

**EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE
SUPERFICIES DE Ti6Al4V PATRONADAS POR ABLACIÓN LASER INMERSA
EN SOLUCIÓN HANK'S**

**ORIANNA ALEJANDRA NOVA TELLO
LINA MARCELA TRASLAVIÑA PASTRANA**

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

2015

**EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE
SUPERFICIES DE Ti6Al4V PATRONADAS POR ABLACIÓN LASER INMERSA
EN SOLUCIÓN HANK'S**

**ORIANNA ALEJANDRA NOVA TELLO
LINA MARCELA TRASLAVIÑA PASTRANA**

Trabajo de grado para optar al título de Ingeniero Metalúrgico

Directores:

DARÍO YESID PEÑA BALLESTEROS

Ph. D. en Corrosio

ANDERSON ANDRÉS SANDOVAL AMADOR

Físico

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

2015

AGRADECIMIENTOS

Relaciones con la ciencia. – No tienen verdadero interés por una ciencia los que no comienzan por entusiasmarse con ella, como si de hecho la hubiesen descubierto.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	15
1. OBJETIVOS	17
1.1 OBJETIVO GENERAL	17
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
2. ANTECEDENTES	18
2.1 BIOMATERIALES	18
2.1.1 Biocompatibilidad	18
2.2 ALEACIÓN Ti6Al4V	18
2.2.2 Corrosión y degradación de los materiales metálicos	20
2.3 MODIFICACIÓN SUPERFICIAL	21
2.3.1 Ablación láser	21
2.4 ÁNGULO DE CONTACTO	22
2.5 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS	23
2.5.1 Resistencia a la polarización	23
2.5.2 Curvas de polarización potenciodinámicas	25
3. METODOLOGÍA	27
3.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	28
3.2 PREPARACIÓN SUPERFICIAL	28
3.3 PATRONAMIENTO POR ABLACIÓN LÁSER	28
3.4 MEDICIÓN DEL ANGULO DE CONTACTO	29
3.5 PREPARACIÓN DE SOLUCIÓN HANK´S	31
3.6 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA.	31

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	36
4.1 CARACTERIZACIÓN METALOGRAFÍA	36
4.2 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA POR SEM Y EDS	37
4.3 EVALUACIÓN DE LA MOJABILIDAD RESPECTO A EL PATRONAMIENTO DE LAS MUESTRAS DE Ti6Al4V EN SOLUCIÓN HANK'S.	46
4.3.1 Medidas de ángulo de contacto	46
4.4 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA	47
4.4.1 Mediciones de polarización potenciodinámica	47
5. CONCLUSIONES	52
6. RECOMENDACIONES	53
REFERENCIAS	54
BIBLIOGRAFÍA	58
ANEXOS	62

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Microestructura de la aleación Ti6Al4V tipo mill annealed.	19
Figura 2. Comportamiento del ángulo de contacto de una gota líquida con una superficie sólida.	22
Figura 3. Tramo en la curva. Pendiente típica de resistencia a la polarización	25
Figura 4. Curvas Potenciodinámicas de polarización.	26
Figura 5. Esquema de la metodología experimental utilizada para este proyecto de investigación.	27
Figura 6. Vista general del equipo utilizado para ángulo de contacto. Tensiómetro Dataphysics OCA 15EC	30
Figura 7. Medición de ángulo de contacto para las muestras de aleación Ti6Al4V. Laboratorio de electroquímica, Parque tecnológico Guatiguará.	30
Figura 8. Se identifica como 1 el electrodo de referencia de Ag/AgCl y 2, el Contraelectrodo de grafito con sus respectivas conexiones.	33
Figura 9. El electrolito se aprecia en la zona 3 y 4 corresponde a la conexión al electrodo de trabajo.	33
Figura 10. Celda de trabajo, se observa el electrodo a estudiar; sustrato de Ti6Al4V patronado por ablación.	34
Figura 11. Baño ultrasónico realizado a los especímenes a estudiar.	34
Figura 12. Vista general del montaje experimental.	35
Figura 13. Micrografía de la aleación Ti6Al4V a una magnificación de 5000X	36
Figura 14. Se evidencia la estructura bifásica de la aleación.	37
Figura 15. Muestra sin patronamiento. Denominada Blanco.	38
Figura 16. Patrón de 800 μm . Muestra denominada C1.	38
Figura 17. Patrón de 500 μm . Muestra denominada C2.	38
Figura 18. Patrón de 100 μm . Muestra denominada C3.	38

Figura 19. Distancia entre poros para patrón de 100 μm . Muestra denominada C1.	39
Figura 20. Distancia entre poros para patrón de 500 μm . Muestra denominada C2.	40
Figura 21. Diámetro obtenido para patrón de poros de 500 μm . Muestra denominada C3	40
Figura 22. Diámetro obtenido por ablación laser para patrón de poros de 800 μm . Muestra denominada C1	41
Figura 23. Espectro EDS de la aleación Ti6Al4V, para la muestra denominada Blanco.	42
Figura 24. Espectro EDS de la aleación Ti6Al4V para patrón de C3.	43
Figura 25. Espectro EDS de la aleación Ti6Al4V para patrón de C2.	43
Figura 26. Espectro EDS de la aleación Ti6Al4V para patrón de C1.	44
Figura 27. Mediciones de ángulo de contacto para muestras de Ti6Al4V patronada por ablación laser con tamaño de diámetro de C1) 800 μm , C2) 500 μm , C3) 100 μm y sin patronamiento BLANCO.	47
Figura 28. Curvas de polarización potenciodinámicas.	48
Figura 29. Valores de resistencia a la polarización lineal (RPL) para las diferentes muestras	50

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Composición Química del Titanio y sus aleaciones	20
Tabla 2. Datos de patronamiento por ablación laser para muestras de Ti6Al4V.	29
Tabla 3. Preparación de Solución Hank's para estudios electroquímicos.	31
Tabla 4. Condiciones experimentales para las pruebas electroquímicas	32
Tabla 5. Composición química elemental del sustrato sin modificación superficial.	42
Tabla 6. Composición química elemental del sustrato para patrón de C3.	43
Tabla 7. Composición química elemental del sustrato para patrón de C2.	44
Tabla 8. Composición química elemental del sustrato para patrón de C1.	44
Tabla 9. Datos reportados en la prueba de ángulo de contacto.	46
Tabla 10. Parámetros electroquímicos de las diferentes muestras obtenidos desde mediciones de polarización de potenciodinámica.	49
Tabla 11. Valores de resistencia a la polarización obtenidos de las diferentes muestras.	50

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Listado de reactivos empleados.	62
Anexo B: Listado de equipos empleados.	63
Anexo C: Preparación de la solución de HANKS.	64

RESUMEN

TÍTULO: EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE SUPERFICIES DE Ti6Al4V PATRONADAS POR ABLACIÓN LASER INMERSA EN SOLUCIÓN HANK'S*

AUTORES: NOVA TELLO Orianna Alejandra
TRASLAVIÑA PASTRANA Lina Marcela**

PALABRAS CLAVES: Ti6Al4V, solución Hank's, Modificación superficial, Ablación laser, Resistencia a la polarización, Curvas Potenciodinámicas.

DESCRIPCIÓN:

La modificación superficial como variable significativa en el comportamiento electroquímico y en la generación de superficies bioactivas de la aleación Ti6Al4V, fue valorada en esta investigación. Un proceso de patronado superficial se realizó mediante ablación laser, caracterizando las superficies de las muestras en patrones de diferentes diámetros de poros a condiciones previas establecidas.

Se obtuvo un cambio en la morfología de la aleación que creó facilidades en la interacción con la solución Hank's preparada para este estudio. Se evaluó la resistencia a la corrosión del biomaterial mediante las técnicas de resistencia a la polarización y curvas potenciodinámicas en relación con las diferentes superficies obtenidas como contribución a la biocompatibilidad, en este estudio se relacionó la velocidad de corrosión obtenida en las pruebas respecto al patronamiento realizado en las muestras de Ti6Al4V. El análisis de los compuestos químicos elementales mediante EDS se realizó para asegurar que, la composición de la aleación correspondiera a la norma ASTM F136 y que los elementos presentes en el biomaterial generen procesos de osteointegración, a su vez, el análisis por SEM se realizó para observar la morfología de la superficie modificada, la evaluación del ángulo de contacto y el análisis de la mojabilidad, aportó información acerca de la interacción del fluido biológico y la superficie de las muestras evaluadas, así como la transferencia de carga que puede darse debido a la interacción con el entorno, al que podría estar expuesto un posible implante biológico.

* Trabajo de Grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Director: Ph.D. Darío Yesid Peña Ballesteros. Codirector: Anderson Sandoval Amador.

ABSTRACT

TITLE: ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR EVALUATION OF SURFACE OF LASER ABLATION Ti6Al4V IMMERSSED IN HANKS SOLUTION*.

AUTHOR: NOVA Orianna Alejandra Tello
TRASLAVIÑA Lina Marcela Pastrana **

KEYWORDS: Ti6Al4V, Hank's solution, Surface modification, laser ablation, resistance polarization potentiodynamic curves.

DESCRIPTION:

The surface modification as a significant variable in the electrochemical behavior and the generation of bioactive surfaces for the alloy Ti6Al4V was valued in this investigation. A surface patterning process was performed by laser ablation, characterizing the sample surfaces in patterns with different pore diameters at preconditions set.

A change was obtained in the morphology of the alloy that created facilities in the interaction with the Hank's solution prepared for this study. Corrosion resistance for the material was evaluated by resistance techniques to polarization and potentiodynamic curves in the relationship with the different surfaces obtained as a contribution to biocompatibility. In this study were related corrosion speed obtained by the test carried out to patterns Ti6Al4V. Elemental analysis by EDS chemical compounds were performed to ensure that the alloy composition corresponded to the norm ASTM F136, and the elements present in the biomaterial could generate osteointegration processes. Also, the SEM analysis was performed to observe the morphology of the modified surface. Evaluation of contact angle and analysis of wettability had provided information about the interaction of the biological fluid and the surface of the samples tested thus the charge transfer could occur due to interaction with the environment, which could be exposed to a possible biological implant.

* Work degree

** Faculty of Physicochemical's Engineering. School of Metallurgical Engineering and Materials science. Director: Ph.D. Darío Yesid Peña Ballesteros. Codirector: Anderson Sandoval Amador

INTRODUCCIÓN

Los materiales metálicos presentan buenas propiedades mecánicas respecto a otros materiales como los polímeros y cerámicos. Esto hace que sean los adecuados para ciertas aplicaciones estructurales, como las prótesis articulares, placas de osteosíntesis, tornillos de fijación o implantes dentales, entre otras.

No todos los materiales metálicos son aceptados biológicamente por parte de los tejidos que están en contacto con ellos, y los estudios de biocompatibilidad son fundamentales para la selección de los que se pueden utilizar como biomateriales (F.J. GIL, 1999).

La revolución de los nuevos materiales abre un horizonte en el campo de la medicina, los biomateriales son desarrollos tecnológicos que mejoran la salud y calidad de vida, están basados en la investigación y creación de aleaciones con aplicación de tratamientos térmicos y modificaciones superficiales, que mejoren la adaptación de estos en función de necesidades biológicas específicas.

La aleación ASTM F136 conocida como Ti6Al4V, es uno de los biomateriales metálicos más ampliamente usados en el mercado de los implantes ortopédicos, debido a sus excelentes propiedades mecánicas y biocompatibilidad; combina una resistencia mecánica con una gran capacidad de conformado producto de su microestructura bifásica que presenta las fases α y β . La fase α , rica en aluminio y fase β , rica en vanadio (Jaume, 2007). Sin embargo la aleación Ti6Al4V es susceptible a presentar problemas de corrosión en presencia de los fluidos biológicos del cuerpo humano. Este daño es la causa de que la capa atómica más externa del material altere la unión molecular con la siguiente capa de átomos y presente la separación de estos de su estructura, se crean iones complejos metal-

proteína que son captados por el organismo como un invasor o antígeno y desencadenan una reacción de defensa del sistema inmunológico rechazando y expulsando dicho agente.

La topografía de cualquier material es uno de los parámetros físicos más cruciales. Las modificaciones superficiales, mejoran el comportamiento de la aleación y establecen condiciones óptimas para su desempeño, aumentando el tiempo de vida de los implantes. (Sandra, 2009).

El comportamiento electroquímico de superficies de Ti6Al4V patronadas por la técnica de ablación laser fue estudiada en esta investigación, mediante las técnicas electroquímicas de resistencia a la polarización y curvas potenciodinámicas se evaluó el desgaste por corrosión que puede generarse en muestras de aleación expuestas a simulación de fluido biológico Hank's, estas herramientas facilitan el estudio simulando además, condiciones corporales. Se realizó un análisis de la interacción entre las superficies patronadas y el fluido biológico al que puede estar expuesto el biomaterial, a través de la evaluación del ángulo de contacto se logró constatar que; las muestras patronadas con diámetros de poros mayores tienen un carácter más hidrofílico respecto a superficies sin modificación superficial, se creó una topografía en las muestras que logró aportar mejores condiciones para la bioactividad, estableciendo una interacción mayor respecto al fluido al que podrá estar expuesto el biomaterial, esto se evaluó en conexión a las velocidades de corrosión obtenidas para cada patrón.

1. OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

Evaluar el comportamiento electroquímico de superficies de Ti6Al4V patronadas por ablación laser en solución Hank's.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Evaluar el efecto de la morfología del patrón obtenido por ablación laser sobre la mojabilidad de una superficie de Ti6Al4V.
- Evaluar la influencia de la morfología del patrón en la velocidad a la corrosión de la aleación Ti6Al4V.

2. ANTECEDENTES

2.1 BIOMATERIALES

El estudiar los biomateriales implica hablar de materiales capaces de estar en contacto con tejidos vivos y fluidos biológicos propios del cuerpo humano, durante un periodo de tiempo, con la finalidad no solo de completar o sustituir el tejido vivo sino también contribuir a la reparación del mismo, logrando una unión apropiada de implante-tejido, sin ser detectado erróneamente como un agente invasor en el organismo y no presentar alteraciones en este, ni en el material.

El hecho concreto es que los biomateriales están preparados para ser utilizados en seres vivos y su estudio es un tema que tiene un auge indiscutible en la actualidad y que ha experimentado un espectacular avance en los últimos años, motivado fundamentalmente por el hecho de que la esperanza de vida de la población aumenta de forma considerable. (Duffo, 2006).

2.1.1 Biocompatibilidad. La compatibilidad biológica de un material está íntimamente vinculada a la respuesta tisular tolerante o intolerante, desencadenada por la alteración química que supone la inclusión y permanencia en el interior del organismo del implante y/o los productos de su descomposición (Jaume, 2007).

2.2 ALEACIÓN Ti6Al4V

La aleación Ti6Al4V es la más utilizada industrialmente entre todas las aleaciones de titanio y a ella se dedica la mitad de la producción de titanio metal. Esto se

debe al excelente balance entre sus propiedades mecánicas, su resistencia a la corrosión, su buen comportamiento a temperaturas elevadas, debiendo destacarse también su capacidad para ser trabajado mecánicamente y de modificar sus propiedades mediante tratamientos térmicos. (PLANELL, 2006)

Sin embargo, no presenta una buena resistencia al desgaste, pudiendo presentar desgaste incluso con el rozamiento con tejidos blandos. Por este motivo, en general cuando se utiliza en prótesis de cadera se suele combinar con bolas de óxido de aluminio. La presencia de Vanadio en la aleación, la hace bifásica ($\alpha + \beta$) mejorando de manera muy significativa la conformación por deformación plástica de los diferentes tipos de prótesis articulares.

La microestructura después de forja, se denomina “mill annealed”, y consiste en granos equiaxiales de fase α y placas de Widmanstätten de fase α de pequeño tamaño. La fase β rodea los granos y las placas de α . (CASTAÑEDA MARTÍN, 2009)

Figura 1. Microestructura de la aleación Ti6Al4V tipo mill annealed.



Fuente: Microscopio óptico OLYMPUS GX71 – Laboratorio de micrografía UIS

En la tabla 1 se presenta la información que relaciona el porcentaje en peso de los elementos presentes en cada una de las diferentes aleaciones a base de titanio que se utilizan actualmente como biomaterial.

Tabla 1. Composición Química del Titanio y sus aleaciones

ALEACIÓN	N	C	H	Fe	O	Al	V	Ti
Titanio Puro ASTM F67	0,05	0,10	0,015	0,5	0,4	–	–	Balance
Ti6Al4V ASTM F136	0,05	0,08	0,012	0,25	0,13	5,5 – 6,5	3,5 – 4,5	Balance
Ti6Al4V ASTM F1108	0,05	0,10	0,015	0,2	0,2	5,5 – 6,7	3,5 – 4,5	Balance

Fuente: ORTEGA ANDREU M., ORTEGA MERCHÁN E.C., ALONSO CARRO G. Recambios protésicos de rodilla. Ed. Médica Panamericana. Madrid – 2001.

El titanio y sus aleaciones poseen una excelente resistencia a la corrosión, ya que la rápida reacción del titanio con el oxígeno, produce una fina capa superficial de óxido impermeable y por lo tanto protectora. Este comportamiento, que tiene también lugar en el aluminio, es más eficiente en el titanio. Dando lugar a una resistencia tanto a la oxidación como a la corrosión superior.

Todo ello justifica su uso en la industria química y en ambientes altamente corrosivos, y en particular hace del titanio y sus aleaciones los metales más adecuados para la fabricación de implantes quirúrgicos (F.J. GIL, 1999).

2.2.2 Corrosión y degradación de los materiales metálicos. En uno u otro grado, la mayoría de los materiales experimenta algún tipo de interacción con un gran número de diversos ambientes. A menudo, estas interacciones empeoran la utilidad de un material como consecuencia del deterioro de sus propiedades mecánicas, de otras propiedades físicas o de su apariencia.

En los metales hay pérdida de material por disolución (corrosión) o por formación de una capa o película no metálica (oxidación).

La corrosión se define como el ataque destructivo e involuntario de un metal. Este ataque es electroquímico y generalmente empieza en la superficie. (CALLISTER, 2007).

2.3 MODIFICACIÓN SUPERFICIAL

El uso de modificaciones superficiales para generar materiales bioactivos, brinda mayor funcionalidad al biomaterial, permitiendo obtener una estructura que provee al hueso condiciones óptimas para su desempeño; aumentando el tiempo de vida a los implantes (Sandra, 2009).

Una superficie con características bioactivas con el fluido fisiológico promueven la nucleación y el crecimiento de los fosfatos de calcio (apatita). La apatita, tiene la misma composición mineralógica del hueso, que se comporta como una estructura osteoconductiva, permitiendo el crecimiento de tejido, proveniente del hueso circundante para posteriormente osificarse (Salih, 2013).

2.3.1 Ablación láser. La interacción láser-material involucra la transferencia de energía por medios ópticos al sólido, lo que puede resultar en la sublimación y/o vaporización; eyección de átomos, iones, especies moleculares y fragmentos de materia; ondas de choque; iniciación del plasma y su expansión; y un híbrido de estos y otros procesos (Cherukuri et al, 2002).

Este proceso en particular implica la evaporación y remoción de partículas de la superficie, no hay implícitos procesos de deposición o interacción con plasma.

2.4 ÁNGULO DE CONTACTO

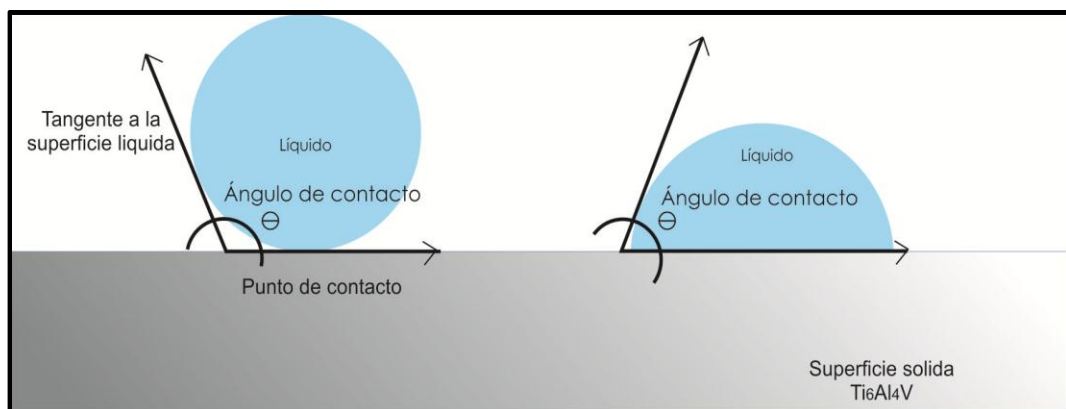
Las mediciones de ángulos de contacto es un método fiable para caracterizar la interacción entre un líquido y una superficie. Cuando la gota de agua no penetra en el sustrato, la interacción puede ser caracterizada por un ángulo de contacto estático si la superficie es suave y homogénea. Cuando el líquido penetra o se expande en el sustrato la interacción puede ser caracterizada por el ángulo de contacto dinámico como función del tiempo.

El ángulo de contacto es una función de la tensión superficial del líquido y de la energía libre superficial del sustrato. Puede evaluarse mediante una gota de un líquido puro dispuesta sobre un sólido (Evaluación de propiedades fisicoquímicas de sustratos, 2008).

Se puede generalizar respecto al ángulo de contacto, dos comportamientos:

- Ángulo de contacto $< 90^\circ$ líquido que moja. Comportamiento Hidrofílico
- Ángulo de contacto $> 90^\circ$ líquido que no moja, Comportamiento Hidrofóbico.

Figura 2. Comportamiento del ángulo de contacto de una gota líquida con una superficie sólida.



Fuente: Autores.

2.5 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS

Cuando un metal es inmerso en una solución electrolítica se crea una interface metal-solución en la que ocurren una serie de reacciones electroquímicas, causando que la superficie del metal se presente procesos redox. Estas reacciones se generan alrededor de un potencial denominado potencial de circuito abierto o de equilibrio, el cual es determinado por la química específica del sistema (GAMRY, 2006) .

Las técnicas electroquímicas son aplicables para la medición indirecta de la corrosión mediante la evaluación del potencial y la corriente de una celda. Estas técnicas se pueden aplicar en el laboratorio o en campo abierto obteniendo resultados de forma rápida, confiable y económica razón por la cual son ampliamente aplicadas en la industria (GAMRY, 2006) (SANDOVAL, 2009)

2.5.1 Resistencia a la polarización. Esta técnica es utilizada para la medición de la Resistencia a la Polarización (RP). Es definida como la resistencia de la muestra a la oxidación durante la aplicación de un potencial externo. La estimación de la corrosión es directamente relacionada con la RP y puede ser calculada a través de esta. “Se deriva una ecuación relacionando la pendiente de esta región con la velocidad de corrosión y las pendientes Tafel. Esto es una aproximación experimental a la electroquímica de los metales corroyéndose (RESEARCH, 2010).

La ecuación de Stern Y Geary (Ecuación 1) establece la relación entre la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), es decir la velocidad de corrosión, con la resistencia a la polarización. Esta ecuación recuerda a la Ley de Ohm, donde se establece que la diferencia de potencial entre dos puntos resulta en un flujo de corriente limitado por la presencia de una resistencia.

Ecuación 1. Stern y Geary

$$i_{corr} = \frac{B}{RP} \quad (1)$$

Ecuación 2. Relación entre las pendientes de Tafel.

$$B = \frac{(b_a b_c)}{[2.0303(b_a + b_c)]} \quad (2)$$

Donde b_a y b_c son las pendientes de Tafel anódica y catódica, respectivamente.

La constante B (ver ecuación 2) Sirve para pasar la proporcionalidad a la igualdad y presenta una relación existente entre las pendientes de Tafel. Queda claro que a partir de esta relación, que es indispensable que exista un comportamiento Tafel en el sistema electroquímico para que la ecuación de Stern y Geary pueda ser aplicable (RODRIGUEZ Francisco, 2013).

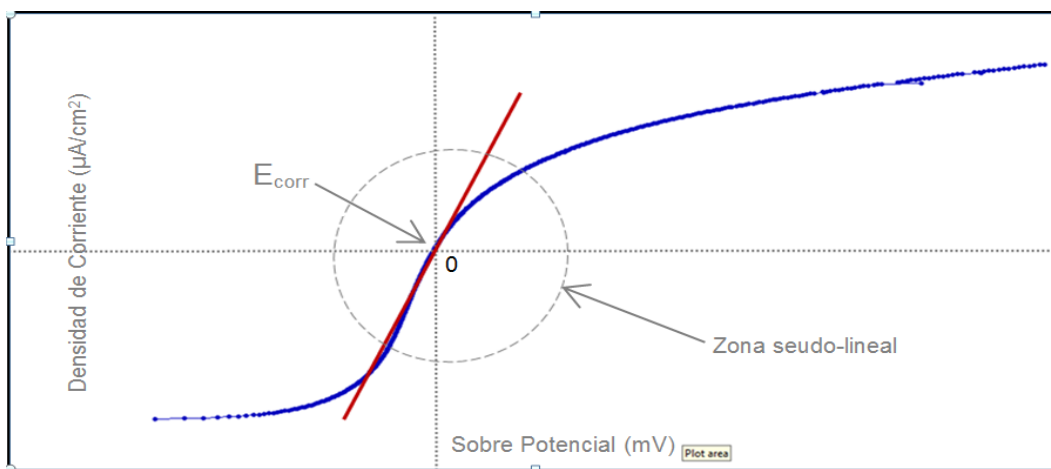
La aproximación de bajo campo de la ecuación de Butler – Volmer implica que, aunque el sobrepotencial y la corriente se relacionan a través de una ecuación que implica la diferencia entre dos exponenciales (Ecuación de Butler-Volmer), en la intermediación del potencial de corrosión se puede asumir que el comportamiento es lineal. Por supuesto, esta supuesta linealidad no existe en la zona de la curva E-I, por lo que es bueno recordar que la RP también se ha definido como:

Ecuación 3. Definición de RP

$$RP = \left(\frac{\partial E}{\partial I} \right)_{I \rightarrow 0} \quad (3)$$

O dicho en otras palabras, la tangente a la curva de polarización evaluada en el potencial de corrosión o cuando la corriente tiende a cero.

Figura 3. Tramo en la curva. Pendiente típica de resistencia a la polarización



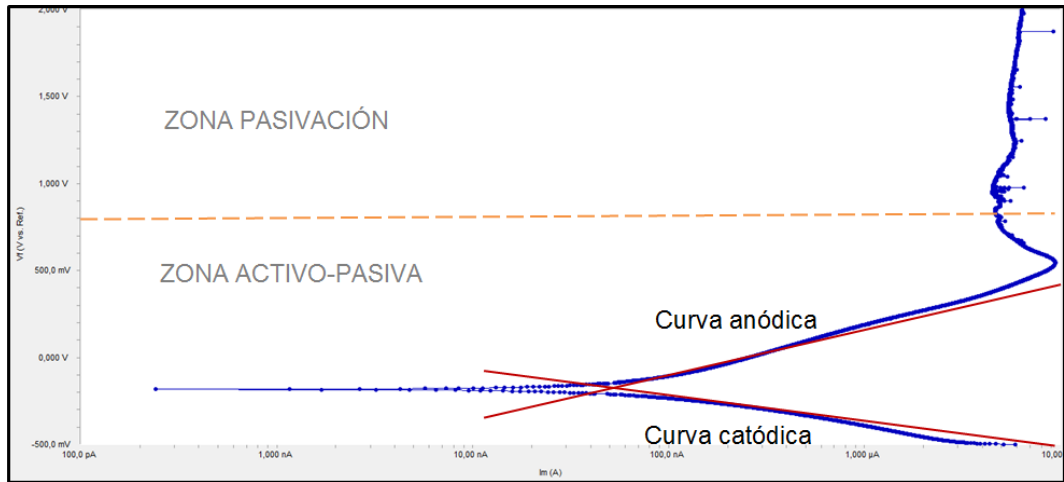
Fuente: Potenciostato GAMRY 600, GIC, Parque tecnológico Guatiguara.

2.5.2 Curvas de polarización potenciodinámicas. Esta técnica es utilizada para determinar las características Activas/Pasivas dadas en el sistema metal – solución.

En forma general las curvas son una indicación del comportamiento de la muestra en la solución ensayada. Se puede fácilmente determinar si la muestra fue pasivada en absoluto por la solución de ensayo. Por otra parte se puede determinar si la pasivación es espontánea o si la polarización requiere la inducción de la pasivación. Además se puede identificar sistemas metal-solución capaces de inducir un cambio espontaneo frente al comportamiento pasivo-activo.

Los valores del potencial y la corriente son puntos críticos en las curvas potenciodinámicas, debido a que revelan mucho acerca de la tendencia a la pasivación de la muestra. Consideran las formas de pico en la transición activo a pasivo de la curva. Los picos en la curva indican la rápida o lenta pasivación de la muestra (GAMRY, 2006), (SANDOVAL, 2009).

Figura 4. Curvas Potenciodinámicas de polarización.



Fuente: Potenciostato GAMRY 600, GIC, parque tecnológico Guatiguará.

3. METODOLOGÍA

Figura 5. Esquema de la metodología experimental utilizada para este proyecto de investigación.



Fuente: Autores.

3.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Se realizó un estudio constante en diferentes fuentes bibliográficas como libros especializados, publicaciones en revistas, y bases de datos referente a los temas de interés (ver bibliografía), que permitieron ampliar y conceptualizar la información sobre el comportamiento de la aleación Ti6Al4V y sus propiedades como biomaterial además de las diferentes técnicas de caracterización usadas. Esta información fue base fundamental para el planteamiento de ensayos y análisis de los resultados.

3.2 PREPARACIÓN SUPERFICIAL

Se reciben cortadas y maquinadas 8 muestras en forma de disco, de la aleación Ti6Al4V con dimensiones de 14 mm de diámetro y 4 mm de espesor. Se procedió a pulir los especímenes con papel de carburo de silicio de diferentes tamaños de grano (320, 360, 400, 600, 1000 hasta 1200) seguido por un pulido en paños con solución de alúmina de 3 μ m y 0,5 μ m hasta conseguir un acabado superficial tipo: brillo de espejo. Esto con el fin de eliminar heterogeneidades superficiales para un procedimiento posterior con ablación laser. Una de las muestras fue seleccionada de manera aleatoria y posteriormente atacada por medio de una solución de 10% (v/v) HF, 45% (v/v) HNO₃ y 45% (v/v) de agua destilada durante un tiempo de 30 segundos acuerdo a la norma ASTM E407 para revelar su microestructura y realizar la caracterización metalográfica de aleación. (International, 2007)

3.3 PATRONAMIENTO POR ABLACIÓN LÁSER

Después de obtener un acabado superficial en las probetas de brillo de espejo se procedió a realizar el patronamiento de la superficie; mediante la técnica de

ablación láser. Equipo Laserpro X380-RX de la empresa Laser-Mac. Este equipo cuenta con un tubo láser de CO₂ de vidrio cerrado, con una potencia de 100 W.

A continuación se presentan las principales variables en la modificación superficial realizada a las muestras de biomaterial Ti6Al4V.

Tabla 2. Datos de patronamiento por ablación laser para muestras de Ti6Al4V.

Designación / Probetas	Diámetro de poro (µm)	Número de poros	Área superficial expuesta (cm²)
Blanco	-----	-----	6.1575
C₁	800	74	-----
C₂	500	77	-----
C₃	100	71	-----

Fuente: Autores.

3.4 MEDICIÓN DEL ANGULO DE CONTACTO

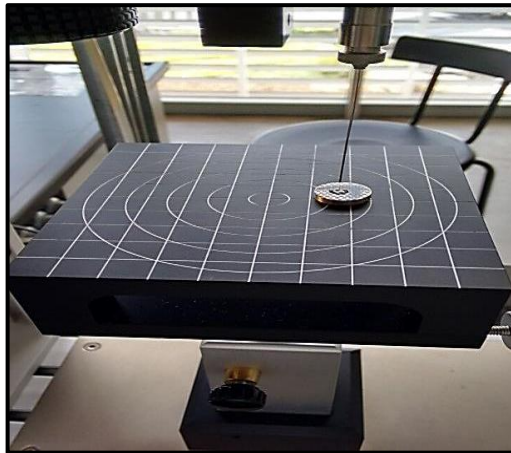
Anterior a la prueba de medición de ángulo de contacto, se realizó una limpieza ultrasónica de todos los especímenes, este equipo se utiliza para eliminar cualquier tipo de impurezas, como manchas o contaminantes orgánicos que logran ser producto de la manipulación y pueden alterar los resultados experimentales posteriores.

Figura 6. Vista general del equipo utilizado para ángulo de contacto. Tensiómetro Dataphysics OCA 15EC



Fuente: Autores

Figura 7. Medición de ángulo de contacto para las muestras de aleación Ti6Al4V. Laboratorio de electroquímica, Parque tecnológico Guatiguará.



Fuente: Autores

Para las pruebas de medición de ángulo de contacto se utilizó el equipo Dataphysics, modelo OCA 15EC y el aporte de gotas de solución de fluido biológico corporal simulado Hank's a temperatura ambiente sobre las superficies obtenidas con el patronamiento.

3.5 PREPARACIÓN DE SOLUCIÓN HANK'S

Para los estudios electroquímicos fue indispensable la utilización de una solución de simulación de fluido biológico, esta se emplea como electrolito en la celda electroquímica, se preparó una solución HANK'S que contiene concentraciones de iones similares a los de plasma sanguíneo humano.

En la tabla 3 se presenta la composición química de esta solución y la concentración molar de sus iones para un litro de solución:

Tabla 3. Preparación de Solución Hank's para estudios electroquímicos.

Ion	Concentración (mol/L)	Compuesto	Concentración
Na ⁺	142	NaCl	0,137 M
K ⁺	5,81	KCl	5,4 mM
Mg ²⁺	0,811	Na ₂ PHO ₄	0,25 mM
Ca ²⁺	1,26	Glucosa	0,1 g
Cl ⁻	145	KH ₂ PO ₄	0,44 mM
HPO ₄ ²⁻	0,778	CaCl ₂	1,3 mM
SO ₄ ²⁻	0,811	MgSO ₄	1,0 mM
HCO ₃ ⁻	4,17	NaHCO ₃	4,2 mM

Fuente: Evaluation of corrosion behavior of surface modified Ti6Al4V ELI alloy in hanks solution, 2009.

3.6 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA.

Con el propósito de caracterizar las muestras de aleación Ti6Al4V, se evaluó el comportamiento frente a la corrosión a través de la medición de potencial de circuito abierto, técnicas de resistencia a la polarización y curvas potenciodinámicas en un Potenciostato Galvanostato Gamry 600; para garantizar

una buena experimentación se realizaron pruebas electroquímicas preliminares con el objetivo de ajustar los parámetros necesarios dependiendo de la técnica a recurrir, las condiciones iniciales de estas pruebas se basan principalmente en normas ASTM.

Las condiciones electroquímicas para las pruebas de resistencia a la polarización y curvas potenciodinámicas se muestran en la tabla 4.

Anterior a cada una de las pruebas, se efectuó la limpieza de las muestras por medio de baño ultrasónico durante 15 minutos en cada una de los especímenes a estudiar, esto con el fin de garantizar la calidad de las pruebas efectuadas. Las pruebas se realizan dentro de una incubadora a una temperatura aproximada de 37°C para establecer condiciones similares a las corporales. En el estudio, el área del sustrato expuesta varía según los patrones obtenidos en la superficie.

Tabla 4. Condiciones experimentales para las pruebas electroquímicas

Técnica	Condiciones	
Resistencia a la Polarización Lineal (Rp) ATSM G59-97	Potencial inicial	-0.03 mV vs E_{oc}
	Potencial final	0.03 mV vs E_{oc}
	Velocidad de barrido	0,16 mV / s.
Polarización Potenciodinámica ASTM G59-97	Potencia inicial	-0.5 V vs E_{oc}
	Potencial final	2 V vs E_{oc}
	Velocidad de barrido	1 mV / s.

Fuente: Autores

En las siguientes figuras 8 a 12, se observa la identificación de los elementos básicos utilizados en la celda electroquímica, referencia del montaje experimental realizado y la zona donde fueron ubicadas las probetas al interior de la celda de vidrio, también se muestra el equipo utilizado para el baño ultrasónico y la implementación de una incubadora para la simulación de condiciones corporales en la investigación, todas las pruebas e implementos fueron suministrados por el

Grupo de investigación en Corrosión (GIC), ubicado en el Parque tecnológico Guatiguará.

Figura 8. Se identifica como 1 el electrodo de referencia de Ag/AgCl y 2, el Contraelectrodo de grafito con sus respectivas conexiones.



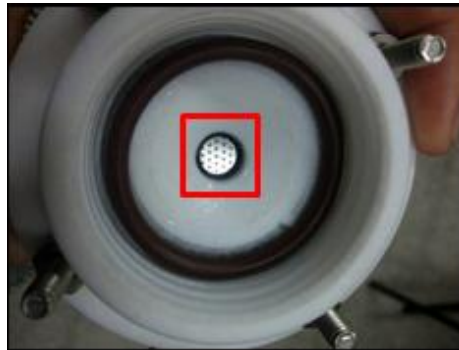
Fuente: Potenciostato Gamry 600, Sala de biomateriales, GIC, Parque tecnológico Guatiguará.

Figura 9. El electrolito se aprecia en la zona 3 y 4 corresponde a la conexión al electrodo de trabajo.



Fuente: Potenciostato Gamry 600, Sala de biomateriales, GIC, Parque tecnológico Guatiguará.

Figura 10. Celda de trabajo, se observa el electrodo a estudiar; sustrato de Ti6Al4V patronado por ablación.



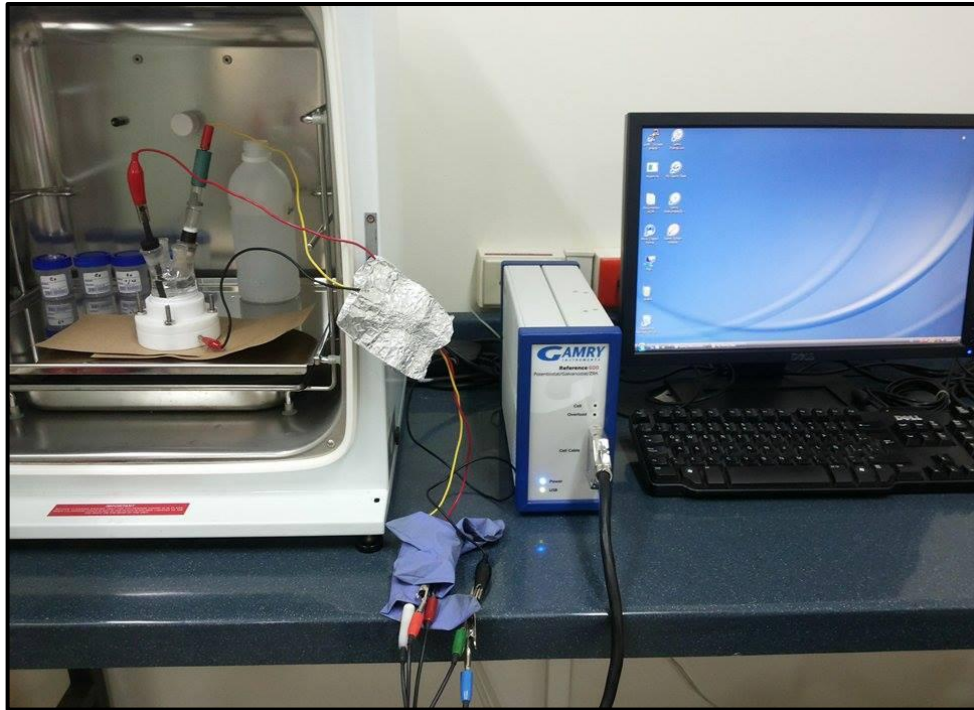
Fuente: Potenciostato Gamry 600, Sala de biomateriales, GIC, Parque tecnológico Guatiguara.

Figura 11. Baño ultrasónico realizado a los especímenes a estudiar.



Fuente: Potenciostato Gamry 600, Sala de biomateriales, GIC, Parque tecnológico Guatiguara.

Figura 12. Vista general del montaje experimental.



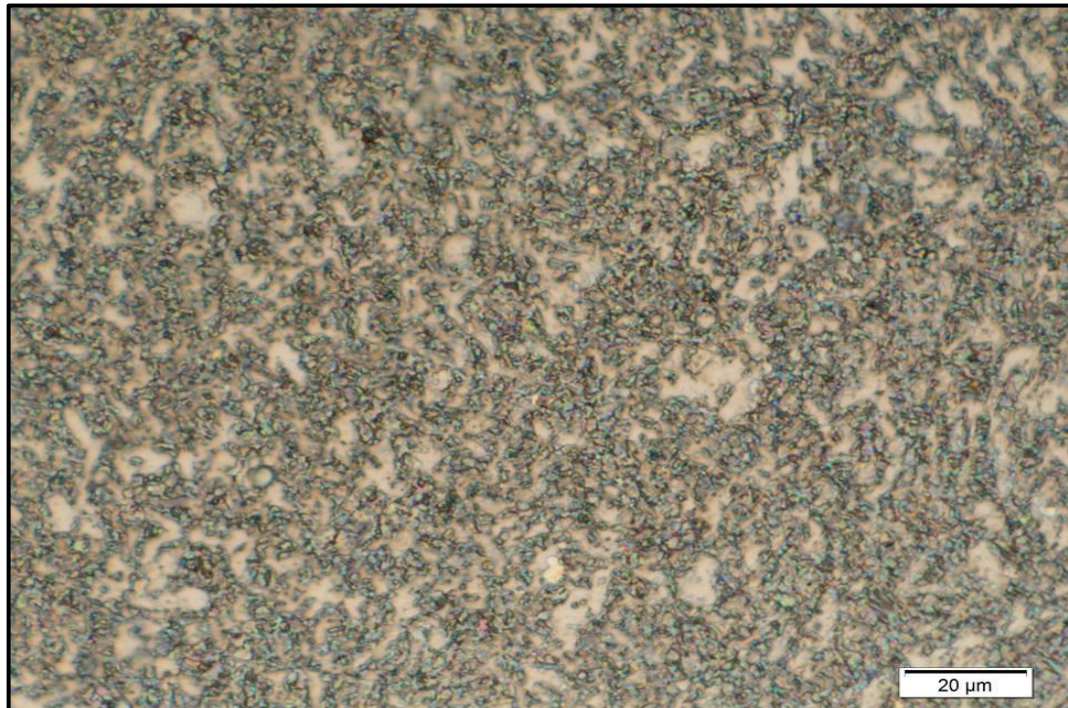
Fuente: Potenciostato Gamry 600, Sala de biomateriales, GIC, Parque tecnológico Guatiguara.

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.1 CARACTERIZACIÓN METALGRÁFICA

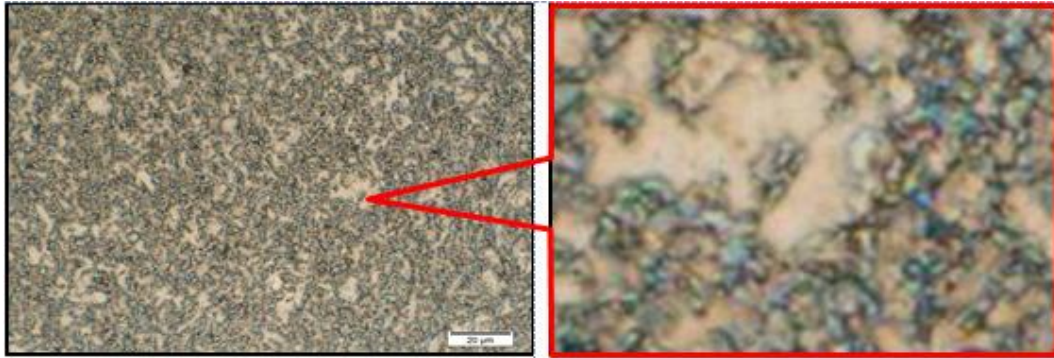
Se observa una estructura bifásica en la aleación Ti6Al4V, antes de realizar alguna modificación superficial, se muestra una fase β (color oscuro) que es rica en Vanadio, contenida en una matriz de fase α (color claro) que es rica en Aluminio. Esta estructura bifásica es la que le proporciona buenas propiedades mecánicas a la aleación, que le permite ser utilizada como biomaterial. (Young-Taeg Sula, 2002).

Figura 13. Micrografía de la aleación Ti6Al4V a una magnificación de 5000X



Fuente: Microscopio óptico OLYMPUS GX71, Sala de Biomateriales, GIC, Parque tecnológico Guatiguara.

Figura 14. Se evidencia la estructura bifásica de la aleación.



Fuente: Microscopio óptico OLYMPUS GX71, Sala de Biomateriales, GIC, Parque tecnológico Guatiguará.

4.2 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA POR SEM Y EDS

Se obtuvieron tres versiones de patrones diferentes en los cuales varía el diámetro de los poros al igual que el área expuesta de la superficie, también el número de “spots” de las muestras de Ti6Al4V sometidas a modificación superficial por ablación laser (Ver tabla 2).

La obtención de una modificación superficial para el estudio, se logró por el patronamiento realizado en las muestras de aleación Ti6Al4V, para generar un cambio en la superficie y estudiar la influencia de la topografía, con el fin de evaluar la resistencia a la corrosión del biomaterial y analizar si es viable para mejorar el comportamiento de este (ENGEL, 26 Noviembre 2007).

Se puede observar en las figuras de 15 a 18, la evidencia del proceso de ablación laser que se realizó en la superficie de las probetas. El estudio de la influencia de este patronamiento es fundamental en relación con las pruebas electroquímicas y el análisis que se logró durante la investigación.

Figura 15. Muestra sin patronamiento. Denominada Blanco.

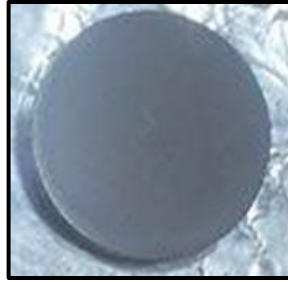


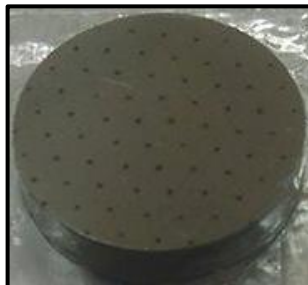
Figura 16. Patrón de 800 μm . Muestra denominada C1.



Figura 17. Patrón de 500 μm . Muestra denominada C2.



Figura 18. Patrón de 100 μm . Muestra denominada C3.



La formación de los poros se logró manteniendo una separación entre ellos de 1,5 mm aproximadamente entre los centros de punto y punto. En las figuras 19 y 20 se pueden observar las medidas de separación conseguidas para el patronamiento de 100 μm y 500 μm . **Las medidas estimadas para el diámetro de poro obtenido por ablación laser en la superficie de las probetas, son mostradas en las figuras 22 y 23, estos son valores aproximados para el diámetro de los poros de 500 y 800 μm** , en las probetas con modificación superficial. Esta variación en la medida se da debido a la falta de definición de los bordes propio del intercambio de energía que se da en el proceso de elaboración de los poros por ablación laser.

Figura 19. Distancia entre poros para patrón de 100 μm . Muestra denominada C1.

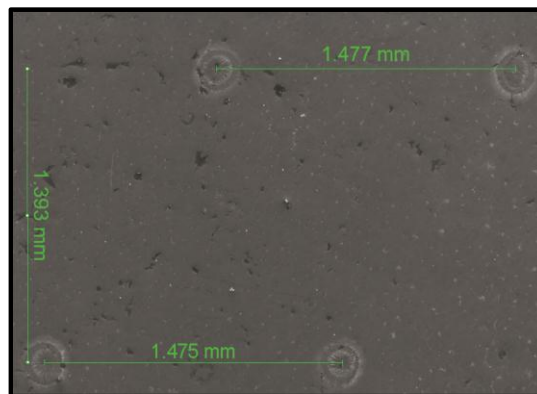


Figura 20. Distancia entre poros para patrón de 500 μm . Muestra denominada C2.

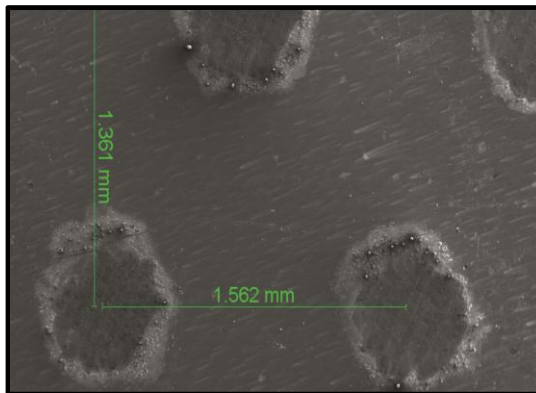


Figura 21. Diámetro obtenido para patrón de poros de 500 μm . Muestra denominada C3

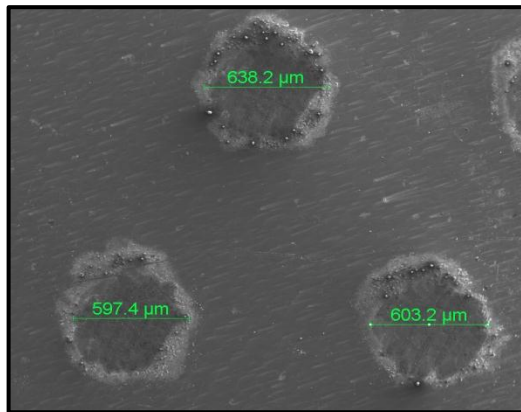
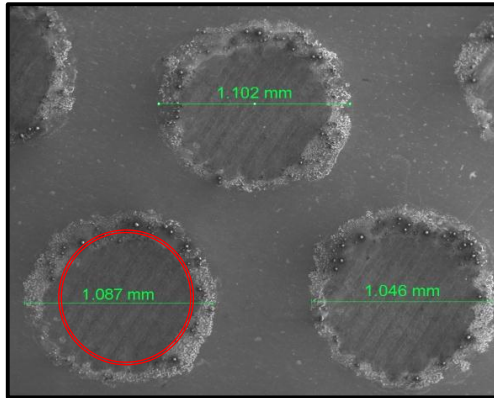


Figura 22. Diámetro obtenido por ablación laser para patrón de poros de 800 μm . Muestra denominada C1

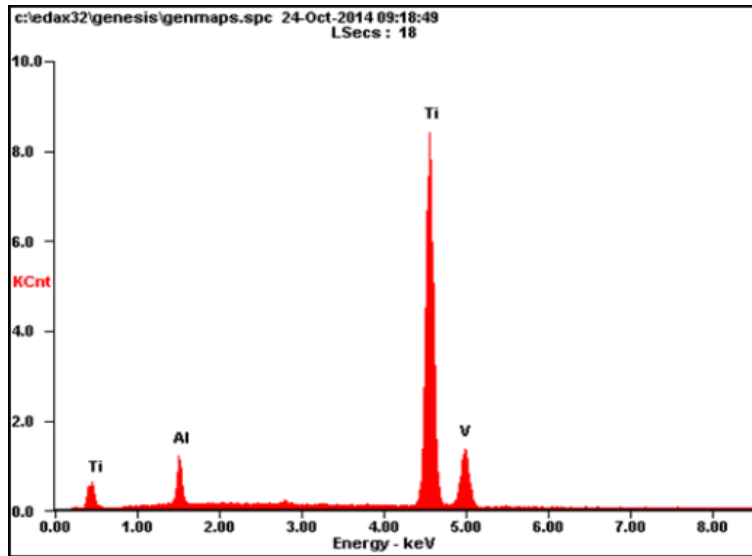


Fue necesario el análisis de la composición química y morfológica de la aleación, antes y después del proceso con ablación laser pues resulta una información imprescindible para la evaluación del comportamiento electroquímico, conocer el porcentaje en peso y cada uno de los elementos presentes en el material de estudio, por lo cual se realizó la caracterización y observación de las muestras utilizadas a través de SEM y EDS.

Se llevó a cabo un análisis de Espectroscopia de Energía Dispersa (EDS), mediante el análisis químico elemental se garantiza que la aleación a estudiar corresponde a Ti6Al4V descrita por la norma ASTM F136.

Se realizó EDS sobre un blanco o sustrato sin modificación superficial, para obtener una referencia inicial de la composición (ver figura 23 y tabla 5).

Figura 23. Espectro EDS de la aleación Ti6Al4V, para la muestra denominada Blanco.



Fuente: Espectroscopio de Energía Dispersa

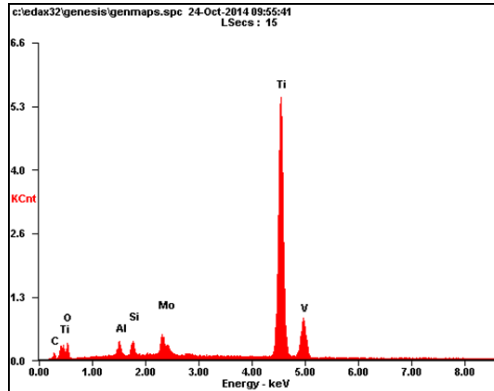
Tabla 5. Composición química elemental del sustrato sin modificación superficial.

Element	Wt%	At%
AlK	07.06	11.91
TiK	90.26	85.70
VK	02.68	02.39
Matrix	Correction	ZAF

Fuente: Espectroscopio de Energía Dispersa

En la comparación de los resultados obtenidos con los porcentajes especificados por la norma ASTM F136 para la composición (ver tabla 1) de la aleación Ti6Al4V, se encontraron valores muy cercanos a los a los teóricos, comprobando de esta manera que la aleación que se estudia en este trabajo corresponde a la descrita por la norma.

Figura 24. Espectro EDS de la aleación Ti6Al4V para patrón de C3.



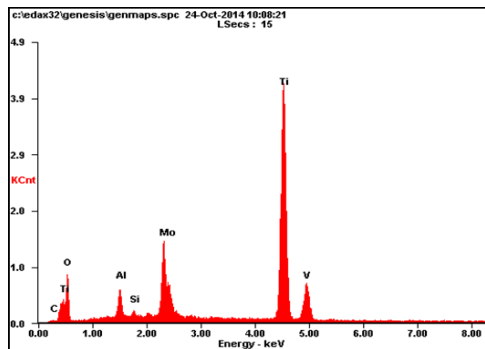
Fuente: Microscopio Electrónico de Barrido QUANTA FEG 650 del Laboratorio de Microscopia en la Sede de Guatimar.

Tabla 6. Composición química elemental del sustrato para patrón de C3.

Element	Wt%	At%
CK	02.16	06.67
ZAF	11.61	26.85
AlK	02.50	03.43
SiK	01.88	02.48
MoL	06.64	02.56
TiK	73.65	56.89
VK	01.55	01.13
Matrix	Correction	

Fuente: Microscopio Electrónico de Barrido QUANTA FEG 650 del Laboratorio de Microscopia en la Sede de Guatimar.

Figura 25. Espectro EDS de la aleación Ti6Al4V para patrón de C2.



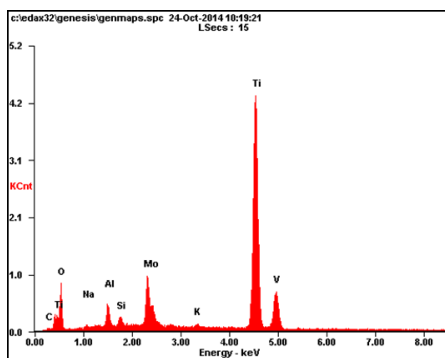
Fuente: Microscopio Electrónico de Barrido QUANTA FEG 650 del Laboratorio de Microscopia en la Sede de Guatimar.

Tabla 7. Composición química elemental del sustrato para patrón de C2.

Element	Wt%	At%
CK	00.54	01.54
OK	22.21	47.43
AlK	03.49	04.42
SiK	00.66	00.80
MoL	17.47	06.22
TiK	54.04	38.54
VK	01.58	01.06
Matrix	Correction	ZAF

Fuente: Microscopio Electrónico de Barrido QUANTA FEG 650 del Laboratorio de Microscopía en la Sede de Guatiguará.

Figura 26. Espectro EDS de la aleación Ti6Al4V para patrón de C1.



Fuente: Microscopio Electrónico de Barrido QUANTA FEG 650 del Laboratorio de Microscopía en la Sede de Guatiguará.

Tabla 8. Composición química elemental del sustrato para patrón de C1.

Element	Wt%	At%
CK	00.70	01.93
OK	22.84	47.04
NaK	00.73	01.05
AlK	03.04	03.72
SiK	01.27	01.49
MoL	12.59	04.32
KK	00.46	00.39
TiK	56.41	38.80
VK	01.95	01.26
Matrix	Correction	ZAF

Fuente: Microscopio Electrónico de Barrido QUANTA FEG 650 del Laboratorio de Microscopía en la Sede de Guatiguará.

Adicionalmente se evaluó la composición para cada uno de los patrones involucrados en este estudio, mediante EDS.

Se presenta el registro de los resultados emitidos por esta técnica, para los patrones de C3, C2 y C1. Se observa un cambio en los compuestos químicos elementales presentes en este tipo de patrones (Ver tabla 6, 7 y 8) respecto al sustrato sin modificación superficial (Blanco).

Este cambio en los elementos presentes se atribuye al proceso de modificación superficial realizada en los especímenes de estudio, esto, producto de una pintura que se aplica a las muestras a patronar antes de ser pasadas al equipo de ablación. Esta pintura facilita el proceso de tallado de los poros en la superficie y además genera coloración en los patrones. En la composición superficial de la aleación se incluyen elementos como Na, Mo, K, Si, C, y O.

El porcentaje en peso de los principales elementos de la aleación (Ti, Al, V) se reduce en un rango determinado referente al patrón, para el mínimo diámetro de poro estudiado, en este caso 100 μm , se tiene una pérdida de 18.40% de titanio respecto al sustrato en blanco, para el diámetro de poro medio de 500 μm , la pérdida es de 37,50% y para el diámetro de 800 μm , que es el mayor en esta investigación está pérdida de metal en la aleación es del 40,12%. Esto debido a que el material que interactúa con el láser es vaporizado violentamente, se rompen los enlaces de las estructuras que ligan a los átomos estos se excitan e ionizan formando el plasma. (ZEA, 2013). Esta pérdida de material en la aleación debe estudiarse en relación con el desgaste del material, debido a la interacción con el medio al que estará expuesto el biomaterial (Mazzaglia, 2006).

Puede considerarse que el alto contenido de oxígeno presente en este tipo de muestras patronadas puede promover la generación de una capa de óxido de titanio más estable y homogéneo (Vásquez & Peña B, 2013).

4.3 EVALUACIÓN DE LA MOJABILIDAD RESPECTO A EL PATRONAMIENTO DE LAS MUESTRAS DE Ti6AL4V EN SOLUCIÓN HANK'S.

En el estudio de la mojabilidad, es importante la caracterización del comportamiento de la interacción entre el fluido biológico (líquido) al que estará expuesto el biomaterial, con la superficie (solida) de este (Sameer R. Paital, 2009) (Dong Hwan Shin, 2011).

4.3.1 Medidas de ángulo de contacto. En la figura 27 se presentan las mediciones de ángulo de contacto para las diferentes muestras patronadas por ablación laser. A partir de los valores de ángulo de contacto se puede establecer que existe una relación entre el tamaño de poro y la mojabilidad de las muestras. Encontrándose que según el orden de mayor a menor diámetro de poro C1>C2 >C3 > blanco (ver figura SEM para tamaño de poro) se obtuvieron de menor a mayor ángulo de contacto $28,8^{\circ}<42,78^{\circ}<56,72^{\circ}<60,78^{\circ}$ (ver tabla 9). De acuerdo con las mediciones se determinó que la muestra para 800 μm presento la mayor mojabilidad y a medida que se disminuye el tamaño de poro disminuye esta propiedad, hasta obtener la menor mojabilidad para el blanco.

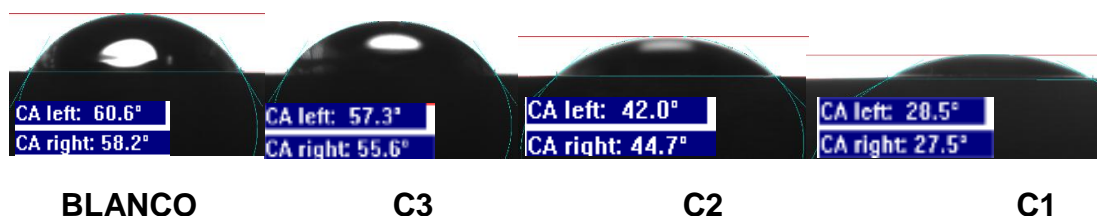
La recopilación de los datos obtenidos en la prueba de ángulo de contacto se presenta a continuación:

Tabla 9. Datos reportados en la prueba de ángulo de contacto.

Sustrato	Lado	Medición de ángulo de contacto							Prom.	Prom. Total
Blanco	Izq.	66,3	64,7	61,7	60,6	63,1	55	52,1	60,5	60,78
	Der.	67,1	63,9	60,3	58,2	62,9	56,8	58,3	61,071	
C3	Izq.	54,1	59,9	57,6	58,7	58,6	57,3	55,3	57,357	56,7214
	Der.	55,2	58,5	56,6	56,3	56,2	55,6	54,2	56,085	

Sustrato	Lado	Medición de ángulo de contacto							Prom.	Prom. Total
C2	Izq.	39,8	34,2	44,7	51,8	43,3	41,9	51,4	43,871	42,7857
	Der.	39,3	34,2	44,7	51,8	43,3	41,9	51,4	41,7	
C1	Izq.	25,7	33,1	21	27,3	28,5	30	35,1	28,671	28,8
	Der.	28,5	32,4	221,7	25,3	27,5	33,1	34,1	28,9428	

Figura 27. Mediciones de ángulo de contacto para muestras de Ti6Al4V patronada por ablación laser con tamaño de diámetro de C1) 800 μm , C2) 500 μm , C3) 100 μm y sin patronamiento BLANCO.



Fuente: Tensiómetro Dataphysics OCA 15EC

Las diferentes muestras C1, C2, C3 y Blanco, presentaron un comportamiento hidrofílico (ver tabla 9), Valores como 28,8° representan ángulos menores de 90 grados, lo cual referencia en teoría a superficies más hidrófilicas, esto permite establecer que presentaran una interacción fuerte con el fluido corporal simulado Hanks, en donde mayor cantidad de especies reactivas tales como el Ca, P, Cl⁻, H₂O y O₂, podrán reaccionar con la superficie (Vásquez & Peña B, 2013).

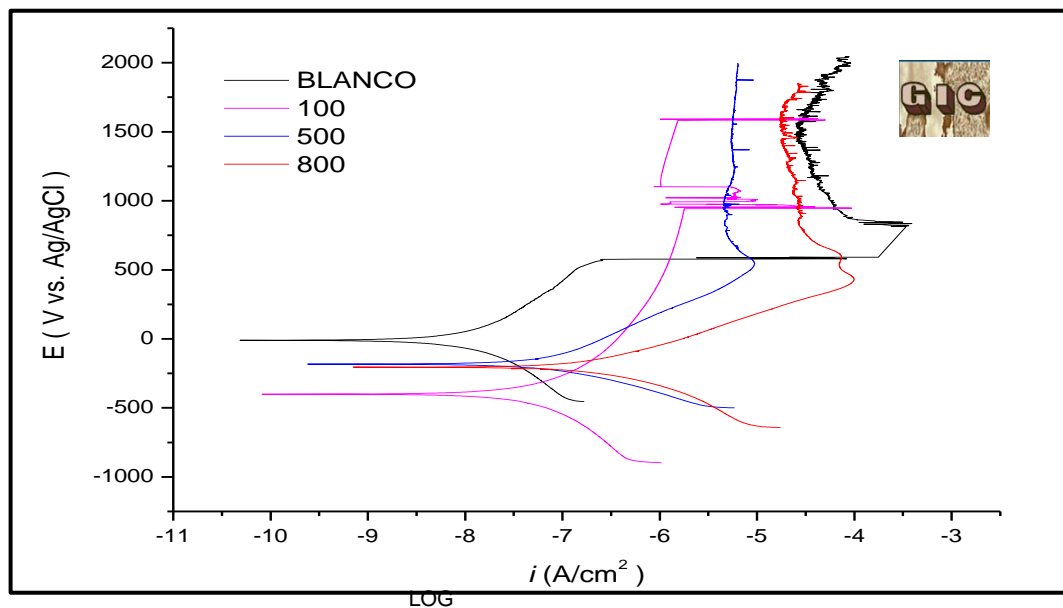
4.4 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

4.4.1 Mediciones de polarización potenciodinámica. En la figura 28 se presentan las curvas potenciodinámicas para las diferentes muestras de Ti6Al4V. Se observa que las muestras patronadas con 100 μm , 500 μm y 800 μm en

comparación al blanco se desplazaron hacia potenciales más catódicos, encontrándose que los valores de potencial están en una región activa, en donde se experimenta mayor transferencia de carga producto de la modificación de la superficie.

Esta condición de mayor transferencia de carga es corroborada por el desplazamiento de las curvas hacia la derecha de los gráficos E Vs Log I, en comparación con la curva de la muestra sin modificación superficial (Blanco), indicando esto que, la modificación superficial causa que sea menor la energía de activación alcanzada por cada muestra y a su vez se presenten mayores corrientes de corrosión, lo cual se puede asociar al cambio de composición obtenido por el patronamiento y a la variación en la mojabilidad de los especímenes estudiados (ver tabla 10).

Figura 28. Curvas de polarización potenciodinámicas.



Fuente: Autores.

En la tabla 10 se presentan los diferentes parámetros electroquímicos tales como pendientes Tafel, i_{corr} y v_{corr} para la aleación y las diferentes muestras. Los

cálculos de las velocidades de corrosión se realizaron empleando la norma ASTM G-102, encontrándose que se puede establecer la relación que a mayor tamaño de poro mayor es la velocidad de corrosión, de esta forma se establece que para 800 μm >500 μm >100 μm > blanco se cumple que las velocidades van descendiendo en magnitud tal como $8,34\text{E-}08$ > $1,15\text{E-}08$ > $1,9\text{E-}08$ > $2,65\text{E-}9$ respectivamente. De esta forma cuando el patronamiento presenta un diámetro de poro de 800 μm se produce una mayor velocidad de corrosión comparada con el blanco, que al no tener una modificación superficial permite que la película pasiva de TiO_2 formada durante la exposición de la aleación Ti6Al4V al fluido corporal produzca protección del metal ante la corrosión. Las zonas anódicas muestran repasivaciones constantes a medida que sube el voltaje. La muestra con 100 micras tiene repasivaciones de la superficie con rupturas mayores que las otras muestras.

Tabla 10. Parámetros electroquímicos de las diferentes muestras obtenidos desde mediciones de polarización de potenciodinámica.

MUESTRA	Ba mV/Década	Bc mV/Década	Icorr $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	Vcorr mpy
BLANCO	111,48	109,49	4,99E-09	2,65E-09
100	109,48	118,65	2,04E-08	1,09E-08
500	117,95	92,158	2,17E-08	1,15E-08
800	110,12	97,39	1,57E-07	8,34E-08

Fuente: Autores.

MEDICIONES DE RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN LINEAL

En la tabla 11 se presentan los valores de resistencia a la polarización lineal. De estas mediciones se pudo establecer que las muestras patronadas presentan menor resistencia a la polarización que el blanco, lo cual permite corroborar lo encontrado mediante las curvas de polarización potenciodinámica.

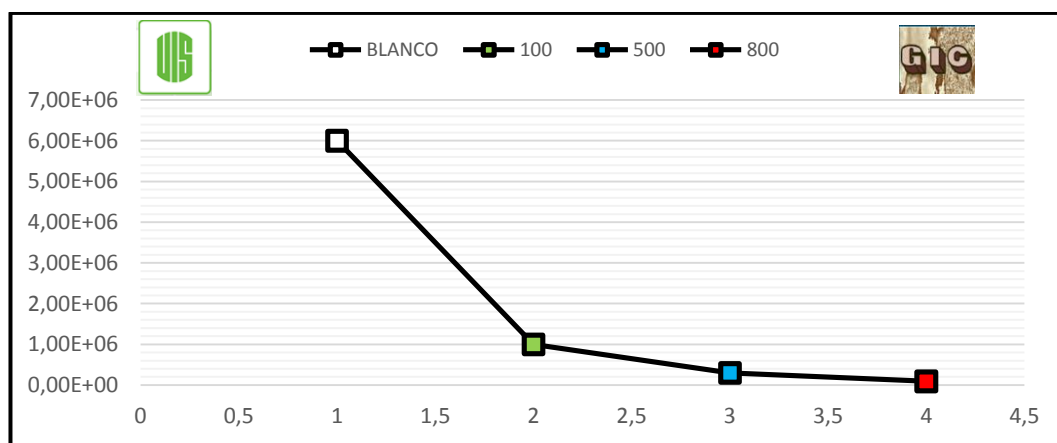
Tabla 11. Valores de resistencia a la polarización obtenidos de las diferentes muestras.

MUESTRA	Rp (Ω/cm^2)
BLANCO	6,00E+06
100	1,00E+06
500	3,00E+05
800	9,00E+04

Fuente: Autores.

Las medidas establecidas en la tabla 11 y en la figura 29 permitieron determinar que se mantiene la relación entre la resistencia a la polarización y la velocidad de corrosión, de esta forma a mayor Rp se encontró menor Velocidad de corrosión, concluyéndose que las mediciones realizadas por las diferentes técnicas electroquímicas y las de ángulo de contacto, presentaron la característica que a mayor Rp se obtuvo la menor velocidad de corrosión y a mayor ángulo de contacto, comportamientos más hidrofóbicos.

Figura 29. Valores de resistencia a la polarización lineal (RPL) para las diferentes muestras



Fuente: Autores.

Estos datos obtenidos se correlación con las velocidades de corrosión conseguidas, permitiendo demostrar la relación inversamente proporcional que

existe entre los datos obtenidos en la prueba de resistencia a la polarización lineal y los valores calculados de velocidades para cada uno de los patrones estudiados.

5. CONCLUSIONES

El proceso de ablación laser realizado en este estudio indujo la incorporación de especies como Na, Mo, K, Si, C, y O los cuales alteran el comportamiento típico de la aleación de Ti6Al4V.

De acuerdo con las mediciones de ángulo de contacto se puede establecer que las modificaciones superficiales con patrones de poros de mayor diámetro tienen comportamientos más hidrófilicos. De acuerdo con lo anterior el patrón de 800 μm es la que presenta mayor mojabilidad, favoreciendo la interacción fuerte con el fluido corporal simulado Hank's, lo que permite que la mayor cantidad de especies reactivas tales como el Cl^- , H_2O , O_2 , P y Ca, reaccionen con la superficie.

La evaluación electroquímica permitió observar que las muestras modificadas mediante patronamiento por ablación láser presenta una mayor velocidad de corrosión respecto al material sin modificar. Además que a mayor diámetro de poro menor es la resistencia a la polarización y por esto mayor la velocidad de corrosión.

Se concluye que la muestra que mejor comportamiento presento, es la probeta con tamaño de poro de 100 μm , pues después del blanco es la que menor velocidad de corrosión muestra, además de presentar mayor mojabilidad lo cual se puede asociar a una mayor capacidad de formación de compuestos de apatita, lo cual es un buen indicio para emplear este tipo de patrón para la generación de materiales más bioactivos.

6. RECOMENDACIONES

Evaluar la capacidad de formación de apatitas y la respuesta celular de estas superficies patronadas mediante ablación laser.

Realizar estudios de espectroscopia de impedancia electroquímica que puedan dar un aporte en el estudio del comportamiento electroquímico de la aleación sobre el patronamiento realizado en las superficies de las muestras de aleación estudiadas.

REFERENCIAS

CALLISTER, W. D. (2007). *INTRODUCCION A LA CIENCIA DE LOS MATERIALES*. Barcelona: Alvgraf S.L.

CASTAÑEDA MARTÍN, E. (2009). *Biomateriales de naturaleza inorgánica: metales, aleaciones y cerámicas*. Recuperado el 22 de 05 de 2014, de www.analesranf.com/index.php/discurso/article/viewFile/802/7

Dong Hwan Shin, T. S. (2011). Wettability changes of TiO₂ nanotube surfaces. *NANOTECHNOLOGY*.

Duffo, G. (2006). *Materiales y materias primas*. Recuperado el 10 de 02 de 2013, de *Materiales y materias primas*: <http://www.inet.edu.ar/wp-content/uploads/2012/11/biometales.pdf>

ENGEL, E. (26 Noviembre 2007). Nanotechnology in regenerative medicine, the materials side. *Trends in Biotechnology*, 39-50.

Evaluación de propiedades fisicoquímicas de sustratos. (2008). Recuperado el 10 de Octubre de 2013, de [http://sedici.unlp.edu.ar/bitstream/handle/10915/2685/4_-Evaluaci%C3%B3n_de_propiedades_fisicoqu%C3%ADmicas_de_sustratos.pdf?sequence=9](http://sedici.unlp.edu.ar/bitstream/handle/10915/2685/4/_Evaluaci%C3%B3n_de_propiedades_fisicoqu%C3%ADmicas_de_sustratos.pdf?sequence=9)

F.J. GIL, M. G. (1999). Metales y aleaciones para la sustitución de tejidos. *Biomecánica*, 73-78.

GAMRY, I. (2006). *GAMRY*. Recuperado el 10 de 02 de 2013, de GAMRY.

Gonzalo Sequeda, L., Milciades Díaz, J., Gutiérrez, S. J., Perdomo, S. J., & Gomez, O. L. (2012). Obtención de hidroxiapatita sintética por tres métodos diferentes y su caracterización. *Rev. Colomb. Cienc. Quím. Farm.*, 50-66.

International, A. (2007). *ASTM E407-07e1*. Obtenido de Standard Practice for Microetching Metals and Alloys: <http://www.astm.org/Standards/E407.htm>

Jaume, I. D. (2007). *ESTUDIO DE LA CORROSIÓN DE UNA ALEACIÓN Ti6Al4V*. Caracas: Universidad Central de Venezuela .

Mazzaglia, G. M. (2006). *Evaluación de la humectabilidad y de la rugosidad de superficies de titanio con diferentes tratamientos y su relacion con la adhesión celular*. Granada : Universidad de Granada.

PLANELL, F. G. (2006). *Aplicaciones biomédicas del titanio y sus aleaciones*. Barcelona: Universidad politécnica de Cataluña.

RESEARCH, P. A. (2010). Electrochemistry and corrosion overview and techniques. *Electroquimical Instruments Division Application* , 1-13.

RODRIGUEZ Francisco. (2013). *Resistencia A La Polarización, Técnicas Electroquímicas De Corriente Directa Para La Medición De La Velocidad De Corrosión*. Recuperado el 12 de Marzo de 2014, de Dpto. ingeniería Metalúrgica. Facultad Química. UNAM: genesca@sevidor.unam.mx

Salih, D. O. (2013). Characterization and formation of hydroxyapatite on Ti6Al4V coated by plasma. *Electrolytic Oxidation.* , 422–429.

Sameer R. Paital, N. B. (11 de 03 de 2009). *Wettability and kinetics of hydroxyapatite precipitation*. Recuperado el 25 de 11 de 2014, de ELSEVIER: www.elsevier.com/locate/actabiomat

SANDOVAL, A. A. (2009). *Estudio de la resistencia a la corrosión de recubrimientos obtenidos por pulverización de un blanco de cromo*. Tunja: UPTC.

Sandra, R. (2009). Modificación superficial de biomateriales. *LatinAm. J. Met. Mat.*, 29 (2), 67-83.

SANTANA J, G. J. (Marzo de 2010). *Visualization of local degradation processes in coated metals by means of scanning electrochemical microscopy in the redox competition mode*. Recuperado el 10 de Marzo de 2014, de ELSEVIER En línea: www.elsevier.com/locate/electacta

SANTANA Juan J., S. R. (2012). Investigation of Early Degradation Processes at Coated Metals by AC-Scanning Electrochemical Microscopy. *ECS TRANSACTIONS*, 29-38.

Vásquez, C., & Peña B, D. (2013). *Obtención de superficies bioactivas sobre Ti6AL4V mediante patronamiento por ablación laser*. Bucaramanga: Escuela de Ingeniería metalurgica - Facultad de Fisicoquímicas.

Young-Taeg Sula, b. C. (2002). Characteristics of the surface oxides on turned and electrochemically oxidized pure titanium implants up to dielectric breakdown: the oxide thickness, micropore configurations, surface roughness, crystal structure and chemical composition. *Biomaterials*, 491–501. Obtenido de ELSEVIER .

ZEA, A. (21 de Febrero de 2013). *La ablación láser*. Recuperado el 13 de Diciembre de 2014, de https://prezi.com/mpwgdedr_scx/ablacion-laser/:
https://prezi.com/mpwgdedr_scx/ablacion-laser/

BIBLIOGRAFÍA

CALLISTER William D., Jr. Introducción a la ciencia de los materiales. Barcelona: Alvgraf S.L. 2007

CASTAÑEDA Martín E. Biomateriales de naturaleza inorgánica: metales, aleaciones y cerámicas [En línea] www.analesranf.com/index.php/discurso/article/viewFile/802/7 [citado el 22 de 05 de 2014]

DONG HWAN SHIN, T. S. Wettability changes of TiO₂ nanotube surfaces. NANOTECHNOLOGY. 2011

DUFFO Gustavo. Materiales y materias primas. [En línea] <http://www.inet.edu.ar/wp-content/uploads/2012/11/biometales.pdf> [citado el 10 de 02 de 2013]

ENGEL Elisabeth, MICHIARDI Alexandra, NAVARRO Melba, LACROIX Damien, PLANELL Josep A. Nanotechnology in regenerative medicine, the materials side. Trends in Biotechnology, Institute for Bioengineering of Catalonia (IBEC), Department of Materials Science, Technical University of Catalonia, CIBER BBN, Barcelona, Spain 26 Noviembre 2007. p. 39-50.

Evaluación de propiedades fisicoquímicas de sustratos. [En línea] http://sedici.unlp.edu.ar/bitstream/handle/10915/2685/4_-_Evaluaci%C3%B3n_de_propiedades_fisicoqu%C3%ADmicas_de_sustratos.pdf?sequence=9). [Citado el 10 de Octubre de 2013]

GAMRY, I. GAMRY. [Citado el 10 de 02 de 2013], 2006.

GIL F.J., GINEBRA M.P., PLANELL Josep A. Conceptos básicos en biomecánica: Metales y aleaciones para la sustitución de tejidos. En Biomecánica, [En línea] . N° 7 (1999) <https://upcommons.upc.edu/revistes/bitstream/2099/5451/1/article10.pdf> [Citado el 10 de Octubre de 2013] p. 73-78.

INTERNATIONAL, A.: Standard Practice for Microetching Metals and Alloys: (ASTM E407-07e1)

IVAN DARIO Jaume. ESTUDIO DE LA CORROSIÓN DE UNA ALEACIÓN Ti6Al4V. Caracas: Universidad Central de Venezuela . 2007

MAZZAGLIA, G. M. Evaluación de la humectabilidad y de la rugosidad de superficies de titanio con diferentes tratamientos y su relación con la adhesión celular. Granada : Universidad de Granada. 2006.

PLANELL, F. G. Aplicaciones biomédicas del titanio y sus aleaciones. Barcelona: Universidad politécnica de Cataluña. 2006.

RAMÍREZ Sandra, Modificación superficial de biomateriales. LatinAm. J. Met. Mat., 29 (2), 2009. p. 67-83.

RESEARCH, P. A. Electrochemistry and corrosion overview and techniques. Electroquimical Instruments Division Application , 2010. p. 1-13.

RODRIGUEZ Francisco. Resistencia A La Polarización, Técnicas Electroquímicas De Corriente Directa Para La Medición De La Velocidad De Corrosión. [Citado el

12 de Marzo de 2014], de Dpto. ingeniería Metalúrgica. Facultad Química. UNAM: genesca@sevidor.unam.mx.

SALIH, D. O. Characterization and formation of hydroxyapatite on Ti6Al4V coated by plasma. *Electrolytic Oxidation.* , 2013. p. 422–429.

SAMEER R. Paital, N. B. (11 de 03 de 2009). Wettability and kinetics of hydroxyapatite precipitation. [Citado el 25 de 11 de 2014], de ELSEVIER: www.elsevier.com/locate/actabiomat

SANDOVAL, A. A. (2009). Estudio de la resistencia a la corrosión de recubrimientos obtenidos por pulverización de un blanco de cromo . Tunja: UPTC.

SANTANA J, G. J. Visualization of local degradation processes in coated metals by means of scanning electrochemical microscopy in the redox competition mode. [Citado el 10 de Marzo de 2014], de ELSEVIER [En línea] : www.elsevier.com/locate/electacta

SANTANA Juan J., S. R. Investigation of Early Degradation Processes at Coated Metals by AC-Scanning Electrochemical Microscopy. *ECS TRANSACTIONS* 2012. , p. 29-38.

SEQUEDA Gonzalo, L., DÍAZ Milciades, J., GUTIÉRREZ, S. J., PERDOMO, S. J & Gomez, O. L. (2012). Obtención de hidroxiapatita sintética por tres métodos diferentes y su caracterización. *Rev. Colomb. Cienc. Quím. Farm.*, p. 50-66.

VÁSQUEZ, Custodio., & PEÑA BALLESTEROS, Darío. Obtención de superficies bioactivas sobre Ti6AL4V mediante patronamiento por ablación laser. Bucaramanga: Escuela de Ingeniería metalurgica - Facultad de Fisicoquímicas. 2013.

YOUNG-TAEG Sula, b. C. Characteristics of the surface oxides on turned and electrochemically oxidized pure titanium implants up to dielectric breakdown: the oxide thickness, micropore configurations, surface roughness, crystal structure and chemical composition. Biomaterials, Obtenido de ELSEVIER . 2002. p. 491–501.

ZEA, A. La ablación láser. [Citado el el 13 de Diciembre de 2014], [En línea] :https://prezi.com/mpwgdedr_scx/ablacion-laser/: 21 de Febrero de 2013.

ANEXOS

Anexo A. Listado de reactivos empleados.

REACTIVO	FÓRMULA QUÍMICA	CARACTERÍSTICAS
Cloruro de sodio	NaCl	Carlo Erba
Cloruro de potasio	KCl	Merck, 99,5% pureza
Fosfato disódico	Na ₂ PHO ₄	Merck
Glucosa	C ₆ H ₁₂ O ₆	Merck
Di-potasio hidrógeno fosfato	KH ₂ PO ₄	Panreac, 98,1% pureza
Cloruro de calcio	CaCl ₂	AnalaR
Sulfato de magnesio	MgSO ₄	Merck
Bicarbonato de sodio	NaHCO ₃	Merck, 99,7% pureza
Etanol	C ₂ H ₅ OH	Merck, 99,% pureza
Acetona	CH ₃ COCH ₃	Merck, 99,8% pureza

Anexo B: Listado de equipos empleados.

EQUIPO	APLICACIÓN
Máquina de pulir BUEHLER MetaServ 3000	Preparación superficial de la aleación Ti6Al4V
Microscopio óptico OLYMPUS GX71	Caracterización superficial de la aleación Ti6Al4V
Baño ultrasónico ULTRASONIC LC 30 H	Limpieza de la aleación Ti6Al4V
Plancha de calentamiento y agitación magnética y Termocupla SCHOTT W5791 NN-HT	Preparación de la solución de HANKS
Potenciostato Galvanostato GAMRY 600	Pruebas electroquímicas
Microscopio Electrónico de Barrido QUANTA FEG 650 del Laboratorio de Microscopia en la Sede de Guatiguará	Análisis morfológico del patronamiento sobre la superficie de la aleación Ti6Al4V
Tensiómetro Dataphysics OCA 15EC	Equipo para medición de ángulo de contacto.

Anexo C: Preparación de la solución de HANKS.

Preparación para 1 L de solución de HANKS.

PRIMER PASO	
Solución # 1	Solución # 2
Disolver en 90 ml de H ₂ O destilada 8,0 g de NaCl 0,4 g KCl 1,0 g de glucosa Aforar a 100 ml con H ₂ O destilada	Disolver en 90 ml de H ₂ O destilada 0,358 g Na ₂ HPO ₄ (anhidro) 0,60 g KH ₂ PO ₄ Aforar a 100 ml con H ₂ O destilada
Solución # 3	Solución # 4
Añadir 0,72 g de CaCl ₂ a 50 ml de H ₂ O destilada	Añadir 1,23 g MgSO ₄ a 50 ml de H ₂ O destilada
Solución # 5	
Añadir 0,35 g de NaHCO ₃ a 10 ml de H ₂ O destilada	

SEGUNDO PASO
Reunir las soluciones en los siguientes en orden: 10,0 ml Solución # 1 1,0 ml Solución # 2 1,0 ml Solución # 3 86,0 ml de H ₂ O destilada 1,0 ml Solución # 4 0,1 ml de la # 5