

**EVALUACIÓN DE LA ALEACIÓN Ti6Al4V-ELI NITRURADA POR DEPOSICIÓN
FÍSICA DE VAPOR, MEDIANTE ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS Y DE PIN
SOBRE DISCO, PARA POSIBLES APLICACIONES BIOMÉDICAS.**

**DANIEL JOSÉ LANCHEROS TORRES
JONATHAN JAVIER SANCHEZ CHAPARRO**

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

2014

**EVALUACIÓN DE LA ALEACIÓN TI6Al4V-ELI NITRURADA POR DEPOSICIÓN
FÍSICA DE VAPOR, MEDIANTE ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS Y DE PIN
SOBRE DISCO, PARA POSIBLES APLICACIONES BIOMÉDICAS.**

**DANIEL JOSÉ LANCHEROS TORRES
JONATHAN JAVIER SANCHEZ CHAPARRO**

**Tesis de Grado presentado como requisito para optar por el título de:
Ingeniero Metalúrgico**

**Director: M. Sc. CUSTODIO VASQUEZ QUINTERO
Co-Director: Dr. HUGO ARMANDO ESTUPIÑÁN DURAN**

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

2014

DEDICATORIA

Dedico este trabajo principalmente a la familia Rodríguez Rojas, por la gran incondicionalidad prestada durante mi estadía en la universidad en especial a mi novia Zuleyma Ladinne, a quien amo con todo mi corazón y que me ha acompañado incondicionalmente desde el año 2009.

También a mis padres, hermanas y hermanos, especialmente a Gilberto, Sandra y Adriana ya que con su ayuda pude culminar este nuevo logro, el de ser un profesional.

A mis compañeros de universidad: Laura Miranda, Harrison Sierra, Johanna Carvajal, Fabio Rodríguez, Diego Sanmiguel, Omar Mauricio, Jenny Daza, Jackeline, Elkin Espinosa, Carlos Galán, Cristian, Francy, Jesús Gonzales, Duwan, excelentes personas las cuales me colaboraron en la realización del proyecto de grado y me gustaría encontrar en otra etapa de la vida.

A mi compañero de proyecto y amigo Jonathan Sánchez, que a pesar de todas las dificultades en la realización del trabajo, salimos adelante.
A los señores Luis Torres, Juan Torres, Urbano Torres, William Ayala, familiares que me brindaron su apoyo desde antes de empezar la carrera universitaria,
Gracias Dios por tu apoyo hasta el día de hoy.

Daniel José Lancheros Torres

DEDICATORIA

Primeraamente este logro lo dedico a DIOS y a mis padres, MARIELA CHAPARRO MURILLO y JAVIER SANCHEZ REYES, quienes incondicionalmente me ayudaron a alcanzarlo y han sido mi motor y ejemplo de vida.

Agradezco profundamente a Daniel Lancheros, Fabio Rodríguez, Diego Sanmiguel, Harrison Sierra, Jenny Daza, Jacqueline Ortiz, Johana Carvajal, Laura Miranda y a todas las personas que durante la estadía universitaria pusieron su grano de arena para que hoy pudiese alcanzar este gran logro académico.

Siempre recordando que:

La vida es para vivirla, más que entenderla, es sonreírla,
dejarse orientar por nuestros sueños,
así sentirla,
eres tu quien hoy decides, lo que el mañana depara
el futuro no está escrito
y el poderoso te acompaña,
eres automática, de tus propias acciones,
y eres cómplice
de tus propias decisiones
así que escápatte de este mundo egocéntrica
de este falso plano que hoy nubla tu real vista.
MJe

Jonathan Javier Sánchez Chaparro.

TABLA DE CONTENIDO

| | |
|--|-----------|
| INTRODUCCIÓN | 16 |
| 2. OBJETIVOS | 18 |
| 3. CONCEPTOS TEÓRICOS | 19 |
| 3.1. ALEACIÓN DE Ti6Al4V-ELI | 19 |
| 3.2. TRATAMIENTO DE NITRURACIÓN POR PVD | 21 |
| 3.3. TRIBOLOGÍA | 24 |
| 3.4. DESGASTE | 25 |
| 4. DESARROLLO EXPERIMENTAL | 28 |
| 5. RESULTADOS Y ANÁLISIS | 38 |
| 5.1 MICROESTRUCTURA DE LA ALEACIÓN Ti6Al4V-ELI | 38 |
| 5.2 CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO Y DIFRACCIÓN POR RAYOS X..... | 39 |
| 5.3. CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUIMICA Y RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN..... | 43 |
| 5.4. CARACTERIZACIÓN POR ÁNGULO DE CONTACTO | 51 |
| 5.5. CARACTERIZACIÓN POR MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA | 53 |
| 5.6. CARACTERIZACIÓN POR MICRODUREZA..... | 57 |
| 5.7. CARACTERIZACIÓN POR ENSAYO PIN ON DISC..... | 59 |
| 6. CONCLUSIONES | 62 |
| 7. RECOMENDACIONES | 63 |
| BIBLIOGRAFÍA | 64 |
| ANEXOS | 69 |

LISTADO DE TABLAS

| | |
|--|----|
| Tabla 1. Composición química del Ti6Al4V de acuerdo al fabricante. | 20 |
| Tabla 2. Parámetros electroquímicos de las muestras nitruradas..... | 45 |
| Tabla 3. Resultados de la medición de ángulo de contacto. | 52 |
| Tabla 4. Valores de rugosidad RMS y RA para las diferentes muestras. | 55 |
| Tabla 5. Mediciones de microdureza escala vickers a las muestras nitruradas.... | 58 |

LISTADO DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1. Ilustraciones (a) Estado de entrega de las muestras, (b) LC30H tanque ultrasónico (c) Etanol..... | 29 |
| Figura 2. Equipos (a) Microscopio electrónico de barrido FEI - Quanta FEG 650 (b) Difractómetro modelo D8 DISCOVER..... | 31 |
| Figura 3. Equipo y montaje (a) Equipo de baño termostatado marca MEMMERT (b) Condiciones de conexión (c) Celda electroquímica. | 32 |
| Figura 4. Equipo para la medición de ángulo de contacto DATAPHYSICS OCA 15EC..... | 33 |
| Figura 5. Equipo e implementos (a) Microcortadora BUEHLER (b) Lubricante Puro (c) Disco de corte 15 HC..... | 35 |
| Figura 6. Equipo para tribología. (Pin on disc)..... | 36 |
| Figura 7. Micrografía de la aleación Ti6Al4V- ELI a 2000x atacada con solución kroll's..... | 38 |
| Figura 8. Micrografías SEM para la muestra nitrurada a 450°C y caracterización química de la aleación..... | 40 |
| Figura 9. Deposición superficial y subsuperficial aleatoria de nitrógeno sobre el sustrato..... | 41 |
| Figura 10. Superposición de los perfiles de difracción haz rasante..... | 42 |

| | |
|---|----|
| Figura 11. Superposición de los perfiles de potencial de circuito abierto de las muestras nitruradas.. | 44 |
| Figura 12. Superposición de perfiles de resistencia a la polarización de las muestras.. | 46 |
| Figura 13. Micrografía por M.E.B. por E.D.S. de los productos formados sobre muestra de la aleación Ti6Al4V. película de óxido densa y uniforme sobre la superficie..... | 47 |
| Figura 14. Curvas de impedancia vs frecuencia de las muestras nitruradas.. | 48 |
| Figura 15. Ángulo de fase para los espectros de bode para las muestras nitruradas.. | 49 |
| Figura 16. Caracterización por ángulo de contacto a las muestras (a) blanco, (b) nitrurada a 450°C, (c) nitrurada a 480°C, (d) nitrurada a 520°C..... | 50 |
| Figura 17. Micrografías AFM para muestras (a) nitrurada a 450 (b) nitrurada a 450 (c) nitrurada a 480°C (d) nitrurada a 480°C (e) nitrurada a 520 (f) nitrurada a 520°C..... | 54 |
| Figura 18. Microdurómetro innovatest..... | 57 |
| Figura 19. Resultado de desgaste a) desgaste de la muestra nitrurada, b) desgaste de la muestra nitrurada a 10X, c) desgaste de la muestra nitrurada a 500X.. | 59 |
| Figura 20. Resultado de desgaste, porcentaje de pérdida de las muestras..... | 60 |

LISTADO DE ANEXOS

| | |
|---|----|
| Anexo A. Reactivos para la preparación de 1 litro de SBF KOKUBO (pH=7.25). [16] | 69 |
| Anexo B. Gráficos y ecuaciones empleadas para el cálculo de la desviación media aritmética (Ra) y la desviación estándar (RMS). | 70 |
| Anexo C. Equipos utilizados..... | 71 |

RESUMEN

TITULO: EVALUACIÓN DE LA ALEACIÓN Ti6Al4V-ELI NITRURADA POR DEPOSICIÓN FÍSICA DE VAPOR, MEDIANTE ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS Y DE PIN SOBRE DISCO, PARA POSIBLES APLICACIONES BIOMÉDICAS.

AUTORES: LANCHEROS TORRES, Daniel José
SANCHEZ CHAPARRO, Jonathan Javier.*

PALABRAS CLAVES: Nitruración por PVD, aleación Ti6Al4V-ELI, RPL, EIS, Pin sobre disco, tribología.

DESCRIPCIÓN: Las interacciones entre las aleaciones Ti6Al4V-ELI con el cuerpo humano, son susceptibles a interacciones electroquímicas, ya que éstas no tienen muy buenas propiedades tribológicas. La influencia de tratamientos como deposición física de vapor (PVD) sobre algunas propiedades mecánicas, electroquímicas y tribológicas han sido investigadas en este trabajo mediante el uso de ensayos de difracción de rayos X, microdureza, microscopia electrónica de barrido, pin sobre disco, polarización electroquímica, espectroscopia de impedancia, microscopia de fuerza atómica y ángulo de contacto. El tratamiento de nitruración se realizó bajo una mezcla de gases de Ar, N₂ y H₂ durante 4 horas a las temperatura de 450, 480 y 520°C. Los ensayos electroquímicos se llevaron a cabo en fluido corporal simulado (SBF) a 37°C. Los ensayos de DRX confirman que no se hubo transformaciones de fase y los resultados de SEM informan de la presencia de nitrógeno sobre la superficie del material, los ensayos de microdureza confirman un incremento significativo del 30% en la dureza de las muestras tratadas con respecto a las no tratadas, además muestra una relación directa con la temperatura. Las mediciones de impedancia indicaron un aumento en la transferencia de carga en periodos largos de tiempo, pero inicialmente se da lugar un carácter protector debido a las condiciones del tratamiento aplicado. Las pruebas pin sobre disco se llevaron a cabo para evaluar las propiedades de desgaste de las muestras resultantes, se encontró que la resistencia al desgaste mejoró a una temperatura específica del previo tratamiento de nitruración. Todo esto implica que el tratamiento aplicado sobre las muestras Ti6Al4V-ELI es lo suficientemente bueno para mejorar algunas propiedades más no todas, por eso es recomendable llevar un cuidadoso control de las muestras durante el proceso de nitruración, para que se obtengan resultados de mayor calidad.

* Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.
Director: M. Sc. Custodio Vásquez Quintero, Co-Director: Hugo Armando Estupiñan Duran.

ABSTRACT

TITLE: EVALUATION OF Ti6Al4V ALLOY NITRIDED BY PHYSICAL VAPOR DEPOSITION THROUGH ELECTROCHEMICAL TESTS AND PIN ON DISK FOR POSSIBLE BIOMEDICAL APPLICATIONS.

AUTHORS: LANCHEROS TORRES, Daniel José
SANCHEZ CHAPARRO, Jonathan Javier*

KEYWORDS: Nitriding by PVD, Ti6Al4V-ELI alloy, RPL, EIS, Pin on disk, tribology.

DESCRIPTION: Interactions between Ti6Al4V-ELI alloy with the human body are susceptible to electrochemical interactions, since they have not very good tribological properties. The influence of treatments as physical vapor deposition on certain mechanical, electrochemical and tribological properties were researched in this study by using testing of X-ray diffraction, microhardness, Scanning Electron Microscopy (SEM), pin on disk, electrochemical polarization, impedance spectroscopy, atomic force microscopy and contact angle. The nitriding treatment was performed under a gas mixture of Ar, N₂ and H₂ during 4 hours at a temperature of 450, 480, 520°C. Electrochemical tests were conducted in Simulated Body Fluid (SBF) at 37°C. XRD confirmed there was no phase transformations and the SEM results report the presence of nitrogen on the surface of the material, the and microhardness tests confirm a significant increase of 30% in the hardness of the treated samples compared with untreated and also shows a direct relationship with the temperature. Impedance measurements indicate an increase in the charge transfer over long periods of time, but initially took place a protective character due the conditions of the treatment applied. The pin on disk tests were conducted to evaluate the wear properties of the resulting samples, it was found that wear resistance has improved at a specific temperature of the previous nitriding treatment. All this implies that the treatment applied to the samples Ti6Al4V -ELI is good enough to improve some properties but not all, so it is advisable to have a careful control of the samples during nitriding process, so that we will obtain a higher quality results.

* Phisicochemical Engineering Faculty. School of Metallurgical Engineering and Materials Science. Director: M. Sc. Custodio Vásquez Quintero, Co-Director: Hugo Armando Estupiñan Duran.

INTRODUCCIÓN

Con el transcurrir de los años poco a poco se van dando a conocer más alternativas para llevar a cabo modificaciones superficiales que mejoren las propiedades mecánicas y tribológicas de ciertos materiales, éstos se realizan con el fin de satisfacer necesidades actuales en diversas aplicaciones, en las cuales existe una gran urgencia por solucionar graves deterioros y eficiencias en los mismos. Dichas modificaciones otorgan al material notables mejorías tales como, mayor resistencia al desgaste, mayor dureza, menor velocidad de corrosión, entre otros, contribuyendo a que el material pueda responder de manera más eficiente a las diversas aplicaciones en las cuales es expuesto. Adicionalmente muchos de estos procesos se estudian más en detalle para conferirle al material propiedades secundarias tales como efectos estéticos, propiedades magnéticas y eléctricas.

Las aleaciones de titanio son materiales de uso cada vez más extendido como implantes biomédicos ya que poseen propiedades que simulan al hueso humano tales como bajo modulo elástico, baja densidad y una excelente biocompatibilidad, sin embargo en aplicaciones que conllevan fricción resultan ser limitadas, debido a su baja dureza y malas propiedades tribológicas, una de las formas más comunes para solucionar dichos inconvenientes es llevar a cabo sobre el material un tratamientos superficial, ya sea de deposición física en fase vapor (PVD), deposición química en fase vapor (CVD), implantación iónica o tratamientos por láser, entre otros, ya que estos mejoran notablemente estas propiedades.

Una de las aleaciones más interesante de estudio es la aleación Ti6Al4V-ELI, que tiene una microestructura bifásica constituida por fases α y β las cuales le ofrecen poca plasticidad, excelente resistencia a la fractura, excelente resistencia a la fatiga

y alta ductilidad lo cual las hace muy aptas para aplicaciones biomédicas. Sin embargo La carencia de resistencia al desgaste hace que la aleación libere iones de titanio, vanadio y/o aluminio sobre el hueso y tejidos circundantes dando como resultado toxicidad, cito-compatibilidad, alergias y problemáticas que conlleva finalmente a la extracción del implante.

En la presente investigación se busca realizar un proceso de nitruración mediante la técnica conocida como PVD (deposición en fase vapor) en una aleación de Ti6Al4V-ELI a temperaturas de 450°C, 480°C y 520°C, para evaluar las mejoras en cuanto a las propiedades tribológicas, mecánicas y electroquímicas de la misma. Los resultados obtenidos darán a conocer la variación de las propiedades del material otorgado por el proceso realizado, con base en las propiedades iniciales, y además servirán como aportes para futuros trabajos de investigación.

Los fenómenos relacionados con la biocompatibilidad de un implante están estrechamente ligados a la respuesta que muestra el implante con el organismo, lo cual se desencadena a partir de la alteración química y los productos de corrosión dados desde la inclusión y permanencia en el interior del organismo, es por ello que es necesario estudiar el comportamiento corrosivo de la aleación Ti6Al4V-ELI nitrurada bajo condiciones que simulen al cuerpo humano en el instante de inmersión. La finalidad de estos resultados ayudarán a predecir la velocidad de corrosión que podría presentar este una vez sea sometido en un caso real. Para ello es necesario realizar ensayos electroquímicos en soluciones que simulen los fluidos corporales (SBF). La medición del comportamiento corrosivo de la aleación será dada a partir de técnicas electroquímicas tales como resistencia a la polarización (RP), espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), además se caracterizaran las muestras por microscopia Electrónica de Barrido (SEM), ensayos de pin sobre disco, microdureza y ángulo de contacto.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GENERAL

Evaluar el efecto del tratamiento de nitruración por deposición física de vapor a bajas temperaturas, sobre las propiedades de corrosión y desgaste de la aleación Ti6Al4V-ELI, para posibles aplicaciones biomédicas

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Evaluar con ensayos de microdureza, nanodureza, microscopía electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos x (DRX) y ángulo de contacto, las características físicas y mecánicas de superficies de Ti6Al4V ELI modificadas mediante nitruración por deposición física de vapor (PVD) a bajas temperaturas.
- Evaluar la estabilidad electroquímica y velocidad de corrosión de estas superficies de Ti6Al4V ELI nitruradas, mediante espectroscopia de impedancia electroquímica y resistencia a la polarización lineal (RPL), en un fluido fisiológico (SBF) a 37 °C, simulando condiciones fisiológicas para posibles aplicaciones biomédicas.
- Evaluar el par tribológico Ti6Al4V ELI-Ti6Al4V ELI nitrurado por PVD, mediante ensayos de pin sobre disco, para simular una posible aplicación como disco mejorado de prótesis de reemplazo en columna vertebral.

3. CONCEPTOS TEÓRICOS

3.1 ALEACIÓN DE Ti6Al4V-ELI

Las aleaciones de titanio ofrecen ventajas para el desarrollo de nuevas tecnologías, debido a sus excelentes propiedades mecánicas, alta resistencia a la corrosión, baja densidad específica, elevado punto de fusión, etc. Esto ha permitido su utilización en la fabricación de implantes ortopédicos y prótesis dentales. La aleación Ti6Al4V combina una excelente resistencia mecánica con una gran capacidad de conformado, producto de su microestructura bifásica constituida por las fases α (rica en Al) y β (rica en V), donde la fase α ofrece poca plasticidad y tiende a exhibir propiedades mecánicas y físicas anisotrópicas, mientras que la fase β presenta buena conformabilidad debido a su alta ductilidad. Es por esto que ésta aleación es considerada la aleación estándar, contra la cual las demás aleaciones deben ser comparadas para una aplicación específica [5].

El concepto ELI significa Extra Low Interstitial que indica la baja presencia de elementos intersticiales. En la aleación Ti6Al4V, ELI, las trazas intersticiales extra bajas, especialmente del hierro y del oxígeno, proporcionan un incremento en la ductilidad y refuerzan algunas propiedades a las temperaturas criogénicas [10]. La presencia de los elementos aleantes es importante en esta aleación, ya que son los encargados de modificar las propiedades que presenta el Ti6Al4V, por lo tanto cuanto mayor es el contenido de oxígeno, nitrógeno, aluminio o vanadio, mayor es la tenacidad, y de forma inversa, cuanto menor es el contenido de los elementos anteriores, mayor es la ductilidad, la resistencia a la corrosión inducida por tensión y la velocidad de propagación de grieta.

Juan C. Amaya [1] afirma que La aleación Ti6Al4V ha sido la de mayor uso, sin embargo se ha demostrado que presenta problemas de citotoxicidad y

biocompatibilidad. Pero según Garzón O, Andrés [13], verifica que desde 1992 las perspectivas sobre el desarrollo de materiales biocompatibles no solo han enfocado sus esfuerzos en lograr un buen acople entre los tejidos vivos y el material que se va a implantar de tal manera que no sea rechazado por el organismo en cuestión, además han buscado niveles de funcionalidad por parte de los materiales implantados, variando sus características mediante múltiples procedimientos tales como la modificación de superficie, con el fin de lograr una mayor y mejor integración con el organismo por medio de la disminución de la citotoxicidad y en caso de implantes para reemplazos óseos, propiciando la biomineralización.

Tabla 1. Composición química del Ti6Al4V de acuerdo al fabricante.

| | Al (wt%) | V (wt%) | Fe (wt%) | C (wt%) | O (wt%) | N (wt%) | H (wt%) | Ti (wt%) |
|------------|---------------------------|--------------------------|---------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------------|
| 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 | 0.012 | Bal. |
| ASTM F136 | 5.5-6.5 | 3.5-4.5 | 0.25 | 0.08 | 0.13 | 0.05 | 0.012 | Bal. |

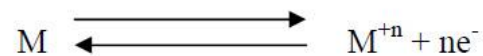
Fuente: [7]. CÓRDOBA R., L. C. 2009. Relación entre microestructura y resistencia a corrosión de la aleación biocompatible Ti6Al4V deformada en caliente. Tesis Mag. Medellín, Univ. Nacional de Colombia. Fac de Minas.

Balla, Vamsi K y colaboradores [2], realizaron una fusión superficial con láser de aleación Ti6Al4V con el objetivo de mejorar propiedades tales como la microestructura y el desgaste para aplicaciones de implantes; estudio en el que concluyeron que al realizar la fusión a 250 W, se obtiene un menor tamaño de grano,

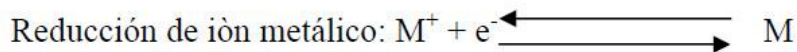
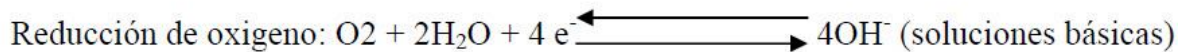
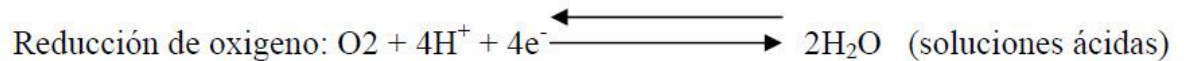
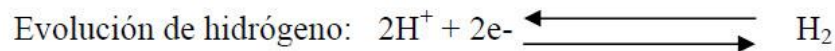
dándole mejores propiedades tales como: mayor dureza, mayor resistencia al desgaste; lo cual es un avance para reducir el problema de osteolisis y así evitar un fallo prematuro de los implantes.

Durante los ensayos a realizar el proceso de corrosión conlleva a las siguientes reacciones: [25]

Reacción anódica:



Posibles reacciones catódicas:



3.2 TRATAMIENTO DE NITRURACIÓN POR PVD

Nitrurar es una técnica que se encuentra clasificada dentro de los procesos termoquímicos; es decir, aquellos que emplean altas temperaturas para causar una reacción en un elemento químico e introducirlo por difusión en la superficie de un metal o aleación.

Todos los procesos de esta clase tienen el mismo objeto: mejorar las propiedades mecánicas de la superficie del material; la diferencia, entre uno y otro, radica en el elemento a introducir; por lo general nitrógeno y carbono, (N, C) así como en la temperatura y el tiempo del proceso, y la tecnología utilizada, con lo que se obtienen propiedades diferentes según cada método.

Entre las técnicas de difusión termoquímica empleadas con más frecuencia por la industria metalmeccánica se encuentran la cementación, carbonitruración, nitrocarburation, borización y, por supuesto, la nitruración. La nitruración se emplea para aumentar la dureza superficial de diferentes materiales metálicos y aleaciones, en especial de aquellos cuya composición es propicia para la formación de nitruros; los formadores de nitruros más fuertes son el aluminio, cromo, molibdeno, vanadio y tungsteno. Asimismo, producto de sus resultados, esta técnica contribuye a elevar la resistencia a la fatiga, mejorar las propiedades antidesgaste y retrasar la corrosión.

Una técnica comúnmente utilizada para la mejora de la resistencia a desgaste de las aleaciones de titanio es la nitruración de la superficie, utilizando la deposición física o química de vapor o la implantación [24], uno de los principales procesos de recubrimiento es el "Physical Vapor Deposition" (PVD) en él las especies para formar el recubrimiento son evaporadas o atomizadas dentro de una cámara. Este método es de considerable interés por varias razones, pero una de las más importantes es que permite el depósito de películas puras. Esta técnica permite producir recubrimientos bien adheridos, uniformes y densos.

El depósito físico en fase gaseosa (PVD) involucra la atomización o vaporización de un material y el depósito de ese material sobre un sustrato para formar el recubrimiento. Los recubrimientos depositados por métodos físicos en fase gaseosa conducen a un crecimiento lento pero muy bien controlado de los materiales que constituyen la película sobre el sustrato. En algunas situaciones el PVD requiere

de algún medio para aumentar la energía de las especies del recubrimiento. Esta energía típicamente se incrementa ionizando y acelerando los iones hacia la película en crecimiento, lo cual se puede lograr utilizando una fuente de haz de iones o excitando un plasma alrededor del sustrato [15].

El titanio puro (Ti) y sus aleaciones, tales como Ti6Al4V son ampliamente empleados en la biomedicina debido a su excelente biocompatibilidad y resistencia a la corrosión, sin embargo, su uso como componentes de prótesis de cadera y rodilla han presentado problemas de desgaste generados debido a la fricción, lo cual aumenta la probabilidad de padecer alguna enfermedad degenerativa. Éste deterioro es uno de los principales factores limitantes que afecta el correcto funcionamiento a largo plazo de los implantes. Por lo tanto, varias técnicas de modificación de superficie han sido desarrolladas para mejorar las propiedades tribológicas de Ti y sus aleaciones. F. Yildiz, A.F. Yetim [12] obtuvieron capas de nitruros sobre la superficie del material después de nitrurarlas, y encontraron que la rugosidad de la superficie, dureza y espesor de la capa aumentó con el aumento del tiempo y la temperatura de nitruración.

También se ha demostrado que cuando el nitrógeno forma una solución sólida como consecuencia de la implantación en el titanio, se traduce en un endurecimiento del material. [20] Además de ello, se ha confirmado que el titanio con elementos de aleación tales como de aluminio, cromo, molibdeno, vanadio y tungsteno son adecuados para la nitruración [14], concluyendo que la concentración de nitrógeno en las muestras nitruradas aumenta con el aumento de la temperatura del proceso, ya que la velocidad de difusión de nitrógeno incrementa a medida que la temperatura de la superficie del sustrato aumenta [4].

3.3 TRIBOLOGÍA

La Tribología es el arte de aplicar un análisis operacional a problemas de gran importancia económica, llámese, confiabilidad, mantenimiento, y desgaste del equipo técnico, abarcando desde la tecnología aeroespacial hasta aplicaciones domésticas. [8]

Igualmente la tribología sin lubricación ha tenido un rápido desarrollo debido a la aparición de los recubrimientos duros en los últimos años y ésta se debe en gran parte a la disponibilidad de procesos para hacer recubrimientos, PVD (Deposición físico de vapor) con el cual se pueden lograr propiedades que antes eran inalcanzables [6]. En macrotribología o tribología convencional, las pruebas de fricción son conducidas sobre componentes de masa relativamente grande bajo condiciones de alta carga. En estas pruebas, el desgaste es inevitable y las propiedades del volumen de los componentes en contacto dominan el desempeño tribológico.

Estudios realizados han demostrado que las propiedades tribológicas de la aleación Ti6Al4V no son la mejores [16], autores afirman que esto puede ser atribuido a dos factores principales: Primero, debido a la baja resistencia a la cizalladura y la baja deformación plástica; como consecuencia, los fenómenos de desgaste influenciados por las propiedades mecánicas (adherencia , abrasión , delaminación) son débilmente contrarrestado por el material o puede ser debido la protección ejercida por el óxido de la superficie; este óxido es fácilmente eliminado por desprendimiento o microfragmentación y no proteger las capas de la subsuperficie contra el desgaste Además, la oxígeno disuelto procedente de la atmósfera tiende a fragilizar la matriz , la reducción de la resistencia mecánica del material.

Todo esto conlleva a realizar modificaciones superficiales con el objetivo de mejorar dichas propiedades y reducir la tasa de desgaste. Actualmente se han realizado

numerosas modificaciones superficiales a la aleación Ti6Al4V con el fin de mejorar sus propiedades para uso biomédico, tal es el caso del estudio realizado por Panjwani, Bharat [26] y colaboradores, quienes realizaron una caracterización tribológica de una fina película biocompatible de UHMWPE (Polietileno de Ultra Peso Molecular) sobre Ti6Al4V, Utilizando el método de recubrimiento por inmersión, en el cual demostraron que éste revestimiento muestra alta hidrofobicidad, bajo coeficiente de fricción y alta durabilidad de desgaste. La serie de procesos de modificación de la superficie , incluyendo la deposición física de vapor , revestimiento de láser , la oxidación térmica y la pulverización térmica , deposición de vapor químico , plasma y láser de nitruración , implantación de iones , oxidación micro - arco, se ha demostrado para mejorar la resistencia a la corrosión y propiedades tribológicas de aleación de titanio.[35]

3.4 DESGASTE

El proceso de desgaste, puede definirse como una pérdida de material de la interface de dos cuerpos, cuando se les ajusta a un movimiento relativo bajo la acción de una fuerza. En general, los sistemas de ingeniería implican el movimiento relativo entre componentes fabricados a partir de metales y no metales, y se han identificado seis tipos principales de desgaste [8] de los cuales el desgaste por Adherencia, uno de los más comunes se define como el proceso que produce perdida del material entre las superficies que interactúan como resultado de estar en contacto. En este caso, el movimiento relativo puede ser por deslizamiento unidireccional de vaivén, o bien por la interacción que ocurre bajo carga en contacto oscilatorio de pequeña amplitud.

Dada la alta reactividad del titanio, éste reacciona con el material contra el que fricciona, produciéndose un desgaste adhesivo. Tras cesar el contacto, la capa de

óxido se renueva, reiniciándose el ciclo de desgaste. La elevada deformabilidad del titanio y sus aleaciones favorece la existencia de desgaste por laminación. [28].

El titanio y sus aleaciones debido a sus propiedades mecánicas es el más utilizado en el caso de implantes en juntas articulares especialmente por su bajo módulo elástico (110 GPa) y su resistencia a la corrosión, sin embargo presenta baja propiedades tribológicas que limitan su uso. Los problemas de desgaste en ciertas aleaciones de titanio se deben entre otros aspectos a su configuración electrónica y su cristalografía. En particular, su baja resistencia al corte las hace altamente sensibles a abrasión y adhesión incluso bajo cargas normales moderadas. El desgaste de la aleación de titanio frente al polietileno tiene como consecuencia la liberación de detritos metálicos que conducen a un aflojamiento del implante y a reacciones alérgicas en algunos pacientes, así como también el efecto generado por elementos aleantes como el caso del vanadio donde se ha reportado posible efecto cancerígeno desarrollado en ensayos *in vitro*.

Debido a su principio de funcionamiento, los sistemas pin sobre disco, han representado una forma sencilla y económica de evaluar el desgaste en condiciones controladas de laboratorio en cualquier tipo de material empleado en la manufactura de elementos protésicos.

Los estudios fundamentales y aplicados de desgaste requieren la cuantificación del volumen de desgaste, lo que es convencionalmente realizarse ya sea la medición de la pérdida de peso después de la prueba tribológica o la medición de cambios de dimensión. Sin embargo, estas mediciones son muy difíciles teniendo en cuenta la pequeña cantidad del volumen desaparecido en comparación con el componente usado y la complejidad de los fenómenos tribológicos.

Incluso los pequeños cambios en el estado de la superficie de la muestra durante la prueba pueden afectar significativamente el rendimiento de la superficie por la presencia de partículas de desgaste o forma de la cicatriz. Por lo tanto, es

importante para monitorear el estado de la superficie antes de llevar a establecer la comprensión fundamental de los fenómenos tribológicos. Es siempre una tarea difícil para determinar el inicio del desgaste o de estudiar la condición previa de la superficie para usar los métodos convencionales de prueba.

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

| | |
|---|---|
| Etapa 1: Preparación de la Superficie | <ul style="list-style-type: none">• Pulido mecánico con papel abrasivo #240 - #600• Pulido mecánico con paño grueso y fino• Decapado con solución 45% HNO₃, 10% HF y 45 % agua destilada durante 5 minutos.• Lavado ultrasónico con acetona durante 15 minutos. |
| Etapa 2: Caracterización Espectroscopia Electronica de Barrido y Difracción por Rayos X | <ul style="list-style-type: none">• Caracterización SEM & DRX• Preparación de las muestras• Toma de datos• Analisis cualitativo• Analisis cuantitativo |
| Etapa 3: Caracterización Espectroscopia de Impedancia Electroquímica y Resistencia a la Polarización | <ul style="list-style-type: none">• Caracterización Electroquímica• Celda plana de 3 electrodos (Electrodo de trabajo: Ti6Al4V-ELI; Contraelectrodo: Electrodo de grafito; Electrodo Referencia: Calomel Saturado 3M de KCl)• Electrolito: Solución SBF con relación Ca/P=2.5 |
| Etapa 4: Caracterización por Angulo de Contacto | <ul style="list-style-type: none">• Preparación y montaje de las muestras• Medicion del ángulo de contacto por medio del software SCA 20• Uso de SBF como fluido de ensayo• Analisis de resultados |
| Etapa 5: Caracterización por Microscopia de Fuerza Atómica | <ul style="list-style-type: none">• Selección de área de trabajo 50µm x 50µm• Barrido de superficie en diferentes direcciones y puntos• Descripción de morfología y textura• Analisis de rugosidad |
| Etapa 6: Caracterización por Microdureza | <ul style="list-style-type: none">• Corte de las probetas de manera transversal con microcortadora• Montaje en baquelita• Preparacion previa de la superficie para la evaluacion de dureza• Evaluación de la dureza de manera transversal |
| Etapa 7: Caracterización por ensayo Pin Sobre Disco | <ul style="list-style-type: none">• Pesar las muestras y los pines antes de realizar el ensayo• Montaje de las muestras, seleccionar los parametros del ensayo• Pesar las muestras y los pines despues de realizar el ensayo.• Analizar los resultados |

4.1 PREPARACIÓN DE LA SUPERFICIE

El material de estudio es la aleación Ti6Al4V-ELI previamente nitrurada por deposición física de vapor (PVD) en una atmósfera controlada rica en H₂, N₂ y Ar a temperaturas de 450, 480 y 520°C, durante 4 horas, desarrollado por la empresa antioqueña Tratar S.A. Se prepararon discos de 12 mm de diámetro y 3 mm de espesor con lijas de #240 - #600, se llevaron a paño grueso y fino con alúmina de 0,3 y 0,05 μm respectivamente.

Figura 1. Ilustraciones (a) Estado de entrega de las muestras, (b) LC30H tanque ultrasónico (c) Etanol.



Fuente: Autores, Parque tecnológico de Guatiguará, sede de la Universidad industrial de Santander, laboratorio del grupo de investigación de corrosión.

La superficie de las muestras en su estado de entrega presentaban hollín, productos secundarios dejados por el tratamiento desarrollado en el equipo NitrEos Tandem System a cargo de TRATAR S.A., por lo tanto se procedió a atacarlas con una solución preparada con ácido fluorhídrico (HF), ácido nítrico (HNO₃) y agua destilada (H₂O) en una relación de 10ml, 45ml y 45ml respectivamente, esto último con el fin de desprender estas partículas eficientemente, una vez se observó la superficie real tratada del material se realizó finalmente un baño ultrasónico con etanol a 15 minutos para garantizar la correcta limpieza del material. Una vez

finalizado el baño ultrasónico se procedió a secar las muestras con aire frío, y a revelar la microestructura de la aleación a través del Microscopio óptico Olympus GX7.

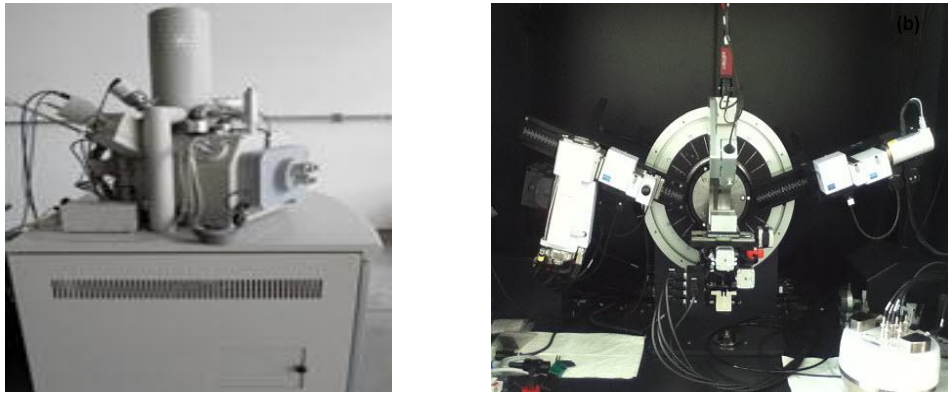
4.2 CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) Y DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX) DE LA ALEACIÓN Ti6Al4V-ELI NITRURADA.

La caracterización mediante espectroscopia electrónica de barrido (SEM) de la aleación Ti6Al4V-ELI nitrurada, se realizó en el Microscopio electrónico de barrido FEI - Quanta FEG 650, se evaluó la muestra nitrurada de más baja temperatura, esto último debido a que ésta muestra es la más factible a no presentar presencia de nitrógeno debido a su poca difusión. Este análisis se llevó a cabo para respaldar y garantizar la presencia de nitrógeno en la superficie, ya que es el objetivo principal de la nitruración por deposición física de vapor (PVD) para mejorar las propiedades del material.

La caracterización mediante difracción de rayos X (DRX) se realizó en un difractómetro marca BRUKER modelo D8 DISCOVER con Geometría DaVinci, se evaluaron un total de 4 muestras, de las cuales 3 de ellas eran muestras nitruradas a diferentes temperaturas, la restante se trató de una muestra en blanco que se usó como referencia.

Las muestras metálicas fueron colocadas y ajustadas sobre la plataforma de la cuna euleriana del equipo bajo las siguientes condiciones, un voltaje de 40kV, una corriente de 30mA, rendija de divergencia en 0,1mm, rendija de recepción en 0,6mm, soller Ecuatorial 0,2°, muestreo 0,015° 2theta, ángulo de Incidencia de 2°, rango de medición de 10-70° 2theta, filtro de níquel, tipo de barrido continuo y un tiempo de muestreo de 2 segundos.

Figura 2. Equipos (a) Microscopio electrónico de barrido FEI - Quanta FEG 650 (b) Difractómetro modelo D8 DISCOVER.



Fuente: Autores, Parque tecnológico de Guatigará, sede de la Universidad industrial de Santander, laboratorios de difracción de rayos X y espectroscopia electrónica de barrido.

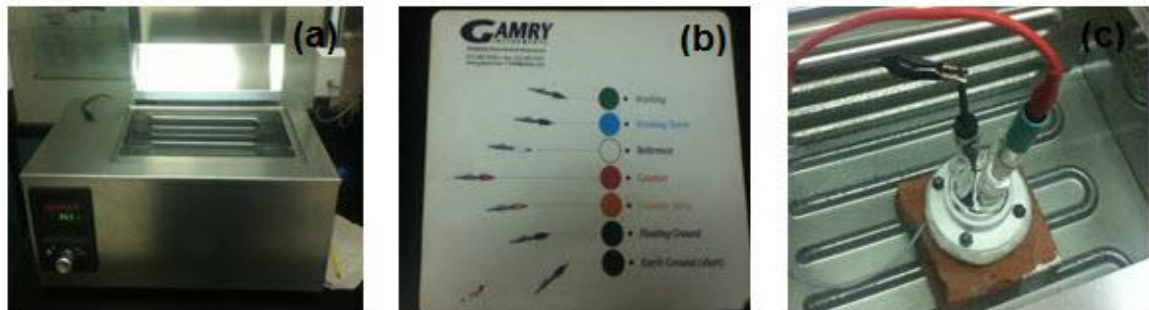
Todo el análisis cualitativo de las fases presentes en la muestra se realizó mediante comparación del perfil observado con los perfiles de difracción reportados en la base de datos PDF-2 del *International Centre for Diffraction Data* (ICDD).

4.3 CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA & RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN DE LA ALEACIÓN Ti6Al4V-ELI NITRURADA.

La caracterización por espectroscopia de impedancia electroquímica y resistencia a la polarización de la aleación Ti6Al4V-ELI nitrurada se realizó según los estándares ASTM G1 y G3. Se obtuvieron medidas de la variación del potencial de las muestras estudiadas bajo las especificaciones de la norma ASTM G31, además se realizaron medidas de potencial en circuito abierto para conocer la estabilidad de las muestras de estudio con lo cual se examinó su potencial.

Para llevar a cabo la evaluación electroquímica se utilizó una celda plana de 3 electrodos, los cuales fueron, el electrodo de trabajo Ti6Al4V-ELI nitrurado, un contra electrodo de grafito y un electrodo de referencia Calomel Saturado a 3M de KCl, adicionalmente se trabajó en un medio electrolito de solución SBF y se usó un equipo de baño termostático marca MEMMERT para mantener la solución SBF a una temperatura de 37°C con el fin de simular la temperatura corporal. Las condiciones de montaje de la celda electroquímica se establecieron según las indicaciones del equipo (Figura 3b).

Figura 3. Equipo y montaje (a) Equipo de baño de maría marca MEMMERT (b) Condiciones de conexión (c) Celda electroquímica.



Fuente: Autores, Parque tecnológico de Guatigará, sede de la Universidad industrial de Santander, laboratorio del grupo de investigación de corrosión.

Los ensayos para la caracterización por espectroscopia de impedancia electroquímicas se tomaron con un potenciostato GAMRY INSTRUMENTS Serie G750 controlado por ordenador, las condiciones de trabajo fueron voltaje de corriente alterna de 10mv (rms), una frecuencia inicial 100000 Hz, una frecuencia final 0,01 Hz, puntos en decaída valor 10 y un área de trabajo 0,5281 cm².

Las condiciones de trabajo para la caracterización por resistencia a la polarización de las muestras fueron una velocidad de barrido de 0,166 mV/s, un potencial inicial

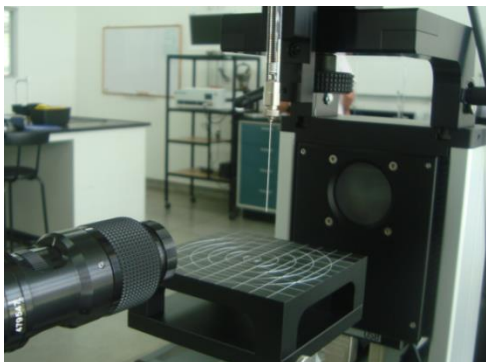
de -0,03 V, un potencial final de 0,03 V, una densidad del material de 4,42 g/cm³, periodo de la muestra de 0,5 y un área de trabajo de 0,5281 cm².

4.4 CARACTERIZACIÓN POR ÁNGULO DE CONTACTO DE LA ALEACIÓN Ti6Al4V-ELI NITRURADA.

La caracterización por ángulo de contacto de la aleación Ti6Al4V-ELI nitrurada se realizó por medio del equipo Dataphysics OCA 15 EC y el software SCA 20, el cual permitió obtener las respectivas imágenes de las respectivas mediciones.

El equipo cuenta con una jeringa electrónica, la cual controla gradualmente el volumen de la dosis en el ensayo, empleando fluido corporal simulado (SBF) en el ensayo. Las muestras se ubicaron de forma individual en la plataforma EWP 100, debajo de la aguja para cada ensayo, con el fin de asegurar las mejores condiciones para la realización del ensayo.

Figura 4. Dataphysics OCA 15EC, equipo para mediciones de ángulo de contacto.



Fuente: Autores, Parque tecnológico de Guatiguará, sede de la Universidad industrial de Santander, laboratorio de electroquímica del edificio de investigaciones.

El ensayo no requirió ninguna preparación especial, por motivos de seguir con el estudio de las propiedades de la aleación Ti6Al4V- ELI nitruradas por PVD; se realizó este ensayo a una muestra sin ningún tratamiento y las previamente nitruradas. Las cuales antes de realizar el ensayo limpiaron químicamente con una solución de 10% de HF, 45% de HNO₃ y 45% de agua destilada, con el fin de remover cualquier rastro de impurezas en la superficie.

El sustrato sin tratamiento se preparó con papel lija de #240 - #600, posteriormente se llevó a paño grueso y fino con alúmina de 0,3 y 0,05 μm respectivamente

4.5 CARACTERIZACIÓN POR MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA DE LA ALEACIÓN Ti6Al4V-ELI NITRURADA.

La caracterización por microscopia de fuerza atómica de la aleación Ti6Al4V-ELI nitrurada se realizó en el equipo diCP II Veeco en modo contacto, el área de trabajo evaluada fue de 50 μm x 50 μm , las muestras fueron fijadas sobre un porta muestras en el equipo el cual realizó un barrido de registros sobre ellas, todas las mediciones se llevaron a cabo en diferentes direcciones y puntos de la superficie de las muestras.

Una vez obtenidos el registro y datos de la prueba se analizó la morfología, textura y rugosidad de las muestras en base a ello. Fue necesario recurrir a cálculos y ecuaciones (Anexo B) para establecer la desviación estándar (RMS) y la desviación media aritmética (Ra). Finalmente se compararon los resultados entre todas muestras estudiadas y se concluyó las mejores condiciones de tratamiento aplicado.

4.6 CARACTERIZACIÓN POR MICRODUREZA DE LA ALEACIÓN Ti6Al4V-ELI NITRURADA.

Se cortaron tres muestras nitruradas de diferentes temperaturas de manera transversal con una microcortadora BUEHLER IsoMet® 1000 Precision Saw, el proceso de corte se llevó a cabo a una velocidad constante de 275 rpm y con lubricación. Se prepararon 2 litros de lubricante en proporción 1:9 siendo 1 la proporción de lubricante puro dado para el equipo y 9 la cantidad de agua, se usó un disco de corte 15HC, ya que es el más apropiado para la aleación tratada. Todo lo anterior con el fin de no alterar ni modificar la superficie de la aleación producto de la fricción generada entre el disco y las muestras en contacto.

Figura 5. Equipo e implementos (a) Microcortadora BUEHLER (b) Lubricante Puro (c) Disco de corte 15 HC.



Fuente: Autores, Parque tecnológico de Guatiguará, sede de la Universidad industrial de Santander, laboratorio del grupo de investigación de corrosión.

Luego del corte se montaron en baquelita para facilitar su manipulación. Para evitar cualquier tipo de anomalía obtenida por el corte y dejar la superficie en condiciones para ser evaluada por el microdurómetro se pulieron a lija #240 hasta #600 y se llevaron a paño.

Una vez realizado el baño ultrasónico se realizó el registro de dureza en escala micro desde la superficie hasta el interior de la muestra con un microdurómetro Marca Innova, los datos obtenidos se analizaron y compararon con muestras sin tratamiento para evaluar el tratamiento aplicado.

4.7 CARACTERIZACIÓN POR ENSAYO PIN SOBRE DISCO DE LA ALEACIÓN Ti6Al4V-ELI NITRURADA.

Para realizar este ensayo se elaboró un porta muestras en baquelita, con el cual se sujetaron las muestras, esto debido a que el equipo trabaja con dimensiones de muestra mucho mayores que las presentes en este trabajo, de tal manera que se prosiguió a obtener dimensiones adecuadas para dar soporte eficiente a las muestras y para que dicho ensayo se llevara a cabo sin ninguna dificultad adicional. Se pesaron los pines de Ti6Al4V sección transversal circular de 3 mm de diámetro y 12 mm de largo y las muestras de estudio.

Figura 6. Equipo para tribología de UNALMED. Tribómetro usado para mediciones de desgaste.



Fuente: Laboratorio de tribología, Universidad Nacional de Medellín (UNALMED)
Equipo usado para pruebas de desgaste.

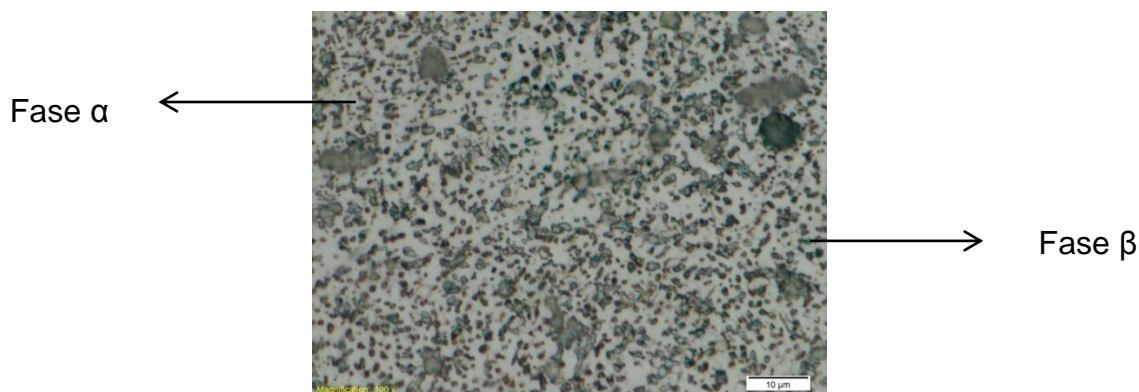
Posteriormente se escogió los parámetros bajo los cuales se realizó el ensayo, estos fueron un carga de 500 gr- fuerza, una velocidad de 0.05 m/seg, durante un tiempo de 30 min y con 77 revoluciones por minuto (RPM), parámetros escogidos según la bibliografía consultada para dicha aplicación. Una vez realizado el ensayo se procedió a pesar los pines de Ti6Al4V y las muestras de estudio nuevamente en una balanza de 0,0001 gr de precisión y se evaluaron respecto a las condiciones iniciales.

5. RESULTADOS Y ANÁLISIS

5.1 MICROESTRUCTURA DE LA ALEACIÓN Ti6Al4V-ELI

La micrografía mostrada en la Figura 7 se observa las características microestructurales bifásicas de la aleación Ti6Al4V en estado de entrega, antes de realizar alguna modificación superficial. En ella se visualiza la matriz de fase α (parte clara) blanda y rica en Al y β (parte oscura), dura y rica en V según la teoría [3]. La fase β se distribuye en los bordes de grano como se observa en la micrografía, Esta microestructura se denomina mill-annealed, la cual presenta una buena combinación de tenacidad, ductilidad y resistencia a la fatiga, razón por la cual es la más frecuentemente usada como biomaterial. [1]

Figura 7. Micrografía de la aleación Ti6Al4V- ELI a 2000X atacada con solución Kroll (5 ml HNO₃, 10ml HF, 85ml Agua).



Fuente: Autores, Universidad industrial de Santander, laboratorio de Metalografía, equipo microscopio óptico Olympus.

Delgado G. Javier [17] en sus estudios realizados menciona que la aleación Ti6Al4V puede adquirir gran variedad de microestructuras, según el tratamiento

termomecánico empleado. La microestructura se puede clasificar en varias categorías, destacando la equiaxial, la martensítica, la laminar y la bimodal (mezcla de equiaxial y laminar).

5.2 CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) Y DIFRACCIÓN POR RAYOS X (DRX) DE LA ALEACIÓN Ti6Al4V-ELI NITRURADA.

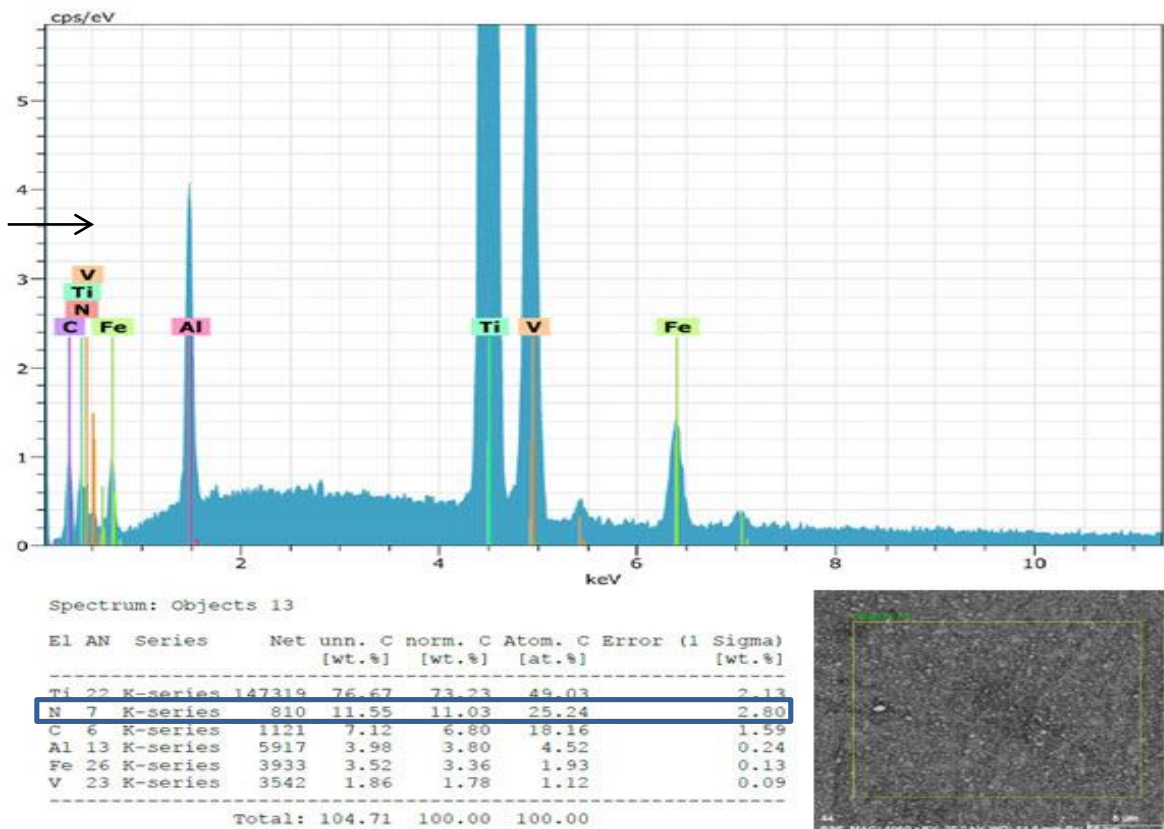
Los resultados obtenidos por microscopía electrónica de barrido (SEM) mediante energía dispersiva de rayos x (EDS) indican la detección de nitrógeno sobre las muestras tratadas, si bien este análisis carece precisión a nivel cuantitativo, ya que el tratamiento no genera concentraciones locales de nitrógeno sobre la superficie, sirve a título cualitativo. El análisis muestra pequeñas presencias de nitrógeno elemental, el cual es escaso y difícil de determinar sobre la superficie, ya que el tratamiento lo dispersa de manera aleatoria, las condiciones de trabajo del tratamiento permitieron un proceso difusivo de nitrógeno hacia el interior de la pieza, el cual no fue lo suficientemente positivo en cuanto a la generación de concentraciones locales de nitrógeno sobre la superficie del material.

La presencia de nitrógeno está muy relacionada con la temperatura y tiempo de exposición del tratamiento, de tal manera que la poca cantidad de nitrógeno es señal de que la cinética de difusión fue muy lenta, y que finalmente, no se logró obtener uniformidad ni concentraciones significativas de nitrógeno sobre el material tratado (Figura 9).

Mediante este estudio se busca corroborar la presencia de nitrógeno de manera cualitativa, debido a que su baja presencia y dispersión no garantiza datos precisos cuantitativos de su concentración, para ello se analizó la muestra en las condiciones más críticas y de mayor dificultad para la difusión de nitrógeno, de tal forma que

corroborando esta información, garantice que el proceso difusivo de nitrógeno se observe a mayores temperaturas. La muestra evaluada fue la muestra nitrurada a la más baja temperatura, es decir la muestra nitrurada a 450°C ya que siendo la temperatura más baja del tratamiento, las otras temperaturas garantizan mayor difusión del nitrógeno en el material. Los resultados denotan una cantidad significativa de nitrógeno en el área de análisis (Figura 8), de igual manera se logran apreciar algunos otros elementos constituyentes de la aleación.

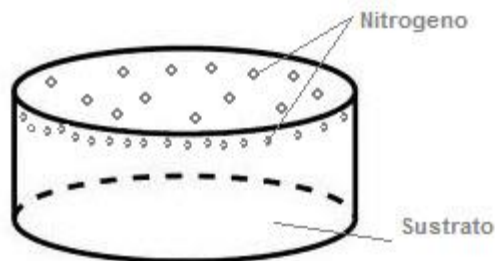
Figura 8. Micrografías SEM para la muestra Nitrurada a 450°C y caracterización química de la aleación.



Fuente: Universidad Nacional de Medellín UNALMED, laboratorio de SEM.

Por otro lado, los resultados de difracción de rayos x (Figura 10) indican que no hay existencia ni formación de compuestos cristalinos distintos a los de la muestra sin tratamiento ya que la temperatura del tratamiento no genera transformaciones de las fases presentes, y por lo tanto, no forman una película ni capa característica superficial sobre la aleación de trabajo. Las condiciones de temperatura y tiempo durante la nitruración no logran modificar la estructura cristalina del material, el proceso pretende dar lugar a la incorporación de nitrógeno a la microestructura hexagonal de manera intersticial, lo cual produce solo pequeñas modificaciones en los parámetros de red y como resultado una distorsión inducida del átomo de nitrógeno sobre el material tratado. La intensidad de cristalinidad de las muestras aumenta con el incremento de la temperatura, lo cual es señal que aumenta conforme la temperatura de trabajo sea mayor expresando una relación directamente proporcional.

Figura 9. Deposición superficial y subsuperficial aleatoria de nitrógeno sobre el sustrato.

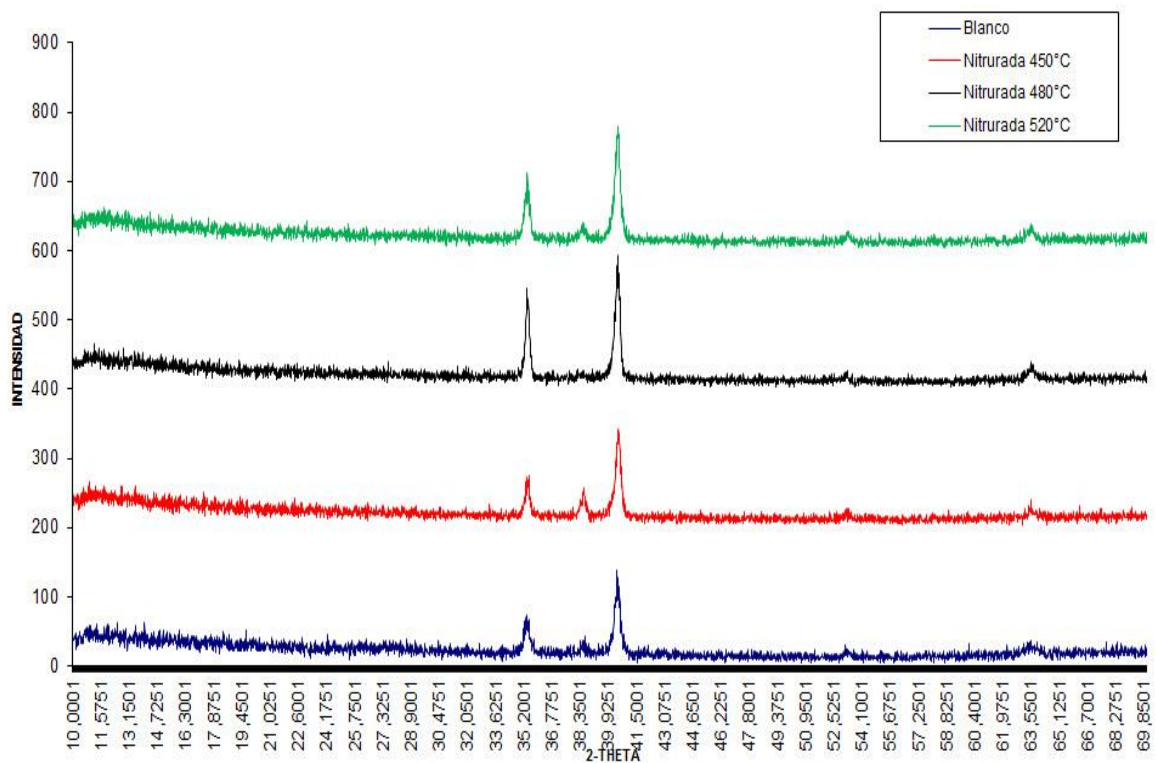


Fuente: Autores

El análisis se realizó con haz rasante, esta técnica permite caracterizar estructuralmente un material en el rango de los nanómetros, ya que la muestra es irradiada con un haz monocromático y a partir de las intensidades a muy bajo ángulo es posible obtener información sobre tamaño, distribución de tamaño de partículas,

forma de partículas y estructura interna, además permite evaluar tamaños comprendidos entre 0,5 y 50 nm en diferentes clases de materiales. Todo esto es importante ya que los posibles cambios generados por el tratamiento en la microestructura podían manifestarse a escalas muy pequeñas de la superficie, y por lo tanto era necesario considerar una óptima evaluación superficial para descartar cualquier aparición de fases cristalinas inesperadas.

Figura 10. Superposición de los perfiles de las muestras nitruradas de difracción por haz rasante.



Fuente: Parque tecnológico de Guatiguará, sede de la Universidad industrial de Santander, laboratorio de difracción de rayos x.

5.3 CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIS) Y RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN (RPL) DE LA ALEACIÓN Ti6Al4V-ELI NITRURADA.

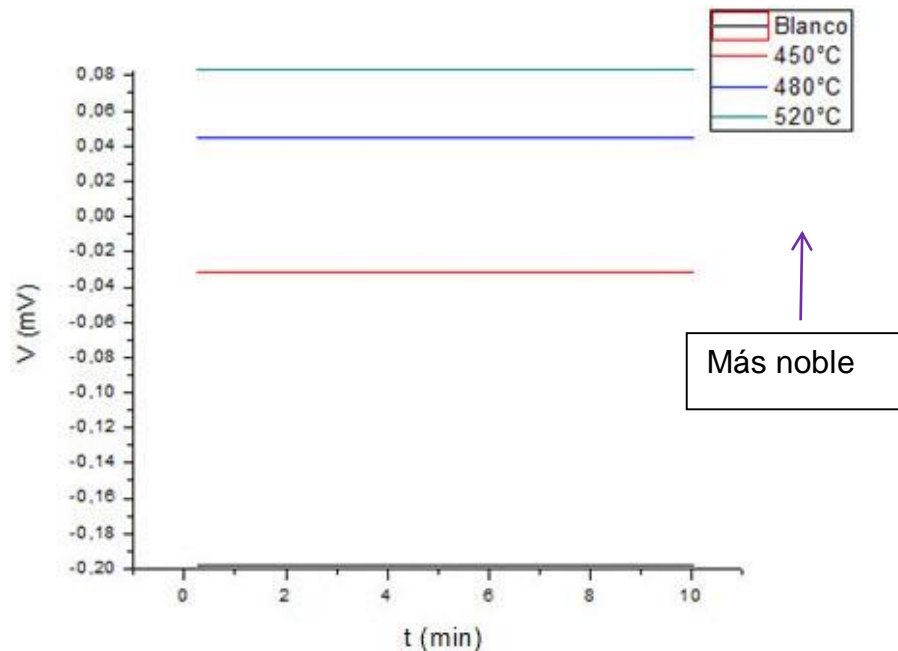
5.3.1. Curvas E-t

Los resultados obtenidos de las curvas E-t (Figura 11) muestran una clara diferencia entre los valores de potencial entre las muestras no tratadas, que tienen valores de potencial de circuito abierto cercano a valores de -0,187(V), con respecto a las muestras nitruradas, las cuales tienen valores desde -0,031(V) hasta 0,086(V), de igual forma se puede observar una contundente tendencia de las medidas hacia valores cada vez más positivos conforme la temperatura va aumentando, lo cual indica que se desplazaron hacia potenciales más nobles que finalmente dieron lugar a un carácter protector frente a la corrosión del metal.

Si se observa los valores de potencial de la muestra nitrurada a 450°C se evidencia como el tratamiento hace variar las medidas de potencial hacia valores más positivos, los cuales para esta muestra están muy cercanos a los -0,037 (V) con tendencia a estabilizarse con el tiempo.

El comportamiento denotado por la muestra nitrurada a 480°C es similar al que ocurre con la muestra nitrurada a 450°C, pero esta vez llega a tener valores de potencial mucho más altos, las medidas de potencial apreciadas para esta muestra se mantienen cercanas a valores de 0,0628 (V) logrando mantener un potencial con valores positivos. Finalmente la muestra nitrurada a 520°C indica una estabilidad en un potencial de 0,087 (V), mostrándose como el potencial más alto en relación con la temperatura de tratamiento. Esto indica que termodinámicamente es menos propenso a la corrosión comparada con las otras muestras

Figura 11. Superposición de los perfiles de potencial de circuito abierto a 10 min de las muestras nitruradas.



Fuente: Autores, Universidad industrial de Santander, laboratorio GIC, Potenciostato GAMRY Reference 600.

La estabilidad de las probetas y el aumento de potencial muestran una relación directa con la temperatura de tratamiento, ya que a medida que la temperatura aumenta la estabilidad y el potencial así mismo lo hacen, obteniéndose condiciones cada vez más apropiadas para disminuir la corrosión.

5.3.2. Curvas de Resistencia a la Polarización

De los resultados de RPL (ver figura 12) se puede observar que la curva con mayor pendiente es de la probeta sin tratamiento, ya que en esta se logra evidenciar los mayores valores de resistencia a la polarización en el instante de inmersión al fluido corporal simulado con respecto a las muestras que fueron tratadas, esto indica el poco efecto protector que genera el tratamiento para evitar efectos corrosivos sobre la aleación Ti6Al4V-ELI en el instante de inmersión, por tanto el tratamiento permite

que haya mayor degradación de la aleación al momento de ser expuesto en condiciones de fluido corporal.

Se observó que la resistencia a la polarización lineal está definida por procesos difusionales, lo cual está asociado con la presencia de una película de óxido de titanio sobre la superficie de la muestra. La formación de esta película ocurre espontáneamente al entrar en contacto la muestra con la solución de fluido corporal simulado SBF. [34]

Tabla 2. Parámetros electroquímicos de las muestras nitruradas.

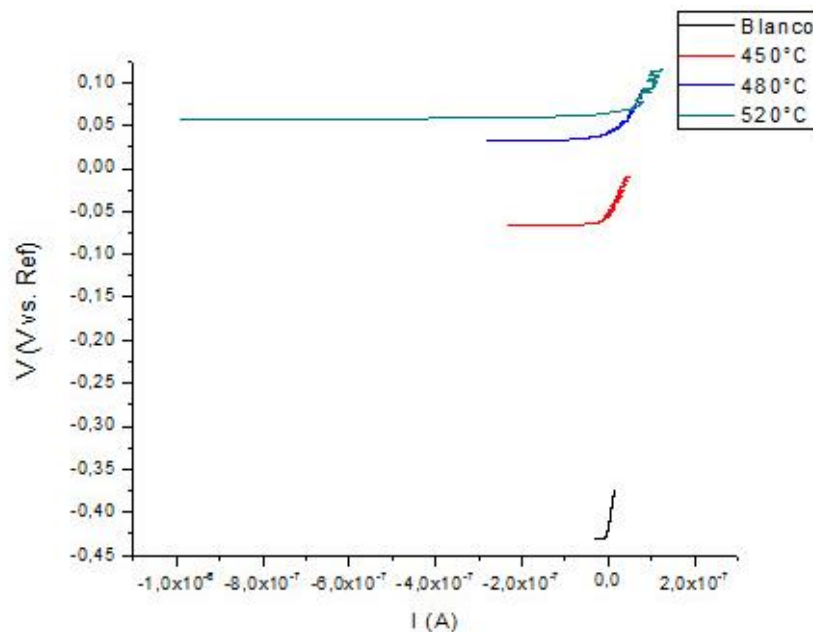
| Muestra | Rp(Ohm-Cm ²) | Icorr (A/Cm ²) | E corr (V) | Vcorr (mpy) |
|-------------------|--------------------------|----------------------------|------------|-------------|
| Blanca | 1040200 | 9,61354E-07 | -4185E-01 | 0,25212 |
| Nitrurada a 450°C | 350820,4 | 2,8505E-06 | -5,5E-02 | 0,74757 |
| Nitrurada a 480°C | 202189,9 | 4,94584E-06 | 4,1E-02 | 1,29711 |
| Nitrurada a 520°C | 95109,1 | 1,05142E-05 | 6,50E-02 | 2,75748 |

Fuente: Autores

Muchas de las causas de este efecto poco favorecedor están relacionadas con la no obtención de una superficie lo suficientemente uniforme y con la rugosidad finalmente obtenida del tratamiento de nitruración. De los resultados de la tabla 2 se observa que en comparación con las muestras nitruradas la menor velocidad de corrosión la presenta la muestra sin tratamiento. Sin embargo es necesario considerar las mejores condiciones en cuanto a las muestras nitrurada ya que el tratamiento incrementa otras propiedades de estudio.

Al comparar los parámetros electroquímicos es evidente que la mejor muestra nitrurada para inhibir procesos corrosivos en el momento de inmersión es la tratada a 450°C, ya que al ser la menos afectada por el tratamiento mantiene una superficie lo suficientemente buena para disminuir la corrosión, de esta forma se logran favorecer otras propiedades las cuales se detallan en el transcurso de este trabajo.

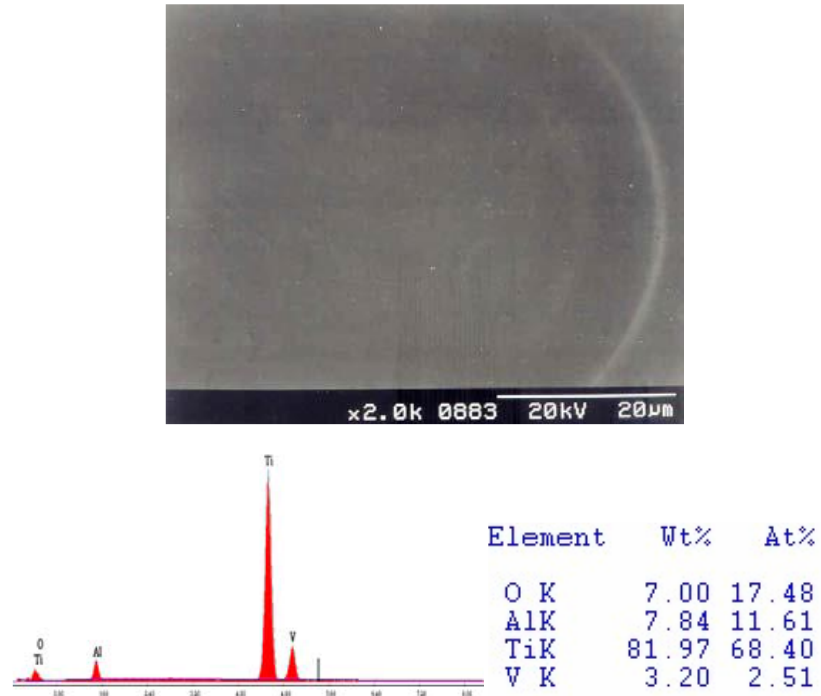
Figura 12. Superposición de perfiles de resistencia a la polarización de las muestras nitruradas.



Fuente: Autores, Universidad industrial de Santander, laboratorio GIC, Potenciostato GAMRY Reference 600.

La Figura 13, revela la presencia de los elementos típicos que conforma la aleación una vez inmersa en SBF, es decir Ti, Al y V y O, lo cual permite inferir que se trata de una película de óxido de titanio.

Figura 13. Micrografía por M.E.B. por E.D.S. de los productos formados sobre muestra de la aleación Ti6Al4V. Ppelícula de óxido densa y uniforme sobre la superficie. [3]

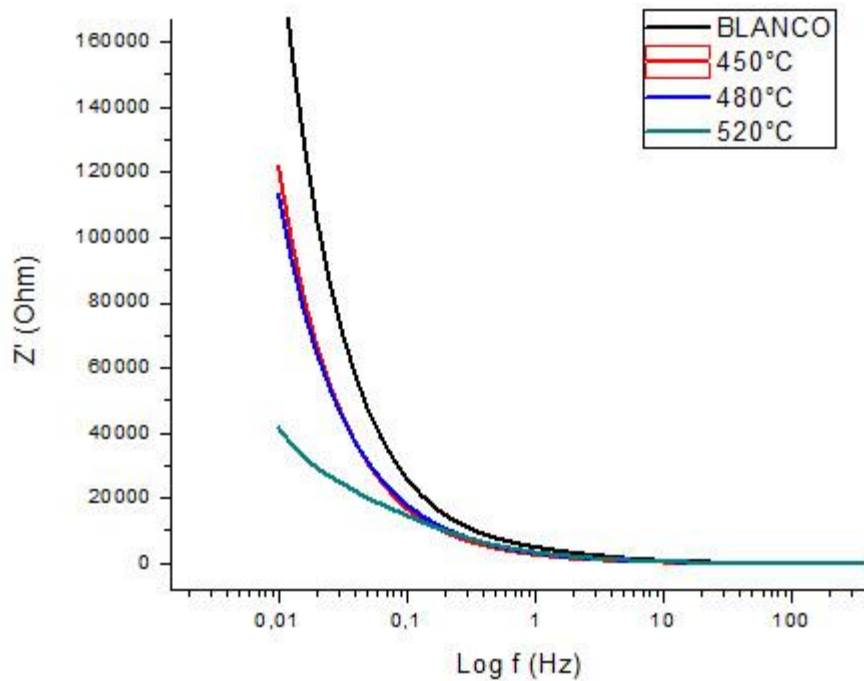


Fuente: Camero S, Talavera I, Gonzáles G. 2008. Estudio de la corrosión de una aleación Ti6Al4V utilizada como biomaterial.

5.3.3 Curvas de espectroscopia de impedancia electroquímica

El análisis de las curvas de espectroscopia de impedancia electroquímica respecto los diagramas de bode Z' vs frecuencia (Figura 14) son empleados para la descripción del comportamiento protector otorgado por el tratamiento aplicado. Estos resultados indican que el tratamiento no aumenta significativamente la resistencia a la degradación del material, ya que se observan valores menores de impedancia respecto a la muestra no tratada en el amplio rango de las frecuencias estudiadas, todo esto conlleva a que el material se deteriore con más facilidad una vez se exponga en condiciones de fluido corporal que den lugar a procesos corrosivos.

Figura 14. Curvas de Impedancia vs Frecuencia de las muestras nitruradas.



Fuente: Autores, Universidad industrial de Santander, laboratorio GIC Potenciostato GAMRY Reference 600.

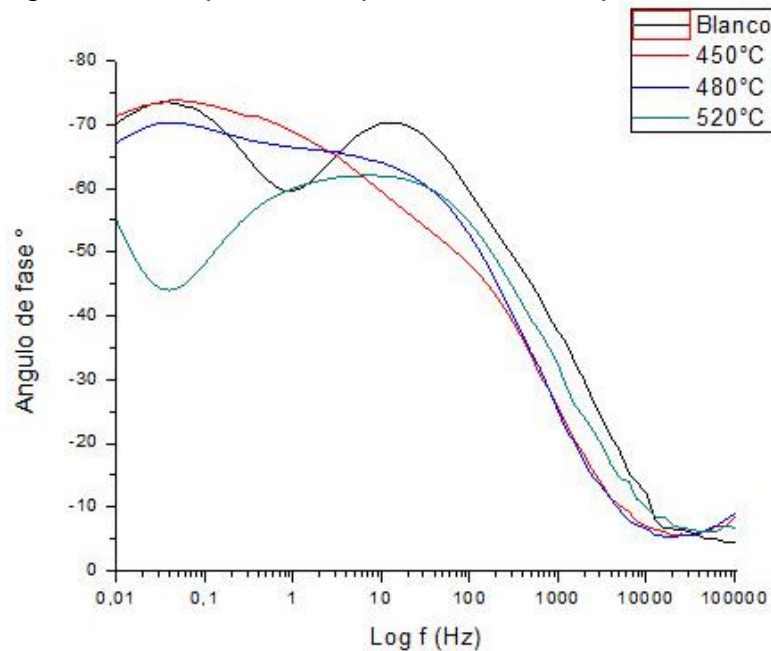
Adicionalmente se observa que a medida que la temperatura aumenta, la resistencia a la corrosión va disminuyendo, indicando que las muestras nitruradas a 520°C poseen las condiciones menos apropiadas para generar protección sobre la muestra, sin embargo posterior al proceso de oxidación que presenta todas las muestras al exponerse a fluido corporal simulado (SBF) revelan un carácter de protección similar a la muestra sin tratamiento a frecuencias altas, producto de la barrera que brinda el titanio al oxidarse, estabilizándose y no permitiendo un completo deterioro del material.

Los diagramas de bode, ángulo de fase vs frecuencia (Figura 15) sirven de ayuda para visualizar las constantes de tiempo en relación con la transferencia de carga empleada para generar degradación en el material de estudio, de igual forma

también difiere acerca de la porosidad de las mismas a través del comportamiento que éstas presenten entre sí.

Las curvas de ángulo de fase vs frecuencia indican que el tratamiento aplicado genera una constante de tiempo a bajas frecuencias, lo cual está muy relacionado con la transferencia de carga una vez se expone la muestra nitrurada al fluido corporal simulado.

Figura 15. Ángulo de fase para los espectros de Bode para las muestras nitruradas



Fuente: Autores, Universidad industrial de Santander, laboratorio GIC, potenciostato GAMRY Reference 600.

Los valores de impedancia registrados indican que en algunas zonas se da lugar la presencia de una película de óxido pasiva la cual se forma una vez el material es expuesto a el fluido corporal simulado, sin embargo este comportamiento solo ocurre a bajas y medianas frecuencia en el caso de la muestra a 450°C y a medianas

frecuencias en el caso de la muestra nitrurada 480°C; para la muestra nitrurada a 520°C tal efecto no ocurre, lo cual hace que se degrade con mayor facilidad debido a la oxidación establecida.

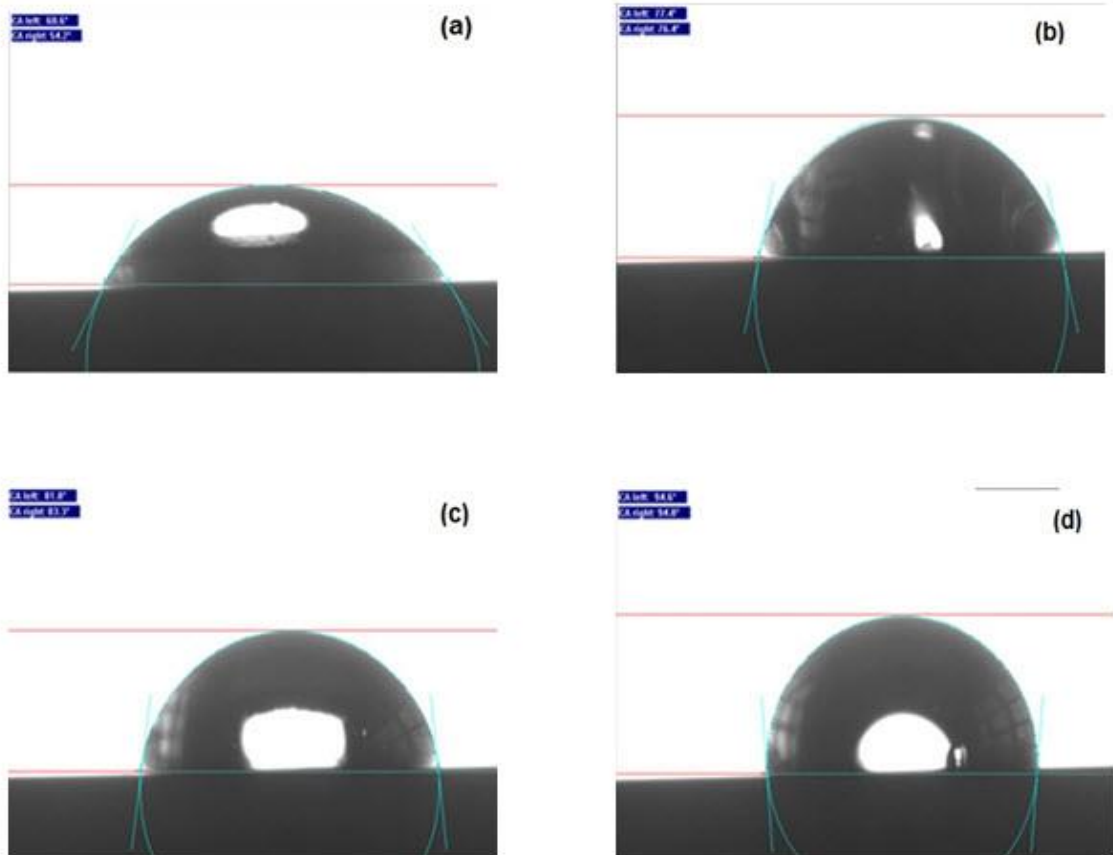
Las muestra nitruradas a 450°C y 480°C muestran un comportamiento capacitivo a bajas y medias frecuencias, con valores de ángulo cercanos a -70° indicando una alta resistencia a la transferencia de carga en el corto tiempo de exposición, para valores altos de frecuencia se muestra la caída de ángulo de fase lo cual evidencia la pérdida de resistencia del material.

El comportamiento descrito por la muestra nitrurada a 520°C difiere que trabajar el tratamiento a esta temperatura genera poca resistencia a la transferencia de carga. Las muestras nitruradas a 450°C y 480°C se asocian con una segunda constante de tiempo la cual no fue muy significativa, la cual se logra apreciar común segundo domo, se observa que el tratamiento junto con la exposición de fluido corporal simulado a un tiempo 0 dan lugar a una superficie poco porosa al no poseer pequeños ángulos de fase.

De manera general la muestra nitrurada a 450°C tiene las condiciones más favorables para proteger el material, ya que exhibe el mejor comportamiento a bajas y medianas frecuencias indicando una alta resistencia a la transferencia de carga en un corto tiempo de exposición, lo cual disminuye considerablemente los procesos corrosivos. Adicionalmente presenta una menor porosidad con respecto a los demás muestras nitruradas, lo cual es benéfico para inhibir la corrosión, ya que evita que el fluido corporal simulado interactúe continuamente con el material. La muestra nitrurada a 480°C denota las segundas condiciones más favorables, descartando por completo las tratadas a 520°C.

5.4 CARACTERIZACIÓN POR ÁNGULO DE CONTACTO DE LA ALEACIÓN Ti6Al4V-ELI NITRURADA.

Figura 16. Caracterización por ángulo de contacto a las muestras (a) Blanco, (b) Nitrurada a 450°C, (c) Nitrurada a 480°C, (d) Nitrurada a 520°C



Fuente: Autores, Parque tecnológico de Guatiguará, sede de la Universidad industrial de Santander, laboratorio de electroquímica del edificio de investigaciones.

De acuerdo con los datos obtenidos (Tabla 3), los resultados muestran que se da lugar un menor contacto entre la gota de ensayo y el material a medida que la temperatura del tratamiento aumenta, lo cual difiere que su hidrofobicidad aumenta en comparación con el sustrato sin tratamiento. El aumento de la hidrofobicidad no

es muy favorable, ya que uno de los requisitos necesarios para que se produzca el fenómeno de adhesión entre 2 materiales es que un material moje al otro, es decir que disponga una buena mojabilidad, lo cual es reflejado con un ángulo de contacto menor a 90° generando adhesión entre los materiales futuros de aplicación.

Tabla 3. Resultados de la medición de ángulo de contacto.

| Muestras | | Medición 1 | Medición 2 | Promedio |
|--------------------------|------------------|-------------------|-------------------|-----------------|
| Blanco | Angulo Derecho | 54,2° | 69,3° | 61,75° |
| | Angulo Izquierdo | 60,6° | 61,7° | 61,15° |
| Nitrurada a 450°C | Angulo Derecho | 76,4° | 77,6° | 77° |
| | Angulo Izquierdo | 77,4° | 76,7° | 77,05° |
| Nitrurada a 480°C | Angulo Derecho | 83,3° | 83,3° | 83,3° |
| | Angulo Izquierdo | 81,8° | 81,8° | 81,8° |
| Nitrurada a 520°C | Angulo Derecho | 94,8° | 94,8° | 94,8° |
| | Angulo Izquierdo | 94,6° | 94,6° | 94,6° |

Fuente: Autores

Según los resultados obtenidos, las muestras nitruradas a 450°C, poseen buena mojabilidad ya que tiene el menor incremento en su hidrofobicidad con respecto al sustrato blanco, lo cual conlleva a deducir que el líquido moja estas muestras, representando un ángulo de contacto inferior a 90°. Esto sólo se produce cuando la tensión superficial del líquido es igual o inferior a la energía superficial del sustrato. En caso contrario se dice que tal líquido no moja el sólido en cuestión.

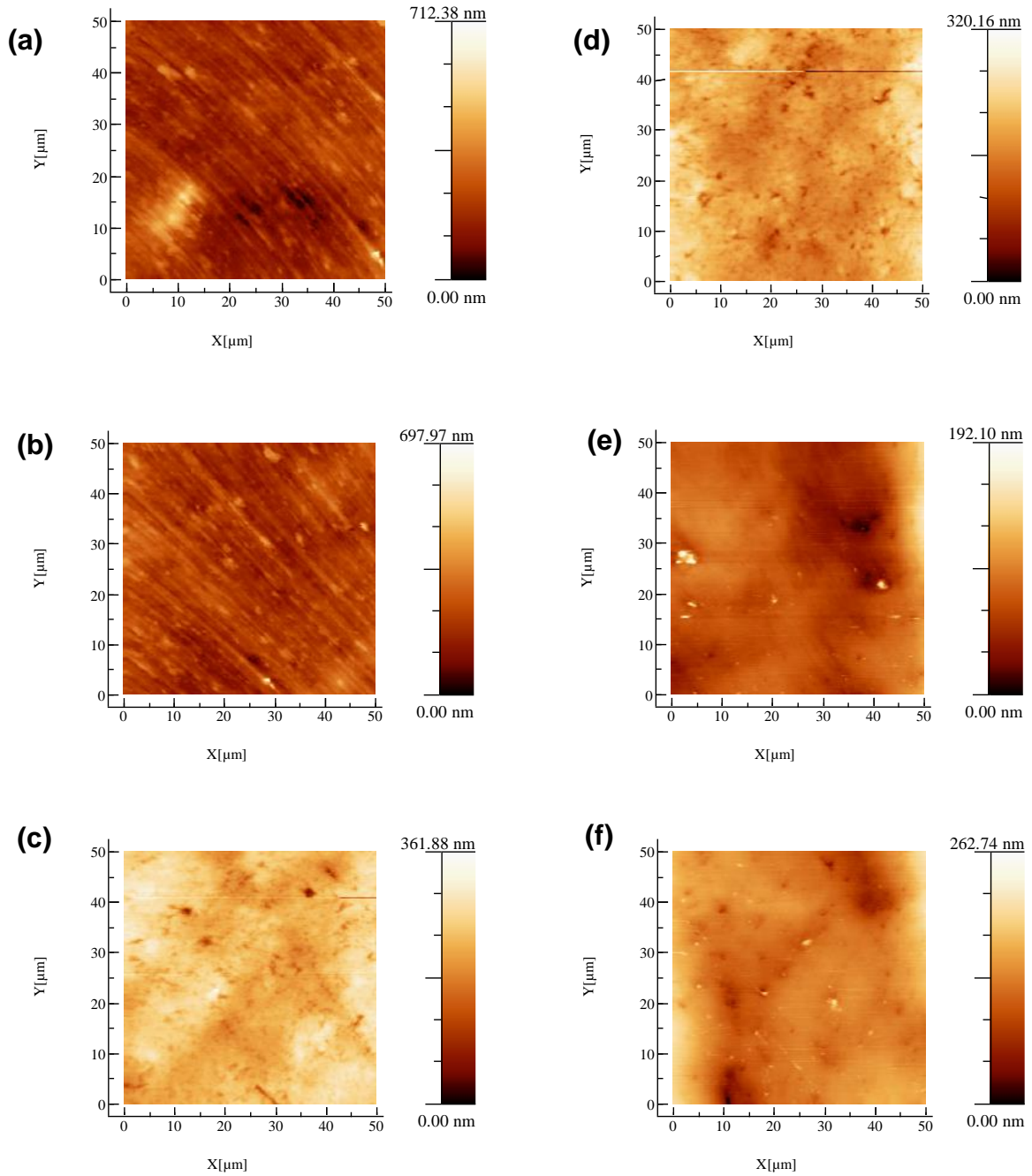
5.5 CARACTERIZACIÓN POR MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA DE LA ALEACIÓN Ti6Al4V-ELI NITRURADA.

Los resultados fueron obtenidos del estudio de un área de trabajo de 50µm x 50µm, se realizaron mediciones en diferentes direcciones y puntos de la misma con el fin de garantizar un barrido completo sobre la superficie.

Las micrografías AFM (Figura 17) describen la morfología y textura de la superficie en el área de estudio. Las diferentes zonas presentan colores distantes unos de otros, los cuales derivan una connotación particular.

Las zonas de color marrón oscuro indican las zonas más profundas o valles de la superficie, de tal forma que entre más oscuro es, mayor profundidad se presenta, mientras que las zonas más blancas denotan las zonas más altas o picos de la superficie, de acuerdo a esto la muestra nitrurada a 450°C (Figura 15 a), presenta los valores más altos para las crestas formadas, cuya amplitud máxima fue de 712,38 nm. Todo lo anterior basado en la columna lateral de colores que acompaña cada gráfica, por otra parte la muestra Nitrurada a 520°C (Figura 15 f), muestra los más bajos valores para las crestas formadas lo cual es producto de las condiciones del tratamiento aplicado, el mínimo valor para las crestas se obtuvo en 192,10 nm.

Figura 17. Micrografías AFM para muestras a) y b) Nitrurada a 450, c) y d) Nitrurada a 480, e) y f) Nitrurada a 520.



Fuente: Autores, Parque tecnológico de Guatigará, sede de la Universidad industrial de Santander, laboratorio de microscopia fuerza atómica.

Tabla 4. Valores de rugosidad RMS y Ra para las diferentes muestras.

| Muestras | RMS (nm) | Ra (nm) |
|-------------------|----------|---------|
| Blanco | 70,25 | 69,47 |
| Nitrurada a 450°C | 63,91 | 49,22 |
| Nitrurada a 480°C | 39,30 | 31,57 |
| Nitrurada a 520°C | 29,29 | 23,19 |

Fuente: Autores

Se estableció que las muestras nitruradas a 450°C presentan crestas de mayor altura, en comparación con el resto, indicando que las mejores condiciones del proceso para obtener los mejores resultados en cuanto a esta prueba las establecen las trabajadas con esta muestra. Es importante considerar que el aumento en tamaño de las crestas no afecta la rugosidad de las mismas, dado que no se difiere el promedio de las alturas, de tal forma que esta información sirve como apoyo indicativo mostrando el punto de mayor pronunciación y condiciones en las cuales se trabajó.

El tratamiento de nitruración aplicado ocasiona un aumento en la rugosidad a temperaturas cercanas a 450°C, pero a mayores de esta temperatura disminuye notablemente, lo cual implica reconocer que la temperatura y todas las condiciones del tratamiento son un parámetro importante a considerar para establecer un rango de temperatura adecuado cual genere los mejores resultados de la superficie final del material.

Se analizaron los datos estadísticos obtenidos por software WsxM 4.0 Beta 6.0 y todos los parámetros requeridos para la descripción de la rugosidad de las

superficies con base en los perfiles de rugosidad establecidos. Se obtuvieron los valores promedio de la rugosidad (Tabla 4), los cuales fueron de uso para conocer acerca de la morfología presentada en la superficie de las muestras. Para los cálculos respectivos de la tabla 4, se realizaron diversos perfiles de rugosidad en distintas direcciones de la medición AFM, estos perfiles sirven como base para establecer la desviación estándar y la desviación media aritmética de RMS y Ra, los cuales son calculados por medio de las ecuaciones presentadas en el anexo B.

Los valores de raíz media cuadrática (RMS) en comparación con los valores de la rugosidad media (Ra) son más empleados ya que los parámetros usados son más sensibles debido a las operaciones cuadráticas usadas para su cálculo.

Los resultados obtenidos por RMS mostrados indican una proporcionalidad directa entre la temperatura de tratamiento y la rugosidad, al obtenerse valores de 63,91RMS para la muestra nitrurada a 450°C y de 29,29 RMS para la muestra nitrurada a 520°C, respectivamente. Para la muestra nitrurada a 450°C se encontró que la rugosidad aumentó tanto para valores de RMS como para los de Ra, lo cual indica que el tratamiento a las condiciones establecidas para esta muestra hace que aumenten la cantidad de crestas y valles sobre la superficie indicando finalmente que estos son los mejores resultados para futuras consideraciones.

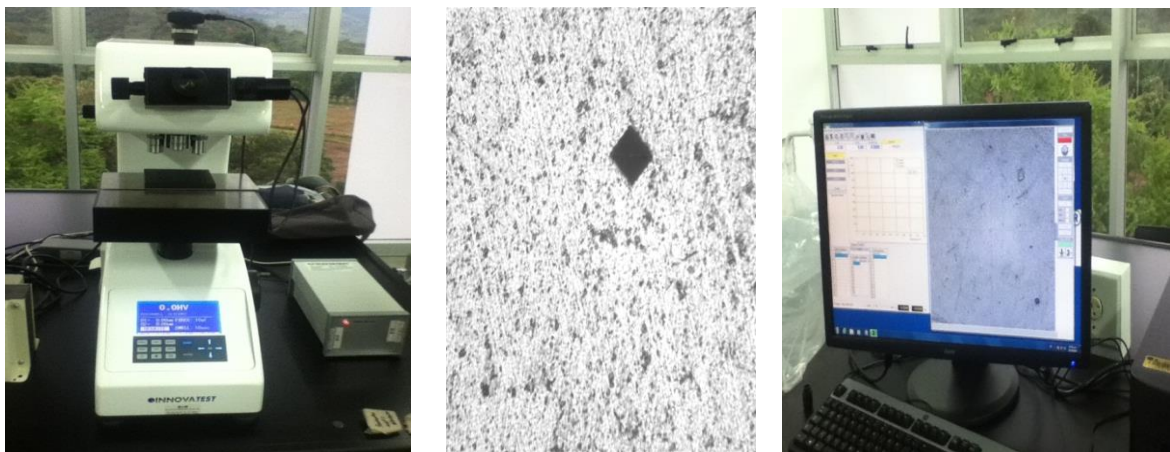
Estudios anteriores han concluido que el ángulo de contacto en sistemas con muy baja mojabilidad aumenta con el incremento en la rugosidad del sustrato, Por el contrario, en sistemas con un buen mojado, el incremento de la rugosidad del sustrato conduce a menores ángulos de contacto.

5.6 CARACTERIZACIÓN POR MICRODUREZA DE LA ALEACIÓN Ti6Al4V-ELI NITRURADA.

Los resultados de microdureza de las superficies nitruradas mostraron la existencia de un incremento en la dureza de aproximadamente un 30% con relaciones a las muestras sin tratamiento, indicando una relación directa entre la temperatura y la dureza obtenida.

La carga utilizada para llevar a cabo las mediciones fue de 0,05 kgf, el registro de las mediciones fue tomado en la escala Vickers, se realizó distintas mediciones en diferentes direcciones tomando como referencia el centro de las muestras y se calculó el promedio de los datos obtenidos, se tomaron registros a distancias mayores a 2.5 veces la distancia de la diagonal más grande, según se especifica en la norma ASTM E384 (Figura 16).

Figura 18. Microdurómetro Innovatest, toma de microdureza.



Fuente: Autores, Parque tecnológico de Guatiguará, sede de la Universidad industrial de Santander, Edificio de investigaciones.

Se evaluaron 4 muestras en total, de las cuales tres fueron nitruradas a distintas temperaturas y una sin tratamiento, esto con el fin de comparar las nuevas condiciones dejadas por el tratamiento a medida que la temperatura aumentaba. Para realizar las mediciones se tomaron las muestras y se colocaron sobre área de trabajo del equipo, una vez allí mediante monitoreo se especifica la primera zona de evaluación, la cual se fue el centro, desde allí, se realizó un registro de valores, tomando las medidas desde el centro de la superficie nitrurada hacia los límites de la misma.

Tabla 5. Mediciones de microdureza escala Vickers a las muestras nitruradas.

| Muestras | Microdureza Vickers Promedio |
|------------------------|------------------------------|
| Blanco | 325 ± 3 |
| Nitrurada 450°C | 381 ± 7 |
| Nitrurada 450°C | 374 ± 7 |
| Nitrurada 480°C | 378 ± 10 |
| Nitrurada 480°C | 388 ± 10 |
| Nitrurada 520°C | 420,5 ± 10 |
| Nitrurada 520°C | 410,5 ± 10 |

Fuente: Autores

El uso de nitrógeno puro es lo suficientemente eficiente para mejorar la superficie de las muestras aproximadamente hasta un 30%. Este incremento de la dureza se debe a la presencia de nitrógeno elemental distribuido aleatoriamente en la red

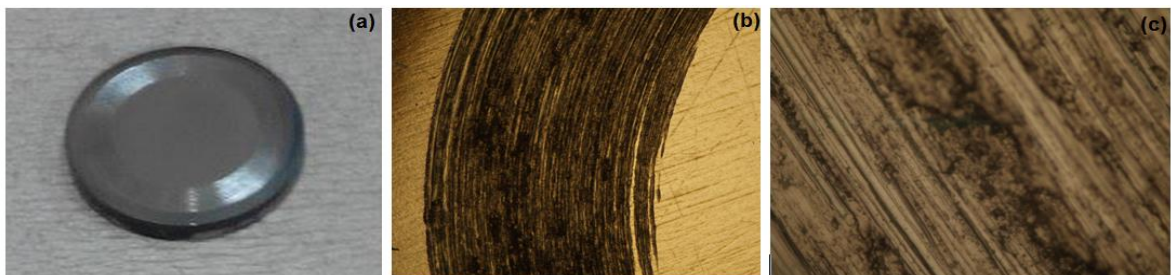
cristalina de la superficie de las muestras, la deformación producida por el nitrógeno genera un incremento en la dureza a medida que la temperatura de trabajo aumenta.

La cinética de difusión es la responsable del incremento de dureza pero a la misma vez es la razón por la cual no se logran obtener concentraciones locales de nitrógeno superiores a 26 at%, esto último debido a que genera un efecto barrera limitado por la temperatura de trabajo, la cual restringe el paso del nitrógeno ocasionando poca concentración en regiones locales.

5.7 CARACTERIZACIÓN POR ENSAYO PIN SOBRE DISCO DE LA ALEACIÓN Ti6Al4V- ELI

Según los resultados obtenidos (ver Figura 20), las muestras nitruradas a 480°C, presentaron menor desgaste, lo cual indica que presentó un menor coeficiente de fricción, a diferencia de las muestras nitruradas a 520°C, las cuales presentaron un mayor desgaste. En cuanto a los pines, el trabajado en la muestra de 520°C, fue el que perdió menos masa en la realización del ensayo.

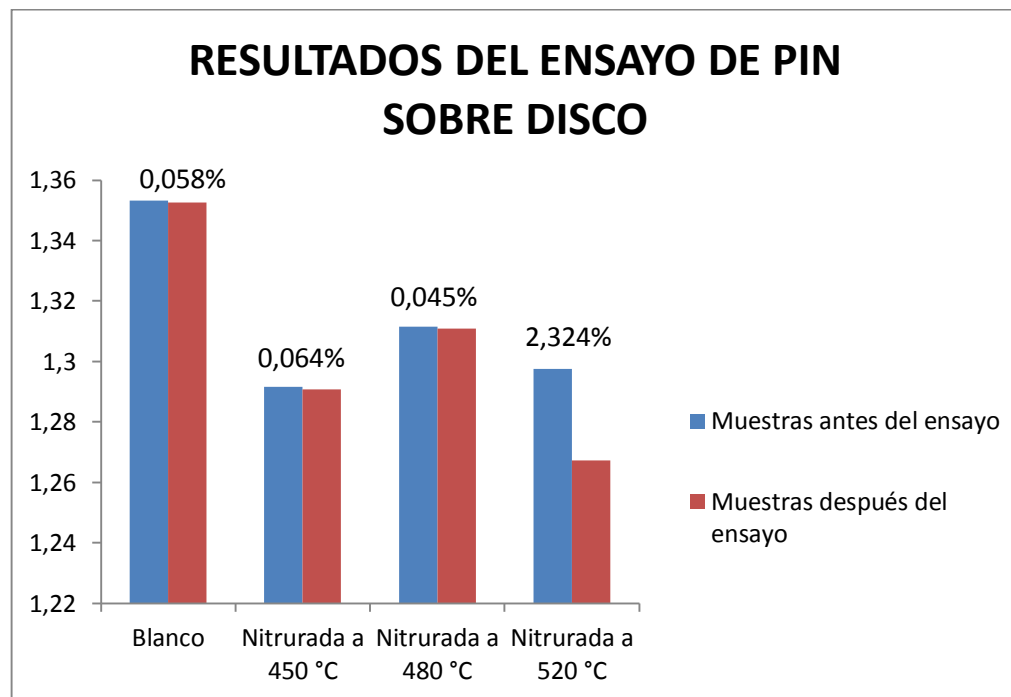
Figura 19. Resultados a) desgaste de la muestra nitrurada, b) desgaste de la muestra nitrurada a 10X, c) desgaste de la muestra nitrurada a 500X



Fuente: Universidad industrial de Santander, laboratorio de Metalografía, equipo microscopio óptico Olympus.

Por otro lado las muestras nitruradas a 450°C tienen un comportamiento similar a las muestras sin tratar, garantizando una leve degradación del material. Todas las muestras sufrieron desgaste adhesivo, debido a la gran reactividad del titanio, debido al avance de las microgrietas generadas por movimiento cíclico del pin de Ti6Al4V, causando el aumento de tamaño y avance de las microgrietas, generando así la pérdida de láminas de la muestra tratada.

Figura 20. Resultado de desgaste, porcentaje de pérdida de las muestras



Fuente: Autores

En la figura 19 a) se observa claramente la huella del pin de Ti6Al4V utilizado en el ensayo de desgaste, mostrando un mayor brillo en la zona trabajada. La figura 19 b), diferencia claramente la zona rayada en la muestra trabajada evidenciando la pérdida del material y la figura 19 c) es una ampliación de la zona desgastada, en

la cual se observa la dirección de las grietas que generan el desgaste, evidenciando zonas oscuras mostrando un efecto de profundidad.

La Figura 20 muestra los resultados del ensayo de pin sobre disco realizado en seco, mostrando su respectivo porcentaje de desgaste. Se observa claramente que la menor pérdida de material la posee las muestras nitruradas a 48°C, seguido de la aleación sin tratamiento superficial, haciéndose notoria la pérdida de masa de la aleación nitrurada a 520°C.

6. CONCLUSIONES

Se evaluaron las muestras de Ti6Al4V-ELI nitruradas y sin tratamiento por ensayos de difracción de rayos X, espectroscopia electrónica de barrido, microdureza y ángulo de contacto y se encontró que a bajas temperaturas el tratamiento de nitruración no modifica la microestructura bifásica del material pero si da lugar a la presencia de nitrógeno elemental en la superficie aumentando notablemente la dureza hasta un 30%, que a su vez modifica la hidrofobicidad de las superficies de las muestras.

Se evaluaron las muestras de Ti6Al4V-ELI nitruradas y sin tratamiento por pruebas electroquímicas de resistencia a la polarización lineal y espectroscopia de impedancia electroquímica en el momento de inmersión y se encontró que el tratamiento a periodos cortos de tiempo da lugar a la pérdida de resistencia del material, por lo tanto se ve afectada negativamente la resistencia a la transferencia de carga por la presencia de iones Cl⁻, provenientes de la solución SBF, lo cual no mejora la resistencia a la corrosión.

Las pruebas realizadas muestran que el tratamiento otorga una mejoría de las propiedades de la aleación Ti6Al4V-ELI en cuanto a su dureza y desgaste a una temperatura específica, sin embargo en cuanto la resistencia a la corrosión muestra una leve disminución, lo cual sugiere que la muestra tratada a 450°C reúne las mejores propiedades.

7. RECOMENDACIONES

Para futuros trabajos de investigación realizar recubrimientos homogéneos tales como anodizado, sobre la superficie de la aleación Ti6Al4V-ELI nitrurada por PVD, con el fin de evaluar el comportamiento de las propiedades electroquímicas y tribológicas sobre dicha modificación; adicionalmente se recomienda realizar los ensayos de tribología en húmedo, ya que simularía una condición más real.

Llevar a cabo un análisis cuantitativo de todos los elementos presentes en la superficie una vez se lleve a cabo la nitruración, esto con el fin de conocer la cantidad de nitrógeno que interviene en el proceso de acuerdo a la temperatura y tiempo de exposición de esta forma interpretar de qué modo se alteran las cantidades de los otros elementos.

Realizar una purga previa al horno de nitruración cada vez que se valla operar una nueva muestra, esto para garantizar la calidad del tratamiento, para que la superficie no presente elementos distintos a los esperados y las pruebas realizadas sean más exactas.

Realizar un estudio electroquímico de la muestra Ti6Al4V-ELI inmersa en solución SBF para tiempos más prolongados, esto con el fin de evaluar el comportamiento en futuras aplicaciones biomédicas.

BIBLIOGRAFÍA

[1] AMAYA, Juan C. Oxidación anódica de la aleación $Ti_{10}NB_{35}ZR$ para su utilización en implantes. Universidad simón bolívar, Venezuela, 2009, 72 p.

[2] BALLA, Vamsi K. SODERLIND, Julie. Microstructure, mechanical and wear properties of laser surface melted Ti6Al4V alloy. Washington State University. Pullman, USA, 2013. 59 p.

[3] BALLA V, BHAT A, BOSE S, BANDYOPADHYAY A. Laser processed TiN reinforced Ti6Al4V composite coatings. Institutes national of health, 2012, 12 p.

[4] BEKIR Y, AHMET S, AHMED G, SYED S, ZAKI J. ABDULALEEM S. Plasma nitriding of Ti6Al4V alloy to improve some tribological properties. 1995, 291 p.

[5] CAMERO S, TALAVERA I, GONZÁLES G, REQUIZ R, ROSALES A, SUAREZ M, LEON J, GONZALEZ W. Estudio de la corrosión de una aleación Ti6Al4V utilizada como biomaterial. Universidad Central de Venezuela, 2008, 34 p.

[6] CEMBRERO Jesús, FERRER Carlos, PASCUAL Manuel, PEREZ Miguel. Ciencia y Tecnología de Materiales. España, 2005, 103 p.

[7] CÓRDOBA ROMAN., Laura Catalina. Relación entre microestructura y resistencia a corrosión de la aleación biocompatible Ti6Al4V deformada en caliente. Universidad Nacional de Colombia, 2009, 88 p.

[8] DEL CASTILLO RODRIGUEZ, F. D. Tribología: fricción, desgaste y lubricación. Facultad de estudios superiores Cuautitlán, laboratorio de tecnología de materiales, 2007, 15 p.

[9] DELGADO G, Javier. Estudio de la influencia sobre la microestructura y las propiedades mecánicas de la altura de fabricación para la aleación Ti6Al4V Eli procesada mediante la tecnología aditiva Electron Beam Melting. Dep. Ingeniería Mecánica y de Materiales. Universidad Politécnica de Valencia, 2002, 19 p.

[10] ESPINOSA R; L.M. Anodizado de aleaciones de titanio (Ti6Al4V), ELI, utilizados en la fabricación de implantes. Universidad Industrial de Santander, 2006, 104 p.

[11] F. MELINI DE PAZ. Calidad y cualidad del titanio para uso en servicio de Cirugía Ortopédica. Hospital Universitario de Valme Sevilla, 1997, 69 p.

[12] F.YILDIZ, A.F. YETIM. Plasma nitriding behavior of Ti6Al4V orthopedic alloy. 2007.

[13] GARZÓN O, Andrés. Estado del arte en biocompatibilidad de recubrimientos. Universidad Nacional de Colombia, 2012, 5 p.

[14] GICQUEL A, LAIDANI N, SAILLARD P, AMOURAUX J. Plasma and nitrides: application to the nitriding of titanium. Great Britain, IUPAC 1990. 20 p.

[15] GOMEZ BOTERO, Maryory Astrid. Caracterización de las propiedades tribológicas de los recubrimientos duros. Departamento de física aplicada I óptica, 2005, 63 p.

[16] GRUN R, GUNTHER H. Plasma nitriding in industry problems, new solutions and limits, Mater. 1991, 435 p.

[17] HUANG R, WEN L, GUO L, GONG J, YU B. Microstructural and indentation characterization of Ti/TiN multilayer films. 1992, 9 p.

[18] J.P. Bars, D. David, E. Eetchessahar, J. Debuigna. Titanium–nitrogen solid solution formed by high temperature diffusion of nitrogen, hardness and crystallographic parameters, Metall. Metallurgical Transactions, 1983, 11 p.

[19] KOKUBO Tadashi, TAKADAMA Hiroaki. How useful is *SBF* in predicting in vivo bone bioactivity. Biomaterials, 2006, 12 p.

[20] K.G. Budinski. 1991. Tribological properties of titanium alloys, Wear. P 203.

[21] MASMOUDI M, CAPEK D, ABDELHEDI R, HALOUANI F, WERY M. Application of surface response analysis to the optimisation of nitric passivation of cp titanium and Ti6Al4V. Surface & Coatings Technology 200, 2006, 22 p.

[22] MENA GALVIS, R. L; VILLAMIZAR SIERRA S.G. Diseño y desarrollo experimental del comportamiento de piezas metálicas de mecanización con y sin recubrimiento de TiN mediante un proceso PVD, sometidas a desgaste. Universidad industrial de Santander, 2012, 126 p.

[23] MENDOZA FLORES, J. Espectroscopía de impedancia Electroquímica en corrosión. Instituto Mexicano del Petróleo. Facultad de Química, UNAM.

[24] M. G. Pérez-Artieda; J. Fernández-Carrasquilla. Revisión sobre nitruraciones láser de aleaciones de titanio. Revista de metalurgia. 2010

[25] PEREZ Nestor. "Electrochemistry and Corrosion Science". Kluwer Academic Publishers. Boston. 2004, 45 p.

[26] PANJWANI, Bharat. Tribological characterization of a biocompatible thin film of UHMWPE on Ti6Al4V and the effects of PFPE as top lubricating layer. National University of Singapore, 2011. 60 p.

[27] P.J. Kelly, C.F. Beevers, P.S. Henderson, R.D. Amell, J.W. Bradley, H. Backer. Surf. Coat. Technol, 2003, 174– 175 p.

[28] RIGNEY D, GLAESSER W. The significance of near surface microstructure in the wear process, *wear*, 1978, 241 p.

[29] RODRÍGUEZ RUIZ D. 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 del Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica de la Universidad Politécnica de Cataluña, 2000, 115 p.

[30] RODRÍGUEZ GÓMEZ, F. J; Técnicas electroquímicas de corriente directa para la medición de la velocidad de corrosión. Resistencia a la polarización. Depto. Ing. Metalúrgica, facultad química, UNAM. México 2001, 99 p.

[31] S.G. Lakshmi, D. Arivuoli, B. Ganguli, Mater. Chem. Phys, 2002, 187 p.

[32] SHUKLA A, BALASUBRAMANIAM R, BHARGAVA S. Properties of passive film formed on CP titanium, Ti-6Al-4V and Ti-13.4Al-29Nb alloys in simulated human body conditions. 2005, 631-637 p.

[33] TORRES LUQUE, Magda Marcela. Estudio comparativo del proceso de corrosión en recubrimientos cerámicos, metálicos y orgánicos mediante técnicas electroquímicas. Universidad Nacional de Colombia, 2010, 10 p.

[34] XF Hu, QL Ge, ZL Wu. Interacción entre titanio y nitrógeno átomos en solución sólida de aleaciones ferrosas. Acta Metallurgica et Materialia, 2008, 31 p

ANEXOS

ANEXOS A. REACTIVOS PARA LA PREPARACIÓN DE 1 LITRO DE *SBF KOKUBO* (pH=7.25 - 7.40). [16]

| Orden | Reactivo | Relación Ca/P |
|-------|--|---------------|
| | | 2.5 |
| 1 | NaCl | 8.035 g |
| 2 | NaHCO ₃ | 0.355 g |
| 3 | KCl | 0.225 g |
| 4 | K ₂ HPO ₄ ·3H ₂ O | 0.231 g |
| 5 | MgCl ₂ ·6H ₂ O | 0.311 g |
| 6 | 1.0MHCl | 39 ml |
| 7 | CaCl ₂ | 0.292 g |
| 8 | Na ₂ SO ₄ | 0.072 g |
| 9 | (CH ₂ OH) ₃ CNH ₂ | 6.118 g |
| 10 | 1.0MHCl | 0- 5 ml |

ANEXO B. GRÁFICOS Y ECUACIONES EMPLEADAS PARA EL CÁLCULO DE Ra Y RMS (Rq).

La desviación media aritmética (Ra) y la desviación estándar (RMS o Rq) es calculada por medio de la siguiente expresión matemática:

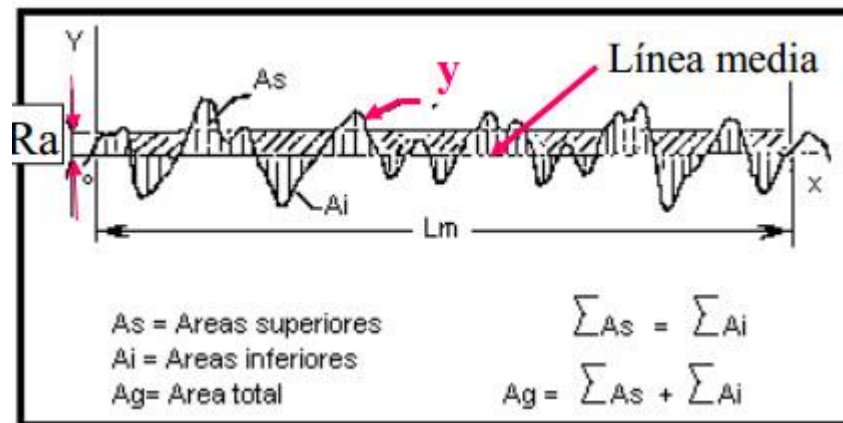
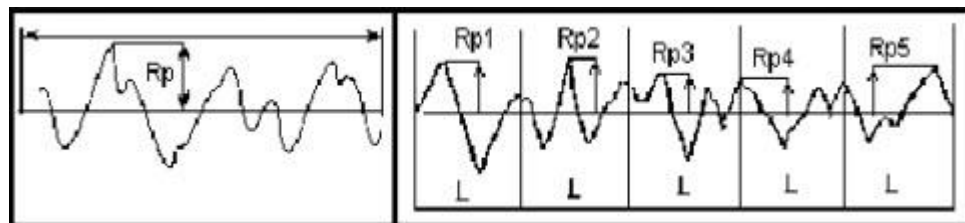
$$Ra = \frac{1}{l_m} \int_0^{l_m} |y| dx \quad Rq = \sqrt{\frac{1}{l_m} \int_0^{l_m} y^2(x) dx}$$

Ventajas del parámetro Ra

Es el más utilizado en todo el mundo

La totalidad de los equipos de medición lo presentan, en forma analógica o digital

Los términos se ven identificados en los siguientes perfiles de rugosidad:



ANEXO C. EQUIPOS UTILIZADOS.

| EQUIPO | ESPECIFICACIÓN |
|--|--|
| pH - metro Termo Scientific (Orion 3Star) | Medición del pH. |
| Baño Termostatado MEMMERT | Control de Temperatura de los sustratos tratados durante inmersión en SBF. |
| Plancha de agitación con Calentamiento | Agitación y calentamiento para la preparación de la solución de fluido corporal simulado (SBF) |
| Difracción de rayos X (DRX) | BRUKER modelo D8 DISCOVER Determinación de fases cristalinas. |
| Espectroscopia electrónica de barrido (SEM) | FEI - Quanta FEG 650 Caracterización morfología de los recubrimientos |
| Potenciostato GAMRY | GAMRY INSTRUMENTS Serie G750 Pruebas Electroquímicas |
| Ángulo de Contacto | Medición ángulo de contacto Dataphysics OCA 15EC |
| Microdureza | Microcortadora BUEHLER Disco de corte 15 HC. |