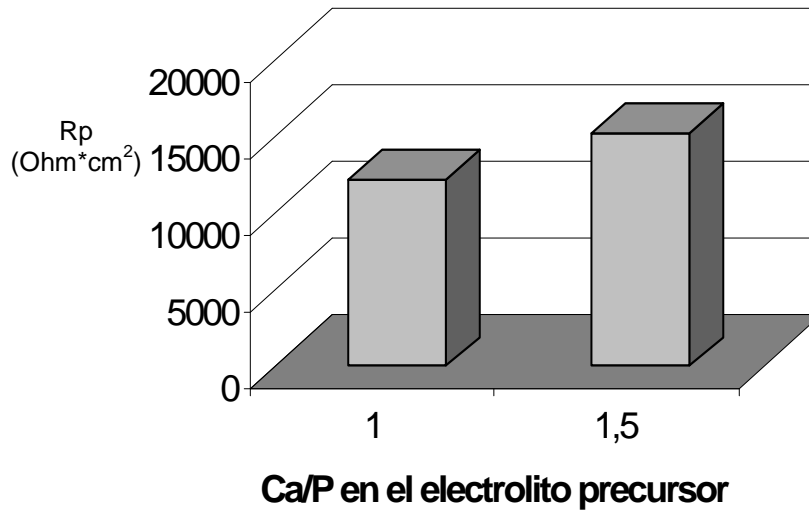
La figura 26 muestra los diagramas Bode y Nyquist de la muestra de Ti6Al4V ELI con recubrimiento de fosfato de calcio obtenido mediante electrodeposición catódica a voltaje de -12V, pH: 10 y diferentes Ca/P del electrolito precursor 1.0 y 1.5, muestras Y7 y Y13, respectivamente. Para esta variable se observan dos comportamientos electroquímicos diferentes, para el caso de la figura 26a, de acuerdo al diagrama Nyquist y diagrama de Bode, se presenta un comportamiento con dos constantes de tiempo similar al presentado en las muestras Y3, Y8 y Y14. En la gráfica 26a de Log Frecuencia versus ángulo de fase se observa un máximo con un valor de **-60°** y un cambio de pendiente en la gráfica del modulo de impedancia de **-0.6641**.

En el diagrama de Bode para una relación Ca/P de 1.5 del electrolito precursor figura 26b, se observan dos cambios de pendiente, tanto a media como a baja frecuencia, concluyendo que el sistema posee dos constantes de tiempo, comportamiento muy similar al expuesto en la figura 24d, pero cabe destacar que las dos constante de tiempo en este caso están muy bien definidas. Con base en lo anterior, se puede decir que la presencia de dos constantes de tiempo indica dos respuestas faradaicas diferentes, una de la capa compacta de fosfato de calcio a baja frecuencia, y otra debido a heterogeneidades superficiales, a media y alta frecuencia, las cuales pueden estar presentes en la formación del fosfato de calcio bajo las condiciones de trabajo expuestas. La primera constante de tiempo se encuentra entre 1000 y 10000 Hz, ésta se manifiesta con un valor de **-65.45°**, y una pendiente en la gráfica del modulo de impedancia de **-0.7315**, esta constante de tiempo se puede asociar al comportamiento faradaico de la interfase recubrimiento irregular/electrolito. La segunda constante de tiempo se presenta entre 1 y 1000 Hz, con ángulo de fase de **-47.5 °**, una pendiente de **-0.3812** que se asocia al comportamiento faradaico de la interfase sustrato/recubrimiento compacto.

Este tipo de comportamientos faradaicos pueden ser descritos a través de un modelo de elementos resistivos y capacitivos mediante un circuito equivalente. El modelo que más se ajusta, asume que el depósito de fosfato de calcio sobre el sustrato de Ti6Al4V ELI posee dos capas, una interna y la otra externa; las cuales están formadas del mismo fosfato de calcio. La capa interna, denominada capa barrera, que crece directamente sobre la superficie del sustrato de Ti6Al4V, y la capa externa con una estructura irregular, tal como se puede observar en las micrografías SEM.

En la figura 27 se muestra la influencia de la relación Ca/P del electrolito precursor sobre la resistencia a la polarización.

Figura 27. Influencia de la relación Ca/P en el electrolito precursor sobre la resistencia a la polarización.



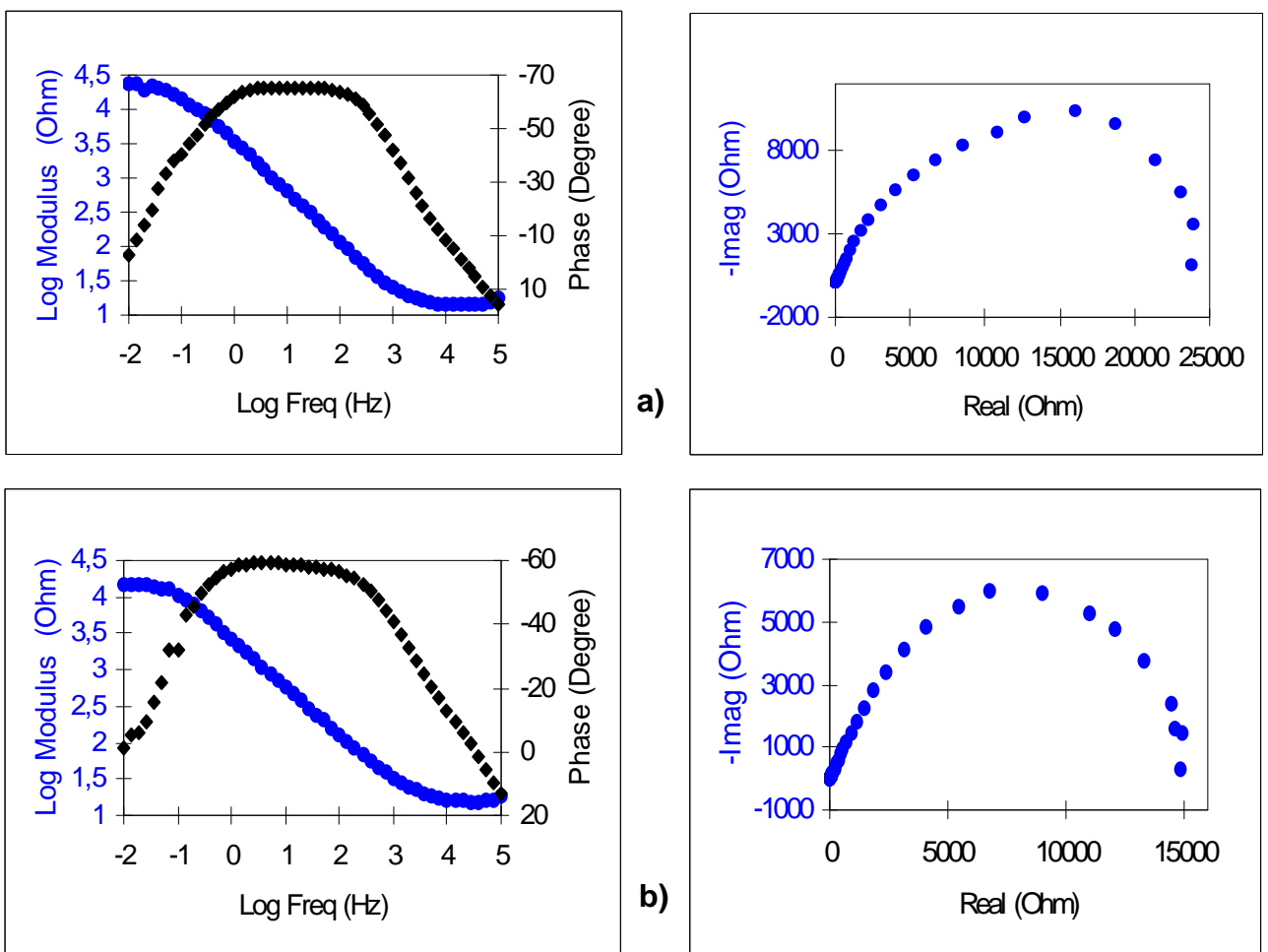
Se observa que la mayor resistencia a la polarización se presentó para una relación de Ca/P en el electrolito precursor de 1.5 (muestra **Y13**). Las muestras **Y7** y **Y13** presentaron relaciones Ca/P cercanas a 1.5 en el recubrimiento electrodepositado, según análisis de EDS (Tabla 19). Para verificar este comportamiento electroquímico se analizó el difractograma de la figura 21 donde la muestra **Y13** presentó los picos más representativos de la HA, los cuales son un poco más pronunciados y angostos que los de la muestra **Y7**, indicando una mayor cristalinidad.

• **Influencia del pH inicial del electrolito precursor:** en la figura 28, se observa el efecto del pH inicial del electrolito precursor sobre las características electroquímicas de los depósitos de fosfato de calcio obtenidos. Las condiciones de cada recubrimiento están dadas en la tabla 25.

Tabla 25. Condiciones de obtención de los recubrimientos para evaluar la influencia del pH inicial del electrolito precursor en la respuesta electroquímica.

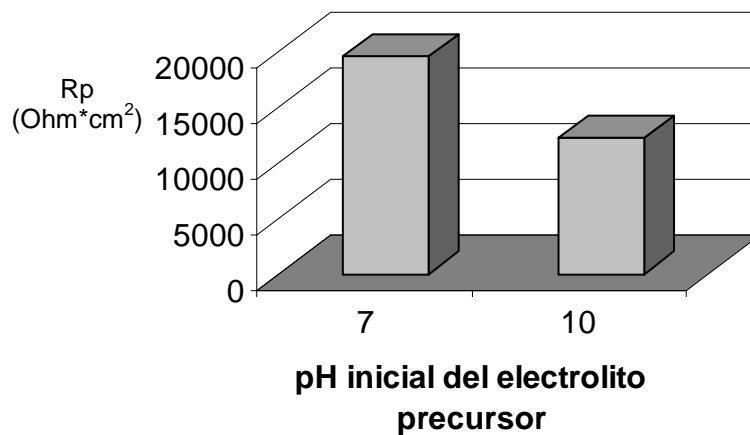
Recubrimiento	Voltaje	Ca/P del electrolito	pH	Resistencia a la polarización (Ohm*cm <sup>2</sup> )
Y10	-12	1,0	7.0	19599.489
Y7	-12	1,0	10	12232.458

Figura 28. Curvas EIS de los recubrimientos obtenidos a voltaje de -12V, Ca/P del electrolito precursor: 1.0, a diferentes pH, a) pH:7 y b) pH: 10.



En el diagrama Nyquist y el diagrama de Bode se observa dos constantes de tiempo traslapadas para ambas muestras. Se observa que el ángulo de fase en la muestra a pH de 7 (**Y10**) es de **-70°**, con una pendiente de **-0.734**; para la muestra a pH.10 (**Y7**), se observa un comportamiento menos capacitivo con un ángulo máximo de **-60°** y una pendiente de **-0.6641**.

En la figura 29 se grafica la influencia del pH inicial del electrolito precursor sobre la resistencia a la polarización.



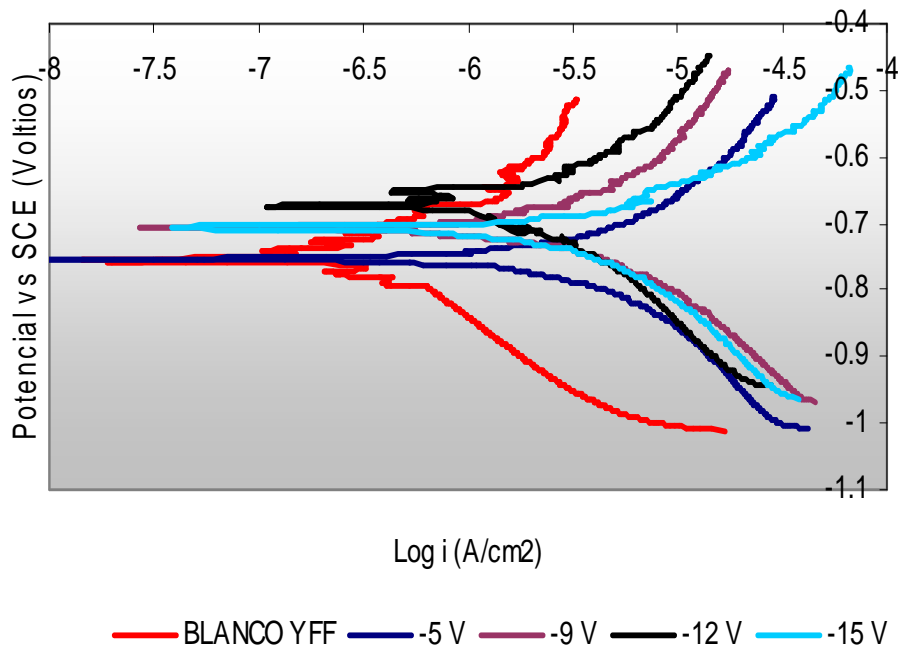
Se observa que las mayores resistencias a la polarización fueron obtenidas a pH 7 para la muestra **Y10**. Para corroborar este comportamiento electroquímico al cambiar el pH inicial del electrolito precursor, se analizó el difractograma de la figura 22.

Finalmente, la tendencia general bajo estas condiciones de ensayos, es que la muestra blanco (Ti6Al4V ELI sin recubrimiento) es más capacitiva que los recubrimientos obtenidos a las condiciones expuestas anteriormente, pero cabe destacar que, aunque los sistemas sustrato-depósito son menos capacitivos (menor resistencia a la polarización), se obtuvieron

recubrimientos de carácter bioactivos que podrían favorecer la oseointegración del hueso sobre el implante.

**Curvas de polarización potenciodinámica (Extrapolación de Tafel).** Con esta técnica se evaluó las velocidades de corrosión por medio de la extrapolación de las pendientes anódicas y catódicas y de igual manera permitió corroborar lo expuesto en el análisis de EIS. En la figura 30, se observa que a  $-12\text{V}$  se presentaron los potenciales mas positivos, lo cual indica, una mayor estabilidad, desde el punto de vista termodinámico, seguido por los voltajes  $-15\text{ V}$  y  $-9\text{ V}$ , los cuales poseen un orden de magnitud similar, y finalmente, el blanco y la muestra obtenida a  $-5\text{V}$ . Por otra parte, la muestra blanco presentó una activación más rápida, lo cual indica que la capa protectora de  $\text{TiO}_2$  se formó mas rápido, por lo que conlleva a menores velocidades de corrosión. El control que se observa en la zona catódica es netamente transferencia electrónica.

Figura 30. Curvas de polarización potenciodinámica de los recubrimientos obtenidos a  $\text{Ca/P: } 1.0$ ,  $\text{pH:}7$  del electrolito precursor a diferentes voltajes catódicos de electrodeposición.



En general las velocidades de corrosión obtenidas por extrapolación de las pendientes de Tafel para los diferentes voltajes a estas condiciones de trabajo fueron muy similares y menores que el blanco debido a que todo el sistema tendió a tener un control por transferencia de masa. Esto se debe posiblemente a que se presenta una solubilidad parcial de los fosfatos de calcio recubiertos sobre la aleación de trabajo, debido a la interacción que ocurre entre el sistema sustrato- depósito - electrolito (SBF). Cabe mencionar que se presentó un aumento en la velocidad de corrosión de las muestras recubiertas de fosfato de calcio, pero también cabe destacar que con el recubrimiento se obtuvo una mayor bioactividad puesto que los recubrimientos obtenidos corresponden a fosfatos de calcio y estos poseen esta propiedad hablándolo desde el campo biomédico.

**4.1.4. Circuitos equivalente planteados para la primera etapa de la investigación.** Uno de los objetivos de este trabajo fue obtener un circuito equivalente que simulara el comportamiento faradaico y no faradaico que se llevaba a cabo en la interfase metal - depósito, depósito – solución. Cabe anotar que existe una cantidad de circuitos que pueden proporcionar un buen ajuste a los datos. Por esta razón es importante realizar una adecuada selección del circuito equivalente, en el cual los elementos resistivos, capacitivos e inductivos, tengan un significado físico con el proceso que se esté llevando a cabo.

Para todas las muestras trabajadas tanto en la primera como en la segunda etapa de la investigación, se presentaron semicírculos con depresión (no están bien definidos) en los diagramas de Nyquist; donde el grado de depresión está directamente relacionado con las interferencias en la transferencia electrónica y expresado mediante los denominados elementos de fase constante <sup>(18)(23)(43)</sup>. La impedancia del componente de fase constante está determinada por la siguiente expresión:

$$Z_{CPE(\omega)} = \frac{1}{Q(j\omega)^n} \quad (12)$$

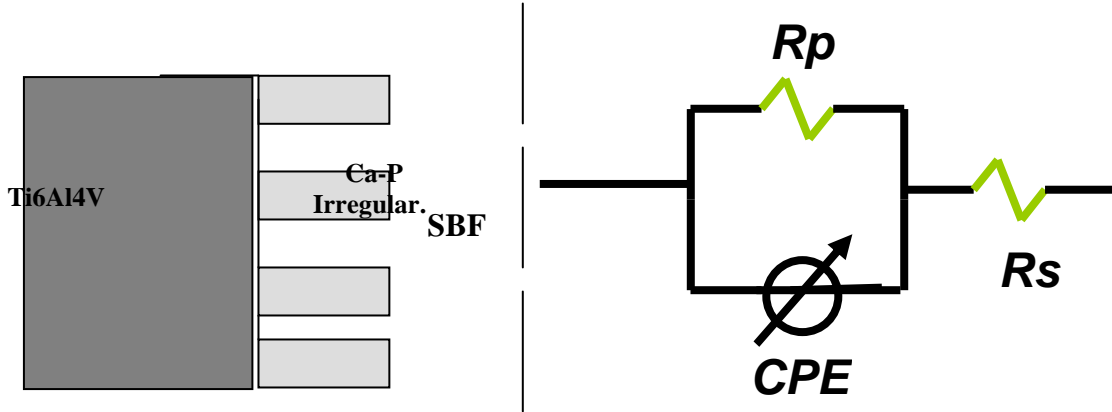
El exponente  $n$  del CPE es el factor relacionado con la distribución no uniforme de corriente debido a la presencia de las diferentes heterogeneidades presentes en los recubrimientos, éste se puede cuantificar al graficar Logaritmo de la Frecuencia versus Logaritmo negativo del componente de imaginaria de la impedancia <sup>(43)</sup>. El parámetro  $Q$  es una constante que representa la capacitancia ideal.

Los valores del exponente  $n$  varían entre 1 y -1. Aquellos sistemas donde el exponente  $n = 1$  y el valor del ángulo de fase es  $-90^\circ$  corresponden al comportamiento de un capacitor o capacitancia ideal o pura. Mientras que sistemas donde el exponente  $n = 0$  y  $n = -1$  corresponden al comportamiento de un resistor puro o de un inductor puro, respectivamente.

Con base en el grado de traslapación de las constantes de tiempo presentadas en los casos estudiados en la primera etapa de la investigación, se dividieron en dos tipos de circuitos equivalentes.

**Circuito equivalente tipo Randles.** El primer modelo de circuito equivalente, ver figura 31, corresponde a las muestras **Y3, Y5, Y6, Y7, Y8, Y10 y Y12** las cuales pueden ser representadas de forma simplificada, por medio de un circuito tipo Randles en el cual el CPE reúne y representa la información de la doble capa de la interfase metal/recubrimiento y recubrimiento/electrolito,  $R_s$  representa la resistencia del electrolito, y  $R_p$  es la resistencia a la polarización, y mide la estabilidad electroquímica del sistema expuesto a un fluido simulado tipo SBF.

Figura 31. Circuito equivalente del modelo  $Z(w)=R_s(R_p[CPE])$ .

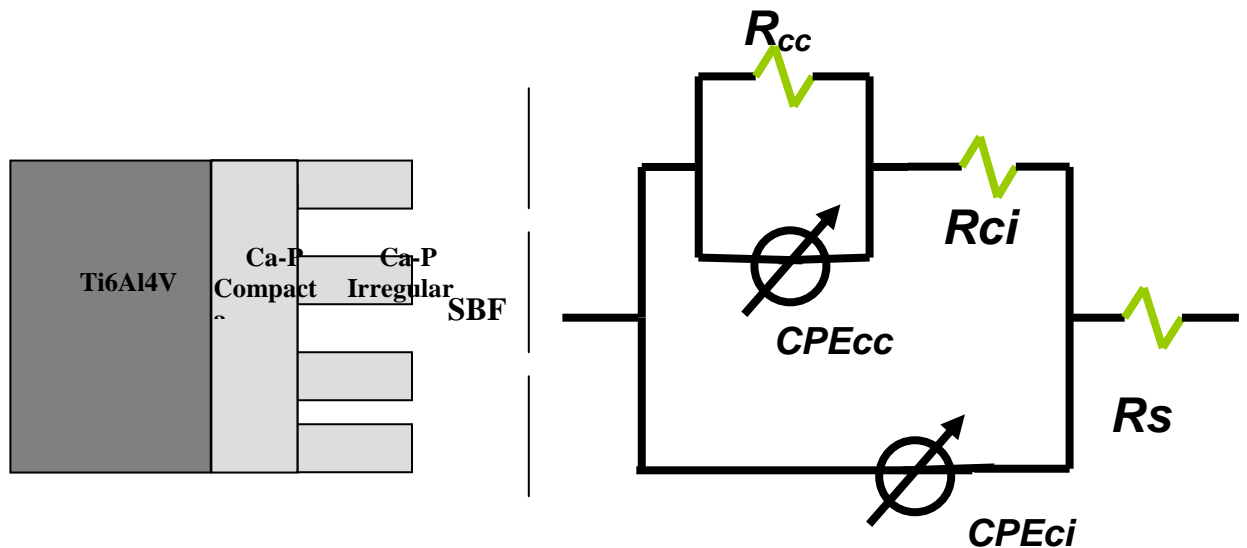


**Circuito equivalente tipo multicapa.** Las muestras que presentan este comportamiento electroquímico en SBF, ver figura 32, son **Y1, Y2, Y4, Y9, Y11, Y13, Y14, Y15 y Y16**, las cuales registraron la presencia de dos constante de tiempo, una entre media y alta frecuencia que está relacionada directamente con una capa de fosfato irregular, y otra entre media y baja frecuencia, la cual hace referencia a una capa compacta de fosfato de calcio.

En este caso  $R_s$  representa la resistencia del electrolito,  $CPE_{cc}$  representa la capacitancia de la doble capa metal/recubrimiento o capa de fosfato de calcio compacta y  $CPE_{ci}$  representan la capacitancia de la doble capa recubrimiento/electrolito o capa de fosfato de irregular,  $R_{ci}$  es la resistencia de la capa que se relaciona directamente con el compuesto poroso (no homogéneo) electrodepositado sobre el sustrato, y  $R_{cc}$  es la resistencia de la capa compacta de fosfato de calcio. En estas condiciones no se observaron procesos difusionales en lo que respecta a la impedancia de Warburg, ya que los coeficientes  $n_2$  correspondientes a la capa externa (irregular) no son cercanos a 0.5. De igual manera al analizar los valores de  $n_1$  y  $n_2$ , que representan capa externa (irregular) y capa interna (compacta), presentados

en la tabla 26. Permite demostrar el efecto de adherencia del recubrimiento sobre la transferencia de carga, puesto que  $n_2$  comparado con  $n_1$  es más bajo. Los datos electroquímicos obtenidos por las diferentes técnicas electroquímicas empleadas se presentan en la tabla 26.

Figura 32. Circuito equivalente del modelo  $Z(w)=R_s(R_{ci}[CPE_{ci}].R_{cc}[CPE_{cc}])$ .



**4.1.5. Análisis Estadístico.** Se usó un paquete estadístico para analizar los resultados de la tabla 26 en la cual se utilizó como variable respuesta la resistencia a la polarización, la cual definió la estabilidad del depósito obtenido expuesto a un fluido simulado tipo SBF, y además se definieron las variables independientes más influyentes.

En el diagrama de Pareto (figura 33), se observa que las variables de mayor influencia desde el punto de vista estadístico son, la interacción entre la relación calcio/fósforo en el electrolito precursor y el pH del mismo. Por otra parte de las variables independientes de mayor a menor relevancia son relación Ca/P, voltaje y pH.

Tabla 26. Datos electroquímicos obtenidos por las diferentes técnicas electroquímicas empleadas en la obtención del recubrimiento de Fosfato de Calcio sobre sustratos de Ti6Al4V ELI. Donde, Rs: Resistencia de la solución, Rci: Resistencia de capa irregular, Rcc: Resistencia de capa compacta, Rp: Resistencia a la polarización, CPEci: Capacitancia de capa irregular y CPEcc: Capacitancia Capa compacta

ENSAYOS	i (mA/cm <sup>2</sup> ) * Extrapolación de Tafel	Rs (Ohm* cm <sup>2</sup> )	R ci (Ohm* cm <sup>2</sup> )	Cci (F/ cm <sup>2</sup> )	n1	R cc (Ohm* cm <sup>2</sup> )	Ccc (F/ cm <sup>2</sup> )	n2	Rp (Ohm* cm <sup>2</sup> )
Blanco	1.41E-4	19.15	64301.24	5.06E-5	0.8641	-----	-----	-----	64301.24
Y1	8.91E-4	21.87	11008.718	3.46E-5	0.7296	-----	-----	-----	11008.718
Y2	1.50E-4	17.01	3263.45	1.58E-5	0.7597	27617.873	1.85E-4	0.3602	30881.331
Y3	8.91E-4	16.69	9366.27	2.50E-5	0.7453	-----	-----	-----	9366.27
Y4	2.51E-4	15.9	2107.96	5.46E-5	0.6745	15738.590	3.65E-4	0.3969	17846.568
Y5	5.25E-4	13.3	17890.713	2.70E-5	0.7332	-----	-----	-----	17890.713
Y6	1.66E-3	13.57	5891.0004	4.77E-5	0.7379	-----	-----	-----	5891.0004
Y7	7.24E-4	13.06	12232.458	3.83E-5	0.7315	-----	-----	-----	12232.458
Y8	8.31E-4	21.28	11768.085	6.94E-5	0.7296	-----	-----	-----	11768.085
Y9	2.51E-4	24.14	1502.42	3.18E-5	0.7817	8962.2632	1.84E-4	0.4804	10464.827
Y10	7.59E-4	11.88	19599.489	2.73E-5	0.7324	-----	-----	-----	19599.489
Y11	1.58E-3	12.24	997.30	3.59E-5	0.8197	9408.8628	9.01E-5	0.3329	10406.151
Y12	4.57E-4	11.55	13280.679	3.95E-5	0.8006	-----	-----	-----	13280.679
Y13	3.16E-4	19.94	818.09	5.26E-6	0.7315	14359.388	3.59E-5	0.3812	15177.456
Y14	8.91E-4	13.31	1039.24	2.96E-5	0.7286	8131.5657	1.48E-4	0.3316	9170.7390
Y15	4.57E-4	14.30	367.999	4.01E-5	0.8031	12909.934	2.16E-4	0.5978	13277.925
Y16	2.14E-3	13.3	1039.24	2.96E-5	0.7819	8131.5616	1.48E-4	0.4239	9170.7965
YD11	1.65E-3	16.61	1174.91	3.46E-5	0.7652	8870.0289	8.39E-5	0.3512	10044.934
YD13	3.05E-4	14.2	818.82	3.95E-6	0.6925	12796.909	3.48E-5	0.3751	13615.731
YD 6	1.5E-3	20.95	6375.3893	3.33E-5	0.6989	-----	-----	-----	6375.3893

Figura 33. Graficas estandarizado de Pareto

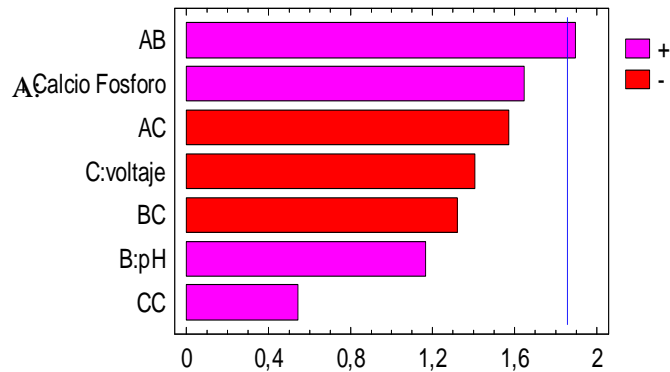
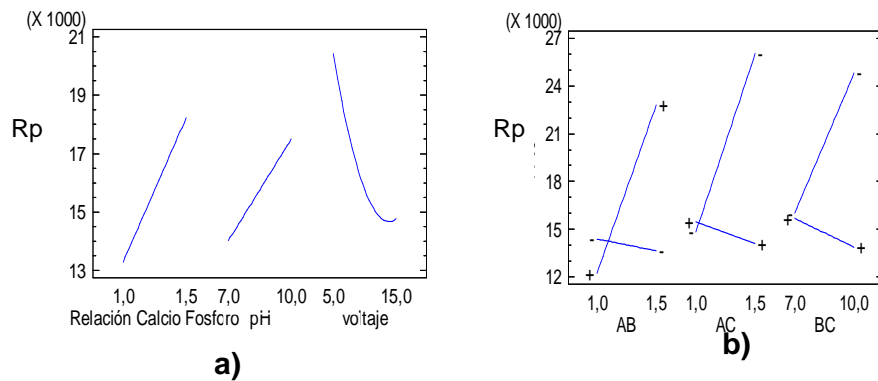


Figura 34. Diagrama de efectos principales y gráfico de interacciones para la obtención del fosfato de calcio sobre los sustratos de Ti6Al4V ELI mediante electrodeposición catódica a) y b), respectivamente.



En las figuras 34-a y b. se muestra el diagrama de efectos principales y los gráficos de iteraciones, respectivamente. Bajo estas condiciones se observa que incrementos en las variables independientes tales como relación calcio – fósforo, pH y disminución en los voltajes produce resistencias a la polarización más altas, pero cabe destacar que a voltajes de -5 V, a diferentes pH y relaciones calcio fósforo, no se obtuvieron recubrimientos uniformes.

En la figura 34b, se obtienen los valores más altos de resistencia a la polarización para un pH de 10 y relación Ca/P de 1.50; a voltajes bajos y una relación Ca/P de 1.50, y finalmente a pH de 10 y a voltajes bajos.

La ecuación de la regresión que se ajustó a los datos experimentales obtenidos en la primera parte de la investigación fue:

$$\begin{aligned} R_p = & 25368,4 - 29280,0 \cdot \text{Relación Calcio Fósforo} - 4768,03 \cdot \text{pH} + \\ & 4131,47 \cdot \text{voltaje} + 7578,08 \cdot \text{Relación Calcio Fósforo} \cdot \text{pH} - \\ & 2526,09 \cdot \text{Relación Calcio Fósforo} \cdot \text{voltaje} - 353,904 \cdot \text{pH} \cdot \text{voltaje} \\ & + 73,4331 \cdot \text{voltaje}^2. \end{aligned} \quad (13)$$

El modelo presentado en la ecuación 13, se ajusta únicamente a las condiciones de trabajo, donde se observa claramente como la iteración Ca-P y pH aumentan en gran medida la resistencia a la polarización del sistema, cabe destacar que el R-cuadrado (ajustado para g.l.) fue del **65,8854%**.

La respuesta optimizada para las mejores condiciones de trabajo analizada desde el punto de vista estadístico fue relación Calcio – Fósforo en el electrolito precursor de 1,5, pH de 10,0 y voltaje de -5,0 V.

**4.1.6. Mecanismos de Electrodeposición de Fosfatos de Calcio.** El mecanismo de electrodeposición de los iones calcio y fosfato sobre sustratos de Ti6Al4V ELI involucra tres etapas, una primera que corresponde a las reacciones de óxido-reducción, una segunda etapa a las reacciones ácido-base, y una tercera que hace referencia a la precipitación del fosfato de calcio.<sup>(41)(46)(53)</sup> Cabe destacar que el proceso empleado en la presente investigación es un proceso, tipo electrolítico por lo cual fue necesario aplicar un voltaje externo suministrado por una fuente.

El proceso fue catódico lo que implicó utilizar voltajes negativos, en éste caso el cátodo fue la muestra de Ti6Al4V ELI previamente atacada químicamente, y limpiada adecuadamente para obtener unos resultados adecuados de uniformidad y de adherencia del depósito. En los

experimentos se utilizó el grafito como ánodo con una distancia entre cátodo y ánodo de 1,5 cm. En la figura 35 se presenta un esquema de los iones presentes en el electrolito precursor.

Las tres etapas antes mencionadas para llevarse a cabo la formación de los fosfatos de calcio sobre el sustrato en estudio, se presentan a continuación.

• **Reacciones de Reducción:**

En la primera etapa hace referencia a las reacciones de óxido - reducción que tuvieron lugar en la interfase sustrato-electrolito:

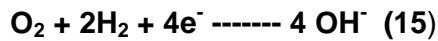
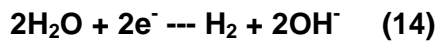
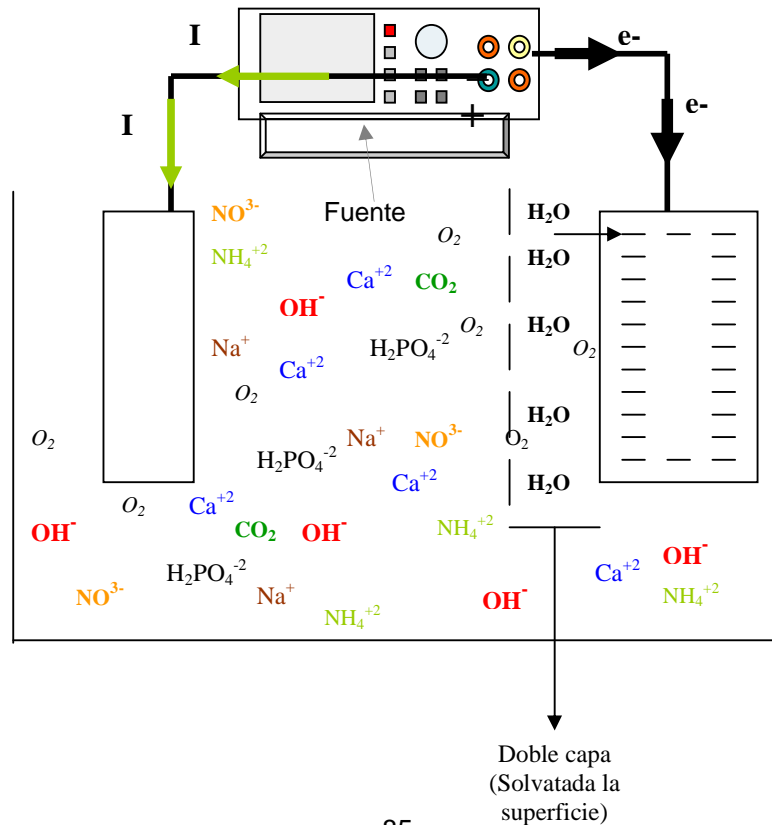


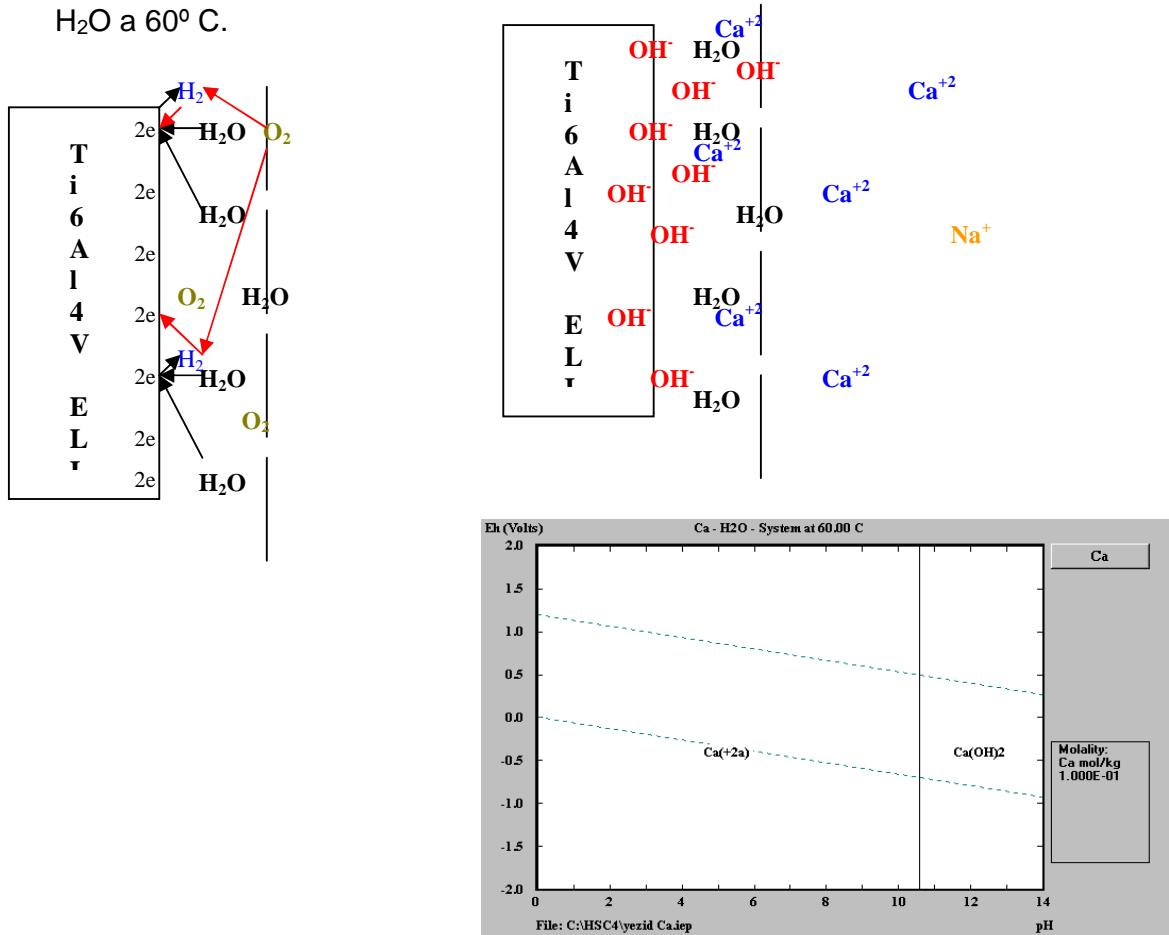
Figura 35. Iones en el electrolito precursor del recubrimiento de fosfato de calcio sobre sustratos de Ti6Al4V ELI.



Estas reacciones dieron lugar a un aumento localizado del pH en los alrededores del cátodo lo cual implicó una saturación de iones  $\text{OH}^-$  en la interfase cátodo- electrolito que permitió que se cargara negativamente la interfase para que los iones calcio, mediante fuerzas electrostáticas, fueran atraídos a la superficie, de igual manera estos iones dieron lugar a que se presentaran las reacciones ácido-base, que se mostraran mas adelante. En la figura 36 se presenta este mecanismo propuesto.

Debido al campo eléctrico y a las fuerzas electrostáticas, los iones calcio se ubican primero sobre la superficie seguidos por iones monovalentes de sodio. Es importante controlar el pH de tal manera que no se precipiten hidróxidos de calcio, si se observa el diagrama de Pourbaix, ver figura 36, a pH mayores de 10,5, puede ocurrir la precipitación de estos hidróxidos.

Figura 36. Primera etapa del mecanismo y el Diagrama de Pourbaix Ca-H<sub>2</sub>O a 60° C.



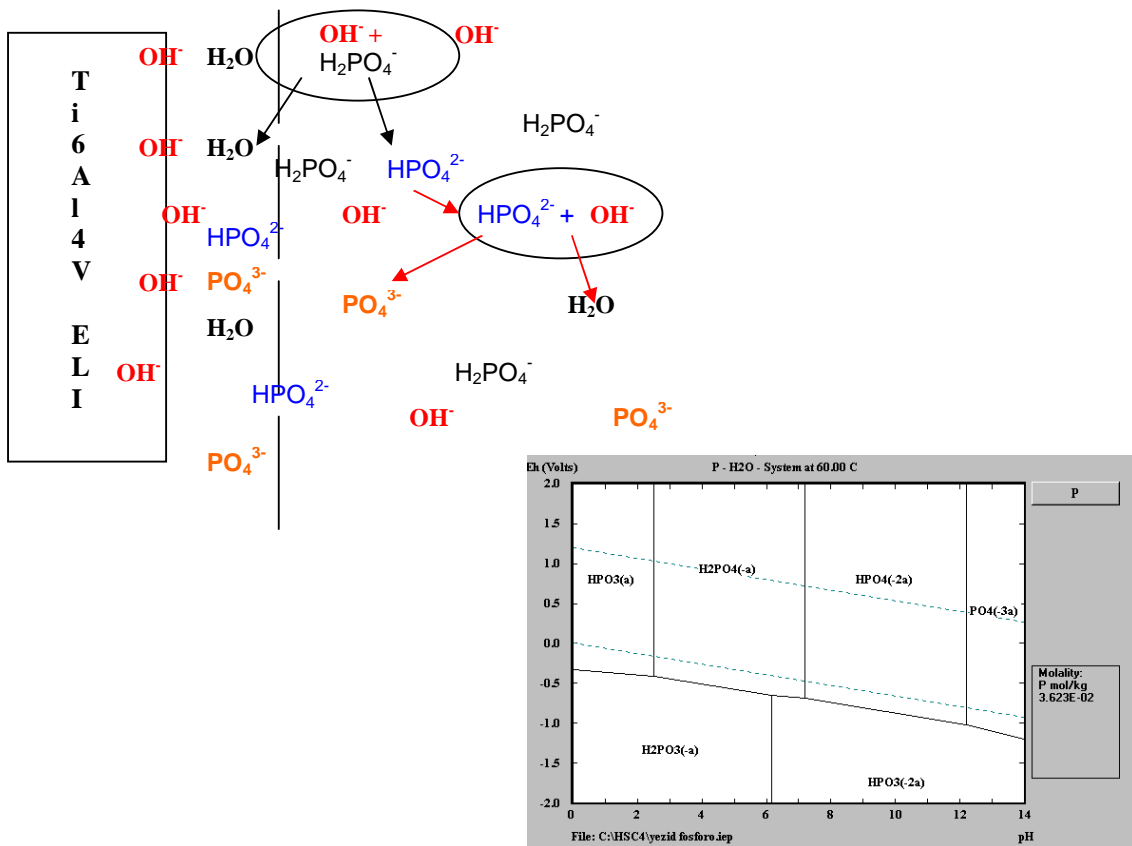
- **Reacciones Ácido – Base:**

Los iones  $\text{OH}^-$  que se generan en el cátodo, inducen las reacciones de la segunda etapa que son las reacciones ácido – base indispensables para que se forme los iones  $\text{PO}_4^{3-}$  y  $\text{HPO}_4^{2-}$ , reacciones (16) y (17). Esta etapa se esquematiza en la figura 37.



Debido a la formación de los hidroxilos en la etapa anterior, y mediante el voltaje aplicado, se generaron las condiciones tanto termodinámicas, como cinéticas para que pudiera llevar a cabo la formación de los iones  $\text{PO}_4^{3-}$  mediante reacciones ácidos – base, las cuales pueden llevarse a cabo, tanto en el seno de la solución como en la interfase sustrato – electrolito.

Figura 37. Segunda etapa del mecanismo y Diagrama de Pourbaix P-H<sub>2</sub>O a 60°C



En el diagrama de Pourbaix P-H<sub>2</sub>O, se observa que a pH básicos de 12 se presentó el ión fosfato, el cual fue necesario para dar lugar a la formación de HA, pero cabe destacar que a estas condiciones se observa la precipitación del hidróxido de calcio, por tal motivo los pH de trabajo estuvieron entre 7 y 10.

- **Reacciones de Precitación:**

La tercera etapa corresponde a la precipitación de los fosfatos de calcio sobre el sustrato en estudio. Para que se lleve la precipitación debe existir una relación estequiométrica adecuada entre todos los iones que están en solución, por tal motivo se debe tener presente las cantidades de iones calcio y fósforo en solución, la cual correspondió a la otra variable independiente estudiada. Algunas de las reacciones de precipitación presentadas fueron las siguientes:

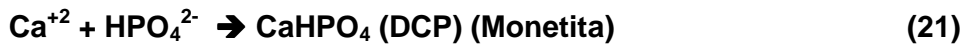
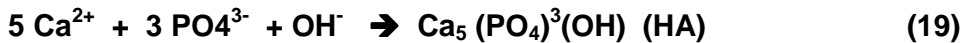
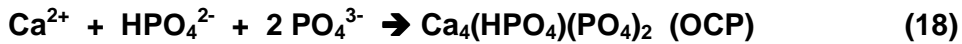
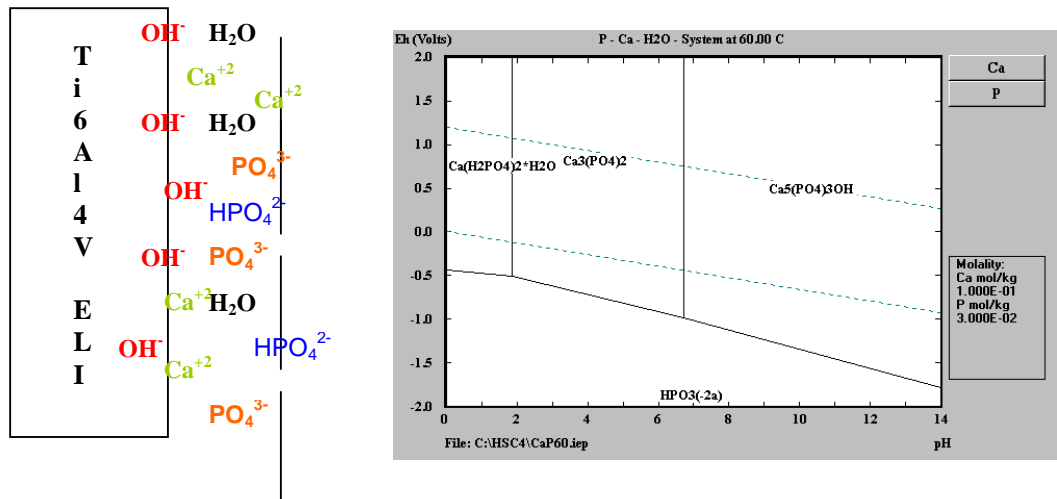


Figura 38. Tercera etapa del mecanismo; y el Diagrama de Pourbaix Ca-P-H<sub>2</sub>O a 60°C



## 4.2 TRATAMIENTOS TÉRMICOS A UNA CONDICIÓN EXPERIMENTAL DE LA PRIMERA PARTE (II PARTE)

Con el objetivo de evaluar la influencia de los tratamientos térmicos sobre la cristalinidad y su relación con algunos parámetros electroquímicos de los sustratos recubiertos, se realizaron ensayos de DRX, EIS y Tafel, a una de las condiciones establecidas en el diseño experimental de la primera etapa de la investigación, a esta se le realizó tratamientos térmicos. La condición empleada y la matriz de experimentos para llevar a cabo dicho proceso, se muestran en las tablas 27 y 28, respectivamente.

Tabla 27. Condición de obtención de los recubrimientos para evaluar la influencia de los Tratamientos térmicos en la respuesta electroquímica.

Recubrimiento	Voltaje	Ca/P del electrolito	pH
Y7	-12	1,0	10

Tabla 28. Condición de los tratamientos térmicos para la muestra Y7.

ENSAYOS	Temperatura(°C)	Tiempo(Horas)
Y7-4001	400	1
Y7-6001	600	1
Y7-8001	800	1
Y7-4002	400	2
Y7-6002	600	2
Y7-8002	800	2
Y7-6001D	600	1

**4.2.1. Ensayos Electroquímicos del sistema sustrato - depósito con tratamiento térmico.** Las técnicas electroquímicas empleadas en esta etapa de la investigación fueron Tafel y EIS, con los mismos parámetros de la primera parte.

### **Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS).**

- **Influencia de la temperatura:** en la figura 39, se aprecia el efecto de la temperatura del tratamiento térmico para un tiempo de residencia

constante de una hora, sobre el comportamiento electroquímico del sistema sustrato- depósito cuando fue expuesto en SBF. Las condiciones de cada recubrimiento tratado térmicamente se presenta en la tabla 29.

Tabla 29. Condiciones de los tratamientos térmicos para las muestras Y7 para evaluar la influencia de la temperatura sobre la respuesta electroquímica.

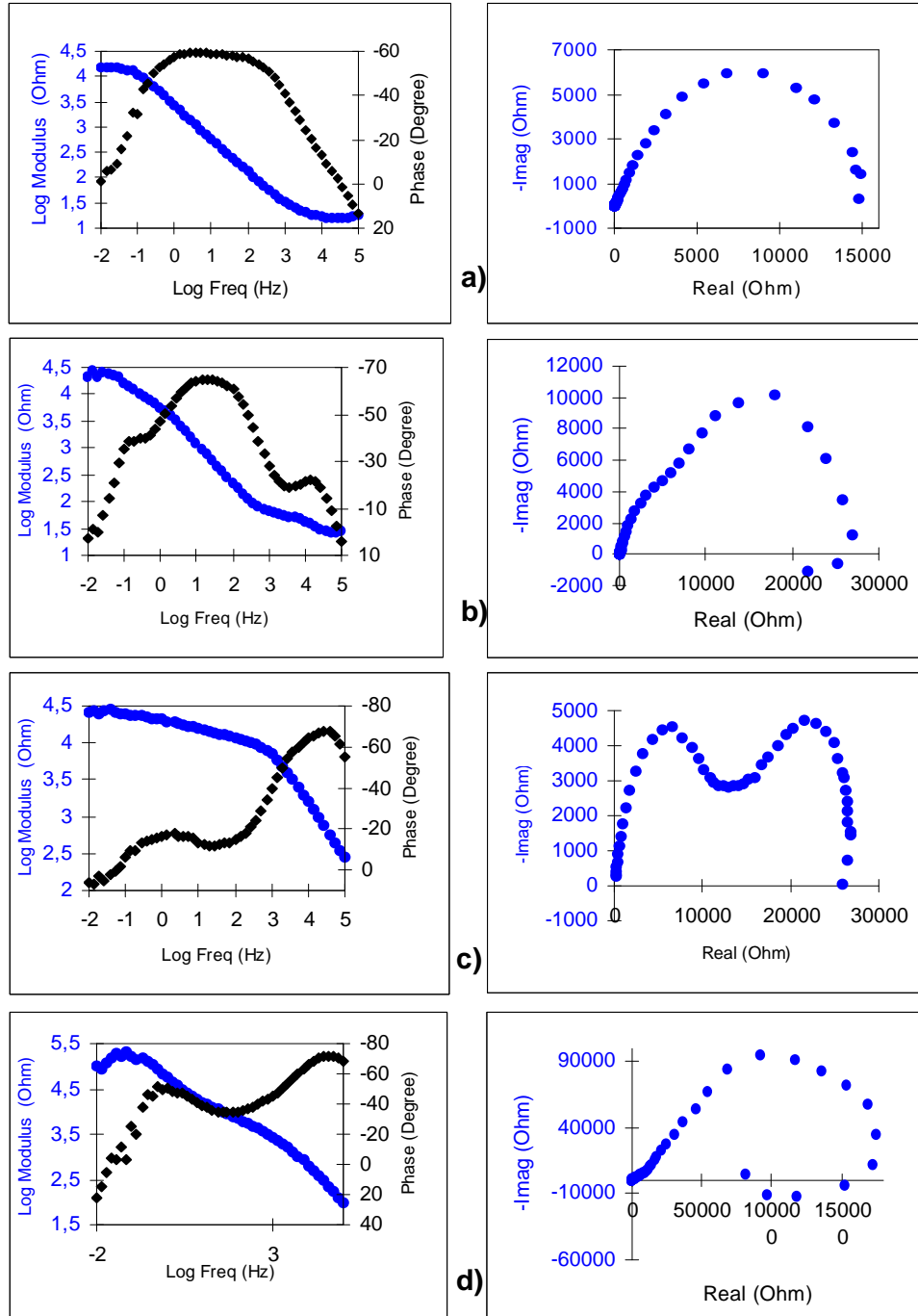
Recubrimiento tratado térmicamente.	Temperatura (°C)	Tiempo de residencia (H)	Resistencia a la polarización (Ohm*cm <sup>2</sup> )
Y7(Sin T.T.)	-----	-----	12232.458
Y7-4001	400	1	21910.1
Y7-6001	600	1	22479.76
Y7-8001	800	1	87758.05

Se observa que la muestra no tratada térmicamente, ver figura 39a, presentó la menor resistencia a la polarización, esto se debe a que con el tratamiento térmico se produce una cristalización del fosfato de calcio previamente depositado, lo cual se vio reflejado en un aumento en la estabilidad electroquímica cuando fue expuesto a un fluido simulado tipo SBF. De igual manera para esta muestra se observó una traslapación de dos constantes de tiempo presente en todo el rango de frecuencia, la cual se reduce a una sola con un valor común de n de 0.66, lo cual permite concluir que la muestra posee un comportamiento capacitivo, lo cual representa una mayor estabilidad electroquímica.

Ahora, cuando se analiza la influencia de la temperatura a un tiempo de residencia constante de una hora, se observan tres constantes de tiempo para las muestras a temperaturas de 400°C, cabe destacar que la constante de tiempo a alta frecuencia es de una resistencia muy baja, y por lo tanto se decidió reducir el sistema a dos constantes de tiempo con el objetivo de establecer un comportamiento eléctrico similar al presentado a temperaturas de 600°C; pero cabe destacar que el n2 el cual corresponde a la doble capa metal/recubrimiento (fosfato de calcio

compacto), es menor a temperatura de 600°C, lo cual implica una menor adherencia del recubrimiento obtenido.

Figura 39. Diagrama de Bode y Nyquist para la muestra Y7 tratada térmicamente a 1 hora a temperatura, a) Y7 sin T.T, b) 400°C, c) 600°C y d) 800°C.



Estas dos constantes de tiempo se presentan a media y a baja frecuencia las cuales están relacionadas con la capa no homogénea de fosfato, y la capa de fosfato compacta mencionada anteriormente en la primera etapa de la investigación, con la diferencia que poseen un mayor grado de cristalinidad.

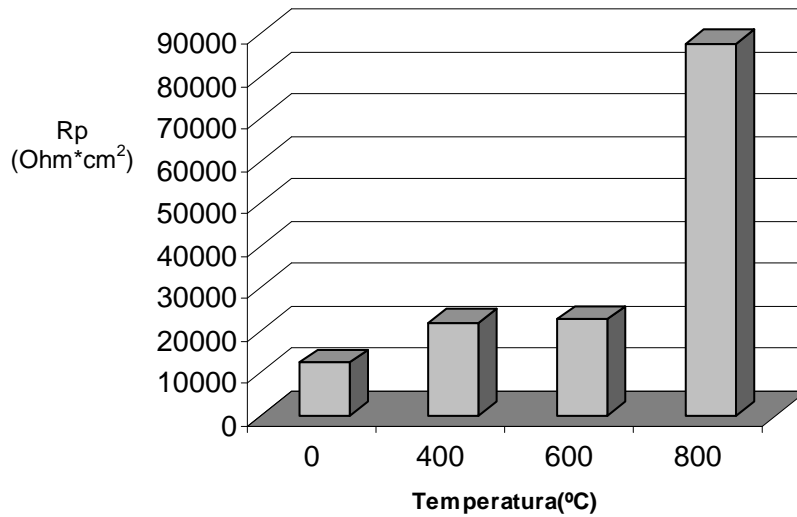
Para una temperatura de 800°C, se observa además de las dos constantes de tiempo antes mencionadas, una tercera constante de tiempo a bajas frecuencias la cual hace referencia a procesos no faradaicos, más específicamente a procesos de adsorción de los iones presentes en el SBF sobre el sistema sustrato- depósito, que es un buen indicativo cualitativo que podría definir, en el momento de implantar el material, se puede obtener una buena respuesta al crecimiento diferencial sobre el implante.

En cuanto a los diagramas de Nyquist, se observa como el diámetro del domo aumenta conforme se aumenta la temperatura del tratamiento térmico, para un tiempo de residencia constante de una hora, de igual manera si se analiza a la temperatura de 800°C y a bajas frecuencias, se forma un domo inverso que podría indicar procesos no faradaicos que involucran adsorción de especies (inductancia) <sup>(18)</sup>. Por último, se observa que los Cole-Cole no están bien definidos por semicírculos sino que tienen una depresión, lo que indica que las resistencias se ven afectadas por irregularidades formadas sobre los recubrimientos que causa una interferencia electrónica en las mediaciones a frecuencias muy bajas. Todo lo anterior está de acuerdo con lo observado en los diagramas de Bode.

En la figura 40, se observa que la resistencia a la polarización aumenta alrededor de dos ordenes de magnitud cuando se realiza los tratamientos térmicos a temperaturas de 400 y 600°C, de igual manera a temperaturas de 800°C se obtiene una resistencia a la polarización de 87758 ohm\*cm<sup>2</sup>, que comparándolas con las muestras que no tienen tratamiento térmico,

presenta una mayor estabilidad electroquímica en SBF; en un orden de magnitud de ocho veces.

Figura 40. Influencia de la temperatura en el tratamiento térmico en la muestra Y7 a un tiempo de residencia de 1 hora sobre la resistencia a la polarización.



Lo antes mencionado posiblemente se debe a la cristalización del fosfato obtenido, y el valor de la Rp a temperaturas de 800°C se atribuyen a la formación de una capa de óxido de titanio de mayor espesor y a las transformaciones alotrópicas de éste llevadas a cabo a esas condiciones de trabajo, puesto que se observó la formación de Rutilo por DRX, que en la muestra sin tratamiento térmico, se encontraba en forma de anatasa.

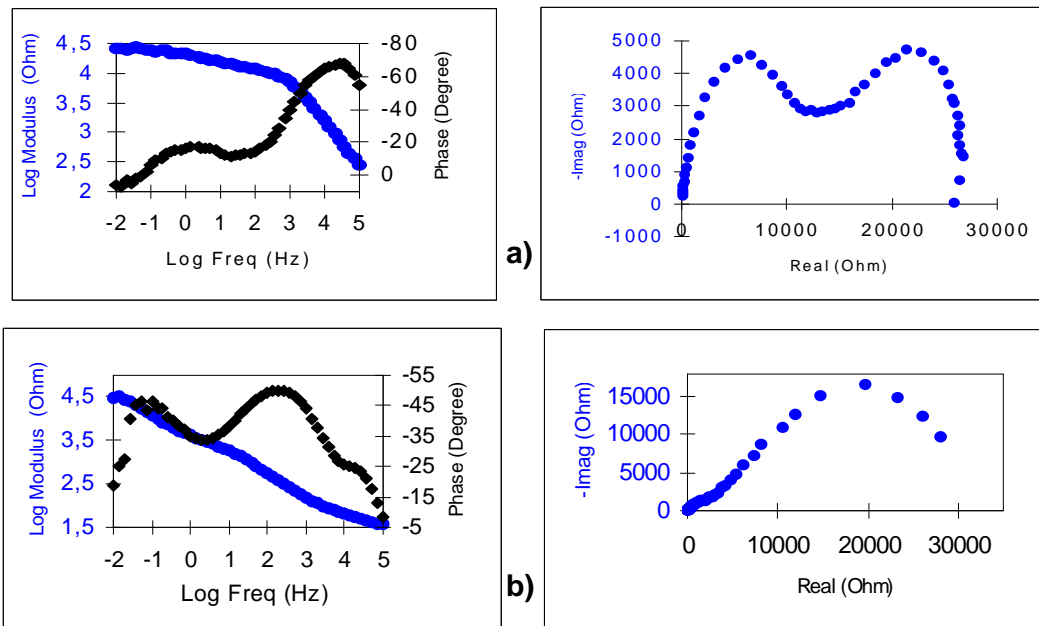
- **Influencia del tiempo:** en la figura 41, se observa el efecto del tiempo del tratamiento térmico a temperatura constante de 600°C, sobre el comportamiento electroquímico del sistema sustrato- depósito cuando fue expuesto a SBF.

Las condiciones de cada recubrimiento tratado térmicamente, están descritas en las tabla 30.

Tabla 30. Condiciones de los tratamientos térmicos para las muestras Y7 para evaluar la influencia del tiempo sobre la respuesta electroquímica.

Recubrimiento tratado térmicamente.	Temperatura (°C)	Tiempo de residencia (H)	Resistencia a la polarización (Ohm·cm <sup>2</sup> )
Y7	-----	-----	12232.458
Y7-6001	600	1	22479.76
Y7-6002	600	2	26969.59

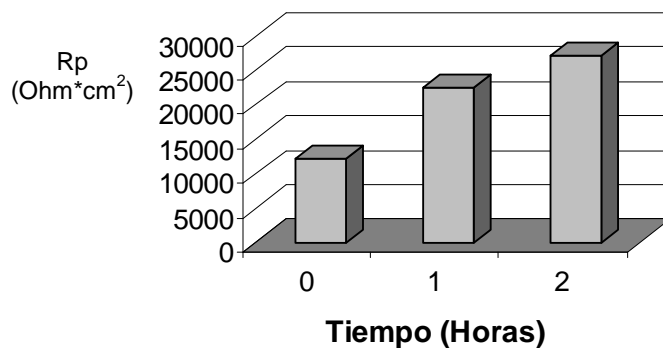
Figura 41. Diagrama de Bode y Nyquist para la muestra Y7 tratada térmicamente a 600°C de temperatura, a tiempos de a) 1 hora, b) 2 horas.



En la figura 41a, se observan tres constantes de tiempo para la muestra Y7 tratada térmicamente a temperatura de 600°C y tiempo de una hora. Cabe destacar que la constante de tiempo obtenida a alta frecuencia corresponde a una resistencia muy baja y por ende se decidió reducir el sistema a dos constantes de tiempo, a media y a baja frecuencia las cuales están relacionadas con la capa no homogénea de fosfato y la capa de fosfato compacta; este mismo comportamiento fue observado para tiempos de residencia de dos horas.

En los diagramas de Nyquist se observa que los valores de la resistencia a la polarización están en un mismo orden de magnitud, lo cual permite deducir que el tiempo bajo estas condiciones no tiene una influencia significativa; pero a temperaturas de 800°C se observa un aumento en la resistencia a la polarización de alrededor de dos veces en magnitud conforme aumenta el tiempo del tratamiento térmico (ver tabla 31), lo que se podría atribuir a que se presentan unas condiciones adecuadas para que se lleve a cabo la difusión de oxígeno a través de la capa de fosfato de calcio, y se presente un crecimiento de la capa de óxido de titanio, puesto que las condiciones de trabajo utilizadas no fueron realizadas en una atmósfera inerte.

Figura 42. Influencia del tiempo en el tratamiento térmico en la muestra Y7 a una temperatura de 600°C sobre la resistencia a la polarización.

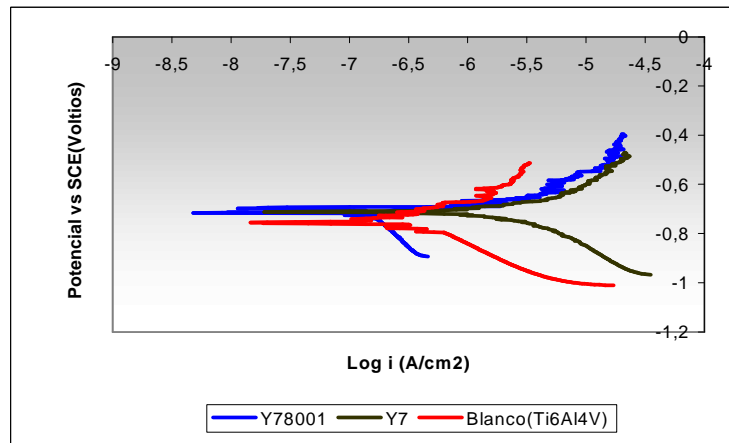


En la figura 42, se observa que la resistencia a la polarización de la muestra sin tratamiento térmico aumenta en dos veces su magnitud a temperaturas de 600°C en una hora, de igual manera no varía significativamente desde un tiempo de una hora a dos horas, este comportamiento fue verificado mediante análisis de DRX, y se comprobó que a tiempos mayores a esa temperatura, se observaron picos de la Whitlockita (TCP), un poco mas pronunciados y los picos de HA y rutilo fueron muy similares. Cabe mencionar que a temperaturas de 800°C, ver tabla 32, la resistencia para tiempos de una hora fue de **87758.05**

$\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$  y a dos horas de  $147916.5 \text{ ohm}\cdot\text{cm}^2$ , esto se puede explicar ya que a estas temperaturas se obtiene una atmósfera adecuada en el interior del horno que permite la formación de capas de óxido de titanio, y su transformación alotrópica de anatasa a rutilo, y además la Whitlockita (Fosfato tricálcico), se obtiene por la cristalización de los fosfatos amorfos que puedan encontrarse en el depósito y por último la cristalización de la HA.

**Curvas de polarización potenciodinámica (Extrapolación de Tafel).** con estas medidas se evaluó las velocidades de corrosión por medio de la extrapolación de las pendientes anódicas y catódicas, y comparar con los resultados obtenidos por EIS.

Figura 43. Curvas de polarización potenciodinámica a la aleación base sin recubrimiento, muestras Y7 con y sin tratamiento térmico.

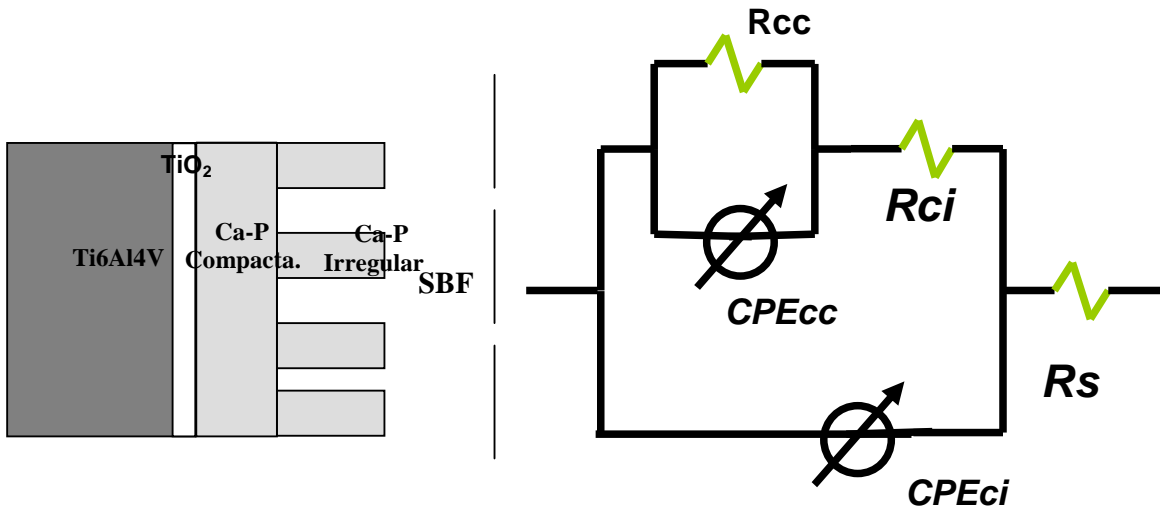


Al analizar la figura 43, desde el punto de vista termodinámico, la muestra menos estable es el blanco (Ti6Al4V ELI), de igual manera la muestra **Y7** sin tratamiento térmico posee una estabilidad termodinámica muy similar la muestra **Y7-8001**, puesto que su potencial en circuito abierto es del mismo orden de magnitud. Desde el punto de vista cinético se observa muy claramente que las muestras tratadas térmicamente son las de

menor densidad de corriente, seguido por la muestra blanco y la muestra recubierta de fosfato de calcio sin tratamiento térmico.

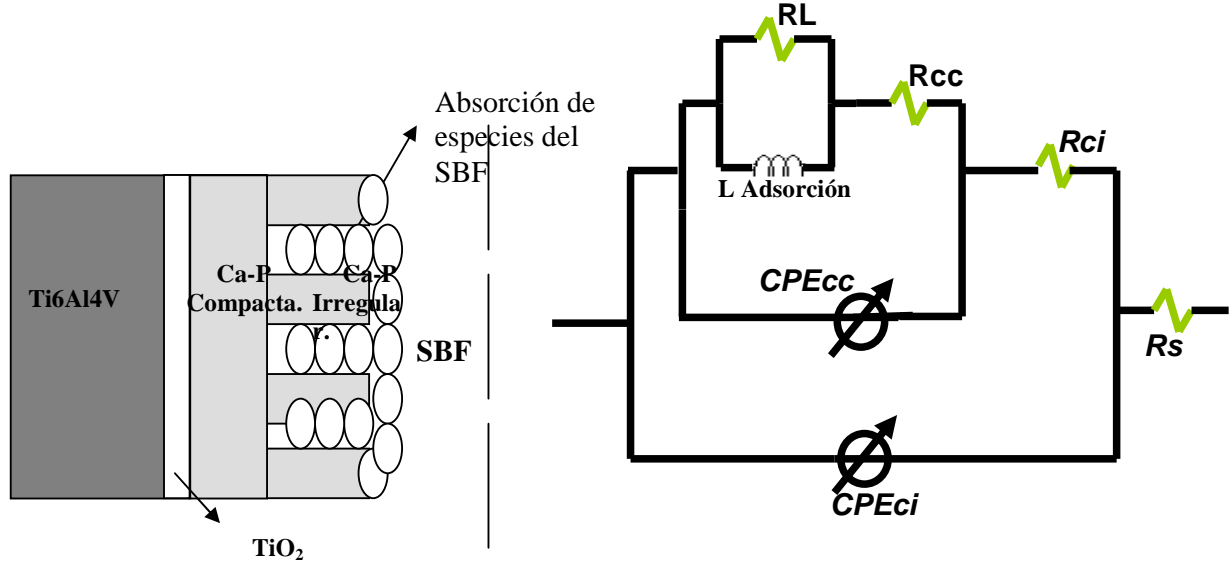
**4.2.2. Circuitos equivalente planteados para la segunda etapa de la investigación:** Se presentan dos tipos de circuito equivalente que simulan el comportamiento faradaico y no faradaico que se llevaba a cabo en la interfase metal - depósito, depósito – solución tratados térmicamente. El primer modelo de circuito equivalente, ver figura 44, corresponde a las muestras **Y7-6001, Y7-4002, Y7-6002 y Y7-8002**, las cuales mostraron la presencia de dos constantes de tiempo. Cabe mencionar que el comportamiento fue el mismo que para la primera parte de los resultados, pero con la diferencia de que se presentó una cristalización de los fosfatos de calcio depositado.

Figura 44. Circuito equivalente del modelo  $Z(w)=R_s(R_{ci}[CPE_{ci}].R_{cc}[CPE_{cc}])$ .



Para las muestras **Y7-4001 y Y7-8001**, el circuito equivalente que simula el comportamiento faradaico y no faradaico que se llevaba a cabo en la interfase metal - depósito, depósito – solución tratados térmicamente, se presenta en la figura 45.

Figura 45. Circuito equivalente del modelo  $Z(w)=R_s(R_{ci}[CPE_{ci}].R_{cc}[CPE_{cc}].RL[L \text{ Adsorción}])$ .



En este caso  $R_s$  representa la resistencia del electrolito,  $CPE_{cc}$  y  $CPE_{ci}$  representa la capacitancia de la capa de fosfato de calcio compacta e irregular, respectivamente,  $R_{ci}$  es la resistencia de capa que se relaciona directamente con el compuesto poroso (no homogéneo) electrodepositado sobre el sustrato,  $R_{cc}$  es la resistencia de la capa compacta de fosfato de calcio, y además se observó un proceso difusional en lo que tiene que ver con inductancias ( $L$ ) y resistencia de la inductancia ( $RL$ ).

En la tabla 32, se presenta los datos de resistencia a la polarización y las velocidades de corrosión obtenidas por EIS y Extrapolación de Tafel, respectivamente.

**4.2.3. Caracterización química.** Con el fin de evaluar la relación existente entre la cristalinidad y la respuesta electroquímica del sistema tratado térmicamente, ver tabla 31, se utilizó la técnica instrumental de DRX (Difracción de Rayos X), la cual tuvo como objetivo analizar las fases cristalinas en el recubrimiento tratado térmicamente. Los patrones de difracción de rayos x obtenidos se muestran en las Figuras 46 y 47, los datos de intensidad están dados en unidades arbitrarias

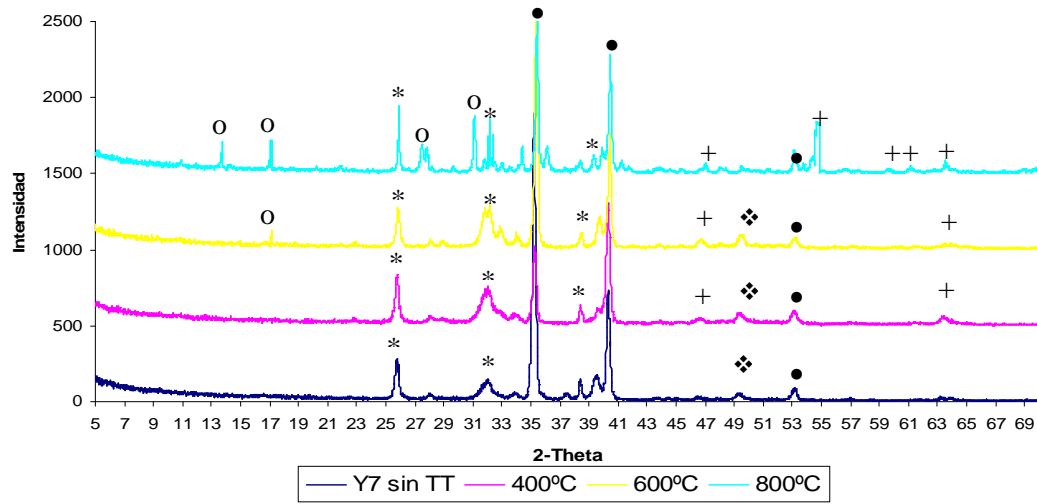
Tabla 31. Condiciones de las muestras analizadas por DRX.

ENSAYOS	Temperatura(°C)	Tiempo(Horas)	Compuesto obtenido
Y7	-----	-----	Hidroxiapatita(HA) Anatasa(TiO <sub>2</sub> )
Y7-4001	400	1	Hidroxiapatita(HA) Anatasa(TiO <sub>2</sub> ) Rutilo(TiO <sub>2</sub> )
Y7-6001	600	1	Hidroxiapatita(HA) Anatasa(TiO <sub>2</sub> ) Whitlockita(TCP) Rutilo(TiO <sub>2</sub> )
Y7-8001	800	1	Hidroxiapatita(HA) Whitlockita(TCP) Rutilo(TiO <sub>2</sub> )
Y7-6002	600	2	Hidroxiapatita(HA) Anatasa(TiO <sub>2</sub> ) Whitlockita(TCP) Rutilo(TiO <sub>2</sub> )

Tabla 32. Datos electroquímicos obtenidos para la muestra Y7 tratada térmicamente por las diferentes técnicas electroquímicas empleadas. Donde, Rs: Resistencia de la solución, Rci: Resistencia de capa irregular, Rcc: Resistencia de capa compacta, Rp: Resistencia a la polarización, CPEci: Capacitancia de capa irregular, CPEcc: Capacitancia Capa compacta y RL: Resistencia de la inductancia

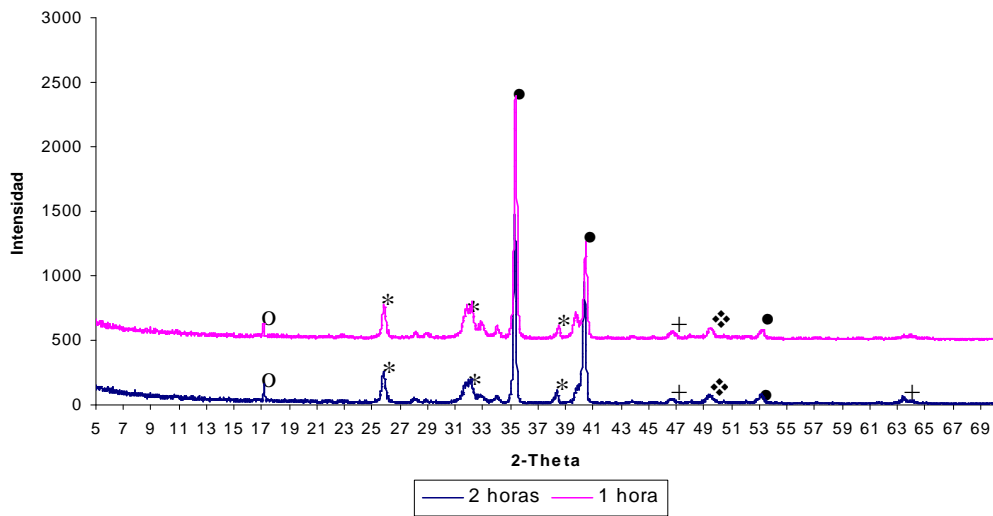
ENSAYOS	i (mA/cm <sup>2</sup> ) * Extrapolación de Tafel	Rs (Ohm*cm <sup>2</sup> )	Rci (Ohm*cm <sup>2</sup> )	Cci (F/cm <sup>2</sup> )	n1	Rcc (Ohm*cm <sup>2</sup> )	Ccc (F/cm <sup>2</sup> )	n2	RL (Ohm*cm <sup>2</sup> )	Rp (Ohm*cm <sup>2</sup> )
Y7(Y42ff)	7.24E-4	13.06	12232.458	5.87E-5	0.6641	-----	-----	-----	-----	12232.458
Y7-4001	2.82E-4	22.68	4697.19	1.20E-5	0.7726	17512.87	8.29E-5	0.3514	3161.36	21910.1
Y7-6001	3.46E-4	226.7	6280.94	8.4E-9	0.6667	16198.82	1.67E-6	0.2581	-----	22479.76
Y7-8001	2.95E-5	79.78	15584.51	3.46E-7	0.7608	163748.7	4.37E-6	0.5539	91575.157	87758.05
Y7-4002	3.71E-4	20.109	1948.425	9.6798E-6	0.8009	17373.598	9.014E-5	0.4023	-----	19322.02
Y7-6002	5.24E-5	31.13	2352.15	2.01E-6	0.5923	24617.437	2.19E-4	0.5637	-----	26969.59
Y7-8002	2.09E-5	133.2	5237.29	2.54E-6	0.5022	142679.18	7.84E-5	0.4381	-----	147916.5
Y76001D	2.98E-4	125.5	5850.52	6.5E-8	0.6232	17852.35	2.2E-6	0.3120	-----	23702.87

Figura 46. Difractogramas de recubrimientos Ca-P tratados térmicamente a un tiempo de una hora a diferentes temperaturas.



**Nota:** Donde HA (\*), TCP(o), Ti(●), Anatasa(◊), Rutilo(+).

Figura 47. Difractogramas de recubrimientos Ca-P tratados térmicamente a temperatura de 600 °C a diferentes tiempos.



**Nota:** Donde HA (\*), TCP(o), Ti(●), Anatasa(◊), Rutilo(+).

En las figuras, se observa que a medida que se aumenta la temperatura del tratamiento térmico se presentaron picos mas pronunciados de rutilo

con una disminución de los picos correspondientes a la anatasa, lo cual implicó que a estas condiciones de trabajo, probablemente se da una transformación alotrópica de la anatasa a rutilo; por otro lado a temperaturas entre 600°C y 800°C aparecen los picos característicos del  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  (fosfato tricálcico beta o Whitlockita); este compuesto es uno de los fosfatos de calcio cristalinos, el cual tiene una relación Ca/P igual a 1.5, mostrando una cristalización de los fosfatos amorfos electrodepositados; cabe mencionar que estos picos son mas intensos a la temperatura de 800°C.

En la figura 47, se ve claramente que los espectros no variaron significativamente al aumentar el tiempo de tratamiento térmico a temperaturas de 600°C.

Con base en lo expuesto anteriormente se concluye que los tratamientos térmicos mejoraron la cristalinidad del  $\text{TiO}_2$  y conllevan a la cristalización de los fosfatos de calcio amorfos <sup>(65)</sup>, conduciendo a mayores resistencias a la polarización.

## 5. CONCLUSIONES

1. Mediante la técnica empleada en la investigación y las condiciones de trabajo es posible obtener Hidroxiapatitas sintéticas equivalentes a las apatitas biológicas, puesto que se obtuvieron las condiciones favorables para que se puedan llevar a cabo el respectivo mecanismo de deposición de los fosfatos de calcio. Lo anterior fue confirmado por medio de las técnicas de EDS, TFIR y DRX.

2. Los depósitos con relaciones calcio/fósforo cercanas a 1.67 no dieron lugar a resistencias a la polarización mas altas al estar expuestos en SBF, ya que éstas están influenciadas de manera directa por el grado de cristalinidad y el grado de compacidad como fue verificado por las técnicas de DRX y SEM respectivamente.

3. Las relaciones Calcio/Fósforo obtenidas mediante la técnica instrumental de espectroscopia de energía dispersa (EDS), no son un parámetro absoluto que permite concluir el tipo de fosfato de calcio depositado, por tal razón no es una variable respuesta adecuada para relacionarla con la estabilidad electroquímica del material expuesto a un fluido corporal simulado (SBF).

4. El mecanismo de electrodeposición de los iones calcio y fosfato sobre sustratos de Ti6Al4V ELI se llevó a cabo en tres etapas, una primera que corresponde a las reacciones de óxido-reducción, una segunda etapa a las reacciones ácido-base, y una tercera que hace referencia a la precipitación del fosfato de calcio.

5. La aleación Ti6Al4V ELI recubierta con Ca-P posee una sola capa de fosfato de calcio, con diferentes estratos de capa: monocapa y bicapa, formadas por una capa compacta o barrera y una capa irregular, las

cuales cambian con el voltaje aplicado, concentración del electrolito, y el pH inicial del mismo.

**6.** Los tratamientos térmicos de cristalización favorecen de manera considerable la resistencia a la polarización de los recubrimientos Ca-P obtenidos mediante electrodeposición catódica; ya que a medida que se aumenta la temperatura del tratamiento térmico se observan mayor cantidad de rutilo y menos anatasa, lo que implica una transformación alotrópica. A temperaturas entre 600°C y 800°C aparecen los picos característicos del  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ; este fosfato se forma debido a una cristalización de los fosfatos amorfos electrodepositados.

**7.** La aleación Ti6Al4V ELI recubierta con Ca-P tratada térmicamente posee un comportamiento electroquímico tipo bicapa, formada por una capa compacta o barrera y una capa irregular, con un aumento en la cristalinidad y un proceso de adsorción que posiblemente beneficiaría el proceso de oseointegración.

**8.** La doble capa electroquímica en la interfase electrodo-electrolito, tanto para las muestras con y sin tratamiento térmico, no se comporta completamente como un condensador perfecto, y se representan mejor por un elemento de fase constante, CPE.

## 6. RECOMENDACIONES

1. Evaluar la sinergia entre el comportamiento tribológico y de corrosión del sistema obtenido con el fin de simular las condiciones de aplicación como un biomaterial.
2. Estudiar la transformación de fase que presenta el  $\text{TiO}_2$  y el fosfato de calcio sobre la aleación de Ti6Al4V ELI, y plantear los parámetros tanto termodinámicos como cinéticos cuando se le realiza un tratamiento térmico.
3. Evaluar el grado de oseointegración y citotoxicidad de la aleación Ti6Al4V ELI con recubrimiento de fosfato de calcio con y sin tratamiento térmico mediante pruebas in vitro y en vivo.

## BIBLIOGRAFÍA

1. **SILVERMAN, D.C.** Primer on the ac impedance technique. Electrochemical techniques for corrosion engineering. 1986.
2. **PAN, J. et al.** Electrochemical impedance spectroscopy study of the passive oxide film on titanium for implant application. *Electrochimica Acta* vol. 41. p.p. 1143-1153. (1996)
3. **GONZÁLES J.E.G. et al.** Study of the corrosion behaviour of titanium and some of its alloys for biomedical and dental implant applications. *Journal of electroanalytical chemistry* Vol. 471 p.p. 109 – 115. (1990)
4. **TAIT W.** An introduction to electrochemical corrosion testing for practicing engineers and scientists. Racine does publications,. pp 33-74. (1994)
5. **BAN, S. et al.** Effect of temperatura on electrochemical deposition of calcium phosphate coatings in a simulated body fluid; and Shigeo Maruno. *Biomaterials* Vol. 16 p.p. 977-981 (1995)
6. **MASAHISA NAGANO et al.** Differences of bone bonding ability and degradation behaviour in vivo between amorphous calcium phosphate and highly crystalline hydroxyapatite coating *Biomaterials*, Volume 17, p.p. 1771-1777. (1996)
7. **KIJK KVAN et al.** Influence of annealing temperature on RF magnetron sputtered calcium phosphate coatings. *Biomaterials*, Vol 17 p.p. 405 – 410 (1996)

8. **GROSS K. et al.** Analysis of retrieved hydroxiapatite coated orthopaedic implants. (1998).
  
9. **BAN, S. et al.** Morphology and microstructure of electrochemically deposited calcium phosphates in a modified simulated body fluid *Biomaterials*, Vol. 19, p.p. 1245-1253. (1998).
  
10. **COTTIS R et al.** Electrochemical impedance and noise, corrosion testing made easy series, Ed. B. Syrett NACE, p.p. 35 – 53. (1999),
  
11. **HAITONG ZENG et al.** XPS, EDX and FTIR analysis of pulsed laser deposited calcium phosphate bioceramic coatings: the effects of various process parameters. *Biomaterials*, Vol. 21, p.p. 23-30. (2000).
  
12. **VALLET REGÍ M.** Biomateriales para sustitución y reparación de tejidos: María; Departamento de Química inorgánica y bioinorgánica. España. (2000).
  
13. **STOCH, W et al.** FTIR absorption–reflection study of biomimetic growth of phosphates on titanium implants. *Journal of Molecular Structure*, Vol. 555, p.p. 375-382. (2000).
  
14. **MELLATIE R. et al.** Synthesis of Calcium-Phosphate and Chitosan Bioceramics for Bone Regeneration. (2000)
  
15. **GONZÁLES, J.** Control de la corrosión, estudios y medidas por técnicas electroquímicas, (2001).
  
16. **TAKADAMA H. et al.** XPS study of the process of apatite formation on bioactive Ti–6Al–4V alloy in simulated body fluid. *Science and Technology of Advanced Materials*, Vol. 2, p.p. 389-396. (2001).

17. **LI, H. et al.** Properties of heat-treated calcium phosphate coatings deposited by high-velocity oxy-fuel (HVOF) spray. *Biomaterials*, Vol. 23, p.p. 2105-2112, (2002).
18. **IBRIS, E et al.** EIS study of Ti and its alloy in biological media. *Journal of electroanalytical chemistry*, Vol. 526. p.p. 53-62. (2002).
19. **YEN, S. K. et al.** Cathodic reactions of electrolytic hydroxyapatite coating on pure titanium. *Materials and physics*, Vol. 77 p.p. 70-76.(2002).
20. **KUO M. C. et al.** The process of electrochemical deposited hydroxyapatite coatings on biomedical titanium at room temperature. *Materials Science and Engineering*, Vol. 20, p.p. 153-160. (2002).
21. **Wang X. X. et al.** Apatite deposition on thermally and anodically oxidized titanium surfaces in a simulated body fluid. *Biomaterials*, Vol. 24, p.p 4631-4637. (2003).
22. **SOTO, A.** Introducción a los biominerales y biomateriales. Universidad de Chile, Facultad de ciencias físicas y matemáticas. (2003).
23. **WANG C. X et al.** Nucleation and growth of apatite on chemically treated alloy: an electrochemical impedance spectroscopy study. *Biomaterials*, Vol. 24, p.p.. 3069 – 3077. (2003)
24. **SRIDHAR, T. M. et al.** Preparation and characterization of electrophoretically deposited hydroxyapatite coatings on type 316 L stainless steel. *Corrosion science*, Vol. 45, p.p. 237 – 252. (2003).
25. **METIKO, M. et al.** An in vitro study of Ti and Ti-alloys coated with sol-gel derived hydroxyapatite coatings. *Surface and Coatings Technology*, Vol. 165, p.p. 40-50. (2003).

- 26. PÉREZ, L.** Materiales magnéticos blandos obtenidos por electrodeposición aplicación a sensores integrados. (2003).
- 27. WANG, X. X. et al.** Apatite deposition on thermally and anodically oxidized titanium surfaces in a simulated body fluid. *Biomaterials*, Vol. 24, p.p. 4631-4637, (2003).
- 28. BUDDY D.** *Biomaterials science*, (2003).
- 29. SOUTO, R. et al.** Degradation characteristics of hydroxyapatite coatings on orthopaedic TiAlV in simulated physiological media investigated by electrochemical impedance spectroscopy. *Biomaterials*, Vol. 24, p.p. 4213-4221. (2003).
- 30. SASTRE, R.** *Biomateriales, CYTED* .(2003).
- 31. FUJIBAYASHI, S. et al.** Osteoinduction of porous bioactive titanium metal. *Biomaterials*, Vol. 25, p.p.443-450. (2004).
- 32. WANG, J.** Preparation and characterization of electrodeposited calcium phosphate/chitosan coating on Ti6Al4V plates . (2004).
- 33. GÓMEZ J. ET AL.** Visualización cristalográfica de la hidroxiapatita. *Facultad Ciencias Físico- Matemáticas – UANL*. (2004).
- 34. LIN F. H. et al.** The growth of hydroxyapatite on alkaline treated Ti-6Al-4V soaking in higher temperatura with concentrated  $\text{Ca}^{+2}/ \text{HPO}_4^{2-}$  simulated body fluid. Vol. 87, p.p. 24-30. (2004).
- 35. SAZANA, E.** Estudio comparativo de la utilidad de los cementos óseos y vidrios basados en fosfatos de calcio como sustitutivos óseos en defectos cavitarios experimentales. (2004).

- 36. VIATCHESLAV FREGER.** Diffusion impedance and equivalent circuit of a multilayer film. *Electrochemistry Communications*, Vol. 7, p.p. 957 – 1961.(2005).
- 37. LU, X. et al.** Theoretical analysis of calcium phosphate precipitation in simulated body fluid. *Biomaterials*, Vol. 26, p.p. 1097-1108. (2005).
- 38. CHENG X. et al.** Corrosion behaviour of titanium in the presence of calcium phosphate and serum proteins. *Biomaterials* vol. 26 , p.p. 7350-7356.(2005).
- 39. CERÉ, S. et al.** Recubrimientos bioactivos realizados por sol-gel sobre acero inoxidable 316 L. Universidad nacional de Colombia, sede Medellín, Colombia.(2005)
- 40. PARK, J. H. et al.** Bioactive calcium phosphate coating prepared on H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-treated titanium substrate by electrodeposition. *Surface and Coatings Technology*, Vol. 195, p.p. 252-257. (2005).
- 41. DUMELIÉ, N. et al.** Characterization of electrodeposited calcium phosphate coatings by complementary scanning electron microscopy and scanning-transmission electron microscopy associated to X-ray microanalysis. *Thin Solid Films*. Vol. 492, p.p. 131-139. (2005).
- 42. GUZMÁN, V. C. et al.** Stoichiometric hydroxyapatite obtained by precipitation and sol gel processes. *Revista mexicana de física*. Vol. 51, p.p. 284-293. (2005).
- 43. JORCIN, J. B. et al.** CPE analysis by local electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta* 51, p.p. 1473-1479. (2006).

- 44. YANG, Z. et al.** Mechanism and kinetics of apatite formation on nanocrystalline TiO<sub>2</sub> coatings: a quartz crystal microbalance study. *Acta biomaterialia*. (2007).
- 45. DELGADO, C.** A study of the corrosion resistance of gamma titanium aluminide in ringer's solution 3.5 WT % NaCl and sea water. *Mechanical Engineering, University of Puerto Rico, Mayagüez campus*, (2005).
- 46. Lu, X. et al.** Calcium phosphate crystal growth under controlled atmosphere in electrochemical deposition. *Journal of Crystal Growth*, Vol. 284, p.p. 506-516. (2005).
- 47. JOYA, Y. y Ramírez, S.** Caracterización y mejoramiento del proceso de electrodeposición de metales usado actualmente en la empresa fantaxías Ltda.; UIS, Escuela de Ingeniería Química; Bucaramanga. (2005).
- 48. ESTUPIÑAN, H. A.** Preparación y evaluación de materiales porosos base titanio para aplicaciones en ingeniería biomédica. Tesis de maestría - UIS. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. (2005).
- 49. FERNÁNDEZ J, et al.** La proyección térmica en la obtención de recubrimientos biocompatibles: ventajas de la proyección térmica por alta velocidad (HVOF) sobre la proyección térmica por plasma atmosférico (APS). *Biomecánica*, Vol. 13, pp. 16 -39. (2005).
- 50. CLAUDENETE V.** Desenvolvimento e avaliacao in Vitro de um cimento de fosfato de calcio. *Universidade Estadual de campinas, Brasil*. (2005).

- 51. DIARD, J. P.** One layer, two layers, etc. An introduction to the EIS study of multilayer electrodes. Part 1: Theory. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 578, p.p. 247-257. (2005).
- 52. LONDOÑO, M. et al.** Características cristaloquímicas de la hidroxiapatita sintéticas tratadas a diferentes temperaturas. *Revista de la Escuela de ingeniería de Antioquia*. Vol. 5, pp. 109-118. (2006).
- 53. LU, X. et al.** Calcium phosphate crystal growth under controlled environment through urea hydrolysis. *Journal of Crystal Growth*, Vol. 297, p.p. 396-402. (2006).
- 54. CERRE, S. et al.** Bioactive coatings deposited on titanium alloys. *Journal of non – crystalline solids*, Vol. 352. p.p. 3488 – 3495. (2006).
- 55. HEIMANN, R. et al.** Formation and transformation of amorphous calcium phosphates on titanium alloy surfaces during atmospheric plasma spraying and their subsequent in vitro performance. *Biomaterials*, Vol. 27, p.p. 823-831, (2006).
- 56. PARK, J. P. et al.** Bioactivity of calcium phosphate coatings prepared by electrodeposition in a modified simulated body fluid. *Materials Letters*, Vol. 60, p.p. 2573-2577. (2006).
- 57. TAMISELVI, S. et al.** Corrosion behaviour of Ti6Al-7Nb and Ti6Al4V ELI alloys, in the simulated body fluid solution by electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta* 52 p.p. 839-846. (2006).
- 58. ESTUPIÑAN, H.A. et al.** Hydrogen permeation in gamma titanium aluminides. *Corrosion Science*, Vol. 48, p.p. 4216-4222. (2006).

- 59. ESPINOSA, D. M. y JAIMES, M. L.** Anodizado de las aleaciones de titanio Ti6Al4V-ELI, utilizados en la fabricación de implantes. UIS. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales, (2006).
- 60. MOREIRA, D.** Síntesis y caracterización de apatitas carbonatadas nanoestructuradas. (2006).
- 61. RAMIREZ, L. y VESGA, Y.** Obtención de recubrimientos de fosfato de calcio sobre sustratos de Ti6AL4V por medio de la técnica de anodizado por plasma químico. UIS. (2007).
- 62. KRUPA, D. et al.** Effect of calcium-ion implantation on the corrosion resistance and bioactivity of the Ti6Al4V alloy. Vacuum, Vol. 81, p.p. 1310-1313. (2007).
- 63. LU, X. et al.** Biomimetic calcium phosphate coatings on nitric-acid-treated titanium surfaces. Materials Science and Engineering: Vol. 27, p.p. 700-708. (2007).
- 64. GAONA, M.** Recubrimientos biocompatibles obtenidos por proyección térmica y estudio in Vitro de la función osteoblastica, Barcelona. Universidad de Barcelona.(2007).
- 65. WEI, D. et al.** Effect of heat treatment on the structure and in vitro bioactivity of microarc-oxidized (MAO) titania coatings containing Ca and P ions. Surface and Coatings Technology, Vol. 201, p.p. 8723-8729. (2007).
- 66. WEI, D. et al.** Chemical treatment of TiO<sub>2</sub> – based coatings formed by plasma electrolytic oxidation in electrolyte containing nano – HA, calcium salts and phosphates for biomedical applications. Applied surface science, Vol. 254 p.p. 1775-1782. (2008).

**67. DUMELIE, N. et al.** In vitro precipitation of electrodeposited calcium-deficient hydroxyapatite coatings on Ti6Al4V substrate. Materials Characterization, Volume 59, p.p. 129-133, H. Benhayoune. (2008).

**68. www.gamry**

**69. ASTM E3-95.** Standard practice for preparation of metallographic specimens.

**70. ASTM F-136.** Specification for wrought Ti6Al4V ELI alloy for surgical implant applications.

**71. ASTM G1-90.** Standard practice for preparing cleaning and evaluating corrosion test specimens.

**72. ASTM – G3 – 89.** Standard practice for conventions applicable to electrochemical measurements in corrosion testing.

**73. ASTM G5-94.** Standard reference test method for making potentiostatic and potentiodynamic anodic polarization measurements.

**74. ASTM – G 59-97.** Standard test method for conducting potentiodynamic polarization resistance measurements.

**75. ASTM – G 102-89.** Calculation of corrosion rates and related information from electrochemical measurements.