

**EFFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DEL ELECTROLITO Y LA DENSIDAD DE
CORRIENTE EN LA FORMACIÓN DE PELÍCULAS ANÓDICAS EN LA
ALEACIÓN Ti6Al4V**

VIVIANA MARCELA CAMACHO GRISALES

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

2011

**EFFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DEL ELECTROLITO Y LA DENSIDAD DE
CORRIENTE EN LA FORMACIÓN DE PELÍCULAS ANÓDICAS EN LA
ALEACIÓN Ti6Al4V**

VIVIANA MARCELA CAMACHO GRISALES

**Tesis de Grado, presentada como requisito para optar por el título de
Ingeniero Metalúrgico**

Directora: Ph. D. SANDRA JUDITH GARCÍA VERGARA

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

2011

Dedicado a:

Este proyecto de grado, está dedicado a mis padres, Sandra Grisales y Ricardo Camacho. Ya que gracias a su apoyo incondicional pude obtener este logro con éxito. Igualmente se lo dedica a mi abuelo Jorge Barroso (Q:D:P), por darme el mejor ejemplo de vida y por acompañarme en este camino.

Viviana Marcela Camacho Grisales

ABSTRACT

TITLE: EFFECT OF ELECTROLYTE CONCENTRATION AND CURRENT DENSITY IN THE FORMATION OF ANODIC FILMS IN THE Ti6Al4V ALLOY*

AUTHOR: GRISALES CAMACHO, Viviana Marcela.**

KEYWORDS: Ti6Al4V, anodic film, anodizing, phosphoric acid.

DESCRIPTION: The formation of porous TiO_2 films by anodic oxidation process on Ti6Al4V alloy was studied in the present work. As anodizing electrolyte solutions with concentrations of 0.5, 1 and 1.5 M of phosphoric acid (H_3PO_4) at room temperature were used. The applied current densities were 5, 10 and 15 mA / cm^2 for different periods of time. The morphology of the formed oxides was determined by scanning electron microscopy (SEM). Voltage-time curves showed a typical behavior characteristic of the formation of anodic oxide films of titanium, indicating the extent to which a compact film was formed. When reaching potential of rupture, the curve showed fluctuations suggesting a change in morphology, which was reflected in the formation of pores. By increasing the current density under the same conditions of time and electrolyte concentration, it became clear the process of pore formation, starting with irregularities on the surface, followed by the breaking of the layer as reflected in the formation of craters, eventually went on to become pores. It was found that films formed in the longer periods of time (600 s) and the highest current densities, showed the best surface conditions, as was clearly observed the formation of pores.

* Degree work

** Faculty of Physical Chemistry Engineering, School of Metallurgical Engineering and Materials Science. Director: Ph. D. Sandra Judith García Vergara

RESUMEN

TITULO: EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DEL ELECTROLITO Y LA DENSIDAD DE CORRIENTE EN LA FORMACIÓN DE PELÍCULAS ANÓDICAS EN LA ALEACIÓN Ti6Al4V*

AUTOR: CAMACHO GRISALES, Viviana Marcela.**

PALABRAS CLAVES: Ti6Al4V, películas anódicas, anodizado, ácido fosfórico.

DESCRIPCIÓN: La formación de películas porosas de TiO_2 mediante proceso de oxidación anódica sobre la aleación Ti6Al4V es estudiada en el presente trabajo. Se utilizaron soluciones con concentraciones 0.5, 1 y 1.5 M de H_3PO_4 a temperatura ambiente y las densidades de corriente aplicadas fueron 5, 10 y 15 mA/cm²; por diferentes periodos de tiempo. La morfología de los óxidos formados fue determinada por microscopia electrónica de barrido (SEM). Las curvas voltaje-tiempo presentaron un comportamiento típico característico de la formación de películas anódicas de óxido de titanio, indicando hasta qué punto se formaba una película compacta. Al alcanzar el potencial de ruptura la curva presentaba fluctuaciones lo que sugirió un cambio en la morfología, que se vió reflejado en la formación de poros. Al aumentar la densidad de corriente bajo las mismas condiciones de tiempo y concentración del electrolito, se observó claramente el proceso de formación de poros, iniciando con irregularidades sobre la superficie, seguido del rompimiento de la capa lo que se reflejaba en la formación de cráteres, que finalmente llegaron a convertirse en poros. Se encontró que las películas formadas en los periodos de tiempo más largos (600 s) y con las densidades de corriente más altas, presentaban las mejores condiciones superficiales, ya que se observó la formación de poros.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Directora: Ph. D. Sandra Judith García Vergara

CONTENIDO

	Página
INTRODUCCIÓN.....	14
1. DEFINICIÓN DEL PROBLEMA	16
2. OBJETIVOS.....	18
2.1 OBJETIVO GENERAL	18
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	18
3. MARCO REFERENCIAL.....	19
3.1 PROPIEDADES MECÁNICAS	20
3.2 METALURGÍA DE LA ALEACIÓN Ti6Al4V	22
3.2.1 MICROESTRUCTURA DE LA ALEACIÓN Ti6Al4V	24
3.3 LA ALEACIÓN Ti6Al4V COMO BIOMATERIAL.....	26
3.4 MODIFICACIÓN SUPERFICIAL	29
3.4.1 MÉTODOS.....	31
3.4.2 ANODIZADO.....	32
3.4.2.1 VARIABLES DEL PROCESO DE ANODIZADO	34
3.4.2.2 COLOR DE LA SUPERFICIE DE TITANIO	35
3.5 TIPOS DE ÓXIDO DE TITANIO.....	36
3.5.1 DISOLUCIÓN SÓLIDA DE OXÍGENO EN EL TITANIO.....	37
3.5.2 DIÓXIDO DE TITANIO TiO ₂	38
3.5.3 ANÁLISIS DE LA CAPA DE ÓXIDO	39
3.6 BIOACTIVIDAD.....	40
4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	42
4.1 PREPARACIÓN SUPERFICIAL	42

4.2 ANODIZADO.....	44
4.2.1 DETERMINACIÓN DEL TIEMPO DE ANODIZADO	47
4.3 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA.....	47
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	48
5.1 CARACTERIZACIÓN INICIAL DE LA ALEACIÓN TI6AL4V	48
5.2 CURVAS VOLTAJE –TIEMPO	48
5.2.1 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE LA SOLUCIÓN.....	48
5.2.2 EFECTO DEL TIEMPO DE ANODIZADO.....	50
5.2.3 EFECTO DE LA DENSIDAD DE CORRIENTE.....	51
5.3 COLOREADO DE LAS MUESTRA.....	53
5.4 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO (SEM).....	56
6. CONCLUSIONES	61
7. RECOMENDACIONES	63
BIBLIOGRAFIA.....	64
ANEXOS.....	72

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1. Diagrama de equilibrio de fases para el sistema Ti-Al.....	23
Figura 2. Esquema del desarrollo de una microestructura Widmanstatten, en la aleación $\alpha + \beta$ (Ti6Al4V).....	24
Figura 3. Microestructura típica de la aleación Ti6Al4V mill annealed de grado médico.....	25
Figura 4. Secuencia de eventos que ocurren al colocar un biomaterial dentro del cuerpo humano.....	28
Figura 5. Diagrama esquemático donde se muestra la variación del color superficial obtenido por anodizado del titanio en relación con el voltaje aplicado	35
Figura 6. Diagrama esquemático del fenómeno de reflexión y refracción de la capa de óxido de titanio, donde se muestra el haz de radiación incidente (I_0), el reflejado (I_r) y el transmitido al material (I_a)	36
Figura 7. Diagrama de equilibrio de fases del sistema binario Ti-O.....	37
Figura 8. Estructura cristalina de: (a) TiO ₂ -anatasa y (b) TiO ₂ -rutilo.....	38
Figura 9. Metodología usada para el desarrollo del presente trabajo.	42
Figura 10. Esquema de las dimensiones de las muestras de la aleación Ti6Al4V.	42
Figura 11. Fotografía del montaje experimental utilizado en pulido químico de las muestras de la aleación Ti6Al4V.....	43

Figura 12. Apariencia superficial de una probeta de la aleación Ti6Al4V después de realizado el pulido químico.....	44
Figura 13. Fotografía del equipo de limpieza ultrasónica usado para la preparación de la muestras de Ti6Al4V.	44
Figura 14. Celda diseñada para la realización de los ensayos de anodizado de la aleación Ti6Al4V.....	45
Figura 15. Esquema de la celda de anodizado utilizada durante el presente trabajo.	46
Figura 16. Micrografía de la aleación Ti6Al4V atacada con solución Kroll (500x).	48
Figura 17. Curva voltaje-tiempo para la aleación Ti6Al4V anodizada a 5 mA/cm ² por 300 s en H ₃ PO ₄ a diferentes concentraciones.....	50
Figura 18. Curva voltaje-tiempo para la aleación Ti6Al4V anodizada a 10 mA/cm ² en una solución 1.5 M de H ₃ PO ₄ por diferentes tiempos.....	51
Figura 19. Curva voltaje-tiempo para la aleación Ti6Al4V anodizada en una solución 0.5 M de H ₃ PO ₄ por 600 s a diferentes densidades de corriente.	52
Figura 20. Variación de la coloración superficial de las muestras de Ti6Al4V anodizadas en una solución 0.5 M de H ₃ PO ₄ con la densidad de corriente y el tiempo de anodizado.	53
Figura 21. Variación de la coloración superficial de las muestras de Ti6Al4V anodizadas en una solución 1 M de H ₃ PO ₄ con la densidad de corriente y el tiempo de anodizado.	54

Figura 22. Variación de la coloración superficial de las muestras de Ti6Al4V anodizadas en una solución 1.5 M de H3PO4 con la densidad de corriente y el tiempo de anodizado.	55
Figura 23. Micrografías de SEM de las películas de óxido de titanio formadas a 5 mA/cm ² por 600 s a diferentes concentraciones de H3PO4: a) 0.5 M, b) 1 M y c) 1.5 M.	57
Figura 24. Micrografías de SEM de películas de óxido de titanio formadas a 10 mA/cm ² en una solución 1.5 M de H3PO4 por: a) 60 s y b) 120 s.	58
Figura 25. Micrografías de SEM de películas de óxido de titanio formadas en una solución 0.5 M de H3PO4 por 600 s a densidad de corriente de: a) 5 mA/cm ² y b) 10 mA/cm ²	58
Figura 26. Micrografías de SEM de película de óxido de titanio formada en una solución 0.5 M de H3PO4 por 600 s a 10 mA/cm ²	59
Figura 27. Electrón secundario, Electrón retrodifundidos, Electrón Auger, Rayos X	72

LISTA DE TABLAS

	Página
Tabla 1. Composición química de la aleación Ti6Al4V	19
Tabla 2. Propiedades mecánicas mínimas requeridas de la aleación Ti6Al4V forjada para aplicaciones biomédicas	20
Tabla 3. Propiedades mecánicas típicas de los metales usados en la fabricación de prótesis e implantes	21
Tabla 4. Efecto de endurecimiento del titanio debido a la presencia de elementos aleantes estabilizadores de la fase β	23
Tabla 5. Propiedades mecánicas a tracción de la aleación Ti6Al4V	26
Tabla 6. Secuencia de reacciones en el tejido receptor después después de la implantación	27
Tabla 7. Propiedades que caracterizan la superficie de un implante	30
Tabla 8. Algunas propiedades físicas del TiO ₂	39
Tabla 9. Descripción de los parámetros usadas durante las pruebas de anodizado de la aleación Ti6Al4V	46

INTRODUCCIÓN

La aleación Ti6Al4V (ASTM F136) y el titanio comercialmente puro son los biomateriales metálicos más ampliamente utilizados en la actualidad. Las aplicaciones principales son prótesis articulares (cadera, rodilla, hombro, etc) e implantes dentales. El hecho de que estos materiales cumplan de manera eficiente con las condiciones básicas para ser utilizados como biomaterial en el reemplazo del hueso es la razón de su amplia aceptación a nivel clínico [46].

La aleación Ti6Al4V es un material bioinerte, no puede unirse al tejido óseo directamente una vez implantado. Por esta razón se hace necesario modificar la superficie con el fin de mejorar su bioactividad [17]. La oxidación anódica es una de las técnicas más importantes de modificación superficial, este es un método simple y económico en términos de su capacidad de formar una superficie rugosa y porosa, la cual actúa como recubrimiento que mejora la formación de tejido óseo conocido como el proceso de oseointegración [33]. Esta película de óxido protector es capaz de resistir los ataques químicos producidos por el ambiente biológico del cuerpo humano, además de proporcionar resistencia tribológica [47,34,4]. La película de óxido formada sobre la superficie del metal, principalmente TiO_2 , presenta una alta estabilidad termodinámica y le confiere a la aleación efecto pasivante [39], al actuar como un inhibidor de la liberación de iones, de aluminio y vanadio, lo cuales son reconocidos por ser tóxicos [39].

En el presente trabajo se estudia la formación de películas porosas de TiO_2 sobre la aleación de Ti6Al4V, en ácido fosfórico, analizando el efecto de la concentración del electrolito y la densidad de corriente. El proceso de anodizado fue llevado a cabo a temperatura ambiente, se evaluaron tres concentraciones del electrolito 0.5, 1 y 1.5 M. Las densidades de corriente usadas fueron 5, 10 y 15 mA/cm². La morfología de las películas formadas fue determinada por microscopia electrónica de barrido (SEM). Los resultados indican que hay un efecto significativo del incremento tanto de la densidad de corriente como de la concentración de la

solución de anodizado. A altas densidades de corriente combinadas con largos tiempos de anodizado se alcanzan voltajes altos, lo que ocasiona la aparición de chispas, que indican que se alcanza el potencial de ruptura de la capa de óxido. Esto se manifiesta en el hecho de que la capa de óxido presenta poros. Mientras que a bajas densidades de corriente y a bajas concentraciones del electrolito la morfología del óxido formado es más regular y compacta. En general la porosidad de las películas de óxido de titanio se ve favorecida al aumentar tanto la concentración del electrolito como la densidad de corriente, para tiempos de anodizado entre 300 y 600 s.

1. DEFINICIÓN DEL PROBLEMA

El titanio comercialmente puro y sus aleaciones en especial la aleación Ti6Al4V, son materiales que han sido exitosamente usados como biomateriales ortopédicos y dentales, esto se atribuye a su superior biocompatibilidad, excelentes propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión [50]. Sin embargo siempre existe la probabilidad de que el implante no se integre al hueso, esto se puede presentar porque el tejido y las células son afectadas no sólo por las propiedades químicas de la superficie, sino también por la topografía y rugosidad del implante. Por otro lado, en el caso de la aleación Ti6Al4V pequeñas cantidades de iones de vanadio y aluminio pueden ser liberados desde la aleación al interior del cuerpo, y estos iones causan irritación local en el tejido circundante [50]. Por esta razón las investigaciones van dirigidas a disminuir la probabilidad de rechazo del implante, esto podría lograrse por medio de cualquier técnica de modificación superficial que provoque una respuesta favorable del tejido [45].

Tan pronto como el implante es fijado dentro del cuerpo, un gran número de reacciones biológicas son llevadas a cabo; el proceso ocurre sobre la superficie y depende de sus propiedades [59]. En cirugía ortopédica el éxito o fracaso del implante se basa en la integración del implante con el tejido óseo circundante, para lograr el mayor grado de oseointegración es necesario mejorar la adhesión celular y reducir los micromovimientos. El desarrollo de la interfaz necesaria no sólo es altamente influenciada por la química de superficies, sino también más específicamente por una topografía de escala nanométrica o micrométrica [14]. Una variedad de estrategias han sido experimentadas para mejorar la integración ósea de los materiales base titanio, entre estas se encuentran los recubrimientos de hidroxiapatita, recubrimiento de nanopartículas de cerámica, tratamientos térmicos de superficie y oxidación anódica. Estos últimos tratamientos superficiales producen una película de óxido sobre la superficie, la cual puede mejorar la biocompatibilidad del implante. Las películas de óxido pueden tener

diferentes espesores y más importante pueden presentar diversas morfologías, la cual juega un rol vital en la oseointegración [39].

Los recubrimientos porosos, desarrollan un biomaterial que mejora la fijación del implante y el crecimiento del hueso. Por esta razón se prefiere obtener una superficie porosa. La oxidación anódica es una manera sencilla y económica de obtener este tipo de superficies, las películas anódicas producidas electroquímicamente son compuestas de dos capas; una capa interior de óxido de titanio, la cual es compuesta de cristales de anatasa, y una capa exterior de óxido de titanio formada en la interface película/electrolito, esta última está compuesta de óxido amorfo pero morfológicamente homogéneo [33]. El anodizado de Ti6Al4V involucra una transición amorfo-cristalina en la estructura del óxido a voltajes relativamente bajos [5].

Investigaciones recientes han demostrado que los recubrimientos producidos por oxidación anódica sobre Ti6Al4V utilizando como electrolito ácido fosfórico, presentan una superficie porosa y uniforme a temperatura ambiente [50]. El desarrollo de esta morfología porosa, requiere un estricto control de variables, tales como: concentración del electrolito y densidad de corriente aplicada.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GENERAL

- Evaluar el efecto de la concentración del electrolito y la densidad de corriente en la formación de las películas anódicas en la aleación Ti6Al4V.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar la influencia de la variación de concentración de ácido fosfórico durante la formación de películas anódicas de titanio en la aleación Ti6Al4V.
- Determinar la influencia de la variación de la densidad de corriente durante la formación de películas anódicas de titanio en la aleación Ti6Al4V.
- Establecer las mejores condiciones de crecimiento de las películas anódicas de titanio en la aleación Ti6Al4V, teniendo en cuenta las dos variables estudiadas.

3. MARCO REFERENCIAL

Durante la vida de la industria del titanio, varias aleaciones han tenido un uso transitorio; algunos ejemplos son Ti4Al3Mo1V, Ti7Al4Mo y Ti8Mn y muchas de las aleaciones que han sido creadas no han tenido significado comercial. La aleación Ti6Al4V es única ya que combina sus atractivas propiedades mecánicas con trabajabilidad inherente. Esto se debe a que ha sido producida en gran variedad de productos, en tamaños tanto pequeños como grandes y teniendo en cuenta la experiencia en su producción y su disponibilidad comercial permiten el uso de esta económica y confiable aleación que continuará siendo muy usada en el futuro [37].

La aleación Ti6Al4V es el material de mayor producción dentro de las aleaciones de titanio abarcando el 50% del mercado total del titanio [10]. Aproximadamente el 80% de la producción se dedica a la industria aeroespacial; un 3% para aplicaciones biomédicas y el resto es los sectores automotriz, químico y marino. Su formulación varía ligeramente según el estándar o el fabricante escogido. En la Tabla 1 se presenta una comparación de los márgenes para la composición de la aleación Ti6Al4V por diferentes normativas [44].

	Composición [wt%]							
	Al	V	Fe	C	O	N	H	Ti
UNE-7301	5,5-6,5	3,5-4,5	0,25	0,08	0,13	0,05	0,012	bal.
ISO-5832-3	5,5-6,75	3,5-4,5	0,30	0,08	0,20	0,05	0,015	bal.
ASTM F136	5,5-6,5	3,5-4,5	0,25	0,08	0,13	0,05	0,012	bal.

Tabla 1. Composición química de la aleación Ti6Al4V [44].

Cuanto mayor es el contenido en oxígeno, nitrógeno, aluminio o vanadio, mayor es la resistencia, y a la inversa, cuanto menor es su contenido, mayor es la tenacidad a fractura, la ductilidad, la resistencia a la corrosión inducida por tensión y la velocidad de propagación de grieta [4].

Las propiedades y las características de manufactura de las aleaciones de titanio son extremadamente sensibles a pequeñas variaciones tanto en los elementos aleantes como en los residuales. Por lo tanto, es importante el control de la composición y del procesamiento, especialmente la prevención de la contaminación superficial por hidrógeno, oxígeno o nitrógeno durante el procesamiento. Estos elementos causan fragilización del titanio reduciendo en consecuencia la tenacidad y la ductilidad [31].

3.1 PROPIEDADES MECÁNICAS

Las propiedades mecánicas de la aleación Ti6Al4V dependen entre otros factores del proceso de fabricación empleado. Las propiedades del material colado son inferiores que las del material forjado, lo que hace que el forjado sea el procedimiento más usado para piezas pequeñas como las usadas en prótesis e implantes [19]. Las propiedades mecánicas requeridas, de acuerdo con diversas normativas internacionales para su uso como material implantable, se presentan en la Tabla 2.

	Resistencia a tracción [Mpa]	Límite elástico [Mpa]	Elongación [%]	Estricción [%]
Forjado				
ASTM F136	860	795	10	25
ASTM F1472	930	860	10	20-25
BS7252	860	780	10	25
ISO 5832-3	860	780	10	-
Colado				
ASTM F1108	860	758	8	14

Tabla 2. Propiedades mecánicas mínimas requeridas de la aleación Ti6Al4V forjada para aplicaciones biomédicas [44].

La resistencia mecánica del titanio comercialmente puro y de la aleación Ti6Al4V es menor que la del acero inoxidable 316L y de la aleación CoCrMo (Tabla 3). Sin

embargo, cuando se compara la resistencia específica (relación resistencia mecánica/densidad), tanto el titanio comercialmente puro como de la aleación Ti6Al4V, superan a las otras aleaciones antes mencionadas. Biomecánicamente, la ventaja más importante de ambos materiales frente al acero inoxidable 316L y a la aleación CoCrMo, es su menor módulo de elasticidad, 110 – 120 GPa, contra 200 GPa y 220 GPa, respectivamente. Teniendo en cuenta que el módulo de elasticidad del hueso cortical varía entre 12 y 20 GPa dependiendo de la dirección, el titanio es más compatible elásticamente que el acero inoxidable 316L y la aleación CoCrMo [24].

Material	ASTM	Condición	M. de Young (GPa)	Límite elástico (MPa)	Resistencia a tracción (MPa)	Límite de fatiga (MPa)
Acero inoxidable	F745	Recocido	190	221	483	221-280
	F55, F56	Recocido	190	331	586	241-276
	F138, F139	30% trabajado en frío	190	792	930	310-448
		Forjado en frío	190	1213	1351	820
Aleaciones Co-Cr	F75	Fundido/reco	210	448-517	655-889	207-310
		P/M HIP	253	841	1277	725-950
	F799	Forjado en caliente	210	896-1200	1399-1586	600-896
	F90	Recocido al 44%	210	448-648	951-1220	NA
		Trabajado en frío	210	1606	1896	586
	F562	Forjado en caliente	232	965-1000	1206	500
		Trabajado en frío	232	1500	1795	689-793
Aleaciones de Ti	F67	30% Trabajado en frío	110	485	760	300
	F136	Forjado recocido	116	896	965	620
		Forjado tratado	116	1034	1103	620-689

Tabla 3. Propiedades mecánicas típicas de los metales usados en la fabricación de prótesis e implantes [14].

3.2 METALURGÍA DE LA ALEACIÓN Ti6Al4V

El titanio es el único metal ligero que presenta dimorfismo, ya que en estado puro su estructura hexagonal compacta (α) presenta una transformación alotrópica a una estructura cúbica de cuerpo centrado (β) a 882°C. La estructura β es inestable a temperaturas menores de 882°C, descomponiéndose de nuevo en la fase α . Esta transformación posibilita la realización de tratamientos térmicos con transformación total en las aleaciones de titanio [3]. El titanio es el único metal ligero cuyas aleaciones presentan esta capacidad. Por otra parte, esta transformación ofrece la posibilidad de obtener aleaciones con microestructura del tipo α , β o α/β , dependiendo de los elementos aleantes que estabilizan una u otra fase [3]. Según esto se definen tres tipos de aleaciones de titanio [3]:

- Aleaciones tipo α
- Aleaciones tipo β
- Aleaciones α/β

El titanio se puede alear con diferentes elementos, que estabilizan una de las dos fases que representa este metal. Un estabilizador α significa que al agregarse al soluto, la temperatura de transformación α a β es elevada; asimismo, un estabilizador β disminuye la temperatura de transformación. El aluminio es un estabilizador α , como puede verse en el diagrama de equilibrio de fases Ti-Al (Figura 1).

El cromo, el molibdeno, el vanadio, el manganeso y el hierro son importantes estabilizadores β [5].

Se denomina aleaciones α/β a aquellas aleaciones de titanio en las que la estructura del material consiste es una mezcla de fase α y fase β . La aleación Ti6Al4V se ubica dentro de este grupo, este tipo de aleaciones contiene uno o más estabilizadores α o elementos solubles en α , más uno o más estabilizadores

β , hasta una proporción del 4-6%; los estabilizadores β permiten que estas aleaciones retengan fase β tras un enfriamiento rápido desde la zona β o $\alpha+\beta$ [37].

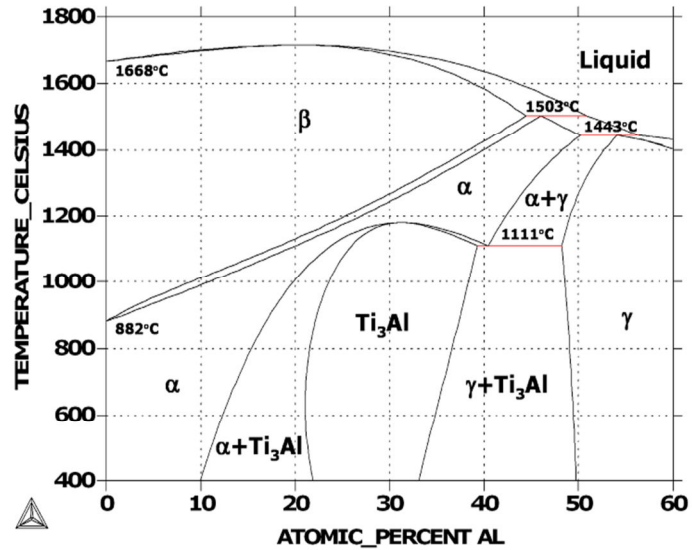


Figura 1. Diagrama de equilibrio de fases para el sistema Ti-Al [20].

Los elementos estabilizadores de la fase β , además de permitir la retención de fase β , proporcionan un endurecimiento por solución sólida en la fase β , como se muestra en la Tabla 4, se indica la cantidad mínima de estabilizante β necesario para obtener una retención completa de la fase β a temperatura ambiente [37].

Efecto	Elemento							
	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Mo
Endurecimiento por solución sólida (Mpa%peso ⁻¹)	19	21	34	46	48	35	14	27
Contenido mínimo de aleante para retener β en el temple	14.9	6.3	6.4	3.5	7	9	13	10

Tabla 4. Efecto de endurecimiento del titanio debido a la presencia de elementos aleantes estabilizadores de la fase β [3].

3.2.1 MICROESTRUCTURA DE LA ALEACIÓN Ti6Al4V

La microestructura de la aleación Ti6Al4V al ser una aleación del tipo α/β depende del tratamiento térmico y de la conformación mecánica previa. Puede adquirir gran variedad de microestructuras, según el tratamiento termomecánico empleado. La microestructura se puede clasificar en varias categorías, destacando la equiaxial (mill-annealed), la martensítica, la laminar y la bimodal (mezcla de equiaxial y laminar) [10].

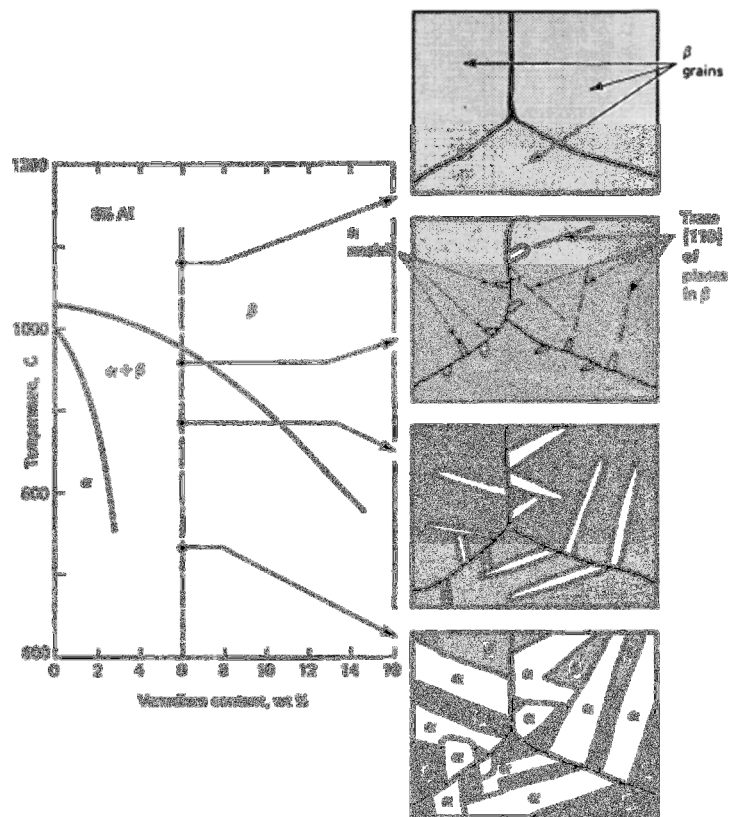


Figura 2. Esquema del desarrollo de una microestructura Widmanstätten, en la aleación $\alpha + \beta$ (Ti6Al4V) [37].

Cuando esta aleación es calentada por encima de 1000°C en el campo de la fase β (Cúbica centrada en el cuerpo) termodinámicamente estable y luego enfriada lentamente a temperatura ambiente, se produce una estructura Widmanstätten de

dos fases [10]. La fase α (Hexagonal compacta), rica en aluminio y pobre en vanadio, precipita como placas ó agujas con una orientación cristalográfica específica dentro de los granos de la matriz β ; el proceso de formación es mostrado esquemáticamente en la Figura 2. De otro lado, si el enfriamiento desde la fase β es más rápido (ej. en aceite), se produce una microestructura tipo acicular debida a la transformación martensítica o bainítica [10].

La aleación Ti6Al4V más utilizada para el reemplazo de hueso es la que tiene una microestructura del tipo “mill-annealed” (Figura 3) que consiste en granos equiaxiales y placas de Widmanstätten- α , en una matriz β no transformada. Esta microestructura es el resultado de calentar y deformar en la región $\alpha + \beta$ y enfriar luego lentamente, permitiendo la transformación de β a α . Este tipo de microestructura permite obtener una excelente combinación de resistencia mecánica, tenacidad, ductilidad y resistencia a fatiga [15]. Concretamente, su límite elástico, resistencia a tracción, porcentaje de alargamiento y estricción son superiores a los que presenta la aleación con microestructura tipo Widmanstätten (Tabla 5). Además, la velocidad de propagación de fisuras por fatiga es mayor en la aleación con microestructura tipo Widmanstätten con respecto a la mill annealed [24].

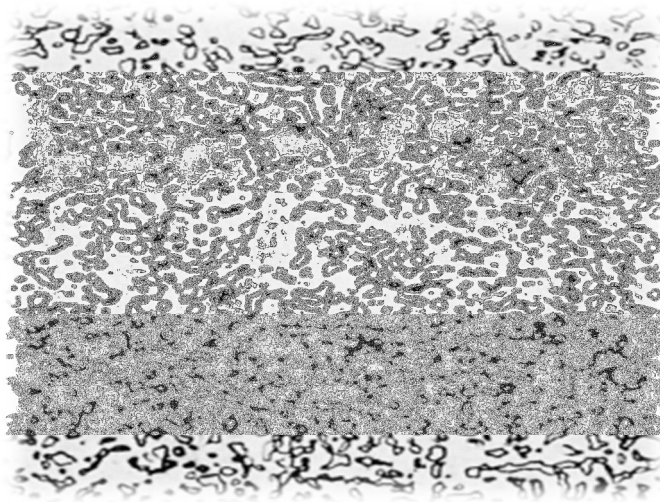


Figura 3. Microestructura típica de la aleación Ti6Al4V mill annealed de grado médico [10].

Microestructura	Límite elástico (MPa)	Resistencia a tracción (MPa)	Elongación (%)	Estricción (%)
Mill-annealed	880	945	18	34
Widmanstätten	750	885	15	18
Martensita	840	1070	7	14

Tabla 5. Propiedades mecánicas a tracción de la aleación Ti6Al4V [14].

3.3 LA ALEACIÓN Ti6Al4V COMO BIOMATERIAL

El carácter bioinerte de materiales como el titanio y sus aleaciones se describe como la capacidad que tienen algunos biomateriales de no inducir una reacción apreciablemente adversa en el tejido huésped, quedando finalmente encapsulados en una capa muy delgada de tejido fibroso (fibrosis). Como consecuencia, no forman un enlace directo con el tejido, lográndose por lo tanto una unión exclusivamente mecánica denominada “fijación biológica” [25].

La etapa final del proceso curativo de respuesta al implante de un biomaterial bioinerte como la aleación Ti6Al4V es la fibrosis ó encapsulación fibrosa compuesta de colágeno y fibroblastos [48]. A esta etapa final le preceden una secuencia de eventos previos (Tabla 6), más o menos bien caracterizados, que determinan las características definitivas de la capa de tejido fibroso y, por lo tanto, de la interacción general tejido receptor-implante.

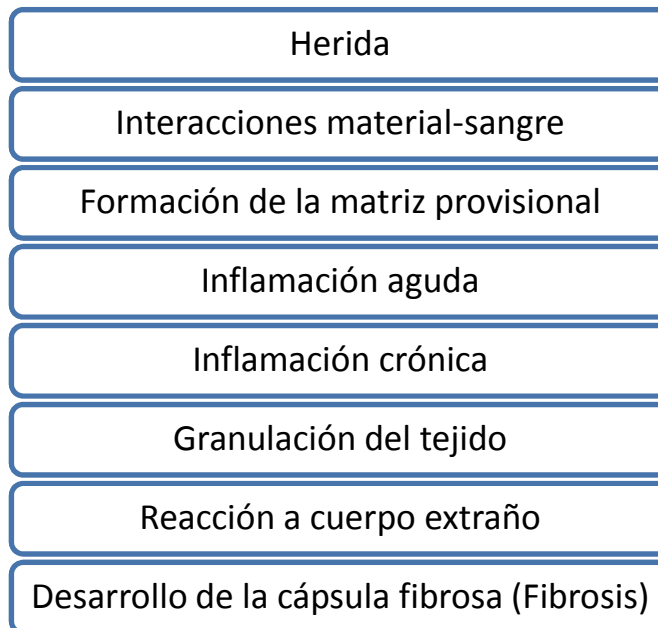


Tabla 6. Secuencia de reacciones en el tejido receptor después después de la implantación [48].

El primer evento que sucede, casi inmediatamente después de implantar el biomaterial, es la adsorción de proteínas, tal que, en pocos minutos, se forma una monocapa de ellas en la superficie. Las propiedades fisicoquímicas de la superficie implantada determinan la naturaleza de las proteínas adsorbidas. En vista de que esta adsorción ocurre mucho antes de que las células lleguen a la superficie del material, las proteínas es lo primero que las células se encuentran como se describe en la Figura 4. El resultado de los procesos celulares originados por la naturaleza de las proteínas adsorbidas es lo que se conoce generalmente como “reacción a cuerpo extraño”, que es una forma especial de inflamación no específica. La etapa posterior de reacción a cuerpo extraño está determinada fundamentalmente por la forma y la topografía de la superficie del biomaterial [46].

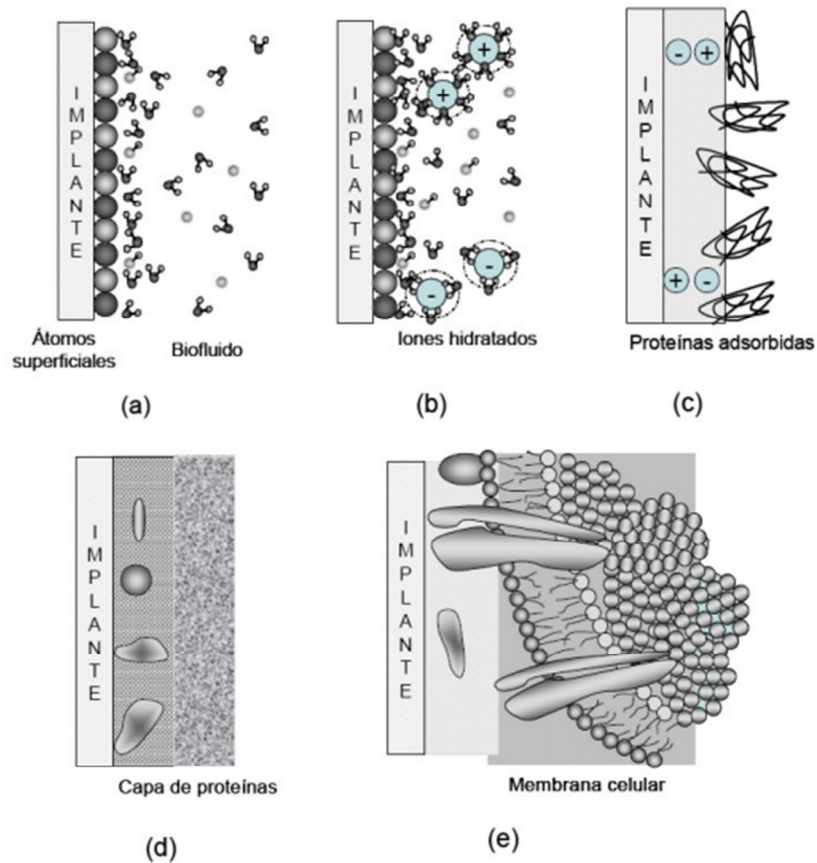


Figura 4. Secuencia de eventos que ocurren al colocar un biomaterial dentro del cuerpo humano [30].

Finalmente, aún en materiales altamente inertes como el titanio comercialmente puro y la aleación Ti6Al4V, la fibrosis (i.e. cápsula de tejido fibroso) rodea el implante con el tejido resultante de la reacción a cuerpo extraño, aislándolo del tejido local. Las características de la fibrosis dependen de una serie de factores que no están totalmente clarificados: la naturaleza fisicoquímica de la superficie, las condiciones de carga, las condiciones del tejido receptor, la extensión de la lesión creada durante la implantación y la cantidad de matriz provisional generada, etc [26].

3.4 MODIFICACIÓN SUPERFICIAL

Las aleaciones de titanio se comenzaron a utilizar en la década de los sesenta en aplicaciones de implantes articulares, debido a la elevada resistencia a la corrosión, buenas propiedades mecánicas y su excelente biocompatibilidad [49]. Esta adecuada respuesta in vivo se debe a la compleja película de óxidos de titanio que se forma en la superficie del metal de manera espontánea cuando está en contacto con el medio ambiente. La capa tiene un espesor de 5 nm y está compuesta de TiO_2 , TiO y Ti_2O_3 [53]. Sin embargo, para su utilización como componente articular la capa debe ser mejorada, ya que la capa natural de óxido puede romperse, con lo cual se acelerará la corrosión. Y se producirán residuos que irán al organismo cuando el metal entra en fricción. Las causas principales del pobre comportamiento de la capa de óxido formada naturalmente son [8]:

- La configuración electrónica. Cuanto menor es el valor estructural de la capa d electrónica, tanto más activo es el metal y mayor es el coeficiente de fricción. El titanio sólo posee un electrón en la capa electrónica d , lo que lo hace muy activo.
- La cristalografía. Las microestructuras hexagonales generalmente presentan menores coeficientes de fricción y mejores características de fricción que las cúbicas, ya que se deforman plásticamente por deslizamiento en el plano basal de máxima compacidad. Sin embargo, la fase α del titanio posee una ratio c/a de 1.587 inferior al ideal (1.633), lo que permite deslizamientos en planos prismáticos y piramidales, como el [1010], lo cual favorece la acritud.
- Bajas resistencias a tracción y a esfuerzo cortante. Esto significa que cuando se produce una unión con otros materiales, la fractura se produce más fácilmente en la aleación de titanio que en el otro material.

- La capa de óxido que protege al material, formada espontáneamente y de orden nanométrico, es eliminada de la superficie al producirse contacto con otro metal, este contacto debido a la alta reactividad del titanio no protegido, puede dar lugar a soldaduras puntuales en frío, con el consiguiente aumento de la fricción.

Por lo anterior para lograr el aumento de la dureza y de la resistencia a la abrasión y al desgaste de las aleaciones de titanio, es necesario cambiar las propiedades mecánicas superficiales por medio de algún método de modificación superficial.

Los diferentes métodos de modificación superficial aplicados en los implantes y prótesis de titanio buscan actuar sobre una o varias de las propiedades que caracterizan la superficie (Tabla 7), con el objetivo de afectar positivamente uno o varios de los factores que determinan la reacción de respuesta del tejido receptor [20].

PROPIEDAD	DESCRIPCIÓN
Composición química	Composición atómica y estado químico de los elementos
Estructura y defectos	Cristalinidad, inclusiones, vacantes y límites de grano
Morfología	Forma 2D y 3D de los detalles superficiales
Textura	Área específica
Rugosidad	Porosidad
Energía superficial	Mojabilidad Adsorción Energía superficial
Eléctrica	Potencial de superficie
Mecánica	Elasticidad/plasticidad Tensión residual

Tabla 7. Propiedades que caracterizan la superficie de un implante [54].

Estos métodos no sólo influyen el costo del proceso, también la estructura del recubrimiento, la adhesión con el sustrato, la porosidad (forma, tamaño morfológico) y la bioactividad [54].

3.4.1 MÉTODOS

Es bien conocido que la alta resistencia a la corrosión del titanio y sus aleaciones en medios biológicos obedece a la formación espontánea de una película protectora de óxido sobre su superficie, siendo la corrosión y la disolución de esta película superficial mecanismos importantes para la introducción de iones extraños en el cuerpo, los cuales pueden resultar en reacciones biológicas adversas que ponen en riesgo su biocompatibilidad e integridad mecánica [46].

En este sentido se han propuestos numerosos tratamientos dirigidos a producir modificaciones en la superficie mediante métodos mecánicos y químicos, entre otros, con la finalidad de mejorar su comportamiento a la corrosión, su biocompatibilidad y propiedades mecánicas [44]. Entre estos métodos se encuentran:

- **Implantación iónica:** La implantación iónica es una técnica común empleada desde los años ochenta para la mejora de las propiedades superficiales de los materiales tales como la dureza, el desgaste o la vida a fatiga. En este tratamiento, se aceleran iones de nitrógeno, boro, carbono u oxígeno en vacío hacia el sustrato a tratar mediante un elevado potencial eléctrico. Al impactar en el material a tratar, los iones liberan la energía cinética que poseían, y se combinan con el sustrato formando compuestos estequiométricos, o bien se incorporan a la microestructura como elementos intersticiales. En el caso de las aleaciones de titanio, el ion más usado es el nitrógeno [53].
- **Deposición por plasma:** En el caso del tratamiento con deposición física por plasma, se genera un plasma a temperaturas entre los 400 y 1000 °C mediante un potencial eléctrico (300-1200 V), en una cámara a baja presión (1-5 bar) con atmósfera controlada. Los iones que forman dicho plasma son atraídos por la muestra, cargada eléctricamente, inciden en el material y forman en su zona superficial una capa de compuestos intermetálicos, con un espesor de

micrómetros y durezas superficiales muy elevados. En el caso de las aleaciones de titanio, se usa principalmente nitrógeno como base del plasma con tiempos de tratamientos de 1 a 25 horas [30].

- **Tratamiento por láser o por haz de electrones:** Se pueden utilizar tratamientos térmicos superficiales en un material mediante el uso de un láser o haz de electrones de potencia similar a los usados en soldadura industrial. Estos procedimientos permiten conseguir una serie de modificaciones superficiales tales como: composición química, homogeneidad del material, estructura cristalina y porcentaje de impurezas. En el caso de las aleaciones de titanio, se ha experimentado la adición de nitrógeno, carbono, boro, silicio y tierras raras como el cerio [6].
- **Otros tratamientos:** Aparte de los ya citados, existen otros tratamientos superficiales de endurecimiento del titanio con un cierto interés. Un tratamiento bastante estudiado es la oxidación anódica del titanio a fin de obtener una capa superficial de óxido de titanio, con una mayor dureza superficial y mejores propiedades tribológicas [19].

3.4.2 ANODIZADO

El titanio y sus aleaciones forman espontáneamente una capa de óxido protectora sobre su superficie y cambia su morfología, esta capa puede formarse controladamente, aumentando su espesor mediante un proceso de oxidación anódica. Este proceso consiste en obtener de manera artificial películas de óxido de titanio de mayor espesor y con mejores características de protección, que las capas formadas naturalmente [3].

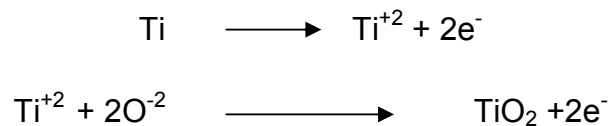
El proceso consiste la inmersión del titanio o la aleación Ti6Al4V en una solución ácida o base diluida (ácido sulfúrico, ácido acético, ácido fosfórico o hidróxido de

sodio) y hacer pasar una corriente eléctrica, con la cual se libera oxígeno, el cual se dirige al ánodo (titanio) que al reaccionar con este genera la capa de óxido, cuyo espesor varía con el tiempo de anodizado [41].

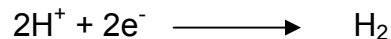
Este tipo de proceso electrolítico, requiere tener un cátodo de aproximadamente el doble del área de la superficie del ánodo, para alcanzar una cobertura total del ánodo y así lograr la formación y crecimiento de una capa uniforme en todo el volumen de la pieza.

Las reacciones que tiene lugar en este proceso son las siguientes:

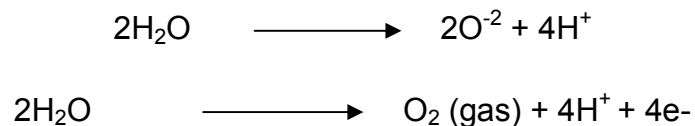
- Ánodo:



- Cátodo



- Electrolito



Los iones de titanio y oxígeno son formados en las reacciones redox, donde el oxígeno es conducido a través del electrolito y atraído por el ánodo en el momento de aplicar el campo eléctrico, produciendo el crecimiento de la capa de óxido de forma artificial. Por lo tanto, el campo eléctrico debe ser suficiente para mover los iones a través de la capa de óxido, indicando que el espesor final de la capa durante el anodizado es linealmente dependiente del voltaje aplicado [28].

Al interior de la capa anodizada, se presenta la formación de nanocristales, formando una interfase metal/película; a diferencia con la película formada en la interfase metal/electrolito que es amorfa [28].

El proceso de anodizado mejora las propiedades superficiales de los implantes de titanio y sus aleaciones, dentro de las propiedades que confieren están [54]:

- Limpieza de residuos tanto orgánicos como inorgánicos de la superficie del biomaterial.
- Mejora de la resistencia a la corrosión del implante.
- Disminución de la liberación de iones del titanio al medio fisiológico.
- Aumento de la dureza superficial así como de la resistencia al desgaste.

3.4.2.1 VARIABLES DEL PROCESO DE ANODIZADO

- **Densidad de corriente:** Si la densidad de la corriente permanece constante, el espesor de la capa producida es directamente proporcional al tiempo, esta será mantenida por un incremento progresivo en el voltaje, capaz de compensar el incremento de la resistencia causada por incremento en la capa. Al aplicar una alta densidad de corriente, se espera una formación rápida de capa, pero con riesgo de tener una película blanda y quemada; ya que se produce gran cantidad de calor en la interfase capa – electrolito y por lo tanto requiere un adecuado sistema de agitación y mezclado del electrolito [23].
- **Concentración del electrolito:** El electrolito es el medio que proporciona la conductividad para que los iones tengan movilidad y por consiguiente puedan desplazarse, ya sea al polo negativo o al polo positivo. Por lo tanto a mayor concentración del electrolito, mayor conductividad y movilidad de los iones a sus respectivos polos. Pero una alta concentración, no es algo muy favorable porque se dificultara el control de crecimiento homogéneo del espesor de la capa de óxido y por lo tanto el control del proceso [29].

- **Tiempo de anodizado:** El tiempo de anodizado que puede ir desde segundos a minutos, dependiendo de las demás condiciones de operación como el voltaje (15-380 V), la temperatura (25°-80°C), tipo de electrolito (ácidos o básicos) y la forma de llevar a cabo la oxidación (plasma, rayo laser y electroquímico) [29].

3.4.2.2 COLOR DE LA SUPERFICIE DE TITANIO

La variedad de colores que produce la oxidación anódica (Figura 5) del titanio y sus aleaciones, depende del espesor de capa, el cual a su vez depende del voltaje o densidad de corriente aplicada [1].

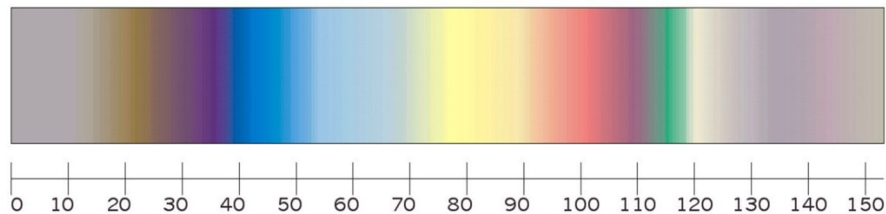


Figura 5. Diagrama esquemático donde se muestra la variación del color superficial obtenido por anodizado del titanio en relación con el voltaje aplicado [41].

Dado este fenómeno a mayores voltajes aplicados mayor será el espesor de la capa. El color del anodizado de titanio es producido por interferencia de colores; la luz blanca que cae en el óxido es parcialmente reflejada y parcialmente transmitida, la luz que alcanza la superficie metal-óxido es en su mayor parte reflejada dentro del óxido, en donde muchas reflexiones pueden tener lugar [36]. Por lo anterior se puede concluir que la luz que inicialmente se refleja desde la superficie del óxido interfiere con la luz que ha viajado a través del óxido y es transmitido en la superficie del metal como se muestra en la Figura 6 [18].

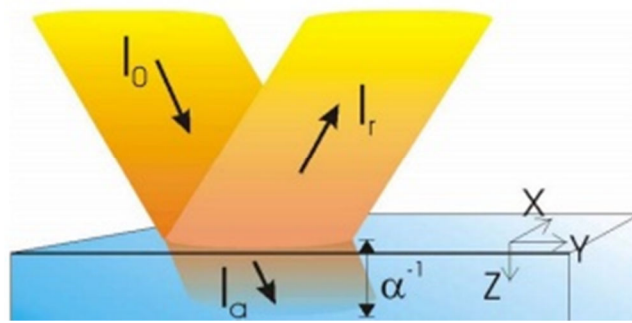


Figura 6. Diagrama esquemático del fenómeno de reflexión y refracción de la capa de óxido de titanio, donde se muestra el haz de radiación incidente (I_0), el reflejado (I_r) y el transmitido al material (I_a) [41].

3.5 TIPOS DE ÓXIDO DE TITANIO

El titanio existe en varios estados de oxidación debido a su elevada reactividad con el oxígeno, hasta el extremo que puede formar óxidos al ser expuesto a casi cualquier especie que contenga oxígeno, incluso, en condiciones de alto vacío [55]. Además, hay que destacar la gran solubilidad que presenta el oxígeno en el titanio, que como consecuencia, puede dar lugar a la formación de óxidos con una relación O/Ti muy extensa en el rango de 0 - 70. Estas propiedades tan específicas del titanio dan lugar a una gran cantidad de especies [56] (Figura 7), que presentan una variedad de propiedades físicas [38]. En general, los óxidos de titanio, que gozan de una gran estabilidad termodinámica, presentan energías libres de formación muy negativas al formarse en una gran variedad de medios oxidantes, como el oxígeno, el agua o moléculas orgánicas que contengan oxígeno [13]. Por tanto, para la mayoría de oxidantes, el proceso de oxidación del titanio es muy exotérmico.

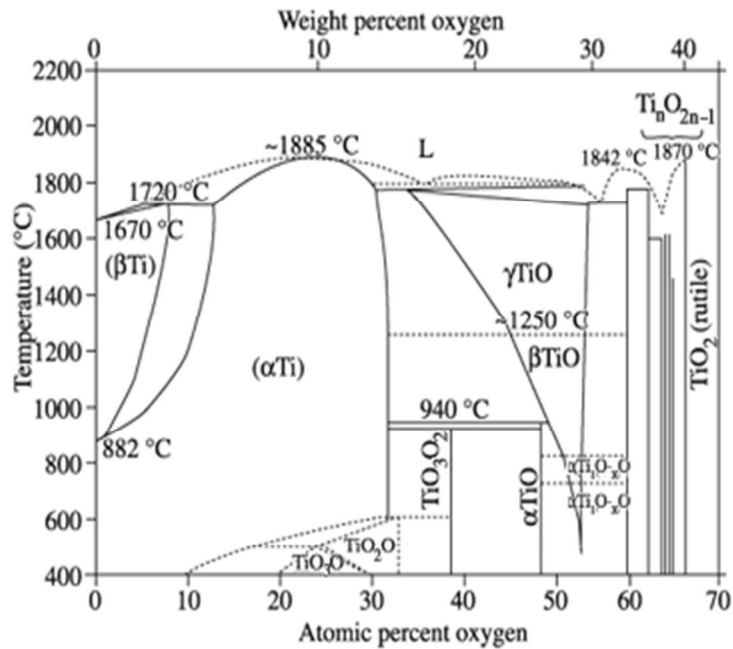


Figura 7. Diagrama de equilibrio de fases del sistema binario Ti-O [56].

3.5.1 DISOLUCIÓN SÓLIDA DE OXÍGENO EN EL TITANIO

En una fase inicial de oxidación, el titanio puede incorporar pequeñas cantidades de oxígeno a su estructura y formar una disolución sólida [36]. Las impurezas de oxígeno se sitúan de forma aleatoria en los intersticios de la red hexagonal, siendo su concentración inferior al 40% en peso. A este tipo de estructura pertenecen todas las fases TiO_x con $x < 0.7$, entre las que destacan el Ti_6O , el Ti_3O , el Ti_2O y el Ti_3O_2 . La incorporación del oxígeno intersticial produce un aumento de los parámetros de red, siendo la variación mayor en el parámetro c (~ 4%) que en él a (~ 0.7%). En ciertos rangos de x , esto produce un aumento de la relación c/a que se traduce en una distorsión de la red cristalina del titanio, que ofrece una mayor resistencia ante la propagación de dislocaciones de los planos atómicos y, por tanto, da lugar a un aumento de la dureza y la fragilidad del titanio [36].

3.5.2 DIÓXIDO DE TITANIO TiO_2

El TiO_2 , debido al amplio espectro de aplicaciones tecnológicas en el que es empleado, es el óxido de titanio por excelencia. Este óxido, también alotrópico, se encuentra de forma natural en tres fases cristalinas: la brookita (romboédrica), la anatasa y el rutilo (ambas tetragonales) (Figura 8 (a) y (b)). La brookita y la anatasa son fases metaestables, mientras que el rutilo es un material termodinámicamente muy estable [35].

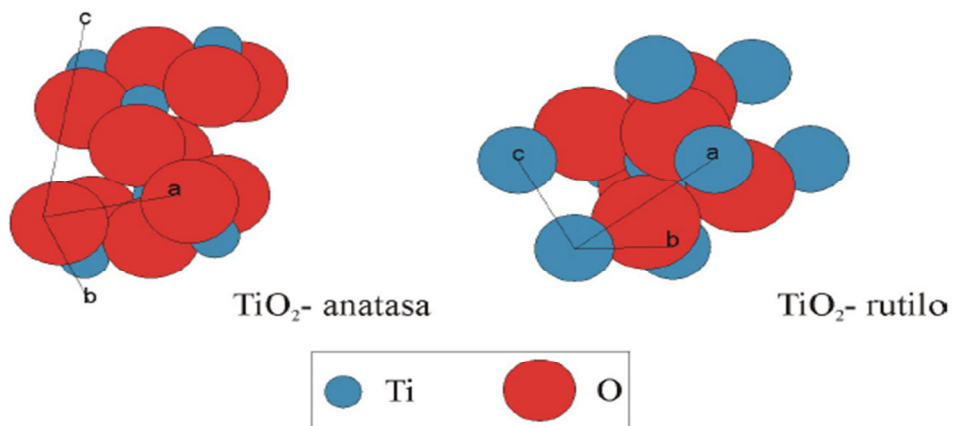


Figura 8. Estructura cristalina de: (a) TiO_2 -anatasa y (b) TiO_2 -rutilo [35].

La Tabla 8 muestra los parámetros de red así como algunas de las propiedades físicas de la brookita, la anatasa y el rutilo [52]. Estas fases presentan elevada resistividad eléctrica y considerable dureza, estimada en el rango 5 - 6.5 en la escala de Mohs, son transparentes en el espectro visible (ancho de banda prohibida en torno a 3 eV), birrefringentes y con los mayores valores de índice de refracción que los óxidos conocidos [35]. El rutilo es de gran importancia en el proceso de osteointegración de los implantes médicos de titanio [7]. De modo natural, al exponer el titanio al oxígeno, se forma una capa continua de rutilo nativo de pocos nanómetros de espesor que lo recubre completamente. Este óxido es muy estable, adherente, biocompatible y presenta buenas propiedades mecánicas [9].

	Parámetros de red (Å)			Densidad (g/cm ³)	Temperatura De fusión (°C)	Resistividad Eléctrica (Ωm)	Índice de refracción
	a	B	c				
Brookita	9.18	5.45	5.15	4.14	1825	10 ¹³	2.58
Anatasa	3.79	3.79	9.51	3.89	1825	10 ¹³	2.55
Rutilo	4.59	4.59	2.96	4.25	1855	10 ¹³	2.62

Tabla 8. Algunas propiedades físicas del dióxido de titanio [52].

3.5.3 ANÁLISIS DE LA CAPA DE ÓXIDO

Tanto la capacidad de oseointegración de un implante, como la velocidad de liberación de iones metálicos al medio, estarían relacionadas con las propiedades superficiales del material, y entre ellas, se encuentran la morfología y espesor de la película de óxido [45].

Los cambios en la morfología de la capas anódicas porosas de óxido de titanio, se reflejan en las propiedades que tendrá el implante, se encontró que la composición superficial de los implantes de Ti6Al4V corresponde a una mezcla de óxido de titanio (TiO) y dióxido de titanio (TiO₂) en las formas de rutilo y anatasa, siendo el ultimo, más del 50% de los compuestos presentes en la superficie del implante lo que favorece la biocompatibilidad, bioactividad y por consiguiente la oseointegración [45].

Existen diferentes técnicas para analizar esta película de óxido entre las que se encuentran [33]: microscopia electrónica de transmisión (TEM) [45], microscopia electrónica de barrido (SEM) [33], difracción de rayos X [46], rugosimetría y espectroscopia de iones retrodispersados (RBS) [50].

3.6 BIOACTIVIDAD

Los mecanismos involucrados en la respuesta de los tejidos a los biomateriales son complejos debido a la gran variedad de factores involucrados relacionados con la naturaleza del material, especialmente las propiedades superficiales, y con el ambiente fisiológico. Estos mecanismos no se han dilucidado completamente y siguen siendo motivo de estudio e investigación en el ámbito de los biomateriales [46].

Como se ha mencionado antes, el titanio comercialmente puro y la aleación Ti6Al4V no se pueden considerar totalmente bioinertes ya que existe evidencia de la liberación de iones de titanio, aluminio y vanadio en concentraciones de ppm, y de presencia de partículas en la cápsula de tejido fibroso circundante [43]. En general, se asocia el carácter casi inerte del titanio comercialmente puro y la aleación Ti6Al4V a su elevada resistencia a la corrosión en el ambiente fisiológico, debida a la capa protectora de TiO₂ que se forma en la superficie por su alta reactividad con el oxígeno del aire. Sin embargo, se cree que deben existir otros factores, además de la resistencia a la corrosión, que favorezcan dicho comportamiento tales como la topografía de la superficie, la interacción de las proteínas con dicha superficie y con las células del medio, condiciones de carga en la intercara tejido- implante, etc. [22].

La gran osteointegración del titanio, especialmente referida a los implantes dentales, es una consecuencia directa de su alta biocompatibilidad y, por lo tanto, de su carácter bioinerte o casi inerte. Como se mencionó antes, el concepto de osteointegración fue desarrollado inicialmente por el grupo del Prof. Per-Invar Brånemark en la Universidad de Goteborg en Suecia [11]. Sin embargo, la primera definición de osteointegración propuesta por Brånemark, en la que se consideraba que la conexión del hueso con la superficie del implante era de íntima aposición sin tejido intermedio, se ha visto modificada en los años posteriores, con la

demostración de la existencia de la capa intermedia de tejido fibroso, generalmente muy delgada. Esto ha llevado a la definición modificada años más tarde por el mismo Branemark, en la cual la osteointegración se define como la conexión directa estructural y funcional entre hueso vivo y ordenado y la superficie de un implante soportando carga [12].

A pesar de que las estadísticas de fallo en los implantes del titanio comercialmente puro y la aleación Ti6Al4V no se relacionan siempre a la presencia de la cápsula de tejido fibroso o la liberación de iones y partículas al medio, el hecho de que la mayoría de estos fallos se originan en la intercara tejido-implante [16,17], permite pensar que, especialmente la fibrosis, puede tener un papel importante en dichos fallos. Este papel será más importante, en la medida en que el espesor de la capa de tejido fibroso sea mayor, ya que la posibilidad de micromovimientos aumenta y, por lo tanto, se ve comprometida la estabilidad mecánica del implante e incluso la osteointegración original del implante. El hecho de que aproximadamente un 20% de las cirugías realizadas son para reemplazar implantes que han fallado [17], hace necesario el trabajo continuado para optimizar la fiabilidad de los implantes de Ti6Al4V utilizados. Para lograrlo, existe un consenso en que el mejoramiento de dicha fiabilidad pasa necesariamente por solucionar los problemas en la intercara implante-tejido. Todo esto ha promovido la utilización de diferentes metodologías para la modificación de la superficie de los implantes de titanio con el objetivo de mejorar la estabilidad a largo plazo promoviendo una mejor osteointegración e incluso, fomentando un enlace directo con el hueso (fijación bioactiva) evitando la presencia de la fibrosis [46].

4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

La metodología para el desarrollo de este proyecto consistió en cuatro etapas, las cuales se detallan en la Figura 9.

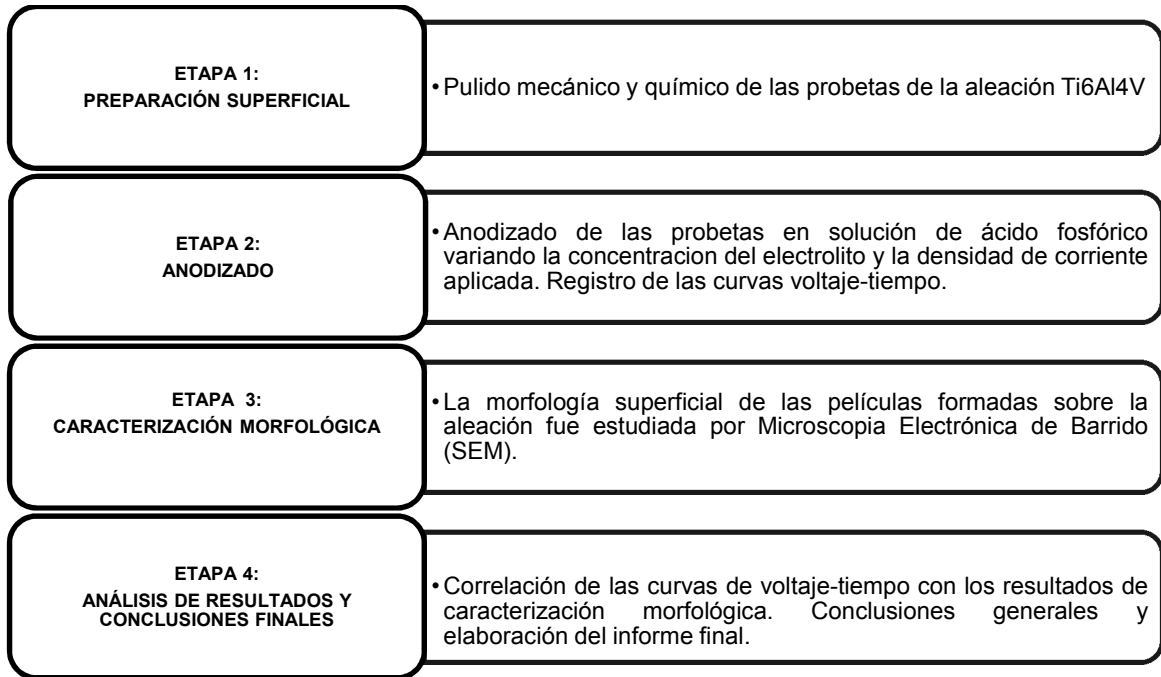


Figura 9. Metodología usada para el desarrollo del presente trabajo.

4.1 PREPARACIÓN SUPERFICIAL

Se utilizaron muestras cilíndricas de la aleación Ti6Al4V con un diámetro de 13 mm y un espesor de 4 mm (Figura 10).

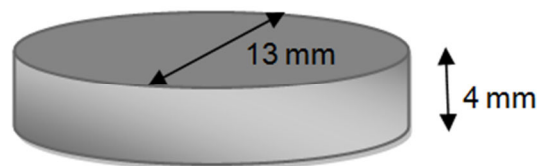


Figura 10. Esquema de las dimensiones de las muestras de la aleación Ti6Al4V.

Inicialmente se realizó un pulido mecánico utilizando papel abrasivo de carburo de silicio 400 y 600. Seguidamente las muestras fueron sometidas a un pulido químico en una solución mixta de ácido fluorhídrico (48%wt%): ácido nítrico (70wt.%):agua, guardando una relación en volumen de 1:4:5 respectivamente, por 5 minutos, a temperatura ambiente y una agitación moderada de 400 rpm. Posterior a esto las muestras se aclararon en una solución acuosa de carbonato de calcio para neutralizar la acción oxidante del flúor. Finalmente las muestras fueron sumergidas en etanol y lavadas con agua destilada. En la Figura 11 se muestra el montaje experimental para la realización del pulido químico. Con este tratamiento se buscó obtener una superficie regular con apariencia de espejo, como se muestra en la Figura 12.



Figura 11. Fotografía del montaje experimental utilizado en el pulido químico de las muestras de la aleación Ti6Al4V



Figura 12. Apariencia superficial de una probeta de la aleación Ti6Al4V después de realizado el pulido químico.

4.2 ANODIZADO

Antes de realizar el anodizado, las muestras de la aleación Ti6Al4V, fueron limpiadas con etanol en un baño ultrasónico por 8 minutos (Figura 13).



Figura 13. Fotografía del equipo de limpieza ultrasónica usado para la preparación de la muestras de Ti6Al4V.

Las pruebas de anodizado se realizaron en una solución de ácido fosfórico a tres concentraciones: 0.5, 1 y 1.5 M y a densidades de corriente de 5 y 10 mA/cm². Se utilizó una celda de dos electrodos, en la cual la muestra de la aleación Ti6Al4V actúa como ánodo y una lámina de acero inoxidable AISI 316 como cátodo (Figura

14). Los ensayos se efectuaron a temperatura ambiente y la solución fue agitada continuamente durante el anodizado. Las muestras fueron removidas de la solución inmediatamente después de finalizado el anodizado. El secado de las muestras se efectuó con aire frío por un periodo de tiempo aproximado de dos minutos, y finalmente se almacenaron en un desecador.

Las pruebas de anodizado se realizaron por triplicado para todas las variables estudiadas, asegurando la reproducibilidad del proceso. Se utilizó corriente continua, usando una fuente de potencia Thermo EW 28408, y para el registro de datos de voltaje se empleó un osciloscopio Fluke 123. Para la realización de estos ensayos se diseñó una celda mostrada en la Figura 14. El esquema de la celda de anodizado se muestra en la Figura 15.

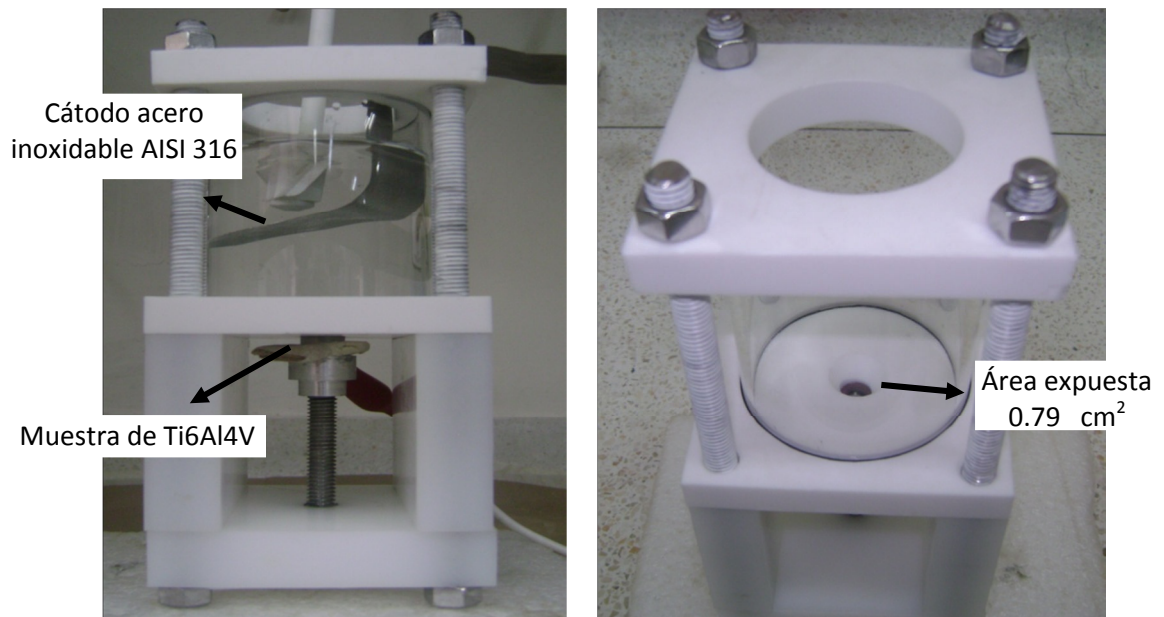


Figura 14. Celda diseñada para la realización de los ensayos de anodizado de la aleación Ti6Al4V.

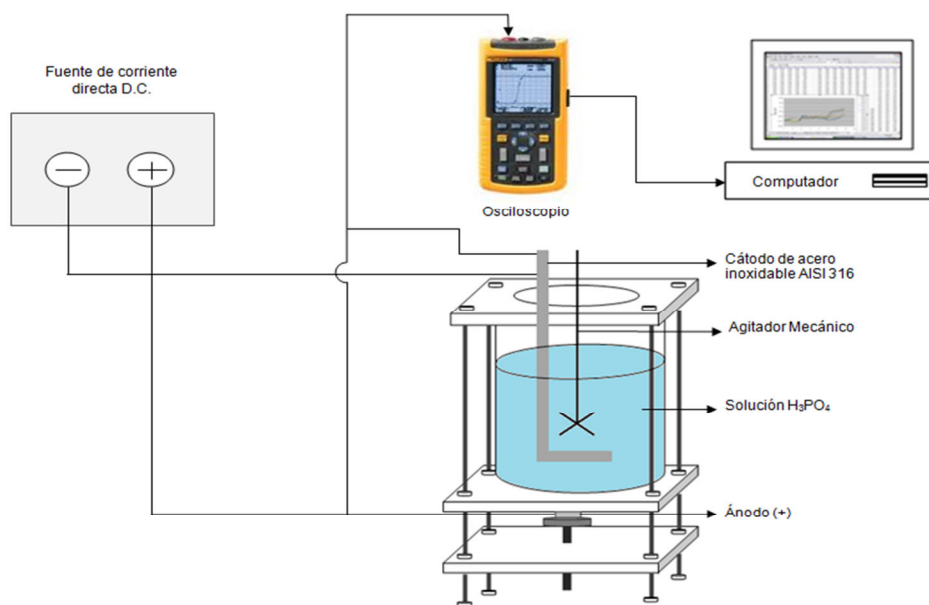


Figura 15. Esquema de la celda de anodizado utilizada durante el presente trabajo.

La Tabla 9 presenta en detalle las variables evaluadas durante el anodizado de la aleación Ti6Al4V, específicamente la concentración del electrolito, la densidad de corriente y el tiempo de anodizado.

Concentración de la solución [M]	Densidad de corriente [mA/cm ²]	Tiempo de anodizado [s]
0.5	5	180, 240, 300 y 600
	10	60, 120, 180 y 600
	15	30, 40, 60 y 600
1	5	180, 240 y 300
	10	60, 120 y 180
	15	30, 40 y 60
1.5	5	180, 240 y 300
	10	60, 120 y 180
	15	30, 40 y 60

Tabla 9. Descripción de los parámetros usados durante las pruebas de anodizado de la aleación Ti6Al4V.

4.2.1 DETERMINACIÓN DEL TIEMPO DE ANODIZADO

La formación de las películas de óxido de titanio sobre la aleación Ti6Al4V puede describirse con base en la forma de las curvas voltaje–tiempo. Usando estas curvas se determinaron los tiempos de anodizado. Se analizaron muestras en las cuales se terminó el anodizado en la región lineal de la curva voltaje-tiempo y otras en la región en la cual el voltaje se estabilizó en un valor constante.

4.3 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA

Muestras selectas anodizadas de la aleación Ti6Al4V, fueron estudiadas por microscopia electrónica de barrido (SEM). Se estudiaron los cambios en la morfología superficial de la muestras luego de ser anodizadas en ácido fosfórico variando tanto la concentración de la solución como la densidad de corriente. El análisis se llevo cabo en un instrumento Zeiss Ultra 55, usando un voltaje de aceleración de 1.5 kV y una distancia de trabajo de aproximadamente 2.5-3.3 mm, El equipo fue facilitado por la Universidad de Manchester. En el Anexo A se presenta una descripción detallada de esta técnica de caracterización.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 CARACTERIZACIÓN INICIAL DE LA ALEACIÓN Ti6Al4V

Antes de someter las probetas a las pruebas de anodizado, se verificó la microestructura de la aleación Ti6Al4V, para esto se utilizó una solución Kroll la cual permite revelar los bordes de grano. La composición de esta solución fue la siguiente: 5% de HNO₃, 10% de HF y el resto de agua destilada. Se observó usando microscopía óptica que la aleación está constituida por dos fases α y β , en concordancia con la literatura [37]. La fase α (parte clara) constituye la zona blanda y la fase β (parte oscura) constituye la zona dura del material (Figura 16).

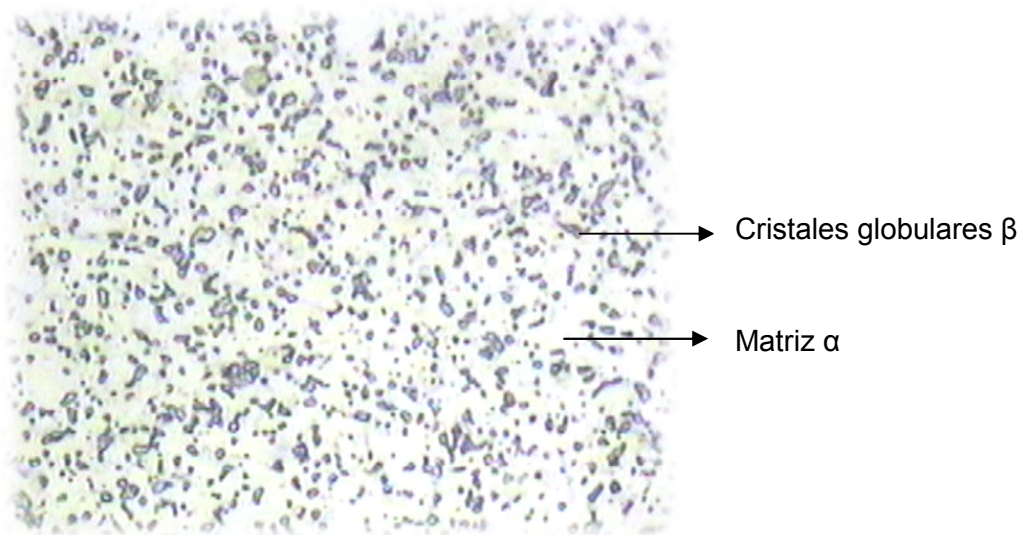


Figura 16. Micrografía de la aleación Ti6Al4V atacada con solución Kroll (500x).

5.2 CURVAS VOLTAJE –TIEMPO

5.2.1 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE LA SOLUCIÓN

En la Figura 17 se observa la variación del voltaje en función del tiempo, para las muestras de la aleación Ti6Al4V anodizadas por 300 s a 5 mA/cm², en una solución de H₃PO₄ a diferentes concentraciones de la solución. Las curvas

presentan un comportamiento típico característico de la formación de películas anódicas de óxido de titanio (TiO_2). Se observa una variación lineal del voltaje con el tiempo de anodizado. El voltaje aumenta a razón de aproximadamente 0.55 V/s, alcanzando un voltaje máximo de 143, 134 y 128 V, cuando la concentración de la solución de anodizado es 0.5, 1 y 1.5 M, respectivamente. Estos resultados coinciden con lo reportado por otras investigaciones [58]. Este comportamiento lineal describe la formación de una capa de óxido de titanio compacta, de espesor constante, del tipo barrera. También se puede observar que al aumentar la concentración del electrolito, el voltaje final alcanzado disminuye, por lo tanto ha de esperarse que el espesor de la película de óxido disminuya ligeramente. El espesor de las películas tipo barrera es función del voltaje de anodizado [60]. Otras investigaciones reportaron que el espesor de la capa de óxido de titanio aumenta a una razón de 2.5-3 nm/V [11, 18]. Asumiendo un valor para la razón de formación de 2.75 nm/V, el espesor de las películas formadas es: 393, 367 y 352 nm, para las tres concentraciones de la solución usadas.

La disminución en el espesor de las películas al aumentar la concentración del electrolito también puede atribuirse al hecho de que la velocidad de disolución química de la película de óxido tiende a aumentar a medida que la concentración de la solución aumenta. De esta forma la velocidad de disolución es mayor que la velocidad de formación del óxido, lo que ocasionará una disminución en el espesor de la capa de óxido [60], lo cual coincide con lo observado en los presentes resultados y que luego son confirmados con las observaciones por SEM que se presentan más adelante.

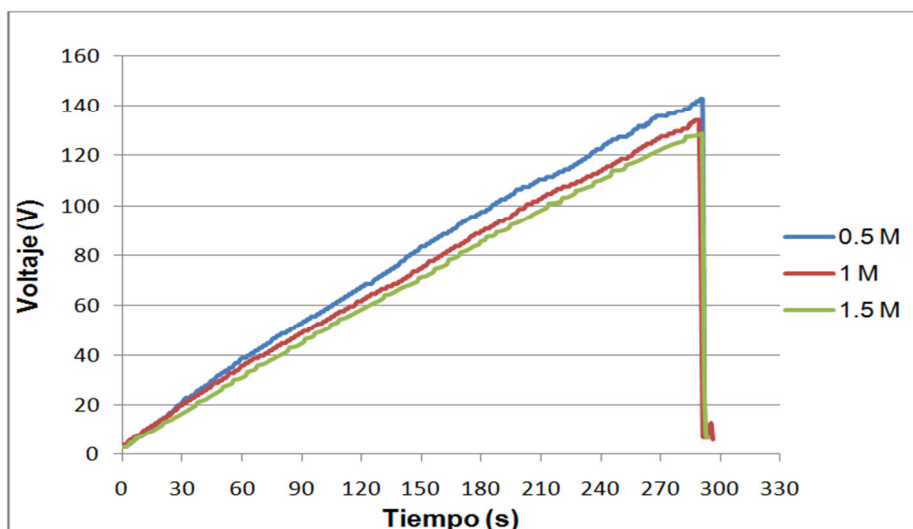


Figura 17. Curva voltaje-tiempo para la aleación Ti6Al4V anodizada a 5 mA/cm² por 300 s en H₃PO₄ a diferentes concentraciones.

5.2.2 EFECTO DEL TIEMPO DE ANODIZADO

El efecto del tiempo de anodizado es estudiado en muestras de la aleación Ti6Al4V anodizadas en una solución 1.5 M de H₃PO₄ a 10 mA/cm², las curvas voltaje-tiempo se presentan en la Figura 18. El voltaje aumenta linealmente con el tiempo de anodizado a una razón de 1.52 V/s, este valor es significativamente más alto que el observado en las curvas de la Figura 16, y se debe a que en este caso la densidad de corriente usada es más alta, de 10 mA/cm². Luego de aproximadamente 90-100 s, se observa una disminución en la razón de incremento del voltaje con el tiempo alcanzando valores de 0.8 V/s, en este caso el voltaje es del orden de 150 V. Se comienza a observar una pérdida de la linealidad de la curva, que coincide con la observación chispas eléctricas durante el proceso de anodizado, sugiriendo que se ha alcanzado el potencial de ruptura del óxido de titanio [50]. Este valor depende de la naturaleza y concentración del electrolito, y se incrementa con la disminución de la concentración [50]. Otras investigaciones han reportado que una vez alcanzado el potencial de ruptura se comienza a formar una capa porosa de óxido [60]. Se concluye entonces que con

tiempos de anodizados superiores a 100 s se producirán capas porosas de óxido de titanio. Lo anterior es confirmado con las observaciones por SEM (Sección 5.4).

Se ha sugerido que el potencial de ruptura está relacionado con la cristalización del óxido de titanio, inicialmente amorfo, lo cual ocasiona esfuerzos de compresión en el óxido y/o evolución de oxígeno, conduciendo a la ruptura de la película [60]. En los presentes resultados efectivamente se observó evolución de oxígeno, sugiriendo una reducción en la eficiencia del proceso de formación de los óxidos.

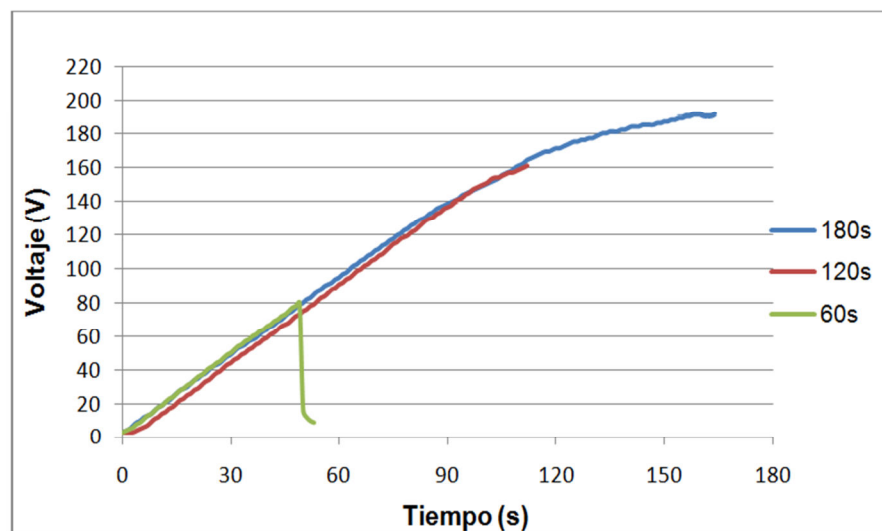


Figura 18. Curva voltaje-tiempo para la aleación Ti6Al4V anodizada a 10 mA/cm² en una solución 1.5 M de H₃PO₄ por diferentes tiempos.

5.2.3 EFECTO DE LA DENSIDAD DE CORRIENTE

La Figura 19 muestra las curvas voltaje-tiempo para muestras anodizadas en una solución 0.5 M de H₃PO₄ por 600 s, variando la densidad de corriente. Estas curvas presentan un comportamiento típico característico de la formación de una película porosa, inicialmente se observa una región lineal en la cual se forma una capa tipo barrera de óxido de titanio, seguida de una región de transición, en la cual disminuye la razón de formación del óxido, en donde se empiezan a formar los poros. La pendiente de la región lineal aumenta a medida que aumenta la

densidad de corriente, siendo 0.45, 1.65 y 3.30 V/s, para 5, 10 y 15 mA/cm², respectivamente. Igualmente se alcanzan voltaje más alto en las muestras anodizadas a densidades de corriente más altas. El voltaje alcanza valores de hasta 350 V cuando se usa una densidad de corriente de 15 mA/cm². Comparado con los 200 V obtenidos con una densidad de corriente de 5 mA/cm². Los valores de voltaje fluctúan para las muestras anodizadas a densidades de corriente más altas, lo que indica coincide con el continuo rompimiento y formación de la capa anódica debido a la inestabilidad dieléctrica. Se espera que el espesor de las capas de las películas de óxido aumente al aumentar la densidad de corriente. Teniendo en cuenta la razón de formación de 2.75 nm/V que se asumió anteriormente, para la región lineal donde se alcanzaron valores máximos de 220, 190 y 140 V, se podría asumir que los espesores de las películas anódicas son: 385, 523 y 605 nm respectivamente. Sin embargo también podría ocurrir lo contrario atendiendo a la gran cantidad de calor de Joule que se genera sobre la superficie de las muestras por los altos campos eléctricos generados al aumentar la densidad de corriente, lo cual conduciría a un crecimiento no homogéneo de la película de óxido.

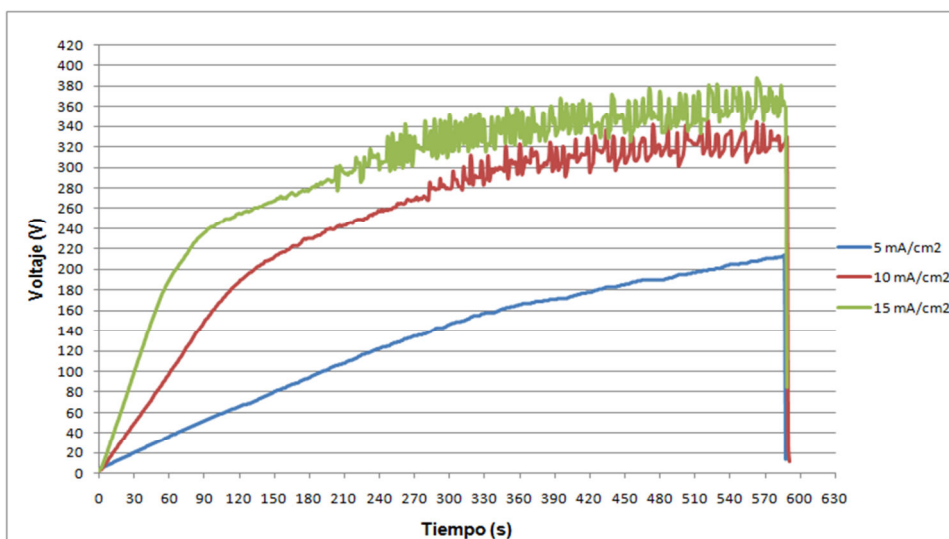


Figura 19. Curva voltaje-tiempo para la aleación Ti6Al4V anodizada en una solución 0.5 M de H₃PO₄ por 600 s a diferentes densidades de corriente.

5.3 COLOREADO DE LAS MUESTRA

Como resultado del proceso de anodizado, se presenta un coloreado de las muestras de la aleación Ti6Al4V, el cual depende principalmente del espesor del óxido anódico.

Los colores obtenidos en las muestras anodizadas en la solución 0.5 M de H_3PO_4 , variando la densidad de corriente y el tiempo de anodizado. Se presentan en la Figura 20. Se observa que a medida que aumenta el tiempo de anodizado, la coloración de la película pasa de amarillo claro a gris, en el caso del anodizado a 0.5 mA/cm^2 , de violeta a gris en el caso del anodizado a 10 mA/cm^2 , y de amarillo oscuro a gris en el caso del anodizado a 15 mA/cm^2 .

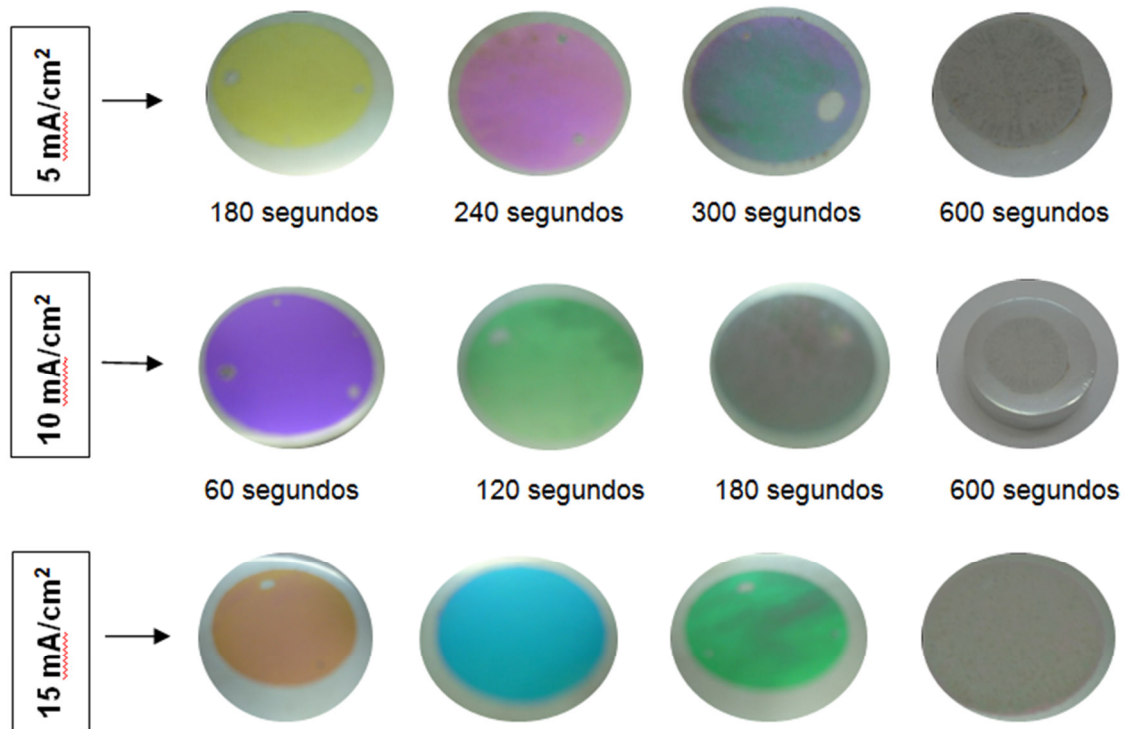


Figura 20. Variación de la coloración superficial de las muestras de Ti6Al4V anodizadas en una solución 0.5 M de H_3PO_4 con la densidad de corriente y el tiempo de anodizado.

En general las muestras anodizadas por tiempos largos (600 s) a las tres densidades de corriente usadas, presentan una coloración gris sobre su superficie. Esta coloración gris se alcanza con tiempos de anodizado más cortos cuando el anodizado se lleva a cabo a altas densidades de corriente.

Tiempos largos de anodizado podrían indicar películas de óxido de mayor espesor. Así mismo a altas de densidades podrían obtener películas más gruesas. En las muestras anodizadas a las anteriores condiciones se presentaron pequeñas manchas más oscuras, esto coincide con la observación de chispas sobre la película que podrían ocasionar su fractura por inestabilidad dieléctrica, en acuerdo con lo observado en las curvas voltaje-tiempo [60].

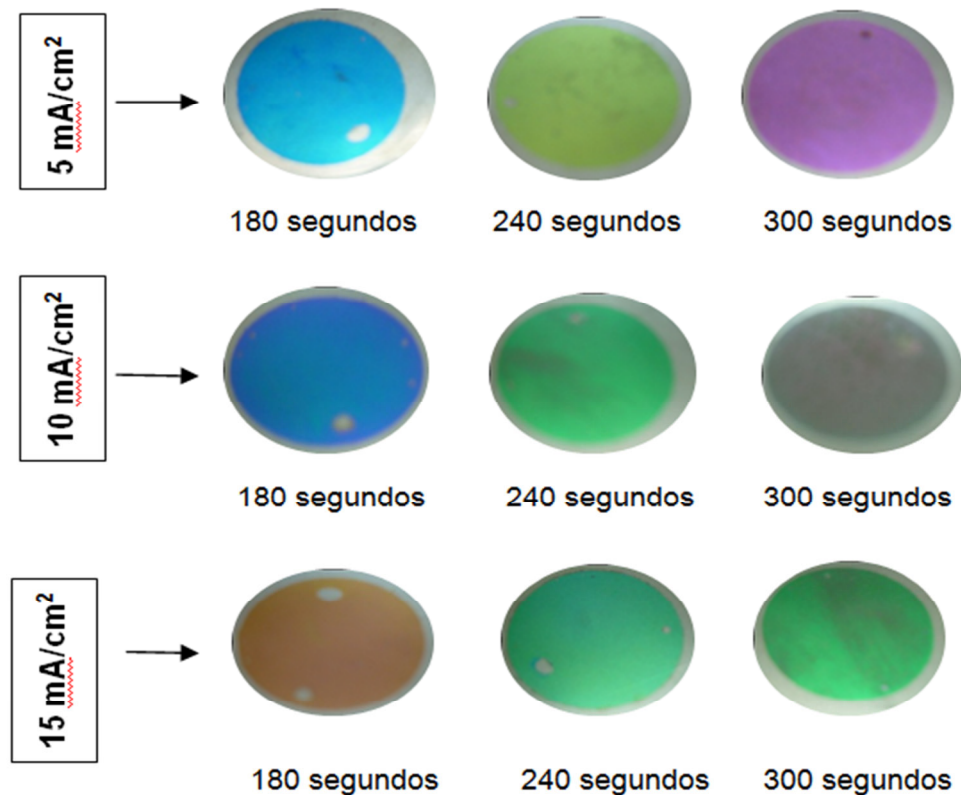


Figura 21. Variación de la coloración superficial de las muestras de Ti6Al4V anodizadas en una solución 1 M de H₃PO₄ con la densidad de corriente y el tiempo de anodizado.

Al realizar el anodizado en la solución 1 M de H_3PO_4 , se obtuvo una gama de colores diferente a la anterior (Figura 21). Si se observa la Figura 4 donde se muestra el cambio de color según los voltajes aplicados, se logra ver como bajo las mismas condiciones de tiempo y densidad de corriente, y aumentando la concentración del electrolito como en este caso, se obtienen colores que indican menores voltajes y por ende un posible disminución en el espesor de la película barrera.

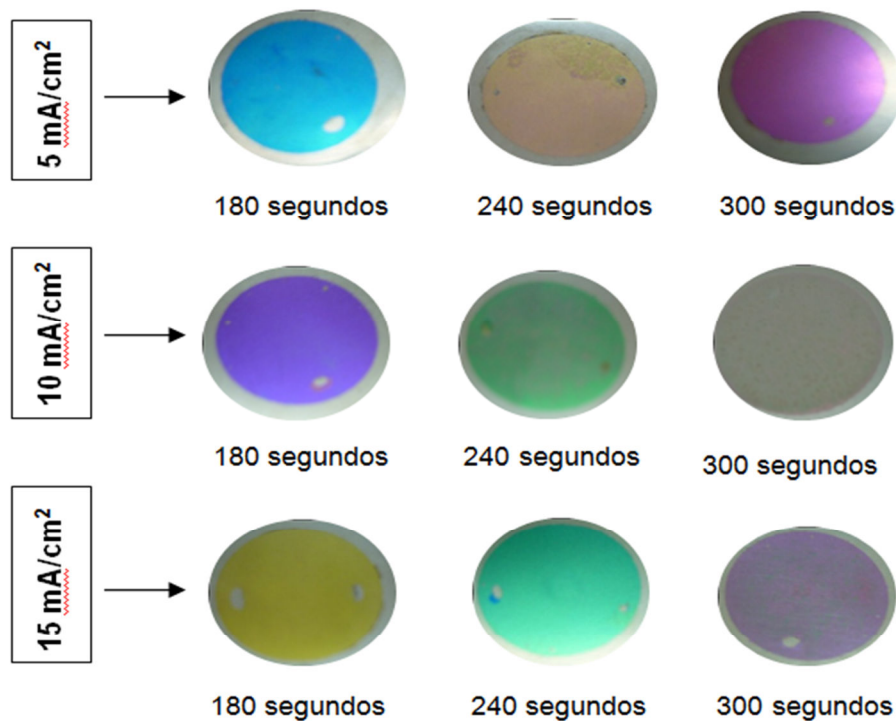


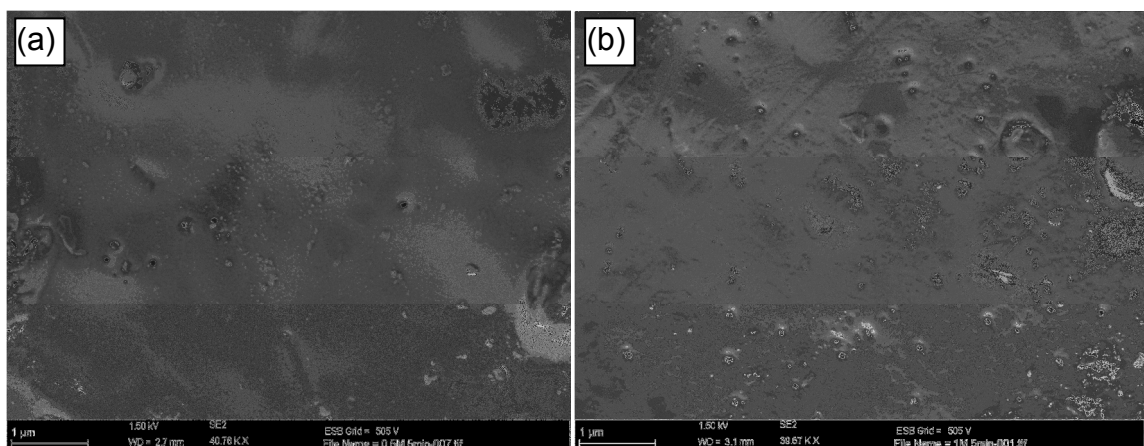
Figura 22. Variación de la coloración superficial de las muestras de Ti6Al4V anodizadas en una solución 1.5 M de H_3PO_4 con la densidad de corriente y el tiempo de anodizado.

Las probetas anodizadas en una solución 1.5 M de H_3PO_4 (Figura 22), muestran colores similares a los obtenidos cuando el anodizado se llevo a cabo en la solución con una concentración 1 M, sin embargo en algunos casos como a 240 s y 5 mA/cm² o a 300 s y 15 mA/cm² el color cambia. Esto se debe como se mencionó anteriormente al cambio de voltaje, en este caso según los colores se

obtuvieron espesores de la película de óxido más altos, aumentan la densidad de corriente que aumentando la concentración del electrolito.

5.4 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO (SEM)

Según los resultados de las curvas voltaje-tiempo, se seleccionaron las probetas para análisis por SEM. En la Figura 23 se presentan tres micrografías que corresponden a las curvas de la Figura 16 bajo condiciones constantes de tiempo y densidad de corriente (600 s y 5 mA/cm^2), analizando el efecto de la variación de la concentración del electrolito sobre la morfología. La superficie de las películas formadas en la solución con concentración 0.5 M (Figura 23 (a)) es relativamente uniforme a diferencia de las superficies de las muestras anodizadas en soluciones con concentraciones más altas (Figuras 23 (b) y (c)), en donde se observa mas irregularidad y la presencia de pequeñas protuberancias, que coinciden con la observación de chispas eléctricas, como se describió anteriormente. Es posible que estas irregularidades sólo indiquen defectos en la película y no una posible formación de poros, ya que de acuerdo con la curva voltaje-tiempo a estas condiciones la morfología que se espera para las películas de óxido es la de una película tipo barrera, es decir TiO_2 en una capa amorfa, continua y compacta.



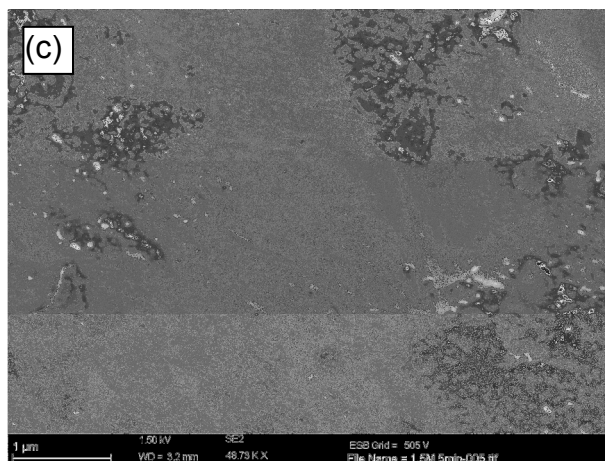


Figura 23. Micrografías de SEM de las películas de óxido de titanio formadas a 5 mA/cm^2 por 300 s a diferentes concentraciones de H_3PO_4 : a) 0.5, b) 1 y c) 1.5 M.

En las micrografías mostradas en la Figura 24, se presenta el cambio en la morfología superficial de las películas de óxido titanio como consecuencia del tiempo de anodizado y corresponden a las curvas voltaje-tiempo de la Figura 18. Se observa una superficie no uniforme, con irregularidades muy acentuadas en toda la película que indican el inicio de formación de cráteres. Al aumentar el tiempo de anodizado (Figura 24 (b)) las irregularidades toman la forma de cráter. Es decir que bajo estas condiciones de anodizado, el tiempo influye fuertemente en la morfología, ya que a pesar que la diferencia de tiempo en las dos micrografías es de solo un 60 s se registró un cambio significativo en la superficie. La aparición de la porosidad es favorecida en este caso por la alta concentración de la solución de anodizado (1.5 M) y la alta densidad de corriente (10 mA/cm^2). Los poros o cráteres observados ocurren sólo en algunas regiones de la superficie, pero sugieren que si el tiempo de anodizado se incrementa, se observarán poros sobre toda la superficie de la película de óxido.

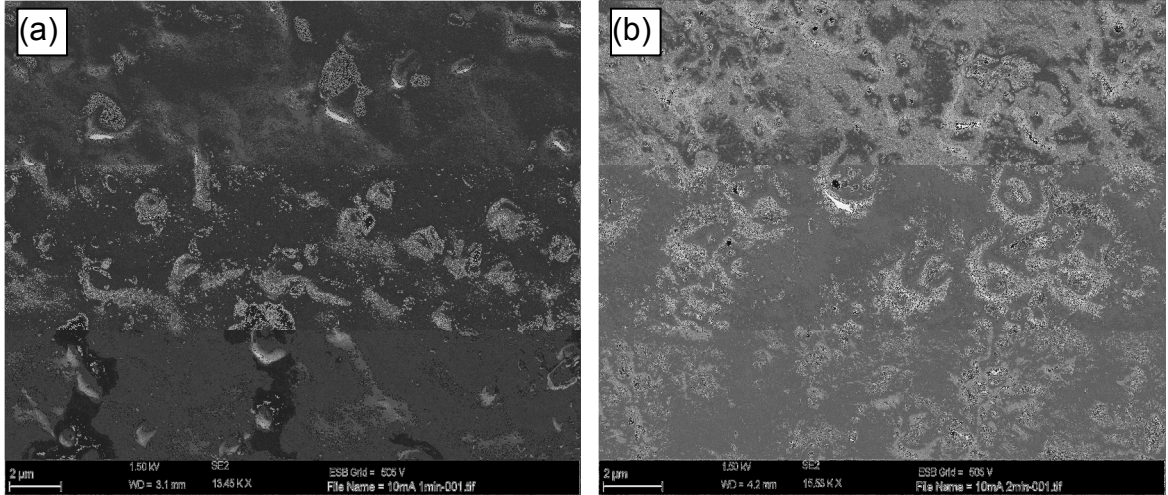


Figura 24. Micrografías de SEM de películas de óxido de titanio formadas a 10 mA/cm² en una solución 1.5 M de H₃PO₄ por: a) 60 s y b) 120 s.

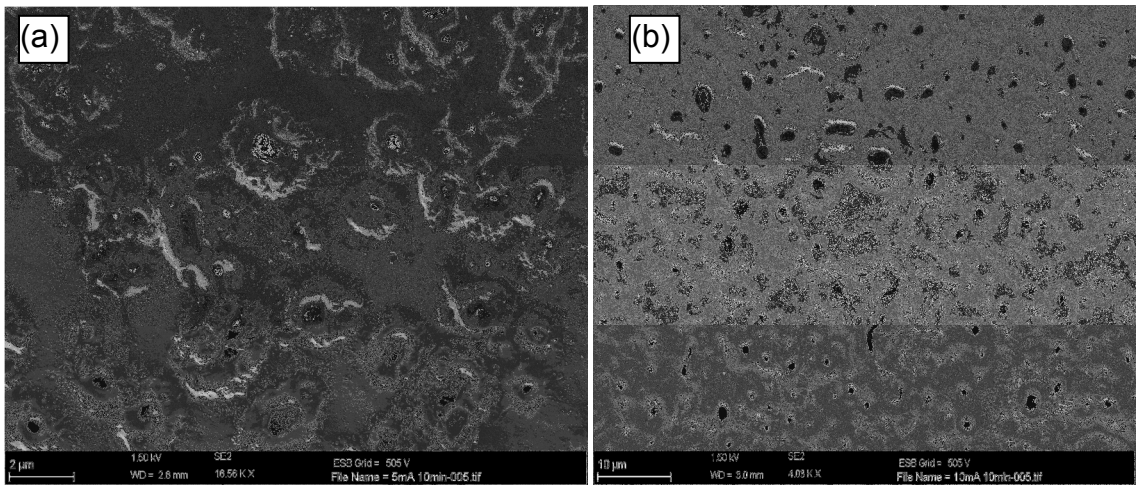


Figura 25. Micrografías de SEM de películas de óxido de titanio formadas en una solución 0.5 M de H₃PO₄ por 600 s a densidad de corriente de: a) 5 mA/cm² y b) 10 mA/cm².

La variación en la densidad de corriente es un parámetro que afecta la formación de la película anódica y su morfología final, esto se evidencia en la Figura 25. Las curvas de voltaje – tiempo (Figura 19) sugerían la formación de una película porosa bajo estas condiciones de trabajo, lo cual se confirma con las presentes

observaciones. En la superficie de las muestras anodizadas a 5 mA/cm^2 se ve la formación de cráteres, esto se debe a la inestabilidad dieléctrica la cual incrementa con el voltaje; el alto campo eléctrico entre la interfaz interna y externa de la película puede causar el rompimiento de la capa dando lugar a este tipo de morfología [33].

Cuando la densidad de corriente aumenta a 10 mA/cm^2 se observan poros claramente formados sobre toda la superficie de las películas. El largo de algunos poros en este caso se debe a las interconexiones entre ellos. En la Figura 26 se tiene las mismas condiciones de la Figura 25 (b) pero a mayores aumentos, se ve una superficie prácticamente homogénea con un tamaño de poro aproximado de $0.83 \mu\text{m}$.

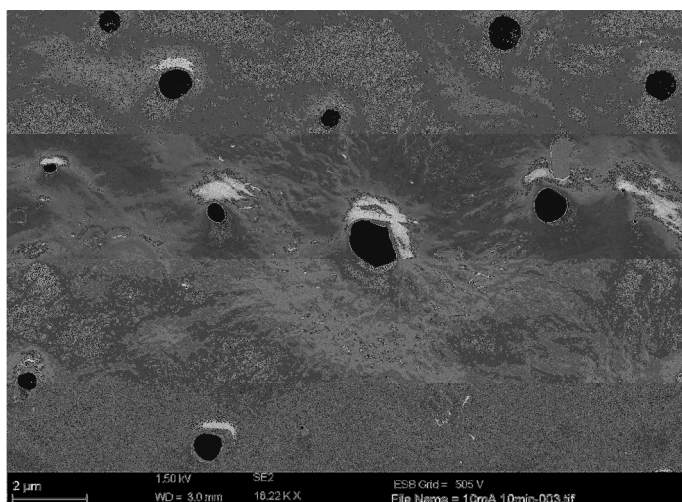


Figura 26. Micrografías de SEM de película de óxido de titanio formada en una solución 0.5 M de H_3PO_4 por 600 s a 10 mA/cm^2 .

La presencia de poros sobre la capa es un indicio de una estructura de nanotubos que crecen perpendicularmente a la superficie del sustrato de la aleación Ti6Al4V . El diámetro de los poros aumenta a medida que aumenta en el voltaje de anodizado [59]. Según lo observado la formación de la película anódica incluye los siguientes pasos: un crecimiento natural de partículas de óxido de titanio, que se juntan y forman una región uniforme, después en algunas regiones la capa se

rompe y se forman cráteres que finalmente llegan a convertirse en poros [16]. Además durante los procesos de anodizado el agua se vuelve inestable bajo los altos voltajes aplicados y se presenta evolución de O_2 y H_2 . Esto puede ocasionar una reducción de la eficiencia de crecimiento del óxido [16]. Este fenómeno podría llegar a ser significativo cuando el anodizado se lleva a cabo por largos tiempos, a densidades de corriente altas y en soluciones con alta concentración.

6. CONCLUSIONES

- Se encontró que las dos variables afectan el crecimiento de las películas y que deben controlarse correctamente para asegurar la formación de óxidos porosos, que favorezcan la bioactividad de la aleación, usada para aplicaciones biomédicas.
- La morfología de las películas anódicas formadas sobre la aleación Ti6Al4V en ácido fosfórico, se vio claramente afectada por la densidad de corriente. Ya que bajo las mismas condiciones de trabajo, se observó en las micrografías por microscopia electrónica como la porosidad aumentaba al aumentar la densidad de corriente, lo cual está en concordancia con lo observado en las curvas voltaje-tiempo.
- El efecto de la concentración del electrolito sobre la formación de la película de óxido no se vio claramente reflejada en las micrografías por microscopia electrónica, ya que no se observó un cambio considerable en su morfología. Esto se explica parcialmente con el hecho de que a las condiciones de anodizado usadas, y según las curvas voltaje-tiempo se forman películas tipo barrera.
- Teniendo en cuenta los ensayos realizados y las dos variables estudiadas, las mejores condiciones para la formación de una película porosa de óxido de titanio, se dan a una concentración del electrolito 0.5 M, densidad de corriente 10 mA/cm^2 y un tiempo de anodizado de 600 s. Bajo estas condiciones se observó una superficie con poros uniformemente distribuidos, con un tamaño de poro aproximado de $0.83 \text{ }\mu\text{m}$.

- De acuerdo a los planteamientos teóricos y lo observado en las curvas voltaje-tiempo y en el análisis morfológico, podría decirse que la película de óxido tiene un límite de crecimiento, después del cual se fractura por inestabilidad dieléctrica cuando alcanza el potencial de rompimiento de capa, lo que da lugar a la formación de cráteres y poros.

7. RECOMENDACIONES

- Se recomienda usar cortes transversales para determinar el espesor de los óxidos por medio de microscopía electrónica, o usar técnicas como espectroscopia de emisión óptica por descarga luminiscente (GDOES) o espectroscopia de iones retrodispersados de Rutherford (RBS) las cuales también permitirían determinar el espesor.
- Se recomienda estudiar las propiedades mecánicas de las películas por técnicas de tribocorrosión en un fluido biológico simulado, para establecer el desempeño del recubrimiento.
- Sería recomendable verificar la composición de los óxidos por medio de análisis químico, con el fin de determinar la cantidad de óxidos de aluminio y vanadio que pudieran estar presentes en la película anódica.
- Considerando que la formación de poros se ha asociado con el hecho de que el óxido de titanio se vuelve cristalino, se recomienda analizar las películas por difracción de rayos X (DRX).

BIBLIOGRAFIA

- [1] AMAYA, Juan C., y FORERO, Luis Emilio. Oxidación Anódica de la aleación Ti10Nb35Zr Para Su utilización en implantes. En: Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales S1 (1).2009.p. 71-7.
- [2] ANDRADE R, Manuel Jose. ESTUPIÑAN, Hugo Armando. y PEÑA B, Dario Yesid. Comportamiento electroquímico de aleación de Ti6Al4V anodizada en solución de NaH₂PO₄.2H₂O. En: Scientia et technical año XII, No 36. 2007.215p.
- [3] APARICIO, C. y RODRIGUEZ, Andrés. Aleaciones Ligeras.1 ed. Universidad Politecnica de Cataluña. 2000.Barcelona Digital LS . p.153-155.
- [4] ASSIS, S., WOLYNEC, S., y COSTA, I., Corrosion characterization of titanium alloys by electrochemical techniques. En: Electrochimica Acta; 51.2006. p.1815-1819.
- [5] AVNER, Sydney H. Introducción a la Metalurgia Física. 2 ed. U.S.A. 1988. McGraw-Hill. p.520-526. ISBN 0-07-002499-5.
- [6] BELL, T., MORTON, P.H., y BLOYCE, A., Towards the design of dynamically loaded titanium engineering components. En: Materials Science and Engineering.1994. p. 73-86.
- [7] BLOYCE, A. Wear protection of titanium alloys, surfaces performance on titanium. ISBN 0-87339-402-X. ed. ASM-TMS.1997. p. 155-169.
- [8] BLOYCE, A. y MORTON ,P. Surface engineering of titanium and titanium Alloys. Metals Handbook 4. Eds. ASM International. USA. 1990. p. 835.

[9] BLOYCE, A., DONG, H. y BELL T. Surface modification of titanium alloys for combined improvements in corrosion and wear resistance, Surf. Coat. Technol. 107. 1998. p.125.

[10] BOYER, R., WELSH, G. y COLLINGS, E. Materials Properties Handbook.1994. OH U.S.A., Eds. ASM International. p. 136.

[11] BRÅNEMARK, P. I., HAUSSON, B. O., ADELL, R., BRIEN, U., LINDSTROM, J., y OHMAN, A., Osseointegrated Implants in the Treatment of the Edentulous Jaw. Scand. J. Plast. Reconstruct. Surg. Suppl. 1977. p.16-29.

[12] BRÅNEMARK, P. I., Osseointegration and Its Experimental Background. J. Prosthet. Dent., 50. 1983. 399 p.

[13] BRUNETTE, D. M., TENGVALL P. y TEXTOR M. Titanium in Medicine. Springer-Verlag, Berlin. 2001. p. 56.

[14] BRUNSKI, J. B. Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine. 2 ed. Eds. Ratner, P. D., Hoffman, A. S., Schoen, F. J. y Lemons, J. E., Elsevier Academic Press. 2004. California. p. 137.

[15] "CAMERO, Sonia. Caracterización Por Microscopia Electrónica De Barrido (MEB) Del Daño Generado En Una Aleación Ti6Al4V Expuesta A Una Solución De Fluido Corporal Simulado. En: XIII Congreso Venezolano de Microscopía y Microanálisis. 9 al 13 de noviembre de 2008. Memorias. Caracas."

[16] CAMERON, H. U., Smooth Metal-Bone Interface. En: Bone Implant Interface. Ed. Hunley, R., St. Luis, Mosby.1994. 128 p.

[17] CAMERON, H. U., The Implant-Bone Interface: Porous Metals. En: Bone Implant Interface. Ed. Hunley, R., St. Luis, Mosby. 1994. 134p.

[18] COTTON, J.B., The Metallurgist and Material Technologies.2000. 145 p.

[19] DEARNLEY P, A. A review of metallic, ceramic and surface-treated metals used for bearing surfaces in human joint replacements, proceedings of the institute of mechanical Engineers part H, 213. 1999. p. 107-135.

[20] “Diagrama de Fase Titanio-Aluminio (Ti-Al). Disponible en la Web”:
<http://www.calphad.com/titanium-aluminum.html>

[21] “Diagrama esquemático donde se muestra la variación del Color obtenido de acuerdo al voltaje aplicado en el anodizado de Ti6Al4V. Disponible en la Web”:
<http://www.valhallaarms.com/wyvern/titanium/anodizing.htm>

[22] DORR, L. D., BLOEBAUN, R., EMMAUAL, J. y MELDRUM, R., Histologic, Biochemical, and Ion Analysis of Tissue and Fluids Retrieved During Total Hip Arthroplasty. Clin. Orthop., 260. 1990 p. 82-95.

[23] “Factores que afectan el proceso de anodizado. Disponible en la Web”:
http://www.cybertesis.edu.pe/sisbib/2006/garcia_pa/xhtml/TH.6.xml

[24] GIL, F. J., MARSAL, M., ANGLADA, M. y PLANELL, J. A. Efecto de la microestructura sobre la nucleación y propagación de grietas por deformación cíclica en la aleación Ti6Al4V. En: Actas del Congreso Nacional de Tratamiento Térmicos. 1990. p. 23-42.

[25] HENCH, L. L. y BEST, S. Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine. 2 ed. Eds. Ratner, P. D., Hoffman, A. S., Schoen, F. J. y Lemons, J. E., Elsevier Academic Press. California. 2004. p. 154.

[26] HENCH, L. L. y WILSON, J. Introduction. En: An Introduction to Bioceramics. Eds. Hench, L. L. y Wilson, J., World Scientific Pub. Co. Londres.1993. p. 1.

[27] HENCH, L. L., SPLINTER, R. J. y ALLEN, W. C., J. Biomed. Mater. Res., 2(1). 1117. 1971. p. 141.

[28] JAIMES GARCIA, Martha Liliana. y ESPINOSA RATIVA, Diana Marcela. Anodizado de aleaciones de titanio (Ti6Al4V). ELI, utilizados en la fabricación de implantes. Tesis de grado Ingeniero Metalúrgico. Universidad Industrial de Santander. 2006. p. 27-29.

[29] JAIMES GARCIA, Martha Liliana. y ESPINOSA RATIVA, Diana Marcela. Anodizado de aleaciones de titanio (Ti6Al4V). ELI, utilizados en la fabricación de implantes. Tesis de grado Ingeniero Metalurgico. Universidad Industrial de Santander. 2006. p. 30-35.

[30] JOHANSSON, E., y WESTBERG, H. Method of producing integral, hard nitride laye ron titanium/ titanium alloy, U.S. junio14. 1994.p. 125-127.

[31] KALPAKJIAN, Serope. y SCHIMID, Esteven R. Manufactura Ingeniería y Tecnología, cuarta edición. prentice-Hall Inc. New Jersey USA.2003.76 p.

[32] KASEMO, B., y GOLD, J. Ti based biomaterials. Adv. Dent. Res. 1999. p.8-20.

- [33] KUROMOTO, Neide K., SIMAO, Renata A., y SOARES, Gloria A. Titanium oxide films produced commercially pure titanium by anodic oxidation with different voltages. En: Materials characterization 58.2007.p.114-121.
- [34] LONG, M., y RACK, H., Titanium alloys in total joint replacement a materials science perspective. En: Biomaterials; 19.1998.p.1621-1639.
- [35] MARDARE, D. Stancu, On the optical constants of TiO₂ thin films. Ellipsometric studies, Mat. Res. Bull. 35.2000. p. 201.
- [36] MARTIESSEN, W., Landolt-Börnstein New Series IV/19-A4. Springer-Berlag, Berlin Heidelberg-New York. 1998. p. 283.
- [37] MATTHEW, J. y DONACHIE, JR. Titanium a Technical Guide. 2 ed. 2000.U.S.A. ASM International. p. 22-25.
- [38] MEYER, J. y ERICH PIETSCH, E. H. Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie 41 Verlag Chemie G.M.B.H., Weinheim. 1951.p. 132.
- [39] MIHAI, V. Popa et al. Corrosion susceptibility of implant materials Ti-5Al-4V and Ti-6Al-4Fe in artificial extra-cellular fluids. En: Electrochimica Acta; 49. 2004. p. 2113-2121.
- [40] PAVON PALACIO, Juan Jose. Fractura y fatiga por contactos de recubrimientos de vidrio sobre Ti6Al4V para aplicaciones biomédicas. Tesis doctoral.: Universidad Politecnica de Cataluña. 2006.
- [41] PICAS BARRACHINA, Josep Anton. Caracterización y optimización de la aleación Ti-0,2Pd para aplicaciones clínicas. Universidad Politécnica de Catalunya. 2000.

[42] RATNER, B. D., Biology, Biochemistry and Medicine. En: Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine. 2 ed. Eds. Ratner, P. D., Hoffman, A. S., Schoen, F. J. y Lemons, J. E., Elsevier Academic Press. California. 2004. p. 237.

[43] RATNER, B. D., A Perspective on Titanium Biocompatibility. En: Titanium in Medicine: Materials Science, Surface Science, Engineering, Biological Responses and Medical Applications. Eds. Brunnete, D. M., Tengrall, P., Textor, M. y Thomsen, P., Springer-Verlag. Berlin.2001. p .189-191.

[44] RODRIGUEZ RIUS, Daniel. Obtención de capas de nitruro de titanio mediante tratamiento termoquímico en titanio y Ti6Al4V y caracterización de sus propiedades para aplicaciones biomédicas. Tesis de doctorado en Ingeniería. Cataluña.: Universidad de Cataluña.1999.

[45] RODRIGUEZ RIUS, Daniel. Obtención de capas de nitruro de titanio mediante tratamiento termoquímico en titanio y Ti6Al4V y caracterización de sus propiedades para aplicaciones biomédicas. Tesis de doctorado en Ingeniería. Cataluña.: Universidad de Cataluña.1999.p.50-53.

[46] ROGERS, S.D.,HOWIE, D.W., HAYNES, D.R. y PEARCY, M., The in vitro response to particulate titanium alloy, Medical applications of titanium and its alloys, editors Brown S.A. 1996. p. 297-302.

[47] SCHMIDT, A., y Azambuja, D., Semiconductive properties of titanium anodic oxide films in McIlvaine buffer solution. En: Corrosion Science; 48. 2006. p. 290-291.

- [48] SCHOEN, F. J. Host Reactions to Biomaterials and Their Evaluation. En: Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine. 2 ed. Eds. Ratner, P. D., Hoffman, A. S., Schoen, F. J. y Lemons, J. E. Elsevier Academic Press. California. 2004. p. 293.
- [49] SEMLITSCH, M., STAUB, S. y WEBER, H. Titanium aluminium niobium alloy, development for biocompatible, high Strength surgical implants. Biomed. Technik. 1989. p. 334-339.
- [50] SESHADRI, S.K., y NARAYANAN, R. Phosphoric acid anodization of Ti6Al4V- structural and corrosion aspects. En: Corrosion science 49.2007. p. 542-558.
- [51] SHARMA,A., Anodizing titanium for space applications. Thermal Systems Division, ISRO Satellite Centre. Bangalore. India. 1992. 167 p.
- [52] TANG, H., PRASAD, K.y SANJINÉS, R. Electrical and optical properties of TiO₂ anatase thin films, J. Appl. Phys.1994.p. 75.
- [53] TÜMMLER, H.P., THULL, R. y SCHALDACH, M. The mechanism of repassivation and the concentration of corrosion products shown on Ti6Al4V. En: World Congress en Medical Physics and Biomedical Engineering. Hamburg.1982. p. 3-11.
- [54] VALENTÍ, J. y GUASCH,I., Anodización del titanio para la mejora ante la degradación química de material quirúrgico Biomecánica, 12(1). 2004. p. 24-30.
- [55] VAQUILA, I., VERGARA, M., PASSEGGI Jr, R. y VIDAL, J. Chemical reactions at surfaces: titanium oxidation, Surf. Coat. Technol. 122.1999. p. 67.

[56] WAHLBECK, P. G. y GILLES, P. W. Reinvestigation of the phase diagram for the system titanium-oxygen, J. Am. Cer. Soc. 49.1966. p. 180.

[57] WILLIAMS, D. F. Definitions in Biomaterials: Proceedings of a Consensus. En: Conference of the European Society for Biomaterials, Progress in Biomedical Engineering. Elsevier. Amsterdam.1987.

[58] YEVENEZ, J., SILVA, E., y ESCOBAR., I. Formación y control del crecimiento de películas de óxido de aluminio crecidas sobre aluminio 6061.En: Comision Chilena de energia nuclear, Departamento de materials nucleares. Santiago, Chile.

[59] ZINGER,O., ANSELME, K., DENZER, A., HABERSETZER, P., WIELAND, M., y JEANFILS, J, et al. Biomaterials.2004. p.695-711.

ANEXOS

ANEXO A: MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO (SEM)

La microscopia electrónica de barrido es una técnica basada en el principio de interacción entre la materia y los electrones y permite producir imágenes de alta resolución de la superficie de los materiales. Los microscopios electrónicos permiten alcanzar una capacidad de aumento muy superior a los microscopios convencionales (hasta 500.000 aumentos comparados con los 1000 aumentos de los mejores microscopios ópticos) [52].

El cañón de electrones es la fuente emisora del haz de electrones. Se encuentra ubicado en la parte superior de la columna. Los electrones son acelerados por un voltaje y se focalizan gracias a lentes magnéticas [52].

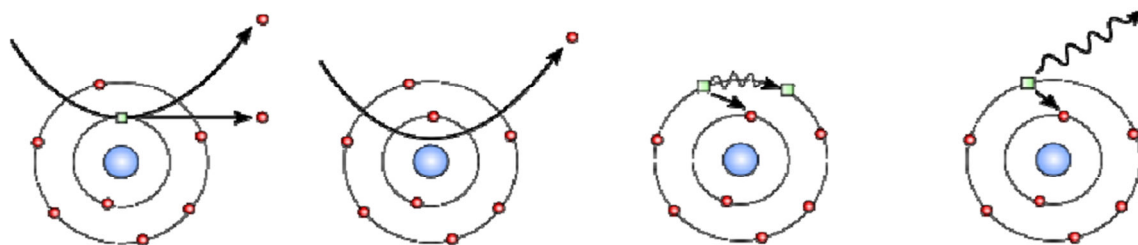


Figura 27. Electrón secundario, Electrón retrodifundidos, Electrón Auger, Rayos X [52].

En microscopia óptica la luz reacciona con la muestra y los fotones reflexivos por la probeta son analizados por detectores o por el ojo humano. En microscopia electrónica el haz luminoso es sustituido por un haz de electrones primarios que golpean la superficie de la probeta y los fotones reflexivos son reemplazados por un espectro de partículas o rayos: electrones secundarios, electrones retrodifundidos, electrones Auger y rayones X como lo muestra la figura 8. El más

común de éstos es el que detecta electrones secundarios, y es con el que se hacen la mayoría de las imágenes de microscopios de barrido [51].

- **Electrones secundarios:** Cuando un haz de electrones primarios chocan con un electrón de la capa exterior del átomo se puede eyectar este electrón. Este electrón eyectado de su capa es llamado electrón secundario. Los electrones secundarios vienen de la capas superficiales de las muestras y son los que permiten tener informaciones sobre la topografía de la probeta.

- **Electrones retrodifundidos:** Los electrones retrodifundidos son electrones del haz primario que se chocan con el núcleo de los átomos. Estos electrones tienen una gran energía y penetran con bastante profundidad en la probeta. Entonces estos electrones se usan para medir la homogeneidad química de una probeta.

- **Electrón Auger:** Cuando un átomo es bombardeado por electrones primarios, un electrón de las capas profundas puede ser eyectado y el átomo entra en un estado excitado. La vuelta al estado estable puede ocurrir de dos maneras diferentes: emitiendo un rayo X o emitiendo un electrón Auger. En esta espectroscopia se mide la intensidad o número de cuentas como función de la energía cinética de los electrones emitidos de la superficie de la muestra.