

**RELACIÓN ENTRE EL COMPORTAMIENTO NANOMECÁNICO Y LAS PRO-  
PIEDADES NANOTRIBOLÓGICAS DE Ti6Al4V ELI CON RECUBRIMIENTOS  
DUPLEX TiN/TiO<sub>2</sub>-CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub> OBTENIDOS POR NITRURACIÓN POR  
PLASMA PVD Y ANODIZACIÓN POR PLASMA ELECTROQUÍMICO**

**JAVIER ROJAS TAVERA**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE LOS MATERIALES  
MAESTRÍA EN INGENIERÍA DE MATERIALES  
BUCARAMANGA  
2014**

**RELACIÓN ENTRE EL COMPORTAMIENTO NANOMECÁNICO Y LAS PROPIEDADES NANOTRIBOLÓGICAS DE Ti6Al4V ELI CON RECUBRIMIENTOS DUPLEX TiN/TiO<sub>2</sub>-CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub> OBTENIDOS POR NITRURACIÓN POR PLASMA PVD Y ANODIZACIÓN POR PLASMA ELECTROQUÍMICO**

**JAVIER ROJAS TAVERA**

**Proyecto de investigación presentado como requisito para optar el título de:  
Magister en Ingeniería de Materiales**

**Director:**

**PhD. DARÍO YESID PEÑA BALLESTEROS**

**Profesor Titular UIS**

**Codirector:**

**Dr. HUGO ARMANDO ESTUPIÑÁN DURAN**

**Profesor asistente en dedicación exclusiva UNAL**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE LOS MATERIALES  
MAESTRÍA EN INGENIERÍA DE MATERIALES  
BUCARAMANGA  
2014**

## **DEDICATORIA**

**A Dios por su infinita grandeza.**

**A mis padres, Graciela y Gonzalo por su dedicación y amor incondicional.**

**A mi familia, Javier Andrés y Nicolás que son lo más importante en mi vida y a Janeth por su apoyo.**

## AGRADECIMIENTOS

Como autor de este proyecto de investigación expreso mis más sinceros agradecimientos a:

Profesor Darío Yesid Peña B. por su apoyo incondicional para el feliz término de este proyecto, su espíritu investigativo hace posible el logro de grandes hazañas.

Hugo Armando Estupiñán, por el apoyo científico en el área de Biomateriales, sin él hubiese sido muy difícil la concepción de este proyecto.

Profesor Custodio Vásquez Quintero. Su conocimiento analítico revalida la tesis de gran maestro, gracias.

A Jhon Torres y al grupo de investigación GIC con sede en Guatiguara, formación importante en el espíritu investigativo.

A Sandra J. García, por su paciencia.

A técnicos y personas que de una u otra forma incidieron en la culminación de este proyecto.

## TABLA DE CONTENIDO

	PÁG
<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>16</b>
<b>1. OBJETIVOS</b> .....	<b>19</b>
1.1 <b>OBJETIVO GENERAL</b> .....	<b>19</b>
1.2 <b>OBJETIVOS ESPECÍFICOS</b> .....	<b>19</b>
1.3 <b>HIPÓTESIS</b> .....	<b>19</b>
<b>2. MARCO TEÓRICO</b> .....	<b>20</b>
2.1 <b>INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>20</b>
2.1 <b>PROPIEDADES MECÁNICAS DE LOS MATERIALES [29]</b> .....	<b>20</b>
2.1.1 Tensión ( $\sigma$ ).....	20
2.1.2 Deformación ( $\epsilon$ ).....	21
2.1.3 Módulo de elasticidad o Modulo de Young (E).....	21
2.1.4 Límite elástico ( $\sigma_y$ ) .....	21
2.1.5 Ductilidad ( $\epsilon_f$ ).....	22
2.1.6 Dureza .....	22
2.1.7 Resistencia a la rotura ( $\sigma_u$ ) .....	22
2.1.8 Factor de seguridad.....	23
2.1.9 Resistencia a la fatiga .....	23
2.1.10 Corrosión.....	23
2.2 <b>TIPOS DE MATERIALES DE UTILIZADOS</b> .....	<b>23</b>
2.2.1 Aleaciones. ....	23
• Cobalto-cromo-molibdeno (Co-Cr-Mo).....	25
• Aleación Cobalto-20 de Cromo-15 de Tungsteno-10 de Níquel.....	25
• Aleación Cobalto-20 de Cromo-35 de Níquel-10 de Molibdeno .....	25
2.2.2 Titanio y aleaciones de titanio.....	26
• Aleaciones Titanio-aluminio-vanadio (ASTM F136, ASTM F1108 y ASTM F1472).....	27
2.2.3 Los aceros inoxidables.....	27
2.2.4 Polietileno.....	28
2.2.5 Poliuretano.....	28
2.2.6 Cerámicos .....	29
2.3 <b>COMPUESTOS INTERMETÁLICOS O DE VALENCIA</b> .....	<b>29</b>
2.4 <b>TRIBOLOGÍA</b> .....	<b>30</b>

2.4.1 Fricción .....	31
2.4.2 Desgaste.....	31
<b>3. ESTADO DEL ARTE.....</b>	<b>33</b>
<b>3.1 INTERFACES DE LOS IMPLANTES .....</b>	<b>34</b>
<b>3.2 EFECTO DEL TRATAMIENTO DE PRE-NITRURACIÓN EN LA FORMACIÓN DE PELÍCULAS DE TiO<sub>2</sub> ANATASA POR ANODIZACIÓN .....</b>	<b>34</b>
<b>3.3 RECUBRIMIENTOS BIOACTIVOS CON FUNCIÓN GRADIENTE DEL SISTEMA COMPUESTO POR HIDROXIAPATITA / OXIDO DE TITANIO .....</b>	<b>35</b>
3.3.1 Vidrios Bioactivos.....	35
3.3.2 Degradación Fisicoquímica de Vidrios Bioactivos .....	36
3.3.3 Oxidación por Plasma Electroquímico.....	37
3.3.4 Fundamentos de Oxidación por Plasma Electroquímico .....	38
<b>4. DESARROLLO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>39</b>
<b>4.1 MATERIALES Y MÉTODOS UTILIZADOS.....</b>	<b>39</b>
4.1.1 Nitruración por Deposición Física en Fase Vapor (PVD, por su sigla en inglés): .....	40
4.1.2 Difracción de rayos X (DRX):.....	41
4.1.3 Crecimiento de la capa dúplex: .....	41
• Probetas Blancas: .....	42
• Probetas con deposición de Nitrógeno. ....	42
• Preparación del electrolito.....	42
4.1.4 Crecimiento del biovidrio: .....	43
4.1.5 Tratamiento térmico del recubrimiento dúplex obtenido: .....	44
4.1.6 Nanoindentación: .....	44
4.1.7 Tribología: .....	45
4.1.8 Angulo de contacto:.....	45
4.1.9 Espectroscopia de impedancia electroquímica:.....	46
<b>5 RESULTADOS Y ANÁLISIS .....</b>	<b>47</b>
<b>5.1 RELACIÓN ENTRE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS Y TRIBOLÓGICAS DE Ti6Al4V ELI, NITRURADO MEDIANTE DESCARGA INTENSA DE PLASMA.....</b>	<b>47</b>
5.1.2 Generalidades .....	48
5.1.3 Resultados y Discusión.....	49
• Caracterización de blanco y sustrato por nitruración: .....	49
• Conclusiones.....	61
<b>5.2 RELACIÓN ENTRE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS Y TRIBOLÓGICAS DE Ti6Al4V ELI, NITRURADO CON TRATAMIENTO SUPERFICIAL DE CAPA DUPLEX DE OXIDO. ....</b>	<b>62</b>
5.2.2 Generalidades .....	63
5.2.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	65

• Caracterización de blanco y sustrato nitrurado por PVD con capa dúplex de óxido: .....	65
• Conclusiones.....	78
<b>5.3 COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE LA ALEACIÓN Ti6Al4V ELI NITRURADA CON Y SIN RECUBRIMIENTO DÚPLEX DE ÓXIDO .....</b>	<b>79</b>
5.3.1 Generalidades .....	79
5.3.2 RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	80
• Angulo de contacto.....	80
• Electroquímica .....	82
• Circuitos equivalentes.....	89
• Análisis estadístico por el programa statgraphics .....	97
- Efectos estimados para Modulo de Young, coeficiente de fricción y dureza. ....	98
- Optimización de Múltiples Respuestas .....	101
• Conclusiones.....	102
<b>6 CONCLUSIONES.....</b>	<b>103</b>
<b>7 RECOMENDACIONES.....</b>	<b>104</b>
<b>CITAS BIBLIOGRAFICAS .....</b>	<b>105</b>
<b>BIBLIOGRAFIA .....</b>	<b>116</b>
<b>ANEXOS .....</b>	<b>126</b>

## LISTA DE FIGURAS

	PÁG
Figura 1. Conceptos de tensión y deformación ilustrada para un cilindro . . . . .	21
Figura 2. Comportamiento tensión-deformación de los materiales dúctiles y frágiles .....	22
Figura 3. Ejemplos de discos artificiales: Prodisc (lumbar), Prodisc (cervical), Bryan (cervical), Prestige (cervical), Sb Charité III (lumbar) y Maverick (lumbar). ....	24
Figura 4. Componente de polietileno fractura de una prótesis de disco lumbar ....	29
Figura 5. Núcleo de poliuretano y conchas de aleación de titanio de prótesis de disco cervical bryan .....	30
Figura 6. Area real de contacto entre dos superficies. ....	31
Figura 7. Esquema de un equipo de tratamientos por oxidación por plasma electroquímico. ....	37
Figura 8. Esquema general del reactor utilizado para la nitruración.....	40
Figura 9. Diagrama de fase del sistema binario Ti-N .....	50
Figura 10. SEM realizado a la muestra inmediatamente después de la deposición .....	51
Figura 11. Superposición de los perfiles de difracción haz rasante.....	53
Figura 12. Micrografías afm de probetas nitruradas:.....	54
Figura 13. Graficas de nanoindentación p vs ht. ....	56
Figura 14. Dureza obtenida por nanoindentación en gpa.....	57
Figura 15. Pérdida de masa (en gr.) obtenida en prueba de pin sobre disco.....	58
Figura 16. comportamiento de la fricción con respecto al tiempo.....	60
Figura 17. SEM obtenido de las muestras nitruradas por pvd.....	60
Figura 18. Superposición de los perfiles de difracción haz rasante.....	67
Figura 19. Superposición de los perfiles de difracción haz rasante para el.....	68
Figura 20. Imágenes AFM de probetas nitruradas con capa dúplex de óxido: ....	69
Figura 21. Tendencia de rugosidad para las diferentes muestras.....	70
Figura 22. Graficas obtenidas por nanoindentación p vs h, blanco .....	71
Figura 23. Graficas obtenidas por nanoindentación p vs h, para las probetas .....	72
Figura 24. Comportamiento de la dureza, el módulo de Young y la fricción .....	76
Figura 25. SEM obtenido de las muestras nitruradas por PVD y la muestra.....	77
Figura 26. Diagrama de Nyquist blanco y nitruradas a 450, 480 y 520 °c.....	83
Figura 27. Diagrama de Nyquist blanco y nitruradas a 450, 480 y 520 °c.....	84
Figura 28. Diagrama de Bode de blanco y muestras nitruradas.....	85
Figura 29. Diagrama de Bode de blanco y muestras nitruradas.....	87
Figura 30. Diagramas del ángulo de fase de Bode de blanco .....	88
Figura 31. Diagramas del ángulo de fase de bode de blanco y muestras nitruradas .....	89

Figura 32. Esquema del modelo del circuito eléctrico equivalente y el sustrato....	90
Figura 33. Esquema del modelo del circuito eléctrico equivalente y la capa.....	91
Figura 34. SEM de capa dúplex de óxido (a) antes de inmersión en SBF y .....	92
Figura 35. OCP de probeta nitrurada a 520°C con .....	93
Figura 36. OCP de probeta nitrurada a 450°C con capa.....	93
Figura 37. Diagrama de Bode obtenido en la prueba EIE. ....	95
Figura 38. Diagrama de Nyquist obtenido en la prueba EIE. ....	95
Figura 39. Simulación del circuito obtenido por el programa de computador Zview. .....	96
Figura 40. Diagrama de Niquist obtenido por el programa de de simulació Zview.	96
Figura 41. Diagrama de Bode obtenido por el programa de de simulació Zview. .	97
Figura 42. Diagramas de pareto y graficas de efectos estandarizados para (a) modulo de Young, (b) Coeficiente de fricción y (c) Dureza.....	98
Figura 43. Optimización de las múltiples variables respuesta. ....	1011

## LISTA DE TABLAS

	<b>PÁG</b>
Tabla 1. Propiedades físicas del Titanio .....	26
Tabla 2. Composición química de la aleación de Titanio Ti6Al4V .....	39
Tabla 3. Distribución de probetas con nitruración por descarga intensa .....	41
Tabla 4. Incorporación iónica por plasma electroquímico APQ.....	43
Tabla 5. Valores de rugosidad RMS y RA para las diferentes muestras.....	55
Tabla 6. Dureza y Modulo de Young obtenidos por nanoindentación. ....	58
Tabla 7. Coeficiente de fricción y pesos después de efectuada la .....	59
Tabla 8. Dureza y Modulo de Young por nanoindentación.....	74
Tabla 9. Angulo de contacto para probetas nitruradas y sin nitrurar con y sin APQ. .....	811
Tabla 10. Resultados de circuitos equivalentes. ....	944
Tabla 11. Análisis de varianza para Modulo de Young. ....	9999
Tabla 12. Análisis de varianza para coeficiente de fricción. ....	1000
Tabla 13. Análisis de varianza para dureza.....	1000

## LISTA DE ANEXOS

	<b>PÁG</b>
Anexo A. Imagen de formación de capa duplex de óxido (TiN/TiO <sub>2</sub> -CaO-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -SiO <sub>2</sub> ) sobre la probeta de Ti6Al4V ELI.....	1266
AnexoB. Nanoindentador utilizado para obtener Dureza y Modulo de Young...	1266
Anexo C. Tribómetro utilizado para prueba de pin sobre disco, construido bajo Mnorma ASTM G99-95 en la Universidad Nacional de medellín.....	1277
Anexo D. Electrolito utilizado (SBF), para realizar pruebas de espectroscopia de impedancia electroquímica EIS .....	1277
Anexo E. Graficas de superficie de respuesta estimada para Modulo de Young, Coeficiente de Fricción y Dureza. ....	1288

## RESUMEN.

**TITULO:** RELACIÓN ENTRE EL COMPORTAMIENTO NANOMECÁNICO Y LAS PROPIEDADES NANOTRIBOLÓGICAS DE Ti6Al4V ELI CON RECUBRIMIENTOS DUPLEX TiN/TiO<sub>2</sub>-CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub> OBTENIDOS POR NITRURACIÓN POR PLASMA PVD Y ANODIZACIÓN POR PLASMA ELECTROQUÍMICO\*

**AUTOR:** ROJAS TAVERA Javier\*\*

**PALABRAS CLAVE:** Nitruración por descarga intensa de plasma, Ti6Al4V ELI, nanoindentación, tribología y EIS.

El presente trabajo tiene como finalidad analizar el comportamiento de las diferentes capas de protección obtenidas, referentes a la capacidad que tienen con respecto a la adhesión al sustrato, y la posterior funcionalidad que pueda soportar en cuanto a corrosión y esfuerzos a que sea expuesta la prótesis dentro del cuerpo humano.

Para tal fin se realizó una evaluación del endurecimiento elástico-plástico sobre la superficie de Ti6Al4V ELI con películas de nitruro de titanio obtenidas por el método de descarga intensa de plasma, mediante ensayos de nanoindentación de acuerdo a la norma ISO14577. También se evaluaron las propiedades nanotribológicas (metal-metal) utilizando el sistema pin sobre disco en la superficie de Ti6Al4V ELI con deposición de Nitrógeno y una posterior capa dúplex de óxido sobre el sustrato recubierto con películas de TiO<sub>2</sub> y CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub> por plasma electroquímico, obteniendo una correlación entre el coeficiente de fricción de Ti6Al4V ELI con tratamiento por PVD y películas de TiO<sub>2</sub>-CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub> crecidas por plasma electroquímico y el módulo de Young del respectivo sustrato modificado por PVD.

Para la caracterización del sustrato y la capa dúplex de óxido, se realizaron pruebas de Para la caracterización del sustrato, se empleó microscopía electrónica de barrido, microscopía de fuerza atómica y difracción de rayos X, ángulo de contacto y Espectroscopia de Impedancia Electroquímica, también conocida como EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy). Los resultados demostraron que los sustratos nitrurados y recubiertos con capa dúplex de óxido, mejoraron sus propiedades mecánicas y tribológicas, dureza, módulo de Young y coeficiente de fricción, haciendo que la aleación Ti6Al4V ELI soporte cargas axiales de tensión y compresión. Además, en las pruebas EIS se obtuvo correspondencias significativas orientadas a la recuperación de la capa protectora del sustrato nitrurado, comprobando la formación de hidroxiapatita, comprobando su adecuada biocompatibilidad.

---

\* Trabajo de grado

\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Maestría en Ingeniería de Materiales. Director PhD. Darío Yesid Peña Ballesteros. Codirector Dr. Hugo Armando Estupiñán Duran.

## ABSTRACT

**TITLE:** RELATIONSHIP BETWEEN THE BEHAVIOR AND PROPERTY NANOMECHANICAL NANOTRIBOLÓGICAS OF Ti6Al4V ELI WITH COATINGS DUPLEX TiN/TiO<sub>2</sub>-CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub> OBTAINED PLASMA NITRIDING AND PVD ANODIZATION PLASMA BY ELECTROCHEMICAL \*

**AUTHOR:** ROJAS TAVERA Javier\*\*

**KEYWORDS:** Nitriding intense plasma discharge, Ti6Al4V ELI, nanoindentation, tribology and EIS.

This paper aims to analyze the behavior of the different layers of protection obtained, concerning the ability regarding adhesion to the substrate, and the subsequent functionality that can support regarding corrosion and strength it exposed the prosthesis within the human body.

For this purpose an assessment of elastic-plastic surface hardening on Ti6Al4V ELI titanium nitride films obtained by the intense plasma discharge method by nanoindentation tests according to the ISO14577 standard is performed. The nanotribological properties (metal-metal) were also evaluated using the pin-on-disc system, on the surface of Ti6Al4V ELI Nitrogen deposition and a subsequent oxide layer on the duplex coated substrate films of TiO<sub>2</sub> and CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub> by plasma electrochemical, obtaining a correlation between the coefficient of friction with treatment Ti6Al4V ELI PVD films and TiO<sub>2</sub>-CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub> grown by electrochemical plasma and Young's modulus of the respective substrate modified by PVD.

To support the above and for the characterization of the substrate and the duplex oxide layer tests AFM, SEM, XRD, contact angle and electrochemical impedance spectroscopy, also known as EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy) were performed. The results showed that the coated substrates and duplex nitrided oxide layer, improved mechanical and tribological properties, hardness, Young's modulus and coefficient of friction, making the alloy Ti6Al4V ELI support axial loads in tension and compression. Furthermore, the significant correlation EIS tests aimed at recovering the protective layer of nitrided substrate was obtained by checking the formation of hydroxyapatite, ensuring adequate biocompatibility.

---

\* Final Project

\*\* Phisyochemical Engineering Faculty. Metallurgical Engineering and Materials science School. Magister in materials engineering. Director PhD. Darío Yesid Peña Ballesteros. Codirector Dr. Hugo Armando estupiñan Duran.

## INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas, la disectomía cervical anterior y fusión (DCAF) se ha establecido como el estándar referente para el tratamiento de la enfermedad discal degenerativa de la columna cervical [1,2]. Sin embargo, la fusión vertebral del segmento puede, a largo plazo, resultar en la degeneración progresiva de los niveles adyacentes (ALD) [3,4]. Estos hallazgos clínicos fueron apoyados por estudios *in vitro*, demostrando flexibilidad de movimiento y mayor presión intradiscal en los segmentos vertebrales cervicales adyacentes a la fusión [5,6]. Por lo tanto, los procedimientos de conservación de la movilidad como la artroplastia de disco artificial (TDA-C) se han introducido con prometedores resultados clínicos [7-9].

Las características biomecánicas y biológicas que afectan a la supervivencia a largo plazo de las prótesis de artroplastia son importantes en el avance científico, involucrando directamente el bienestar de los pacientes, haciendo que se mantengan a la vanguardia de la ciencia básica y los esfuerzos de investigación en el desarrollo de recubrimientos protectores. El desarrollo de biomateriales, en especial la aleación de Ti6Al4V ELI, está marcando el paso para la sustitución y refuerzo de diferentes regiones del sistema óseo humano, haciendo que estos se conviertan en una herramienta importante para la medicina y una opción vital para pacientes que buscan mejorar su bienestar. Estos materiales contrarrestan los efectos de funcionabilidad que puedan presentar, soportando los diferentes esfuerzos a que están sometidos, mejorando propiedades tribológicas y osteointegrándose de manera efectiva [10].

Los implantes metálicos pueden estar recubiertos con materiales bioactivos con buena adhesión al metal y que podría promover la formación de hidroxiapatita (HAP), el componente inorgánico de hueso natural, y la unión al tejido óseo. Los vidrios bioactivos basados en mezclas de los óxidos de silicio, sodio, potasio, calcio, y magnesio, se han obtenido por deposición técnica de esmaltado en la superficie de metal con la subsiguiente recocido entre 800 y 900 °C [11-13].

La nitruración de materiales metálicos, es una técnica bien conocida para mejorar su resistencia al desgaste y a la corrosión. En la presente investigación se utilizó la nitruración por PVD mediante el método de DESCARGA INTENSA DE PLASMA. La técnica permite una combinación de tratamientos de difusión de plasma con deposición de vapor asistida por plasma y síntesis química - reacción. La Intensificación de plasma se logra mediante el uso de una descarga luminiscente triodo permitiendo tratamientos superficiales a temperaturas relativamente bajas (típicamente  $< 500^{\circ}\text{C}$ ). En este sistema en particular, la emisión termoiónica se utiliza para intensificar la descarga luminiscente, en donde los electrones emitidos son atraídos por un electrodo positivo (ánodo auxiliar), aumentando la energía y en su camino chocar e ionizar las moléculas del gas en el plasma [14].

La aplicación de películas dúplex de óxidos de  $\text{TiO}_2/\text{CaOPO}_5\text{SiO}_2$ , que combinen adherencia y que soporten diferentes cargas, comportándose de forma adecuada, desde el punto de vista tribológico, es el objetivo de este estudio.

Una gran variedad de recubrimientos de superficie osteointegrables [15,16] se han descrito para su uso en artroplastia total de la articulación, incluyendo la hidroxiapatita (HA) [17-20], fosfato de calcio (CaP) cerámica [21], apatitas biocinéticas [22], y vidrios bioactivos [23,24]. Además de lo anterior, el anodizado es una de las técnicas electrolíticas que se utilizó en la modificación superficial del sustrato a través de la cual se pueden obtener, de manera artificial y/o controlada, películas de óxido de mayor espesor y con mejores características de protección que las capas naturales o formadas de manera espontánea [25].

El titanio y sus aleaciones puede ser anodizadas en soluciones ácidas o básicas bajo condiciones potencioestáticas (voltaje constante) o galvanostáticas (corriente constante), para obtener una capa anódica. Las películas anódicas obtenidas en soluciones base fosfato, tales como  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  son no conductoras. Durante el anodizado, se establece un límite para el crecimiento del espesor de la película de óxido, más allá del cual ocurre el rompimiento de la película [26,27].

Para analizar el comportamiento de las propiedades nanomecánicas y nanotribológicas de la nitruración y el crecimiento de la capa dúplex de óxidos, se utilizaron diferentes técnicas de experimentación, para así evaluar cada propiedad. La palabra Tribología, viene del griego y su raíz “*Tribos*” que significa roce o frotación, por lo tanto TRIBOLOGÍA es la ciencia encargada del estudio de la fricción, el desgaste y la lubricación. Como definición exacta podemos decir que, es la ciencia que estudia cómo interactúan dos o más superficies en contacto y en movimiento relativo [28]. La dureza (H) es la capacidad de un material para absorber energía sin romperse, y se mide como el área bajo la curva de tensión frente a deformación. La dureza de los materiales dúctiles tiende a ser mucho mayor que la dureza de materiales frágiles [29]. Módulo de elasticidad o Modulo de Young (E) Es la relación de tensión y deformación. Esta relación es la pendiente de una curva de tensión/deformación. Un material con un bajo módulo de elasticidad se deforma fácilmente bajo una carga pequeña, mientras que un material con un alto módulo es bastante rígido [29].

## 1. OBJETIVOS

### 1.1 OBJETIVO GENERAL

- Obtener una correlación entre el módulo de Young y el coeficiente de desgaste en una aleación de Ti6Al4V ELI, dirigida al mejoramiento de sus propiedades mecánicas y tribológicas, para una disminución significativa de daño por *debris* en sustituciones totales en implante de columna.

### 1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Evaluar el endurecimiento elástico-plástico sobre la superficie de Ti6Al4V ELI con películas de nitruro de titanio obtenidas por PVD, mediante ensayos de nanoindentación de acuerdo a la norma ISO14577.
- Evaluar las propiedades tribológicas (sistema metal-metal) sobre la superficie de Ti6Al4V ELI con tratamiento por PVD y películas de  $\text{TiO}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$  crecidas por plasma electroquímico.
- Obtener una correlación entre el coeficiente de fricción de Ti6Al4V ELI con tratamiento por PVD y películas de  $\text{TiO}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$  crecidas por plasma electroquímico y el módulo de Young del respectivo sustrato modificado por PVD.
- Evaluar el efecto de la nitruración por descarga intensa de plasma sobre la transferencia de carga del sistema: Ti6Al4V ELI/ $\text{TiO}_2\text{/CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2\text{-SBF}$  mediante EIE.

### 1.3 HIPÓTESIS

Es posible que una modificación superficial de nitruración por PVD sobre una aleación de titanio incremente su endurecimiento elástico-plástico y disminuya el daño por desgaste que genera *debris* en las prótesis metálicas de la aleación Ti6Al4V ELI, implantadas en columna vertebral.

## **2. MARCO TEÓRICO**

### **2.1 INTRODUCCIÓN**

El titanio y sus aleaciones son materiales actualmente muy utilizados en diversas aplicaciones, entre ellas para aplicaciones biomédicas. En este segmento las aleaciones de titanio se destacan por su elevada resistencia a la corrosión, alta resistencia a fatiga, biocompatibilidad, osteointegración etc. Al comparar estos y otros factores con respecto a algunos aceros y aleaciones en base níquel, o aluminio, han hecho que 1/3 parte de estos materiales sea remplazado por aleaciones de titanio [30,31].

Sin embargo, las aleaciones de Ti, siguen presentando deficiencias en cuanto a sus propiedades tribológicas. De acuerdo a esto, nace la necesidad de explorar nuevas formas de proteger estos elementos de la acción agresiva del cuerpo humano y los esfuerzos a que están sometidos. En este orden de ideas se tienen que evaluar las diferentes propiedades mecánicas que estén involucradas en los elementos de remplazo y las cuales podrían estar más íntimamente ligadas con dichos elementos que pudieran afectarlo drásticamente.

### **2.1 PROPIEDADES MECÁNICAS DE LOS MATERIALES [29]**

Al seleccionar materiales para la fabricación de implantes, las diferencias de las propiedades de cada material se deben considerar minuciosamente, examinando propiedades físicas y químicas que estén a favor de la necesidad final de la prótesis a implantar.

Varios términos fundamentales se definen así:

#### **2.1.1 Tensión ( $\sigma$ )**

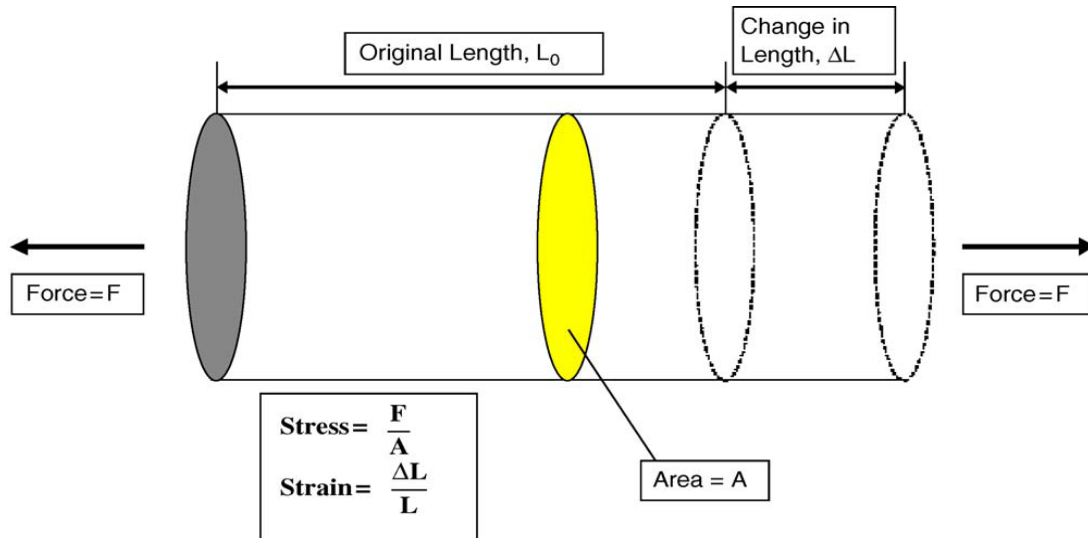
Es la cantidad de carga por unidad de área en un componente. Debido a que los componentes más grandes pueden llevar más carga, estrés en lugar de carga se utiliza para normalizar la influencia del tamaño de la prótesis. Los componentes

bajo mayor estrés desgastan más rápido, siguiendo a la fluencia y más tarde a la fractura.

### 2.1.2 Deformación ( $\epsilon$ )

Es el cambio de longitud por unidad de longitud cuando un componente se deforma. La figura. 1 ilustra los conceptos de tensión y deformación para un cilindro.

Figura 1. Conceptos de tensión y deformación ilustrada para un cilindro



Fuente: Sudeep Taksali [29].

### 2.1.3 Módulo de elasticidad o Modulo de Young (E)

Es la relación de tensión y deformación. Esta relación es la pendiente de una curva de tensión/deformación (Figura 2). Un material con un bajo módulo de elasticidad se deforma fácilmente bajo una carga pequeña, mientras que un material con un alto módulo es bastante rígido.

### 2.1.4 Límite elástico ( $\sigma_y$ )

Es la tensión mínima a la que un material se deforma hasta el punto de que, si la carga aplicada se libera, no volverá a su forma original. Cuando los componentes dúctiles se someten a una carga cada vez mayor, la longitud se incrementa linealmente hasta que la tensión de fluencia se alcanza. Más allá del punto de

fluencia, un pequeño aumento en la carga dará como resultado un gran aumento de la deformación (Figura 2).

### 2.1.5 Ductilidad ( $\epsilon_f$ )

Es una medida de la capacidad de un material para deformarse sin romperse. Por ejemplo la cerámica de alúmina es un material frágil en que tiene una baja cantidad de defectos y no tiene un punto de fluencia. Los aceros inoxidable, sin embargo, puede tener una gran cantidad de defectos en exceso de un 50%.

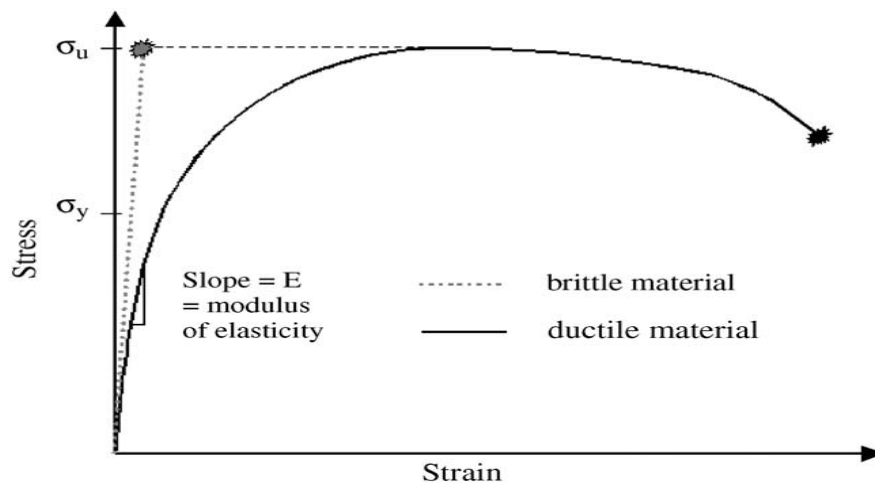
### 2.1.6 Dureza

Es la capacidad de un material para absorber energía sin romperse, y se mide como el área bajo la curva de tensión frente a deformación. La dureza de los materiales dúctiles tiende a ser mucho mayor que la dureza de materiales frágiles.

### 2.1.7 Resistencia a la rotura ( $\sigma_u$ )

Es la tensión en la carga máxima. Tenga en cuenta que en la figura 2 tanto los materiales frágiles y dúctiles tienen la misma resistencia a la rotura, pero la resistencia es dramáticamente diferente.

Figura 2. Comportamiento tensión-deformación de los materiales dúctiles y frágiles



Fuente: Sudeep Taksali [29].

### **2.1.8 Factor de seguridad**

Es la relación de la resistencia a la rotura de un material a la tensión máxima en servicio. En general, un factor de seguridad de 2,0 o más sería el ideal para los dispositivos médicos. Aunque un factor de seguridad demasiado pequeño puede conducir a una falla del dispositivo, un factor de seguridad demasiado grande en los resultados de un dispositivo e innecesariamente voluminosos podría no encajar en el espacio anatómico deseado.

### **2.1.9 Resistencia a la fatiga**

Es la tensión máxima que un material puede soportar sin romperse cuando se somete a cargas repetidas. La resistencia a la fatiga depende del material, acabado de material, condiciones de carga, velocidad de aplicación de la carga, el número de ciclos en los que se aplica de la fuerza y el entorno de prueba.

### **2.1.10 Corrosión**

Es el deterioro gradual de los materiales por ataque electroquímico. La corrosión no sólo debilitará un metal implantado, sino que también se liberan iones metálicos en el cuerpo.

## **2.2 TIPOS DE MATERIALES DE UTILIZADOS**

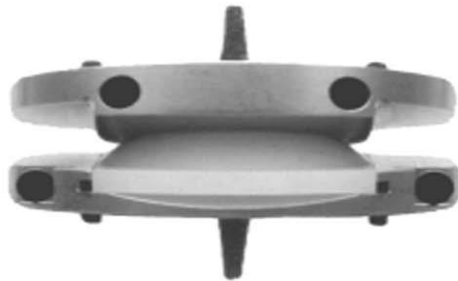
Los diferentes diseños de prótesis de disco que se están probando en ensayos se muestran en la Figura 3, presumiblemente muchas más serán diseñadas y variarán de acuerdo a los diferentes conceptos de los especialistas. Las características que diferencian las prótesis, son las consideraciones de diseño y materiales. Las clases de materiales actuales que se utilizan o se consideran, se enumeran a continuación [29].

### **2.2.1 Aleaciones.**

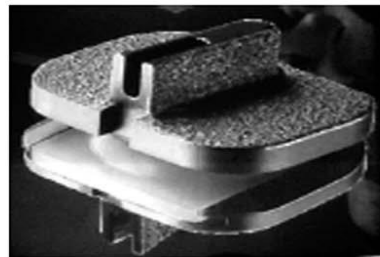
Una aleación es una mezcla homogénea, de propiedades metálicas, que está compuesta de dos o más elementos, de los cuales, al menos uno es un metal. Las

aleaciones están constituidas por elementos metálicos: por ejemplo Fe (hierro), Al (aluminio), Cu (cobre), Cr (cromo) Ti (titano). Pueden tener algunos elementos no metálicos, como: P, C, Si, S, As.

**Figura 3.** Ejemplos de discos artificiales: prodisc (lumbar), prodisc (cervical), bryan (cervical), prestige (cervical), sb charité III (lumbar) y maverick (lumbar).



ProDisc (Lumbar)



ProDisc (Cervical)



Bryan (Cervical)



Prestige (Cervical)



SB Charité III (Lumbar)



Maverick (Lumbar)

Fuente: Sudeep Taksali [29].

Algunas de estas aleaciones son consideradas para prótesis de implante de disco, ya que pueden ser a menudo más fuertes que los elementos de base individuales y favorecer los diseños.

Hoy día las aleaciones cromo-cobalto (Co-Cr), aleaciones de titanio (Ti), y los aceros inoxidable son los principales materiales metálicos utilizados en dispositivos espinales.

- **Cobalto-cromo-molibdeno (Co-Cr-Mo)**

Aleaciones (ASTM F-75, ASTM F-799, ASTM F-1377, ASTM F-1537), se componen de 26% a 30% de cromo, molibdeno 5% a 7%, y menos de 0,35% de carbono en una base de cobalto. Esta aleación se puede colada, forjado, y prensado isostáticamente en caliente (HIP).

- **Aleación Cobalto-20 de Cromo-15 de Tungsteno-10 de Níquel**

Aleación (ASTM F-90 y ASTM F1091), se compone de 19% a 21% de cromo, 14% a 16% de tungsteno, 9% a 11% de níquel y 0,05% a 0,15% de carbono en una base de cobalto. Las propiedades mecánicas de esta aleación forjada no son tan altas como las de Co-Cr-Mo. Actualmente es una alternativa disponible para la fabricación de diversos dispositivos de fijación interna.

- **Aleación Cobalto-20 de Cromo-35 de Níquel-10 de Molibdeno**

Aleación (ASTM F562, ASTM F688 y ASTM F961), se compone de 19% a 21% de cromo, 33% a 37% de níquel, 9% a 10,5% de molibdeno y menos de 0,025% de carbono en una base de cobalto. El alto contenido de níquel proporciona excelente resistencia a la corrosión, pero no se recomienda su implantación en pacientes sensibles al níquel, otras aleaciones de cobalto comercialmente disponibles para dispositivos médicos incluyen ASTM F563 y ASTM F1058. Estas aleaciones están disponibles en una variedad de formas a partir de barras y piezas forjadas en bandas y alambres para aplicaciones de productos múltiples.

## 2.2.2 Titanio y aleaciones de titanio

El titanio y sus aleaciones son particularmente atractivos para aplicaciones médicas debido a su excelente biocompatibilidad y calidades de imagen. Aunque el titanio comercialmente puro (CPTi) se fragiliza por alto contenido de oxígeno, a bajas concentraciones de oxígeno mejora la resistencia a la fluencia.

Se clasifica como un metal ligero, el cual presenta una excelente relación entre resistencia mecánica y densidad. En la tabla 1 se enumeran algunas de las propiedades físicas más importantes del titanio puro.

Tabla 1. Propiedades físicas del titanio

<b>Número atómico</b>	22
<b>Punto de fusión</b>	1670 ± 5°C
<b>Punto de ebullición</b>	3260°C
<b>Estructura cristalina</b>	α (HCP) para T<882°C β (BCC) para T>882°C
<b>Parámetros de red cristalina</b>	α: a=0.295 nm; c=0.468 nm β: a=0.332 nm (a 900°C)
<b>Temperatura de transición α-β</b>	882 ± 2°C
<b>Densidad</b>	Fase α (20°C): 4.51 g/cm <sup>3</sup> Fase β (885°C): 4.35 g/cm <sup>3</sup>
<b>Capacidad calorífica</b>	523 J/Kg·°C
<b>Conductividad térmica</b>	17 W/m·°C
<b>Coefficiente de expansión térmica (a 20°C)</b>	8.41 x 10 <sup>-6</sup> /°C
<b>Conductividad eléctrica (relativa al cobre)</b>	0.031
<b>Resistividad eléctrica</b>	0.0026 Ω·m
<b>Susceptibilidad magnética (K)</b>	1.25 x 10 <sup>-6</sup>

Fuente: D. Rodríguez [28].

La ASTM F67 especifica una concentración máxima de oxígeno de 0,18% para material grado 1, hasta el 0,4% para material grado 4. Hasta 0,05% de nitrógeno, 0,08% de carbono, 0,015% de hidrógeno y 0,5% de hierro son permitidos. Este material se utiliza principalmente en forma de perlas para crear superficies de crecimiento interno sinterizados porosos. La ASTM F1341 especifica bien los requisi-

tos mecánicos y dimensionales para el alambre de titanio no aleado con un máximo de 0,05% de nitrógeno, 0,1% de carbono, 0,0125% de hidrógeno, 0,5% de hierro, y 0,4% de contenido de oxígeno.

- **Aleaciones Titanio-aluminio-vanadio (ASTM F136, ASTM F1108 y ASTM F1472)**

Tienen mejores propiedades mecánicas que CPTi y se usan más ampliamente en el total de implantes de articulaciones. Las aleaciones constan de 5,5% a 6,5% (6,75% para ASTM F1108 y F1472) de aluminio y 3,5 a 4,5% de vanadio en una base de titanio. Un bajo Contenido de oxígeno se requiere para cumplir con la norma ASTM F136 (< 0,13%) mejorando el comportamiento a la fatiga. Debido a que la aleación de Ti6Al4V es sensible a concentraciones de estrés, tales como muescas, se recomienda realizar pruebas de fatiga.

Otras aleaciones de titanio disponibles en la actualidad incluyen niobio, zirconio y molibdeno como elementos de aleación. Los ejemplos incluyen la ASTM F1295 (forjado Ti-6Al-7Nb de aleación), la ASTM F1713 (forjado Ti-13Zr-13Nb de aleación), la ASTM F1813 (forjado Ti-12MO-6Zr-2Fe de aleación) y la ASTM F2066 (Ti-15Mo forjado de aleación). Las variaciones sobre la aleación Ti6Al4V bien aceptadas, fueron motivadas por el deseo de reducir aún más el módulo de elasticidad, mejorar la biocompatibilidad y mejorar el comportamiento a la fatiga.

### **2.2.3 Los aceros inoxidables**

La Sociedad Americana para Pruebas y Materiales (ASTM) cuenta actualmente con especificaciones de diez aleaciones de acero inoxidable, cada uno disponible en diferentes formas. ASTM F138, ASTM F139, ASTM F1350 y ASTM F2257 (también conocido como 316LVM, o 316 serie UNS, bajo en carbono, fusión de vacío) son las aleaciones de acero más populares de acero utilizados para los implantes. Cada uno de ellos se requiere que contengan 17% a 19% de cromo, 13% a 15% de níquel, y 2,25% a 3% de molibdeno. El material fundido se especifica en

la ASTM F745 que tiene requisitos químicos ligeramente diferentes con 11% a 14% de níquel y 2% a 3% de molibdeno. Los aceros inoxidable son baratos, ampliamente disponibles y tiene un amplio historial clínico largo en una variedad de sitios anatómicos.

#### **2.2.4 Polietileno**

El polietileno de peso molecular ultra alto (UHMWPE) es el material más comúnmente utilizado para superficies de soporte polimérico ortopédicos. El UHMWPE utilizado para la cadera y prótesis de rodilla es una molécula larga de 2 hasta 6 millones g / mol con una cadena principal de carbono (-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-) que es creada por la unión química de las cadenas pequeñas de monómero en serie [32].

La comprensión y la maximización de las propiedades del material de este complejo material son cruciales para maximizar las propiedades de los implantes. Incluso con minuciosa selección y preparación, pueden ocurrir fallas inesperadas (Fig. 4).

Figura 4. **Componente de polietileno Fractura de una prótesis de disco lumbar**



Fuente: Sudeep Taksali [29].

#### **2.2.5 Poliuretano**

Los poliuretanos de calidad médica han sido ampliamente utilizados durante décadas en aplicaciones cardiovasculares. Algunas de sus propiedades, como por ejemplo la absorción de los golpes, han conllevado a que sean utilizadas en copas

acetabulares y discos artificiales (Figura 5). Aunque la resistencia al desgaste de tales materiales más blandos es generalmente inferior a la resistencia al desgaste de superficies de cojinete duro, la carga relativamente limitada en la columna cervical y la capacidad de maximizar las áreas de contacto conducen a la reducción de las tensiones de contacto y una tasa relativamente baja de desgaste.

Figura 5. **Núcleo de poliuretano y conchas de aleación de titanio de prótesis de disco cervical Bryan.**



Fuente: Sudeep Taksali [29].

### **2.2.6 Cerámicos**

Los cerámicos tales como alúmina y zirconio se han considerado como biomateriales prometedores en la artroplastia total de cadera. Los cerámicos ofrecen algunas ventajas teóricas sobre articulaciones metal-polietileno, con propiedades de lubricación superior, una superficie más lisa, mayor dureza (por lo que es menos susceptible a los arañazos y el desgaste de un tercer cuerpo) y una mayor inercia (menos propenso a la corrosión) [32]. Incluso con los avances recientes, sin embargo, las cerámicas son materiales frágiles en comparación con los metales, haciendo que fallen repentina y catastróficamente, en vez de que su vida útil sea gradual. Por esta razón, el uso de los cerámicos se ha impedido hasta la fecha en la sustitución total de disco.

### **2.3 COMPUESTOS INTERMETÁLICOS O DE VALENCIA**

Están formados generalmente por metales químicamente distintos, en donde los átomos de soluto están presentes en ciertas proporciones entre los átomos de solvente y su combinación obedece a las reglas de la valencia química. Algunos compuestos intermetálicos tienen solubilidad sólida. Presentan enlaces fuertes

(iónicos –covalentes) y sus propiedades son normalmente similares a las de los materiales no metálicos, como es poca ductilidad y conductividad eléctrica baja, cristalizando en estructuras complejas. Algunos compuestos intermetálicos son: CaSn, Mg<sub>2</sub>Pb, Mg<sub>2</sub>Sn y Cu<sub>2</sub>Se.

Los compuestos intermetálicos son fuertes, duros y frágiles. Debido a sus elevados puntos de fusión y su resistencia a temperaturas elevadas, a su resistencia a la oxidación y a su relativa baja densidad son materiales candidato para aplicaciones diversas que impliquen condiciones extremas de resistencia y oxidación, además de su resistencia a elevadas temperaturas. Ejemplos típicos son los aluminuros de titanio (Ti, Al), de níquel (Ni, Al) y de hierro (Fe, Al)

## 2.4 TRIBOLOGÍA

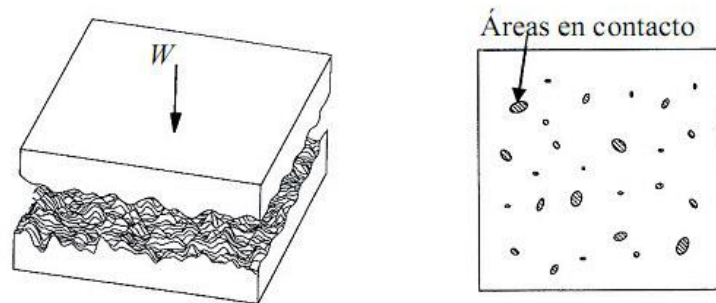
Remontándonos en la historia para buscar una aproximación etimológica de la palabra Tribología, viene del griego y su raíz “*Tribos*” que significa roce o fricción, por lo tanto TRIBOLOGIA es la ciencia encargada del estudio de la fricción, el desgaste y la lubricación. Como definición exacta podemos decir que, es la ciencia que estudia cómo interactúan dos o más superficies en contacto y en movimiento relativo [33]. Las interacciones en lo que se puede denominar como interface tribológica son muchas y complejas. Su estudio requiere un amplio conocimiento en disciplinas como física, química, mecánica del estado sólido, ingeniería de materiales, diseño de maquinaria, etc. y esta no solo se aplica en la industria o mantenimiento industrial, sino también en la anatomía humana, por lo tanto es una ciencia multidisciplinaria.

Antes de detallar los principales mecanismos que interactúan en una interface tribológica en movimiento relativo se debe tener en cuenta que cuando dos superficies se ponen en contacto se puede definir un área aparente de contacto y un área real de contacto.

Tal y como muestra la Figura 6. El área real de contacto está formada por la suma de todos aquellos puntos discretos donde las dos superficies están en contacto a distancias atómicas. Y la aparente es aquella que sólo tiene en cuenta la superficie total de los cuerpos en contacto.

Es por esta razón que el área real de contacto es función de la rugosidad, propiedades interfaciales del material (elasticidad y plasticidad) y las condiciones de carga aplicadas.

**Figura 6.** Área real de contacto entre dos superficies



### 2.4.1 Fricción

La fricción es la resistencia u oposición al movimiento de dos cuerpos que se encuentran en contacto [33]. Es decir, la fuerza tangencial resistiva que se crea cuando la fricción no depende del material, es una respuesta del sistema a una determinada acción.

Matemáticamente se define fuerza de fricción como:

$$F = \mu W$$

Donde F es la Fuerza de fricción, W es la carga normal sobre el contacto y  $\mu$  es la constante conocida como el coeficiente de fricción.

### 2.4.2 Desgaste

Desgaste se define como el proceso de remoción de material debido al movimiento relativo de esta superficie respecto otra en contacto. En dicho proceso el mate-

rial puede ser removido de la superficie y expulsado fuera de la región de contacto. También puede ser transferido a la otra superficie y quedarse adherido a ella o romperse y generar **debris** que puede quedar, en parte, atrapado en el contacto. En el caso de que se produzca una transferencia de material la pérdida de masa neta de la interface es cero, siendo una o ambas superficies desgastadas. La evolución de la fricción está vinculada al desgaste, aunque su relación no es bien entendida.

### 3. ESTADO DEL ARTE

Los remplazos de disco cervical y lumbar, se están llevando a cabo hoy día con mayor frecuencia y gran parte de la base para el desarrollo de estos implantes, se extrae de la literatura de otros remplazos de articulaciones que han estado en evolución y uso durante décadas. Las variables importantes para la función y longevidad de estos implantes de disco de artroplastia están claramente definidos por las propiedades del material de los componentes utilizados para su producción. Los materiales más frecuentemente considerados son aleaciones cromo-cobalto, aleaciones de titanio, acero inoxidable, polietileno, poliuretano y materiales cerámicos. Además de los materiales de implante, las interfaces de dichos materiales deben ser ampliamente considerados, para lograr el éxito a largo plazo. La artroplastia total de disco requiere un profundo conocimiento de los biomateriales y la forma en que se pueden utilizar para alcanzar las metas deseadas.

Sudeep Taksali y otros investigadores [29] realizaron un planteamiento donde se tuvo como referencia diferentes tipos de material y cuáles serían las más importantes propiedades mecánicas a tener en cuenta. Para la artroplastia total de disco, los requisitos básicos son mantener o recrear la cinemática funcional del disco y reducir al mínimo las posibilidades de desgaste del implante y su eventual fracaso. Debido a que el disco intervertebral y las articulaciones forman un complejo de tres articulaciones, el mantenimiento de la cinemática normal requiere que las caras sean funcionales y que la prótesis de disco artificial complemente adecuadamente su función. Además, los requisitos específicos del lugar de carga y el movimiento se deben considerar de tal forma que los materiales que funcionan muy bien en la columna cervical, pueden funcionar mal en la columna lumbar.

Es necesario tener en cuenta la importancia de la reacción del tejido circundante y como reaccionaria con el material a aplicar así como de La capacidad para realizar las imágenes de post-operatorio, tales como la tomografía computarizada o resonancia magnética.

### **3.1 INTERFACES DE LOS IMPLANTES**

El desgaste y deterioro del dispositivo puede ocurrir en cualquier interface: comúnmente se presenta en las superficies de apoyo, alterando el área circundante; también en las interfaces de implante-huésped o implante-implante [34]. El producto de desgaste (**debris**), se han asociado con el aflojamiento del implante, osteólisis, migración del implante y la insuficiencia de la prótesis [35-37]. La respuesta del huésped a las partículas y la interacción con el entorno local (tejido espinal) es un área de investigación en curso [38]. En cuanto a la comprensión de estas variables, el remplazo del disco intervertebral se encuentra en sus primeras etapas clínicas de evolución.

### **3.2 EFECTO DEL TRATAMIENTO DE PRE-NITRURACIÓN EN LA FORMACIÓN DE PELÍCULAS DE $\text{TiO}_2$ ANATASA POR ANODIZACIÓN**

Para resolver los problemas anteriores encontrados en los procedimientos de recubrimiento convencionales, algunos investigadores han hecho uso de la anodización en la fabricación de películas de  $\text{TiO}_2$  sobre titanio metálico [39]. Esta técnica se utiliza comúnmente para aumentar la resistencia a la corrosión mediante la formación de películas delgadas de óxido de protección en diversos electrolitos bajo una fuente de alimentación DC. Nakahira y colaboradores informaron de que una película de  $\text{TiO}_2$  anatasa se preparó mediante anodización en 0,25 M de ácido fosfórico aplicando un voltaje extremadamente alta (250-350 V) [40], pero un patrón de difracción de rayos X de la película mostró un pico ancho que indica las películas era casi amorfo.

Kuraki y colaboradores prepararon una película de anatasa  $\text{TiO}_2$  mediante anodización a un voltaje aplicado de 150-200 V en un electrolito ácido compuesto de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1,5 M,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  0,3 M y  $\text{H}_2\text{O}_2$  0,3 M, pero las películas no mostraron ninguna actividad fotocatalítica debido a la existencia de una baja valencia fase de óxido, tal como  $\text{TiO}$  y  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ , que desactiva la actividad [41]. Sin embargo, fueron capaces

de demostrar que las películas anodizadas con actividad fotocatalítica puede ser preparadas por re-anodización en una mezcla de  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$ , que efectivamente retiró la fase de baja valencia del óxido creándolo como un subproducto en el proceso de anodizado.

En este papel, para desarrollar un nuevo método de preparación para la obtención de películas de  $\text{TiO}_2$  anatasa con alto rendimiento por anodización, hemos examinado un tratamiento de nitruración simple y barata que implica el recocido de titanio metálico en una atmósfera de nitrógeno de 0,1 MPa. Las películas de  $\text{TiO}_2$  anatasa de alto rendimiento se formaron con éxito por el tratamiento de combinación de nitruración pre y anodización. La película anodizada mostró actividad fotocatalítica en foto-oxidación del anión yoduro en el anión tri-yoduro. El tratamiento de pre-nitruración tuvo un efecto significativo sobre la actividad fotocatalítica de las películas de anodizado.

El efecto del tratamiento de pre-nitruración en la formación de películas de  $\text{TiO}_2$  anatasa mediante anodización en un electrolito ácido ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  1,5 M,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  0,3 M, y  $\text{H}_2\text{O}_2$  0,3 M) fue investigado. La cantidad depositada de fase  $\text{TiO}_2$  anatasa se encontró que depende de la temperatura y el voltaje aplicado a la pre-nitruración, que es la temperatura de recocido en atmósfera de nitrógeno. Las películas anodizadas mostraron actividad fotocatalítica, en la medida de que dependía significativamente en el tratamiento de nitruración. Se reveló que el tratamiento de pre-nitruración tuvo un efecto acelerador sobre la formación de las películas de alto rendimiento de  $\text{TiO}_2$  anatasa por anodización.

### **3.3 RECUBRIMIENTOS BIOACTIVOS CON FUNCIÓN GRADIENTE DEL SISTEMA COMPUESTO POR HIDROXIAPATITA / ÓXIDO DE TITANIO**

#### **3.3.1 Vidrios Bioactivos**

Los recubrimientos sobre Ti6Al4V conformados por vidrios bioactivos son vidrios que contienen sílice, lo que lo hace tener la capacidad intrínseca de generar una fuerte unión adhesiva con el hueso. La composición química de los vidrios bioacti-

vos principalmente contiene  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$  y  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Estos componentes forman una red de vidrio de dos dimensiones, en la que la sílice ( $\text{SiO}_2$ ) es el formador de red (Na y K) y metal alcalino o metal de tierra alcalino (Ca y Mg) son los modificadores de red. La proporción de formador de red para el modificador de red en la composición del vidrio bioactivo determina su solubilidad en soluciones fisiológicas y por lo tanto, es bioactivo y reabsorbible [42].

Los vidrios cerámicos presentan altas propiedades micromecánicas y de microdesgaste. Para este fin, los vidrios bioactivos son sometidos a tratamientos térmicos que alteran la microestructura del material la cual influencia su bioactividad y su resistencia. Estos materiales han sido usados clínicamente como materiales regeneradores de hueso en aplicaciones dentales y ortopédicas.

### **3.3.2 Degradación Físicoquímica de Vidrios Bioactivos**

Cuando un vidrio bioactivo se pone en contacto con el medio fisiológico, una serie de reacciones toman lugar, donde la composición del medio juega un rol importante, presentándose tres procesos que incluyen lixiviación, precipitación y disolución. Brevemente, los iones de sodio se filtran desde la superficie y son reemplazados por iones hidrogeno a través de una reacción de intercambio iónico. Esta disminución en el sodio conduce a la formación de una capa rica en sílice. Una capa de fosfato de calcio amorfo se forma en la capa rica en sílice. El calcio se encuentra en estado sólido, pero es igualmente extraída en solución. La capa amorfa cristaliza en forma de hidroxiapatita carbonatada (c-Ap) con propiedades semejantes a la fase mineral del hueso. Esta secuencia de reacción simple de c-AP fue propuesta por primera vez en 1971 (Clark et al., 1976; Hench, 1991; Hench et al., 1971). Hench describió cinco etapas de reacción:

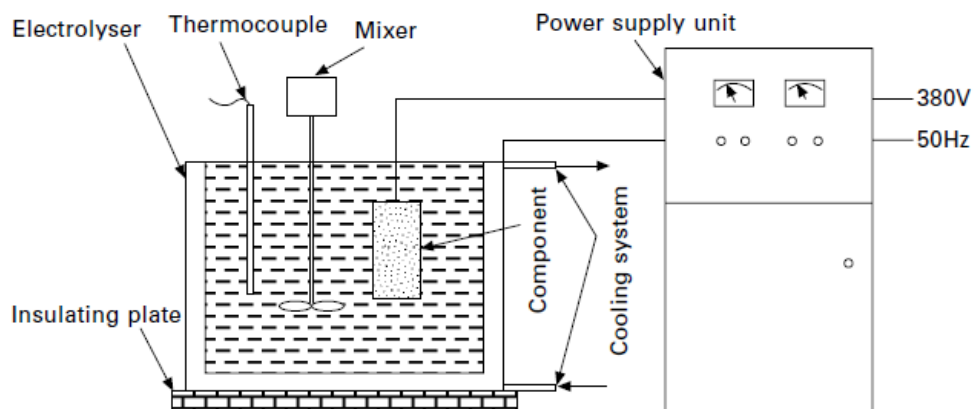
- Etapa 1: Lixiviación y formación de silanoles
- Pérdida de sílice soluble y formación de silanoles
- Policondensación de silanoles para formar un gel de sílice hidratada
- Formación de una capa de fosfato de calcio amorfo
- Cristalización de la película de c-AP

### 3.3.3 Oxidación por Plasma Electroquímico

Una técnica relativamente nueva para modificación de superficies, también llamada “Oxidación por plasma electrolítico” (PEO) o “oxidación por microarcos” (MAO) [20] está atrayendo un interés cada vez mayor en la formación de recubrimientos óxidos cerámicos de aleaciones ligeras basadas en Al, Ti, Mg. El tratamiento PEO puede mejorar sus propiedades de resistencia a la corrosión y al desgaste o conferir otras propiedades funcionales anti-fricción, protección térmica entre otras.

El proceso PEO se basa en la oxidación anódica de metales ligeros y sus aleaciones en soluciones acuosas de electrolitos, pero operados por encima de su voltaje de ruptura, lo cual resulta en la formación de una descarga de plasma y de microdescargas. Esta permite la formación de recubrimientos compuestos no solo de óxidos formados por el sustrato, sino de otros óxidos complejos que contienen los elementos presentes en el electrolito. En la Figura 7 se muestra un esquema típico de los equipos utilizados. La microestructura y las propiedades de los recubrimientos pueden ser modificados por la cuidadosa selección y combinación de parámetros electrolíticos y eléctricos con lo cual puede encontrarse una gran aplicación en el área de los materiales biomédicos y catalíticos [43].

**Figura 7.** Esquema de un equipo de tratamientos por oxidación por plasma electroquímico.



La técnica PEO posee muchas ventajas; (i) Una amplia gama de propiedades de recubrimientos, incluyen resistencia al desgaste, resistencia a la corrosión entre otras propiedades funcionales; (ii) bajo deterioro de las propiedades mecánicas de los materiales del sustrato que es causada por la entrada de calor despreciable; (iii) alta adherencia medida entre el recubrimiento y el sustrato; (iv) es posible procesar piezas de con formas complejas y de gran tamaño; (v) Equipo es simple y de fácil operación; (vi) posee un bajo costo ya que no tiene la necesidad de usar vacío o protección con gases; (vii) la técnica es amigable con el ambiente, ya que se emplean electrolitos alcalinos y no hay emisiones de gases nocivas involucradas en el proceso.

### **3.3.4 Fundamentos de Oxidación por Plasma Electroquímico**

La oxidación por plasma electroquímico viene acompañado por la evolución de fenómenos de descarga de chispa, donde algunos investigadores se enfocaron en la naturaleza de la descarga de chispa, y han propuesto una variedad de modelos de mecanismo de micro-oxidación, tales como una descarga electrónica, efecto electrónico de túnel, película de óxido de descarga central y electrolisis de descarga brillante. Sin embargo el mecanismo de descarga y el crecimiento del recubrimiento son todavía controvertidos debido a la escasez de pruebas experimentales, en particular los procesos físicos y químicos que ocurren en la zona de descarga. Yerokhin han sugerido un mecanismo de formación del recubrimiento desde el punto de vista químico. Existe una etapa adicional al mecanismo de formación del recubrimiento, el efecto de desintegración del canal de fusión basada en los fenómenos de oxidación de micro-descargas del plasma, y la estructura del recubrimiento, así como las reacciones químicas en las intercaras sustrato/recubrimiento/electrolito.

## 4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describen los procesos utilizados para la obtención de nitruración y recubrimientos dúplex de óxidos del sustrato de la aleación base, y materiales para la obtención de las películas de óxido sobre la aleación de titanio; de igual manera se describen los procesos utilizados para la verificación de las características del sustrato con y sin recubrimiento APQ utilizado. Por otra parte se describen los equipos y procedimientos experimentales utilizados para evaluar el comportamiento mecánico y tribológico de las películas obtenidas.

### 4.1 MATERIALES Y MÉTODOS UTILIZADOS

El material base utilizado fue el de la aleación Ti6Al4V ELI, su composición química se presenta en la tabla 2. Las dimensiones de las probetas utilizadas fueron de 12mm de diámetro y 2 mm de espesor.

**Tabla 2.** Composición química de la aleación de titanio Ti6Al4V obtenida por espectrometría de fluorescencia de rayos X de energía dispersa

	<b>Al</b>	<b>V</b>	<b>Fe</b>	<b>N2</b>	<b>Ti</b>
<b>Composición (%)</b>	6,102	4,119	0.183	0.05	88,66

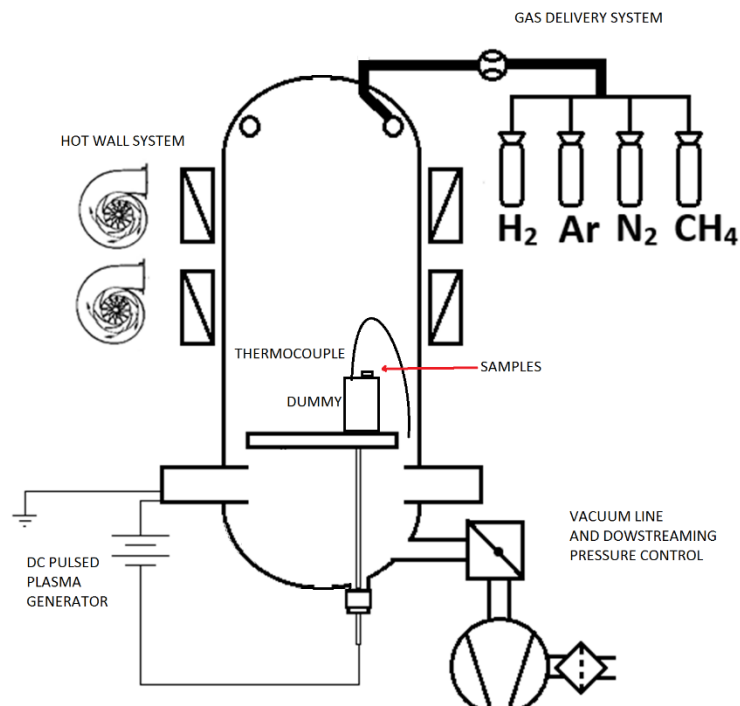
Fuente: Manuel J. Andrade. [44]

A estas muestras se le hizo una preparación metalográfica de desbaste y pulido con papel de carburo de silicio iniciando en #240 y terminando en #1200, pasándolas a paño grueso y fino, de 0,3  $\mu\text{m}$  y 0,05  $\mu\text{m}$  con solución de alúmina. Posteriormente se realizó una limpieza ultrasónica con alcohol durante 15 minutos.

#### 4.1.1 Nitruración por Deposición Física en Fase Vapor (PVD, por su sigla en inglés):

La modificación de la superficie del Ti6Al4V ELI se hizo por nitruración mediante el método descarga intensa de plasma, para este proceso se utilizó un equipo NitroEos Tandem System T700x900x1300 fabricado por TRATAR S.A.S, el cual tiene un volumen útil de 700mmx900mm y 700mmx1300mm y que posee una tecnología de calentamiento de pared caliente y un rango de operación del sistema de 350°C a 600°C, con fuente de potencia de 25kwatt. 800V hasta 10 kHz, y potencia pulso 70kWatt (figura 8). Las probetas se trabajaron a 450, 480 y 520 °C, y tiempo de permanencia de 4 horas para cada temperatura.

**Figura 8.** Esquema general del reactor utilizado para la nitruración



La tabla 3 muestra la distribución de probetas a las que se les hizo la modificación superficial de nitruración por descarga intensa de plasma:

**Tabla 3.** Distribución de probetas con nitruración por descarga intensa De plasma a diferentes temperaturas.

No. Muestra	Temperatura °C	Tiempo Horas
1(10 muestras)	450	4
2(10 muestras)	480	4
3(10 muestras)	520	4
Blancos (10 muestras)	Sin PVD	---
Total muestras: 40		

#### 4.1.2 Difracción de rayos X (DRX):

La caracterización mediante difracción de rayos x (DRX) se realizó en un difractoro marca BRUKER modelo D8 DISCOVER con Geometría DaVinci, el análisis se realizó con haz rasante. 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.

#### 4.1.3 Crecimiento de la capa dúplex:

Se realizó un decapado a las probetas provenientes de la deposición de Nitrógeno, para retirar productos indeseados, sumergiéndolas en una solución de ácido fluorhídrico (HF), ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) y agua destilada (H<sub>2</sub>O), la cual tenía una relación 10 ml, 45 ml y 45 ml respectivamente. Posteriormente se sumergieron en etanol durante 15 minutos en baño ultrasónico, y una preparación superficial con papel lija iniciando en #240 y terminando en #600, para proceder a pasarlas a paño grueso y fino, de 0,3 µm y 0,05 µm con solución de alúmina.

Esto se hizo con el fin de realizar una caracterización de las probetas con implantación de nitrógeno y así mismo, el posterior crecimiento de la capa dúplex de TiO<sub>2</sub>/CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub>. Así estos cerámicos tienen la capacidad formar una capa de

apatita al entrar en contacto con fluido biológico, ya que son similares a la fase mineral del hueso [33]. El crecimiento de la capa dúplex se realizó de la siguiente forma:

Para el anodizado se preparó la superficie de las probetas de Ti6Al4V ELI con y sin nitruración por PVD de la siguiente forma:

- **Probetas Blancas:**

- Desbaste con papel de carburo de silicio desde la número 180 hasta 1200.
- Se pulió en paño con alúmina de 0,5  $\mu\text{m}$  durante 10 minutos.
- Se efectuó un decapado químico en solución (10% HF, 45%  $\text{HNO}_3$  y 45% agua destilada), durante 4 segundos.
- Se mantuvo en baño ultrasónico durante 15 minutos.

- **Probetas con deposición de Nitrógeno.**

- Se pulió en paño con alúmina de 0,5  $\mu\text{m}$  durante 10 minutos.
- Se tomaron las probetas con deposición de Nitrógeno y se realizó un decapado químico en solución (10% HF, 45%  $\text{HNO}_3$  y 45% agua destilada), durante 4 segundos.
- Se mantuvo en baño ultrasónico durante 15 minutos.

- **Preparación del electrolito.**

- La solución que se utilizó fue de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 0.05 M el cual se mantuvo durante el proceso de anodizado a 25 °C.

El anodizado se obtuvo potencioestáticamente y se realizó en una celda con un cátodo de acero inoxidable 316 en el proceso, y con un baño electrolítico comúnmente usado para crecer este tipo de óxidos, en este caso  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 0.05. En el montaje se utilizó una fuente reguladora Termo EC con referencia EC570-90, manteniendo un voltaje de trabajo fijo de 29V, durante 12 minutos y el amperaje se mantuvo abierto de 200 mA, ver anexo 1.

#### 4.1.4 Crecimiento del biovidrio:

Los recubrimientos bioactivos se obtuvieron por incorporación iónica de plasma electroquímico, en una celda igual a la usada para la obtención de la capa de anodizado, para este fin se utilizó un electrolito de silicato de calcio, acetato de calcio hidratado y Calcio bis- (di-hidrógeno-fosfato)-monohidratado. Se variaron dos concentraciones de silicio (0.1 M y 0.05M), ver tabla 4.

Los grupos silanol formados en la superficie del vitrocerámico son los responsables de la formación de la capa de hidroxiapatita, al proporcionar sitios favorables para su nucleación y crecimiento. Su hipótesis la sustentan en el siguiente mecanismo de formación de la capa de hidroxiapatita sobre el vitrocerámico: los iones calcio se disuelven desde la superficie del vitrocerámico incrementando el producto de actividad iónica de la apatita en suero fisiológico artificial, mientras que la sílice hidratada en la superficie del vitrocerámico proporciona sitios favorables para la nucleación de la hidroxiapatita [45].

**Tabla 4.** Incorporación iónica por plasma electroquímico APQ.

REACTIVOS	CONCENTRACIÓN (G/L)	Peso en gr. Para 500 ml de sln.
Calcio bis- (di-hidrogeno-fosfato)- monohidratado (Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> * H <sub>2</sub> O)	6.3	3,214
Acetato de calcio-X hidratado (Ca(CH <sub>3</sub> CO O) <sub>2</sub> * H <sub>2</sub> O)	12.76	6,444
Ácido etilen-diamino-tetra-acético Sal disódica Dihidratada (Na <sub>2</sub> EDTA)	44.67	22,56
Silicato de calcio (CaSiO <sub>3</sub> )	0.1	5,808
	0.05	2,9

#### **4.1.5 Tratamiento térmico del recubrimiento dúplex obtenido:**

El tratamiento térmico efectuado a la capa dúplex de óxido se hizo en un horno de cámara marca CARBOLITE y consistió en una rampa de calentamiento lento de la muestra (10°C por minuto) hasta llegar a una temperatura de 650°C durante 2 horas, permitiendo así que ocurran cambios de fase u ordenamiento atómico. Generalmente el tratamiento térmico se lleva a cabo en hornos o muflas con o sin atmósfera. Se requiere emplear una rampa de calentamiento lenta, para impedir al máximo, la acumulación de esfuerzos residuales en la superficie del material y así evitar la ruptura del mismo por las diferencia de los coeficientes de dilatación térmica entre el metal y el recubrimiento.

#### **4.1.6 Nanoindentación:**

La prueba de indentación, consiste en presionar un indentador sobre la superficie dejando una marca o huella sobre el material, el instrumento de alta resolución registra continuamente la carga,  $P$  y la profundidad de penetración,  $h$  usando un penetrador que en la presente investigación fue un nanoindentador de punta Berkovich. Estos datos se utilizaron para obtener la carga frente a la profundidad de penetración de la curva ( $P$  vs  $h$ ). Las cantidades físicas importantes obtenidas a partir de la carga frente a la profundidad de penetración son: la carga máxima,  $P_{max}$ , la profundidad de penetración máxima,  $H_{max}$ , profundidad de penetración final y la rigidez de contacto. De acuerdo con el modelo O-P que es el más método comúnmente utilizado para obtener la dureza y el módulo Young de un material por nanoindentación instrumentada, la nanodureza  $H$  está expresada como:

$$H = P_{max}/A_{cr} \quad (1)$$

Donde  $P_{max}$  es la carga máxima aplicada y  $A_{cr}$  es el área verdadera de contacto entre el penetrador y el material.

El equipo Nanotec cuenta con un nanoindentador XP de MTS. En este nanoindentador la carga se aplica mediante una bobina electromagnética calibrada con una resolución de 50 nN. El desplazamiento que experimenta el indentador se mide mediante un transductor capacitivo con una resolución de 0,01 nm, Ver anexo 2.

El método de cálculo que se empleó para determinar estas propiedades se basó en los estudios realizados por Oliver y Pharr [46], que a su vez se basaron en los trabajos desarrollados por Hertz, Sneddon, y Doerner y Nix [47,48] acerca del contacto elástico entre un indentador de geometría conocida y un plano elástico.

La carga aplicada para este trabajo fue de 2 mN, y Las indentaciones se hicieron con una separación de 10 micras, para cada muestra.

#### **4.1.7 Tribología:**

El equipo utilizado para la prueba de pin sobre disco, fue uno construido de acuerdo a la norma ASTM G99-95 y que actualmente posee la Universidad Nacional de Medellín, que utiliza el método estándar ASTM G 99 – 95A, para pruebas de desgaste, ver anexo 3. La balanza que se utilizó para pesar las probetas fue una Sartorius CP225 D, la resolución es de +/- 0,01 mg (0,00001 g) para masas menores a 80 g, y para masas de 80-220 g (220 g es el máximo) la resolución es de 0,1 mg (0001 g), y el baño ultrasónico es un Elma LC 30H.

Los parámetros bajo los cuales se realizaron las pruebas fueron: un carga de 0,5 Kg-F, una velocidad de 0.05 m/s, durante un tiempo de 30 min y con 77 revoluciones por minuto (RPM). Inicialmente se pesaron los pines de Ti6Al4V ELI y las probetas de estudio. Una vez realizada la prueba se procedió a pesar los pines y las probetas de Ti6Al4V ELI nuevamente y se evaluaron respecto a las condiciones iniciales, finalmente se analizaron estos datos respecto a los parámetros establecidos.

#### **4.1.8 Angulo de contacto:**

La medición del ángulo de contacto se realizó mediante un equipo Dataphysics OCA 15 EC y el software SCA 20, el cual permitió obtener imágenes y los valores correspondientes de las superficies estudiadas. La tendencia hidrofóbica del sustrato es un parámetro importante para analizar los mecanismos de interacción entre las fases sólida y líquida. Se limpiaron químicamente con una solución de 10%

de HF, 45% de HNO<sub>3</sub> y 45% de agua destilada, con el fin de remover cualquier rastro de impurezas en la superficie. La operación del equipo se hizo en forma automática dejando caer una gota de volumen correspondiente a 2 µL de solución SBF, a una velocidad de 1 µL/s sobre una superficie de 3 cm<sup>2</sup>, lo suficiente para permitir la expansión de la gota, para efectos de validez se promedia 3 valores y se espera la estabilización del ángulo para cada condición estudiada.

#### **4.1.9 Espectroscopia de impedancia electroquímica:**

La evaluación del comportamiento electroquímico se realizó por Espectroscopia de Impedancia Electroquímica, también conocida como EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy) que permite analizar los recubrimientos protectores de forma cualitativa y cuantitativa. Esta última mediante la interpretación de circuitos equivalentes análogos. Se utiliza un montaje que consta de un en una celda plana, empleando un Potenciostato *Gamry* con un electrodo de calomel y un contraelectrodo de grafito.

Las condiciones de trabajo bajo las que operó el sistema corresponden a un potencial sinusoidal 30 mV, tiempo de estabilización de la celda 1 hora, rango de frecuencias [100000 – 0.01] Hz, densidad de datos 10 puntos por década, temperatura de la solución SBF 37°C, área expuesta de 0.64 mm<sup>2</sup>. Los elementos anexos al montaje son: el electrodo de grafito (contraelectrodo), electrodo de referencia Ag/AgCl, termómetro y el electrodo de trabajo, en este caso con las diferentes probetas de Ti6Al4V ELI.

## 5 RESULTADOS Y ANÁLISIS

En este capítulo se estudió la relación y el mejoramiento de las propiedades mecánicas y tribológicas de la aleación Ti6Al4V ELI, mostrando los resultados obtenidos a partir de la modificación superficial de la aleación de titanio mediante nitruración por descarga intensa de plasma y el recubrimiento dúplex de óxido al sustrato. A seguir se analiza el comportamiento de las películas de óxido obtenidas como resultado de la modificación superficial, en contacto metal-metal, bajo condiciones de carga y su relación con el coeficiente de fricción obtenido. Así mismo se obtienen características mecánicas propias del sustrato nitrurado con recubrimiento dúplex de óxido por indentación, y por último se analiza electroquímicamente por espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés).

### 5.1 RELACIÓN ENTRE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS Y TRIBOLÓGICAS DE Ti6Al4V ELI, NITRURADO MEDIANTE DESCARGA INTENSA DE PLASMA

En esta etapa se analizó el comportamiento tribológico, la rigidez y dureza de la superficie de la aleación Ti6Al4V ELI, después de realizar un tratamiento de nitruración por descarga intensa de plasma a temperaturas de 450, 480 y 520 °C. El par tribológico empleado, fue metal-metal (pin de Ti6Al4V ELI - disco de Ti6Al4V ELI con tratamiento), para el respectivo cálculo del coeficiente de fricción. Los ensayos de nanoindentación, se realizaron con una punta de ultra alta dureza de módulo de rigidez conocido, que permitió obtener la dureza promedio y el módulo de Young en GPa, de acuerdo a las normas ISO 14577 y ASTM G99-95 respectivamente. Para la caracterización del sustrato, se realizaron pruebas de AFM, SEM, DRX, obteniendo así características importantes del comportamiento elástico-plástico, antes y después de aplicarse la nitruración a la aleación por descarga intensa de plasma.

### 5.1.2 Generalidades

En la actualidad el desarrollo de biomateriales, en especial la aleación de Ti6Al4V ELI, está marcando el paso para la sustitución y refuerzo de diferentes regiones del sistema óseo humano, haciendo que se conviertan en una herramienta importante para la medicina y una opción vital para pacientes que buscan mejorar su bienestar. Estos materiales contrarrestan los efectos de funcionabilidad que puedan presentar, soportando los diferentes esfuerzos a que están sometidos, mejorando propiedades tribológicas y osteointegrándose de manera efectiva [49].

La nitruración de materiales metálicos, es una técnica bien conocida para mejorar su resistencia al desgaste y a la corrosión, disminuyendo así el coeficiente de fricción, y obteniendo mejores propiedades tribológicas [50]. Se obtiene utilizando diferentes métodos gaseosos. Para este trabajo, se planteó la necesidad de obtener un sustrato adecuado, con una dureza aceptable, en los cuales no hayan cambios de fase, se sugiere la necesidad de hacer una nitruración mediante el método de descarga intensa de plasma, la cual es un gas (rico en Nitrógeno) en el que una descarga eléctrica luminiscente genera iones de nitrógeno sobre el sustrato deseado, favoreciendo la difusión en el sustrato [51], esto para la aleación de Ti6Al4V ELI.

La nitruración por PVD es un proceso propio de la ingeniería de materiales por el cual los iones de un material pueden ser implantados en otro sólido, donde los iones implantados se distribuyen en una profundidad que oscila entre 200 y 2000 capas atómicas ( $0.05\mu\text{m}$  a  $0.5\mu\text{m}$ ) dependiendo del tipo de ion, del material base y de la energía del bombardeo. El máximo de concentración, que para los iones ligeros como Carbono o Nitrógeno puede superar el 50%, se sitúa a una cierta profundidad y luego disminuye gradualmente [52].

El mecanismo de descarga del gas de nitruración asistida, implica un complejo proceso de difusión, que es una combinación de la difusión reactiva a través del sustrato, donde se da la difusión de nitrógeno en el Ti6Al4V ELI y la posterior difusión reactiva de los nitruros formados con los componentes de la aleación.

El aumento de la nitruración alcanzada, en los procesos asistidos de descarga luminiscente, que durante mucho tiempo se ha informado [53], Se explica por el hecho de que aquí la superficie de nitruración se calienta más rápidamente gracias a la bombardeo de iones. Se observó que, durante el proceso de revestimiento iónico, la 'bombardeo o granallado' realizado por los iones que penetran, a una profundidad nanométrica, las capas formadas afecta a la densidad, composición de la fase y la microestructura de estas capas [54].

Las ventajas de la técnica incluyen: (i) una mayor eficiencia de ionización; (ii) las presiones de gas de operación más bajas; (iii) El flujo de alta energía de iones y neutros; y (iv) el bombardeo de flujo puede proporcionar la energía de activación para la reacción química y la síntesis de compuestos. Estas ventajas se traducen en importantes efectos beneficiosos, tales como: (i) una menor contaminación y las superficies más limpias; (ii) nitruros altamente deseables y de control microestructural; (iii) tratamiento a temperaturas relativamente bajas; (iv) mejora de forma significativa la cinética de difusión; y (v) zonas de difusión pueden ser producidos para servir como un precursor a los tratamientos de recubrimiento posteriores (tratamientos dúplex o tratamientos de recubrimiento funcionalmente graduadas-) que se pueden realizar en el mismo sistema [55,56].

El objetivo del presente trabajo fue el de proporcionar las pautas necesarias para analizar el comportamiento nanomecánico y nanotribológico, de la nitruración mediante el método de descarga intensa de plasma y proponer recomendaciones que conlleven al mejoramiento del sustrato.

### **5.1.3 Resultados y Discusión**

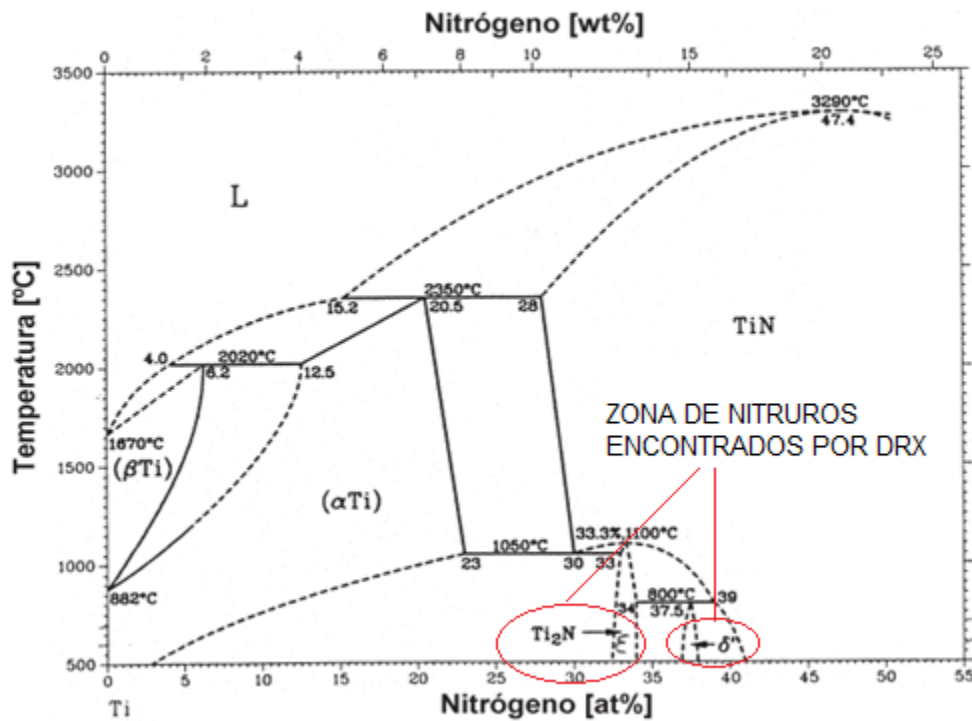
- **Caracterización de blanco y sustrato por nitruración:**

Se realizó la prueba de nanoindentación, utilizando un equipo marca Nanotec respectivamente, donde se evidencio el aumento deseado de la dureza con respecto a la aleación sin tratamiento, después de haber realizado la nitruración mediante descarga intensa de plasma. Se formaron nitruros de titanio  $\delta$  (TiN), para conteni-

dos de nitrógeno de 35% hasta valores superiores del 54% y para contenidos de nitrógeno situado en un rango estrecho de alrededor de 33% se forman nitruros  $\epsilon$  ( $\text{Ti}_2\text{N}$ ), como se puede observar en el diagrama de fase binario Ti-N en la figura 9 [57].

La microestructura obtenida de estos nitruros es diferente a la estructura base. Por ejemplo el nitruro  $\delta$  ( $\text{TiN}$ ) tiene una microestructura cubica centrada en las caras, mientras que el nitruro  $\epsilon$  ( $\text{Ti}_2\text{N}$ ) presenta una microestructura tetragonal centrada en el cuerpo [58].

**Figura 9.** Diagrama de fase del sistema binario Ti-N



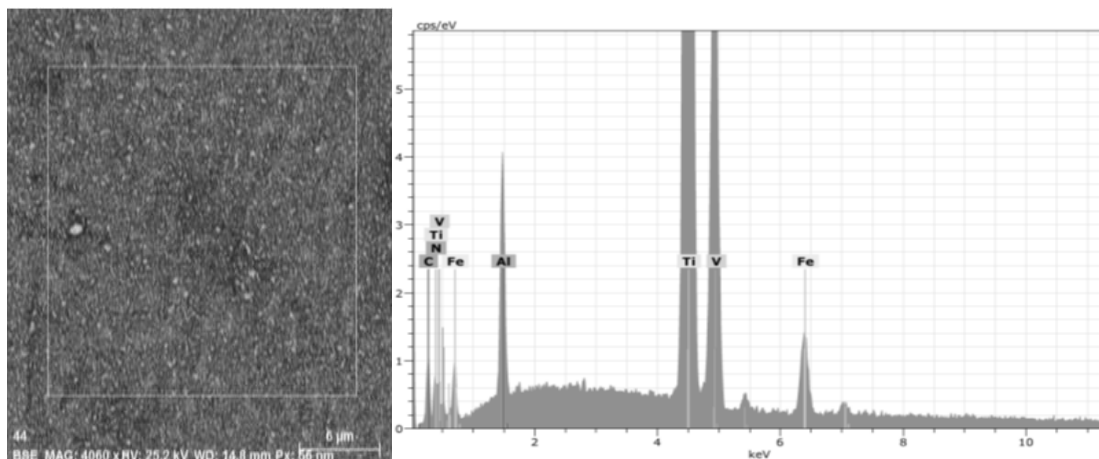
Esto se debe que al tener alta temperatura (por el método descarga intensa de plasma), la energía de ionización aumenta, aumentando la posibilidad de una mayor descarga ionizante (bombardeo iónico) sobre la superficie y por consiguiente mayor difusión de nitrógeno.

Al obtener una densidad elevada de productos sobre la superficie de la aleación lo que se interpreta es, que el factor de empaquetamiento aumenta disminuyendo la distancia interatómica, y por consiguiente disminuyendo la energía potencial, la

cual es la responsable de tener unidos los átomos. La consecuencia de lo anterior es el anclaje de dislocaciones producido por la difusión del nitrógeno en el sustrato del Ti6Al4V ELI, lo cual confirma el aumento de la dureza del material [58], indicando que el nitrógeno llegó a modificar la red de la aleación sin deformar notablemente su microestructura, pero brindando el cambio deseado y esperado [59,60].

El nitrógeno incorporado en la red o microestructura de la aleación, no se detectó por SEM realizado después del decapado, pero si antes de este proceso químico (figura 10), lo cual puede indicar que el nitrógeno incorporado en la red es elemental y de difícil detección por esta técnica.

**Figura 10.** SEM realizado a la muestra inmediatamente después de la deposición de Nitrógeno (U.N de Medellín).



Bajo el efecto del campo eléctrico, se mejora la actividad de los átomos de nitrógeno al ser afectada por los iones de alta energía, y se incrementa la eficiencia de nitruración. Además, los iones con cargas positivas tienen una tendencia a moverse hacia el cátodo. Por lo tanto, la pulverización catódica de las muestras de la aleación de Ti6Al4V ELI se inhibe eficazmente. La integridad de la superficie se mejora y la rugosidad de la superficie se reduce obviamente [61].

Por lo tanto, es razonable para obtener una capa de nitruración con alta resistencia al desgaste y baja rugosidad de la superficie mediante el uso del fenómeno de

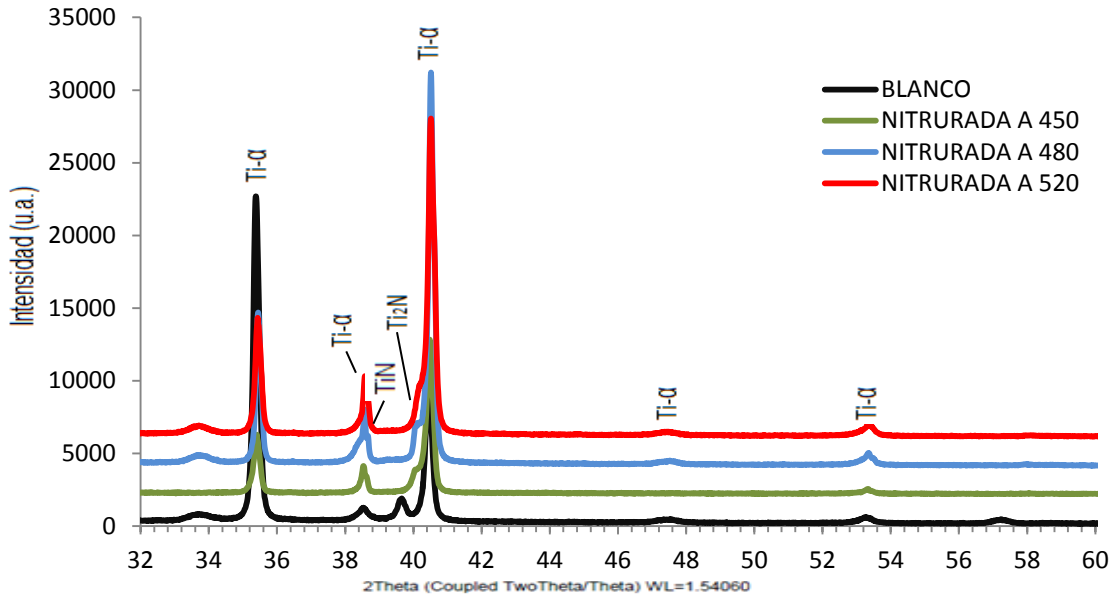
descarga de cátodo asistido, cuando existen átomos de nitrógeno activos intensivos y bombardeos de iones débiles simultáneamente [61].

En el análisis realizado por DRX, los posibles cambios generados por el tratamiento de nitruración, en la microestructura podrían manifestarse a escalas muy pequeñas en la superficie, y por lo tanto era necesario considerar una óptima evaluación para encontrar fases cristalinas en formación.

La Figura 11 demuestra lo anteriormente expuesto y confirma lo inicialmente descrito en la difusión del Nitrógeno, el cual bajo el efecto del campo eléctrico, se mejora la actividad de los átomos de nitrógeno al ser afectada por los iones de alta energía, y se incrementa la eficiencia de nitruración. Permitiendo así identificar pequeñas modificaciones o desplazamientos, producto de los cambios en los parámetros de red inducido por el nitrógeno, el cual fue incorporado en la microestructura [62,63].

Las modificaciones en los sustratos, se observan como picos adicionales en las muestras nitruradas a 450, 480 y 520°C en comparación con la muestra no tratada figura 11. Estos picos se encontraron en las reflexiones  $2\Theta = 38,2$  para el nitruro  $\delta$ -TiN y  $2\Theta = 40,2$  para el nitruro  $\epsilon$ -Ti<sub>2</sub>N, los cuales se difunden, distorsionando la red, posibilitando el aumento de la dureza y módulo de Young, que además puede mejorar las propiedades tribológicas del sustrato, disminuyendo el coeficiente de fricción con el aumento de la temperatura [61] [64].

**Figura 11.** Superposición de los perfiles de difracción haz rasante. base de datos PDF-2 del International Centre for Diffraction Data (ICDD).

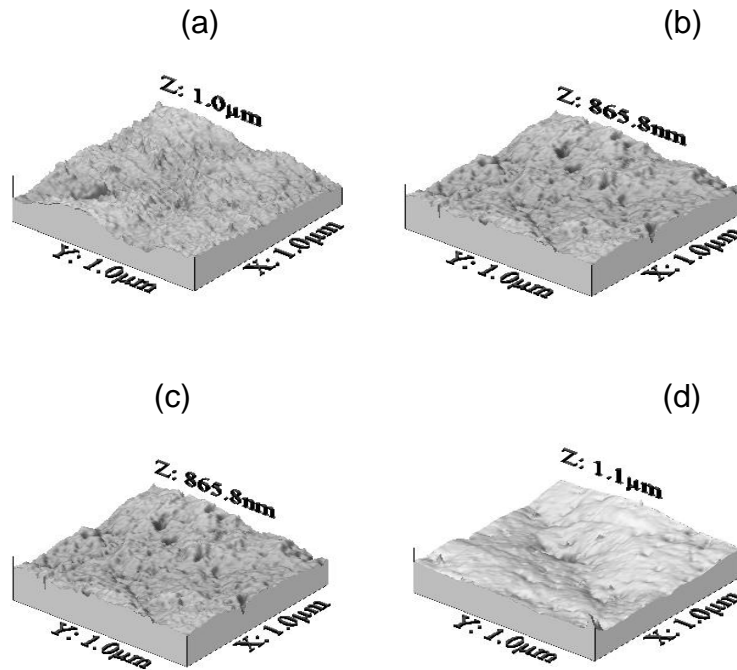


La aparición de nitruros a bajas temperaturas (para la investigación entre 450 y 520°C), inciden directamente en la dureza obtenida por el sustrato, y es confirmada por otros autores que obtuvieron nitruros por debajo de los 773 K,  $\epsilon$ -Ti<sub>2</sub>N y  $\delta$ -TiN los cuales están claramente presentes para una atmósfera N / H = 3/2, después de un tratamiento de más de 240 min [64]

El efecto de la descarga intensa de plasma en la composición sobre la superficie del Ti-6Al-4V ELI, es una función muy compleja de los parámetros del proceso: tiempo de tratamiento, la proporción de nitrógeno, temperatura de la muestra y la presión total durante el tratamiento, corroborando variables descritas por otros autores [64].

Así mismo en el AFM se realizó la topografía en un equipo diCP II Veeco en modo contacto, con un área de trabajo 50µm x 50µm. En la figura 12 se muestra la topografía de las muestras, en la cuales se evidencia un notable cambio de rugosidad.

**Figura 12.** Micrografías AFM de probetas nitruradas:  
a) blanco b) 450°C, c) 480 y d) 520°C.



Comparando entre las muestras sin tratamiento de nitruración con las nitruradas, se observa que los sustratos nitrurados disminuyen su rugosidad con el incremento de la temperatura, lo cual se atribuye al efecto que produce la incorporación de nitrógeno en el sustrato. Esta tendencia es confirmada en los valores obtenidos de Ra, presentada posiblemente por el factor de empaquetamiento en la red cristalina, el cual disminuye las distancias interatómicas, y por consiguiente disminuye la energía potencial [58, 59], que es responsable de tener unidos los átomos. Dando como resultado el alisamiento de la superficie del sustrato a medida que hay difusión de nitrógeno con el efecto del aumento de la temperatura, y el aumento de la dureza, ver tabla 5. Para los cálculos respectivos de la tabla 5, se realizaron varios perfiles de rugosidad en distintas direcciones con la medición de microscopia de fuerza atómica. Estos perfiles sirvieron 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 (4):

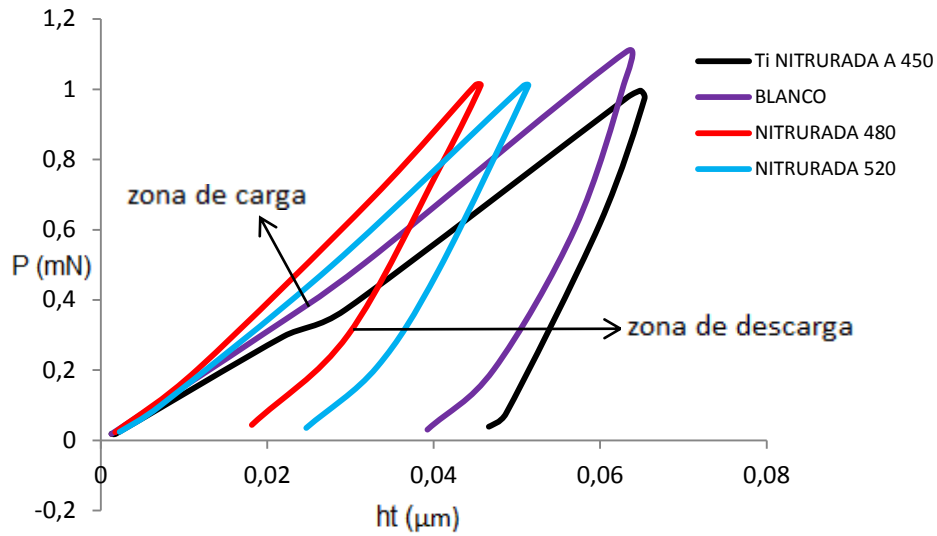
$$Ra = \frac{1}{lm} \int_0^{lm} |y| dx \quad Rq = \sqrt{\frac{1}{lm} \int_0^{lm} y^2(x) dx} \quad (4)$$

**Tabla 5.** Valores de rugosidad RMS y Ra para las diferentes muestras.

Muestras	RMS (nm)	Ra (nm)	DUREZA POR NA- NOINDENTACIÓN GPa
<b>Blanco</b>	70,25	69,47	3,9 ± 0,2
<b>Nitrurada a 450°C</b>	63,91	49,22	6,4 ± 0,4
<b>Nitrurada a 480°C</b>	39,30	31,57	9,8 ± 0,4
<b>Nitrurada a 520°C</b>	29,29	23,19	7,9 ± 0,3

La figura 13 muestra las gráficas obtenidas mediante nanoindentación con la variación de la temperatura, esta indica la forma en que se realizó la prueba de carga hasta un punto máximo, seguida de una descarga. Estas curvas no son lineales. Los datos de descargas se utilizan para determinar las propiedades mecánicas sobre la base de la teoría de indentación, en la cual, la porción de la descarga inicial de la curva de carga-profundidad representa la recuperación puramente elástica [66].

**Figura 13.** Graficas de nanoindentación P Vs ht.



La teoría desarrollada para el cálculo de dureza mediante ensayos de nanoindentación supone que el material es idealmente elastoplástico y que el material se hunde alrededor del indentador [65]. A partir de la curva de carga-profundidad, el módulo elástico y la dureza se calculan sobre la base de los métodos propuestos por Oliver y Pharr [66]. Las ecuaciones utilizadas son:

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}S}{2\sqrt{A}} \quad (2)$$

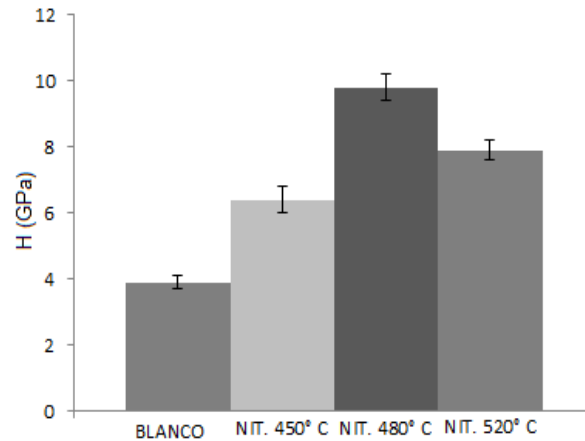
Donde A es el área de contacto del penetrador, y  $E_r$ , es el módulo reducido, este se define por:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1-\nu_m^2)}{E_m} + \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i} \quad (3)$$

Donde  $E_m$  y  $\nu_m$  son el módulo de Young y el coeficiente de Poisson del material indentado respectivamente, y  $E_i$  y  $\nu_i$  los del indentador. La dureza de la aleación H, se define como la carga máxima,  $P_{max}$ , dividido por el área proyectada de la indentación bajo esta carga, es decir,  $H = P_{max} / A_{max}$ . (1)

Comparando el estado inicial del sustrato sin nitrurar con el sustrato nitrurado, se observa un aumento de la dureza, cumpliendo en principio con el propósito de la investigación de obtener una dureza adecuada, entre  $6,4 \pm 0,4$  y  $9,8 \pm 0,4$  GPa, ver figura 14.

**Figura 14.** Dureza obtenida por nanoindentación en GPa.



Una dureza más elevada, por encima de 10 GPa, hace que la superficie sea muy rígida, no amortiguando y haciendo que la carga no se distribuya adecuadamente, con lo cual no lograría un mejor acople entre el material base y el recubrimiento [67], (un sustrato muy rígido ocasionaría fragilidad en la capa nitrurada).

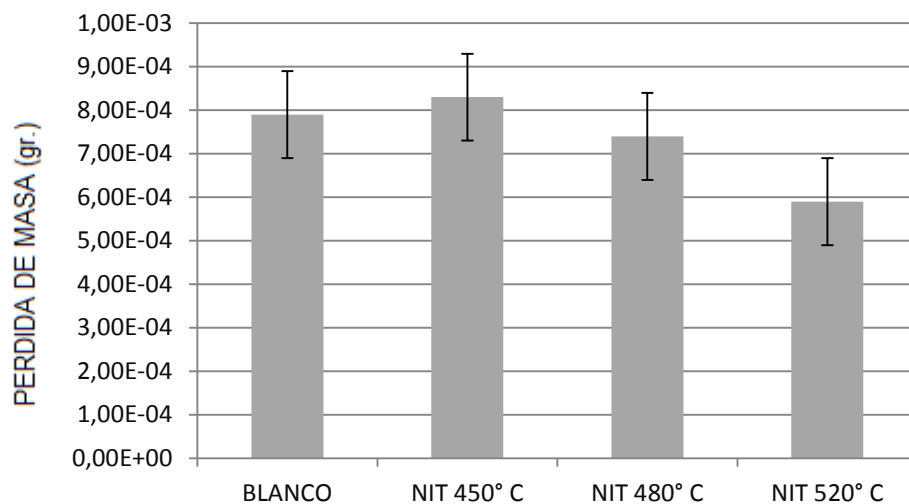
Así mismo, se observa una disminución en el módulo de Young, tabla 6; lo cual indica que aumenta su comportamiento plástico y su capacidad de resistir cargas sin deformarse, aumentando su capacidad de recuperación [68]. Esto, debido a que disminuye la energía potencial, suponiendo una disminución en las distancias interatómicas del material base Ti6Al4V ELI, logrando disminuir su rigidez y evitando que cuando sea sometida a grandes esfuerzos, soporte la delaminación y la producción de partículas en forma de debris, desacelerando así su degradación.

**Tabla 6.** Dureza y Modulo de Young obtenidos por nanoindentación.

No. DE PRO-BETA	TIPO DE TRATAMIENTO	DUREZA POR NANOINDENTACIÓN GPa	MODULO DE YOUNG GPa
Ti-1	SIN NITRURAR	3,9 ± 0,2	271,8 ± 25,4
Ti-2	NITRURADA 450° C	6,4 ± 0,4	197,7 ± 8,1
Ti-3	NITRURADA 480° C	9,8 ± 0,4	161,7 ± 6,1
Ti-4	NITRURADA 520° C	7,9 ± 0,3	145,5 ± 2,4

Los resultados de la prueba de desgaste de las muestras después de ser sometidas a la prueba de Pin sobre Disco se relacionan en la tabla 7 las cuales indican, que la pérdida de masa disminuye a medida que aumenta la temperatura de nitruración por descarga intensa de plasma, figura 15. Las imágenes de SEM de las pistas de desgaste se presentan en la Figura 17.

**Figura 15.** Pérdida de masa (en gr.) obtenida en prueba de pin sobre disco.



El tratamiento de nitruración por descarga intensa de plasma conduce a un buen comportamiento tribológico, reduciendo el desgaste y la fricción de la aleación Ti6Al4V ELI, lo cual se traduce en baja pérdida de masa, este comportamiento

también lo reportan otros autores incluso bajo altas cargas aplicadas (hasta 35N) [69].

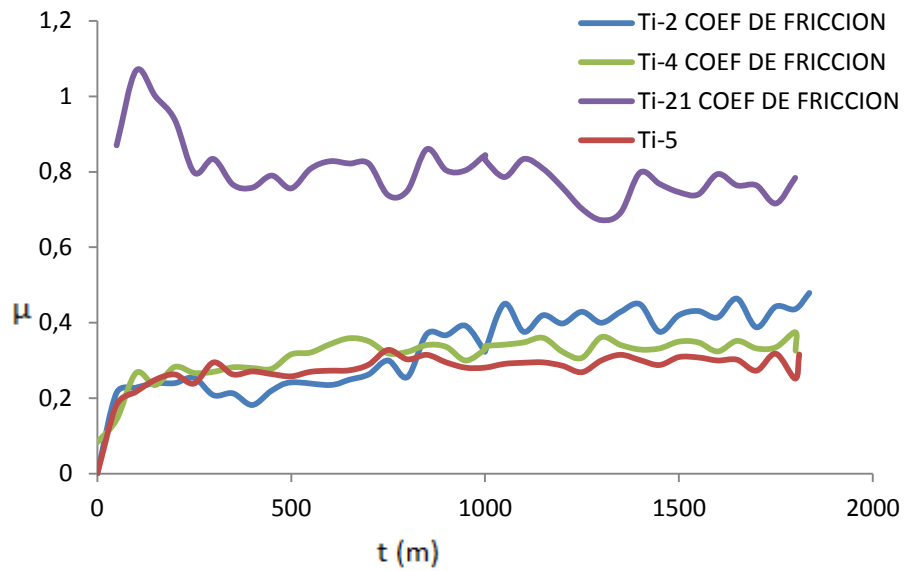
**Tabla 7.** Coeficiente de fricción y pesos después de efectuada la prueba de pin sobre disco.

No. DE PROBE-TA	TIPO DE TRATA-MIENTO	PESO DE PROBETA INICIAL gr	PESO DE PROBETA FINAL gr	DIFERENCIA gr	COEFICIENTE DE FRICCIÓN $\mu$
Ti-1	SIN NITRU-RAR	1.35334	1.35255	$7,9E-4 \pm 1E-5$	$0,78 \pm 0,02$
Ti-2	NITRURADA 450° C	1.29155	1.29072	$8,3E-4 \pm 1E-5$	$0,29 \pm 0,02$
Ti-3	NITRURADA 480° C	1.29749	1.29675	$7,4E-4 \pm 1E-5$	$0,34 \pm 0,01$
Ti-4	NITRURADA 520° C	1.31151	1.31092	$5,9E-4 \pm 1E-5$	$0,32 \pm 0,02$

El coeficiente de fricción de la muestra no tratada aumentó de 0,6 a 1,2 inicialmente, estabilizándose al final de la prueba entre  $0,78 \pm 0,02$  (figura 16), el cual es elevado comparado con las muestras nitruradas, que presentaron un bajo coeficiente de fricción lo cual indica que el tratamiento utilizado es adecuado y disminuye a medida que aumenta la temperatura[70].

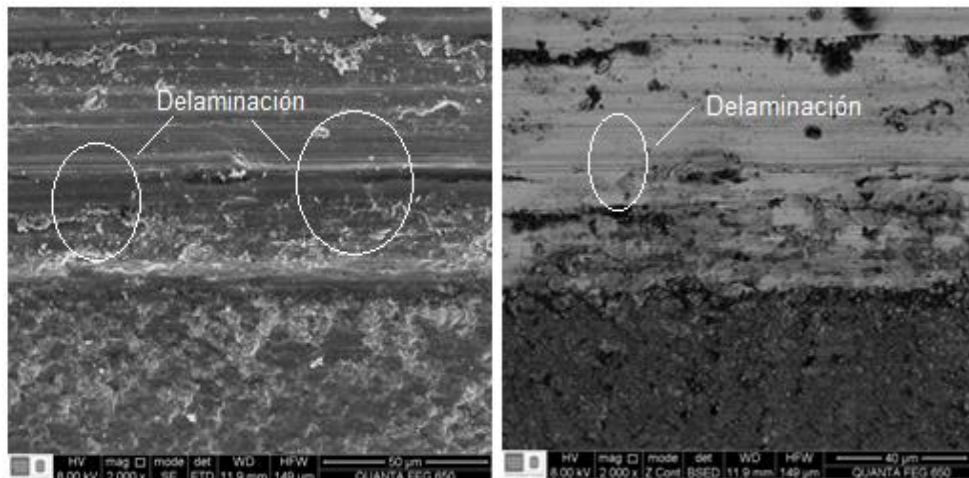
Estos valores indican la buena resistencia al desgaste que el material nitrurado por descarga intensa de plasma mostró al inicio de los ensayos, pero que al final se deteriora superficialmente como se observa en la microscopia FESEM, es decir, en forma de láminas separadas, ver figura 17. La pérdida de masa por debris implica el deterioro acelerado de las superficies de las aleaciones de titanio. La disminución del coeficiente de fricción y el aumento en la dureza que adquiere en el proceso de nitruración la aleación Ti6Al4V ELI, hace que el fenómeno de la pérdida de masa por debris al final de la prueba por pin sobre disco no se presente, ver figura 17, siendo remplazado por una delaminación superficial del sustrato, la cual podría indicar el efecto que causó la incorporación de nitrógeno en la red, disminuyendo la rugosidad y mejorando sus propiedades elasticoplásticas [69,70].

**Figura 16.** Comportamiento de la fricción con respecto al tiempo.



Es interesante observar que el recubrimientos por descarga intensa de plasma mostró una zona de transición de deslizamiento, de un régimen de baja fricción y desgaste insignificante a un régimen de fricción y desgaste moderado, esto indica que la forma en que se produce este desgaste podría estar relacionado con la vida útil de los revestimientos en si [69].

**Figura 17.** SEM obtenido de las muestras nitruradas por PVD y la Muestra no nitrurada.



Para la muestra sin nitrurar la masa perdida calculada es de aproximadamente  $0,00079 \pm 0,01$  mg ( $0,00001$  g), ver tabla 6. El coeficiente de fricción de las muestras nitruradas (Figura 16) varía de aproximadamente 0,155 a 0,337 inicialmente, estabilizándose al final en 0,276 a 0,290 (para las muestras nitruradas a 450 y 520°C) y de 0,155 a 0,337 inicialmente, estabilizándose al final de la prueba en 0,419 a 0,396 (para la muestra nitrurada a 480°C). El peso perdido calculado es de aproximadamente  $0,00083 \text{ g} \pm 0,01$  mg ( $0,00001$  g) para la muestra nitrurada a 450 °C, de  $0,00074 \text{ g} \pm 0,01$  mg ( $0,00001$  g) y de  $0,00059 \text{ g} \pm 0,01$  mg ( $0,00001$  g). Por lo tanto, las pruebas indican que el comportamiento de la resistencia al desgaste de las muestras nitruradas es mejor a la muestra no tratada, indicando que la temperatura favorece las propiedades tribológicas de la aleación Ti6Al4V ELI, siendo de estas la mejor de 520 °C.

- **Conclusiones**

- El proceso de nitruración mediante descarga intensa de plasma favorece la oxidación de la aleación Ti6Al4V ELI, conllevando a un alisamiento o disminución de la rugosidad, tal como se verificó en los resultados obtenidos por microscopia de fuerza atómica MFA; indicando que es posible que se favorezca la ubicación del oxígeno en los puntos de más baja energía lo cual mejora sus propiedades tribológicas.
- La variación del módulo de Young y el incremento de la dureza superficial de la aleación Ti6Al4V ELI, conlleva al aumento de la zona plástico-elástica garantizando que el nivel o capacidad de deformación aumente, y mejorando así su capacidad de resistir esfuerzos de tensión y compresión. Esto confirma que el método utilizado de nitruración por PVD mediante descarga intensa de plasma dio como resultado los efectos esperados, mejorando así sus propiedades mecánicas, y por consiguiente, su utilización y estudio en posibles futuros remplazos para prótesis del cuerpo humano.

- El tratamiento de nitruración por descarga intensa de plasma conduce a un buen comportamiento tribológico, reduciendo el desgaste y la fricción de la aleación Ti6Al4V ELI, lo cual se indica una baja pérdida de masa a medida que se incrementa la temperatura. Este comportamiento está estrechamente ligado con la disminución del coeficiente de fricción, el aumento de la zona elasticoplástico y la forma en que pierde masa, la cual es delaminación, evitando así la formación de debris.

## **5.2 RELACIÓN ENTRE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS Y TRIBOLÓGICAS DE Ti6Al4V ELI, NITRURADO CON TRATAMIENTO SUPERFICIAL DE CAPA DUPLEX DE OXIDO.**

Actualmente el material metálico más ampliamente utilizado como material de implante en seres humanos es el titanio y sus aleaciones, los cuales poseen una excelente resistencia a la corrosión y alta biocompatibilidad. Sin embargo, las aleaciones de Ti, presentan deficiencias, a largo plazo, en cuanto a sus propiedades tribológicas se refiere.

El objetivo principal en este segmento de la investigación, consiste en analizar el mejoramiento de las propiedades mecánicas de la aleación Ti6Al4V-ELI empleada en artroplastia, partiendo de la aleación mejorada con tratamiento de nitruración por PVD mediante DESCARGA INTENSA DE PLASMA a temperaturas de 450, 480 y 520°C, a la cual se le aplicó una capa dúplex de óxido ( $\text{TiO}_2/\text{CaOPO}_5\text{SiO}_2$ ) con respecto a la aleación base. Posteriormente se realizaron los estudios respectivos de las propiedades mecánicas, mediante ensayos de nanoindentación y tribología, de acuerdo a las normas ISO 14577 y ASTM G99-95 respectivamente. También como apoyo a lo anterior y para la caracterización de la capa dúplex de óxido, se realizaron pruebas de DRX, AFM, SEM, antes y después del proceso, obteniendo así características importantes del comportamiento nanomecánico y nanotribológico, y analizando también su oseointegración. Cabe destacar que la disminución del módulo de Young, proporcionó un aumento de la zona elástico-plástica, lo que conllevó también en el mejoramiento de sus propiedades tribológicas dándose una baja delaminación y poca pérdida de masa.

### 5.2.2 Generalidades

Las características biomecánicas y biológicas que afectan a la duración a largo plazo de las prótesis de artroplastia son importantes en el avance científico, involucrando directamente el bienestar de los pacientes, haciendo que se mantengan a la vanguardia de la ciencia básica y los esfuerzos de investigación en el desarrollo de recubrimientos protectores. El desarrollo de biomateriales, en especial la aleación de Ti6Al4V ELI, está marcando el paso para la sustitución y refuerzo de diferentes regiones del sistema óseo humano, haciendo que estos se conviertan en una herramienta importante para la medicina y una opción vital para pacientes que buscan mejorar su bienestar. Estos materiales contrarrestan los efectos de funcionabilidad que puedan presentar, soportando los diferentes esfuerzos a que están sometidos, mejorando propiedades tribológicas y osteointegrándose de manera efectiva [71].

Las distribuciones de esfuerzos inadecuados en la interface hueso-implante puede conducir a insuficiencia interfacial. Por lo tanto, los implantes metálicos pueden estar recubiertos con materiales bioactivos con buena adhesión al metal y que podría promover la formación de hidroxiapatita (HAP), el componente inorgánico de hueso natural, y la unión al tejido óseo. Los vidrios bioactivos basados en mezclas de los óxidos de silicio, sodio, potasio, calcio, y magnesio, se han obtenido por deposición técnica de esmaltado en la superficie de metal con la subsiguiente recocido entre 800-900 ° C [72-74].

La nitruración de materiales metálicos, es una técnica bien conocida para mejorar su resistencia al desgaste y a la corrosión. En la presente investigación se utilizó la nitruración por PVD mediante el método de *DESCARGA INTENSA DE PLASMA*. La técnica permite una combinación de tratamientos de difusión de plasma con deposición de vapor asistida por plasma y síntesis química - reacción. La Intensificación de plasma se logra mediante el uso de una descarga luminiscente triodo permitiendo tratamientos superficiales a temperaturas relativamente bajas

(típicamente  $< 500^{\circ}\text{C}$ ). En este sistema en particular, la emisión termoiónica se utiliza para intensificar la descarga luminiscente, en donde los electrones emitidos son atraídos por un electrodo positivo (ánodo auxiliar), aumento de energía y en su camino chocar e ionizar las moléculas del gas en el plasma [75,76].

Pero esto no es suficiente, si se busca que la prótesis dure y sea osteointegrable, por lo que se debe mejorar la forma de aumentar su vida útil mediante recubrimientos apropiados. La aplicación de películas dúplex de óxidos de  $\text{TiO}_2/\text{CaOPO}_5\text{SiO}_2$ , que combinen adherencia y que soporten diferentes cargas, comportándose de forma adecuada, desde el punto de vista tribológico, es el objetivo de este estudio.

Una gran variedad de recubrimientos de superficie osteointegrables [77,78] se han descrito para su uso en artroplastia total de la articulación, incluyendo la hidroxiapatita (HA) [79-82], fosfato de calcio (CaP) cerámica [83], apatitas biocinéticas [84], y vidrios bioactivos [85,86].

Además de lo anterior, el anodizado es una de las técnicas electrolíticas que se utilizó en la modificación superficial del sustrato a través de la cual se pueden obtener, de manera artificial y/o controlada, películas de óxido de mayor espesor y con mejores características de protección que las capas naturales o formadas de manera espontánea [87].

El titanio y sus aleaciones puede ser anodizadas en soluciones ácidas o básicas bajo condiciones potencioestáticas (voltaje constante) o galvanostáticas (corriente constante), para obtener una capa anódica. Las películas anódicas obtenidas en soluciones base fosfato, tales como  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  no son conductoras. Durante el anodizado, se establece un límite para el crecimiento del espesor de la película de óxido, más allá del cual ocurre el rompimiento de la película [88,89]. La obtención del anodizado se realizó mediante de un proceso de anodizado por plasma electroquímico, por debajo del límite dieléctrico de la capa de óxido para así evitar la generación de poros no deseados y desordenados.

La obtención de los recubrimientos bioactivos se realizó por incorporación iónica de plasma electroquímico. Se entiende que los grupos silanol formados en la superficie del vitrocerámico son los responsables de la formación de la capa de hidroxiapatita, al proporcionar sitios favorables para su nucleación y crecimiento. Su hipótesis la sustentan en el siguiente mecanismo de formación de la capa de hidroxiapatita sobre el vitrocerámico: los iones calcio se disuelven desde la superficie del vitrocerámico incrementando el producto de actividad iónica de la apatita en suero fisiológico artificial, mientras que la sílice hidratada en la superficie del vitrocerámico proporciona sitios favorables para la nucleación de la hidroxiapatita.

### 5.2.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

- **Caracterización de blanco y sustrato nitrurado por PVD con capa dúplex de óxido:**

Se realizó la prueba de nanoindentación, utilizando un equipo marca Nanotec respectivamente, donde se evidenció el aumento deseado de la dureza con respecto a la aleación sin tratamiento, después de haber realizado la nitruración mediante descarga intensa de plasma.

En el método de descarga intensa de plasma, la energía de ionización aumenta, aumentando la posibilidad de una mayor descarga ionizante (bombardeo iónico) sobre la superficie y por consiguiente mayor difusión de nitrógeno. Al obtener una elevada densidad de productos sobre la superficie de la aleación lo que se interpreta es, que el factor de empaquetamiento aumenta disminuyendo la distancia interatómica, y por consiguiente disminuyendo la energía potencial, la cual es la responsable de tener unidos los átomos. La consecuencia de lo anterior es el anclaje de dislocaciones producido por la difusión del nitrógeno en el sustrato del Ti6Al4V-ELI, lo cual confirma el aumento de la dureza del material [90], indicando

que el nitrógeno llego a modificar la red de la aleación sin deformar notoriamente su microestructura, pero brindando el cambio deseado y esperado [90,91].

Bajo el efecto del campo eléctrico, se mejora la actividad de los átomos de nitrógeno al ser afectada por los iones de alta energía, y se incrementa la eficiencia de nitruración. Además, los iones con cargas positivas tienen una tendencia a moverse hacia el cátodo. Por lo tanto, la pulverización catódica de las muestras de la aleación de Ti6Al4V ELI se inhibe eficazmente. La integridad de la superficie se mejora y la rugosidad de la superficie se reduce obviamente [92].

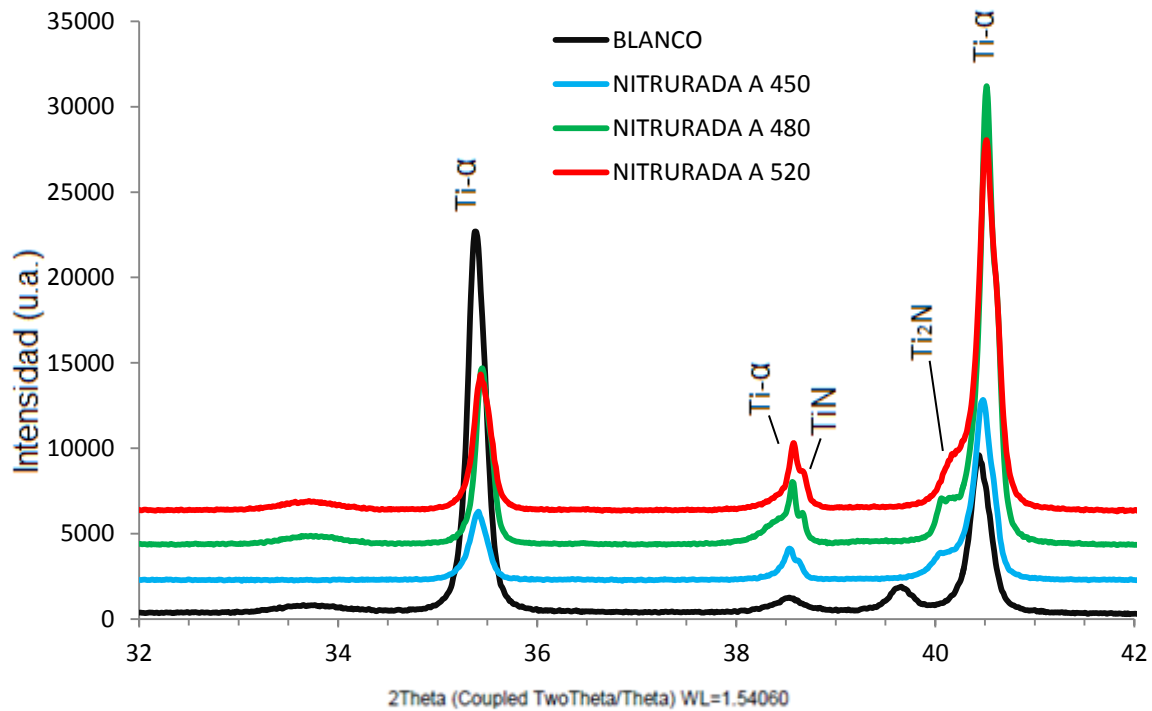
Por lo tanto, es razonable para obtener una capa de nitruración con alta resistencia al desgaste y baja rugosidad de la superficie mediante el uso del fenómeno de descarga de cátodo asistido, cuando existen átomos de nitrógeno activos intensivos y bombardeos de iones débiles simultáneamente [92].

En la caracterización mediante difracción de rayos X (DRX) 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. Los posibles cambios generados por el tratamiento de nitruración por PVD en la microestructura podían manifestarse a escalas muy pequeñas de la superficie, y por lo tanto era necesario considerar una óptima evaluación superficial y así evaluar la aparición de fases cristalinas. La Figura 18 demuestra lo anteriormente expuesto y confirma lo inicialmente descrito en la difusión del Nitrógeno, el cual bajo el efecto del campo eléctrico, se mejora la actividad de los átomos de nitrógeno al ser afectada por los iones de alta energía, y se incrementa la eficiencia de nitruración. Permitiendo así identificar pequeñas modificaciones o desplazamientos, productos de los cambios en los parámetros de red inducido por el nitrógeno, el cual fue incorporado en la microestructura [93,94].

La aparición de nitruros a bajas temperaturas (para nuestro caso entre 450 y 520°C), inciden directamente en la dureza obtenida por el sustrato, y es confirma-

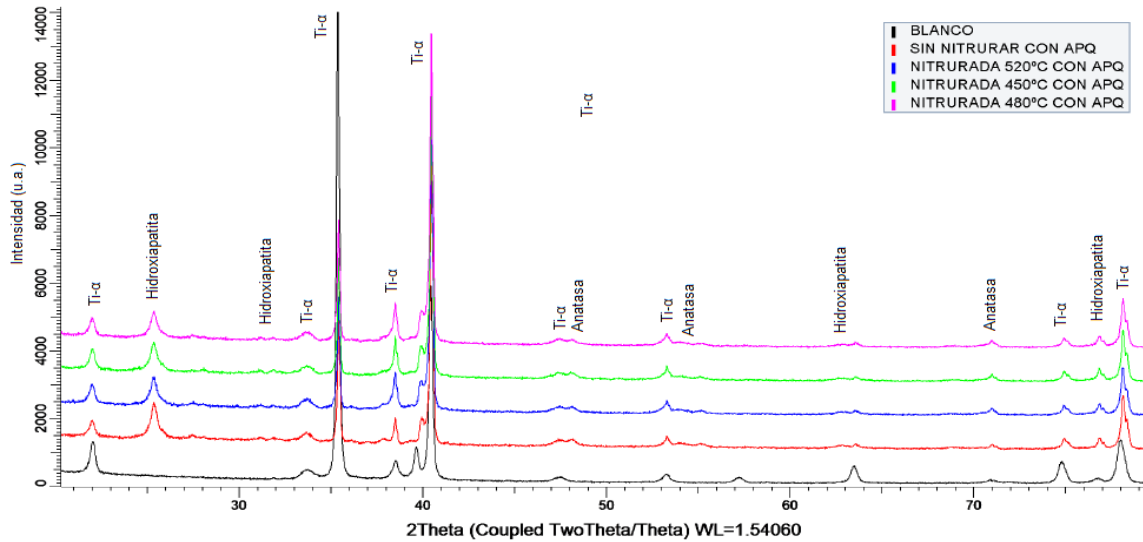
da por otros autores que obtuvieron nitruros por debajo de los 773 K,  $\epsilon$ -Ti<sub>2</sub>N y  $\delta$ -TiN los cuales están claramente presentes para una atmósfera N / H = 3/2, después de un tratamiento de más de 240 min [95]

**Figura 18.** Superposición de los perfiles de difracción haz rasante.



La figura 19 muestra la superposición de los perfiles de las diferentes muestras estudiadas (nitruradas a 450, 480 y 520 °C con capa dúplex de óxidos, blanco y blanco con capa dúplex de óxidos), en los cuales se observa la presencia de fases cristalinas tales como la anatasa y rutilo, típicos productos de oxidación anódica del Titanio. Su formación se encuentra influenciada por la composición del electro-lito y la densidad de corriente los cuales inciden directamente en la morfología y estructura de la película de óxido anódico [96].

**Figura 19.** Superposición de los perfiles de difracción haz rasante para el blanco y muestras nitruradas.



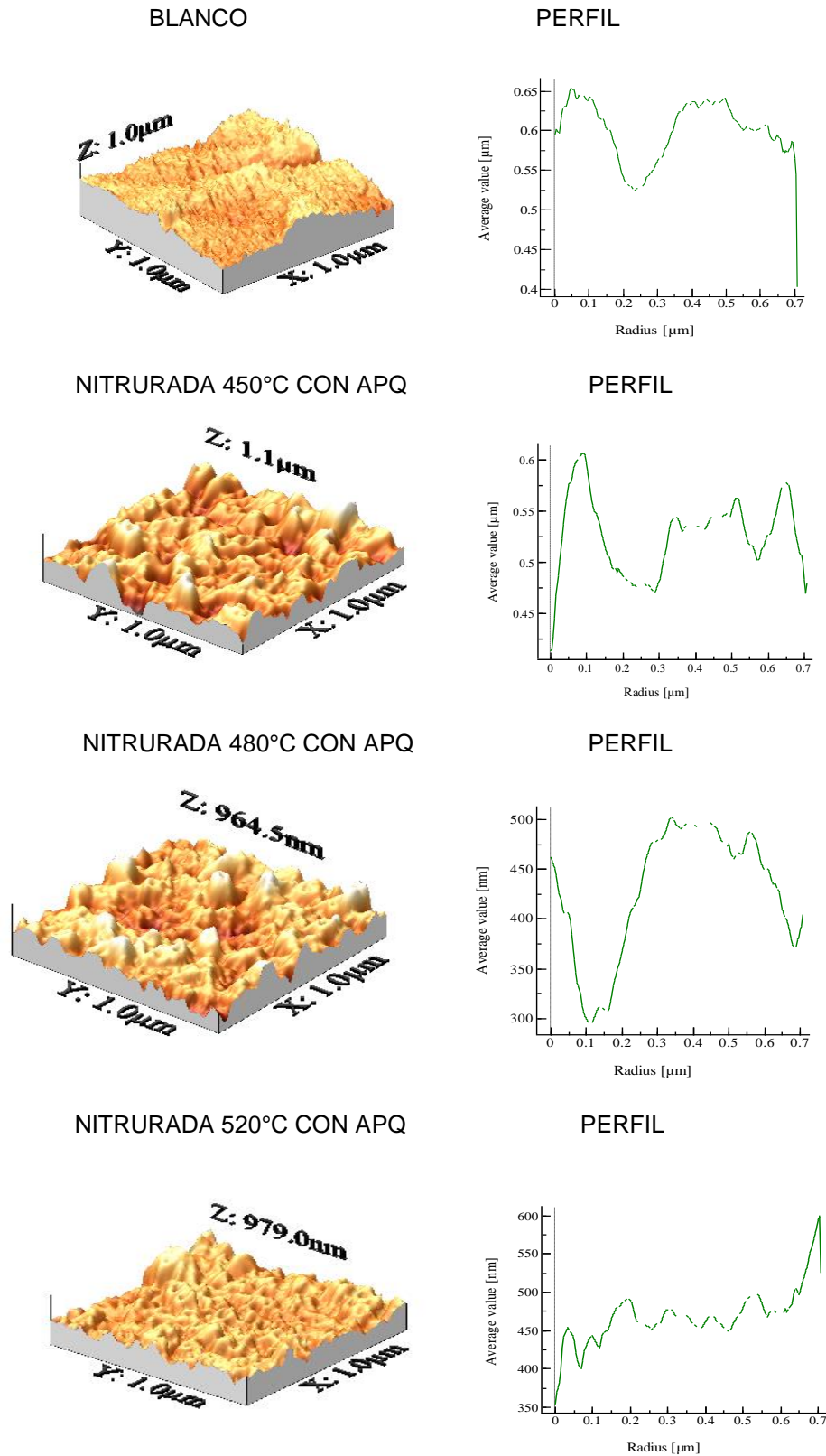
Por su parte la aparición de la hidroxiapatita se debe a las relaciones Ca/P suministrados por los grupos silanol formados en la superficie del vitrocerámico.

El tratamiento térmico efectuado a las muestras a 650°C, no mostró cambios en cuanto a la intensidad y ancho de los picos y esto afirma lo expuesto en otras investigaciones [97,98], las cuales hacen referencia de una cristalinidad más acentuada en los recubrimientos con tratamientos térmicos por encima de 800°C.

Así mismo el AFM, se realizó en un equipo diCP II Veeco en modo contacto, el área de trabajo evaluada fue de 50µm x 50µm. En la figura 20 se muestra la topografía de las muestras, en la cuales se evidencia el cambio de rugosidad al combinar las diferentes de nitruración y crecimiento dúplex de óxidos.

Este efecto encontrado en las superficies nitruradas (de alisamiento), se debe al posible crecimiento ordenado del APQ sobre la superficie (planos de crecimiento), y además a una mejor interacción del oxígeno que participa en el APQ por el efecto cristalino que da la incorporación de nitrógeno en la red, asociándose con otros iones para la conformación final de la película [99].

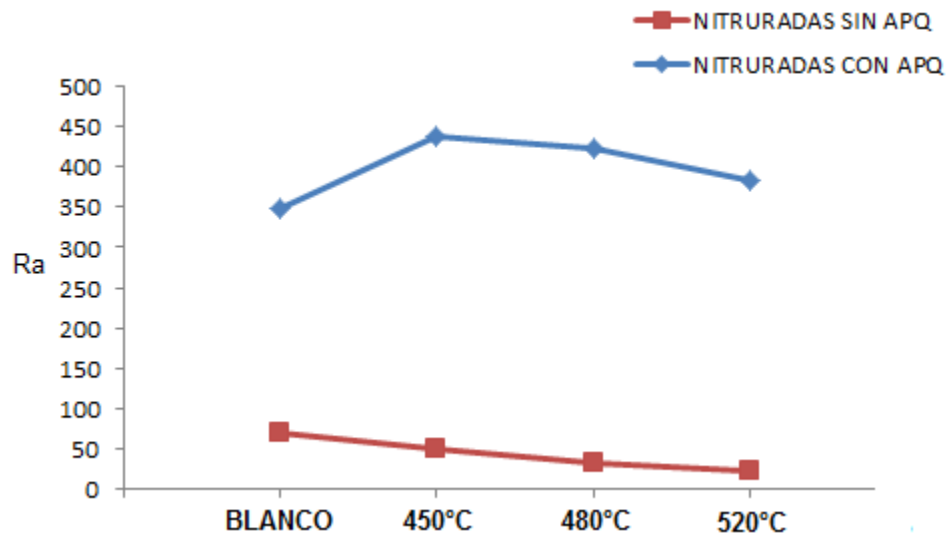
**Figura 20.** Imágenes AFM de probetas nitruradas con capa dúplex de óxido: 450, 480, 520 °C y blanco.



Comparando las probetas sin tratamiento de nitruración con las nitruradas, y nitruradas con capa dúplex de óxido, se observa que los sustratos nitrurados tienden a disminuir su rugosidad a medida que aumenta la temperatura de nitruración, con respecto a la aleación sin nitrurar ver figura 21, este es el posible efecto que produce la incorporación de nitrógeno en el sustrato. Para las muestras que tienen recubrimiento APQ, la rugosidad aumenta significativamente debido a la morfología y topografía del APQ, el cual presenta una porosidad inherente a la formación de la capa durante el proceso de crecimiento, siguiendo una tendencia de acuerdo a la cristalinidad obtenida en la superficie después de la nitruración [100]. Para hallar los valores de Ra, se realizaron diversos perfiles de rugosidad en distintas direcciones de la medición AFM, estos perfiles sirven como base para establecer la desviación media aritmética Ra, los cuales son calculados por medio de la ecuación (4):

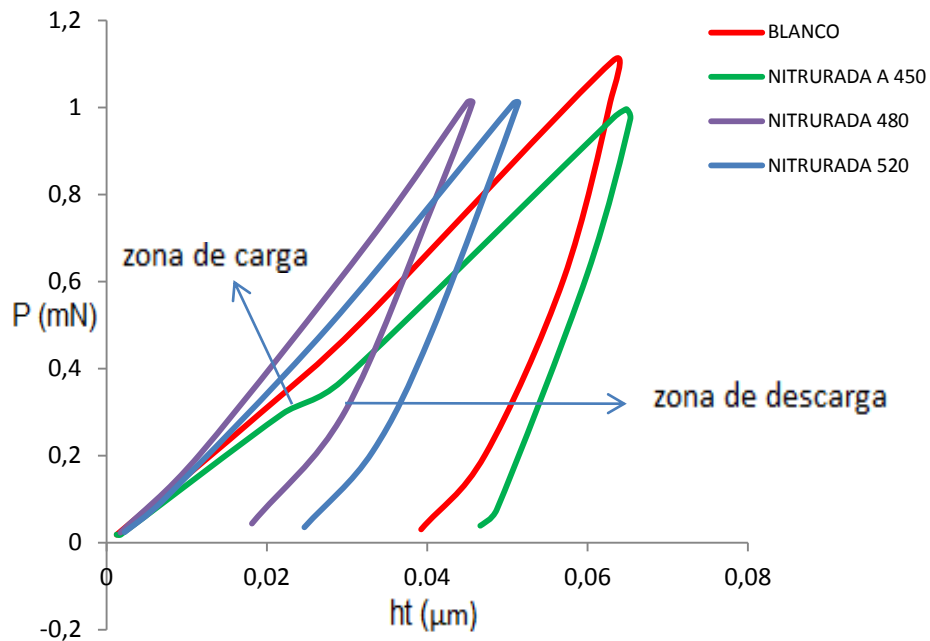
$$Ra = \frac{1}{lm} \int_0^{lm} |y| dx \quad (4)$$

**Figura 21.** Tendencia de rugosidad para las diferentes muestras nitruradas con y sin APQ en Ra.



Las curvas características de carga-descarga obtenidas por nanoindentación para diferentes temperaturas, 450, 480 y 520°C, y blanco (sin nitrurar) a las que se realizó la descarga intensa de plasma al sustrato de la aleación Ti6Al4V ELI, se muestra en la figura 22.

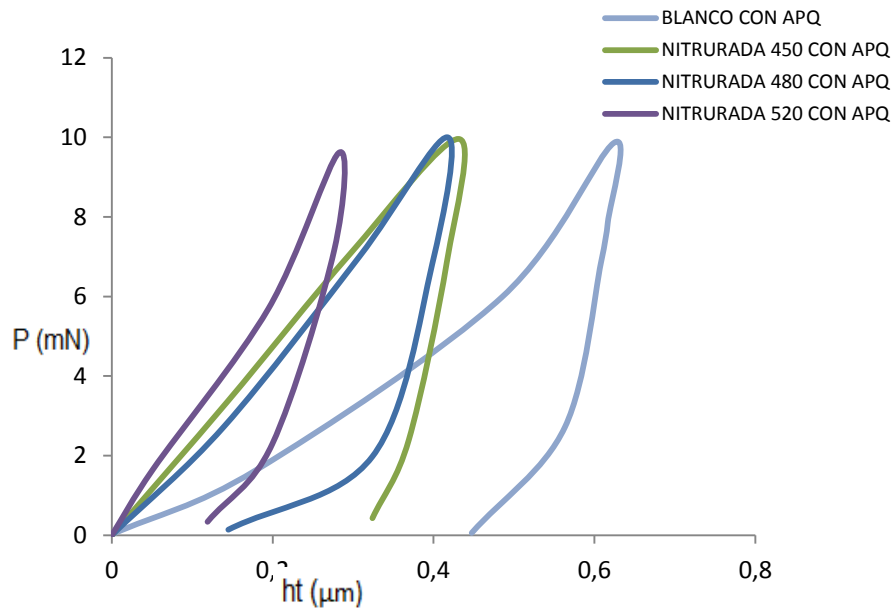
**Figura 22.** Graficas obtenidas por nanoindentación P Vs h, blanco y nitrurados a 450, 480 y 520 °C.



Así mismo en la figura 23 se muestran las curvas obtenidas para las probetas tratadas con el recubrimiento dúplex (anodizado y APQ) con y sin tratamiento de nitruración, a las dos temperaturas de tratamiento térmico de la película dúplex de óxido.

Los datos de descargas se utilizan para determinar las propiedades mecánicas sobre la base de la teoría de indentación, en la cual la porción de la descarga inicial de la curva de carga-profundidad representa la recuperación puramente elástica [102].

**Figura 23.** Graficas obtenidas por nanoindentación P Vs h, para las probetas con recubrimiento dúplex con y sin nitruración PVD.



La teoría desarrollada para el cálculo de dureza mediante ensayos de nanoindentación supone que el material es idealmente elastoplástico y que el material se hunde alrededor del indentador [101]. A partir de la curva de carga-profundidad, el módulo elástico y la dureza se calculan sobre la base de los métodos propuestos por Oliver y Pharr [106]. Las ecuaciones utilizadas son:

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}S}{2\sqrt{A}} \quad (2)$$

Donde A es el área de contacto del penetrador, y  $E_r$ , es el módulo reducido, este se define por:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1-\nu_m^2)}{E_m} + \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i} \quad (3)$$

Donde  $E_m$  y  $\nu_m$  son el módulo de Young y el coeficiente de Poisson del material indentado respectivamente, y  $E_i$  y  $\nu_i$  los del indentador. La dureza de la aleación

H, se define como la carga máxima, Pmax, dividido por el área proyectada de la indentación bajo esta carga, es decir,  $H = P_{max} / A_{max}$ . (1)

Realizando una comparación del estado inicial del sustrato sin nitrurar con el sustrato nitrurado, aumento considerable de la dureza, lo cual ya se analizó en el capítulo anterior.

Para las muestras nitruradas, con recubrimiento dúplex y con tratamiento térmico, se observa que la dureza es considerablemente menor que el sustrato. Esto sería inconveniente si se tuviera en cuenta solo la dureza, pero al comparar integralmente la dureza y el módulo de Young, se observa que éste baja considerablemente (ver tabla 8), lo que hace que la zona plástico-elástica aumente, integrándose de forma efectiva a la superficie y haciendo que se eleve su capacidad de resistir esfuerzos sin deformarse, aumentando su capacidad de recuperación. Por lo tanto, la resistencia al desgaste y resistencia a la deformación plástica pueden mejorarse de manera significativa por un óptimo gradiente por H / E [103].

Tomando como ejemplo la probeta Ti-7 (nitrurada por PVD, con capa dúplex de óxidos y tratamiento térmico de la capa de 650 °C) el valor de módulo elástico y la dureza en el punto de indentación sobre el recubrimiento es de 4 GPa y 92,4 GPa, respectivamente, utilizando una carga 10 mN y una separación de 10 micras para cada indentación. Lo anterior comparado con los datos de la probeta Ti-1 (sin nitruración y sin recubrimiento dúplex de óxido), con valores de dureza y módulo de Young de 3,9 GPa y 271,8 GPa respectivamente. Comparando estos valores del módulo de Young, se verifica lo anteriormente expuesto, que del módulo de Young disminuye en forma significativa lo cual conlleva a la ampliación de su zona plástica sin disminuir su dureza.

Para una composición de capa similar, Mayo y colaboradores, midieron las propiedades mecánicas del TiO<sub>2</sub> por nanoindentación, reportando que la dureza y el módulo elástico es 9 GPa y 230 GPa para el rutilo con tamaño de grano de 243 nm [104].

**Tabla 8.** Dureza y Modulo de Young por nanoindentación.

No. DE PRO-BETA	TIPO DE TRATA-MIENTO	RECUBRIMIENTO		CONDICIONES DE PROBETAS	DUREZA POR NANOINDENTACIÓN GPa	MODULO DE YOUNG GPa
		ANODIZADO	CAPA DE OXIDO			
Ti-1	SIN NITRURAR				3,9 ± 0,2	271,8 ± 25,4
Ti-2	NITRURADA 450° C				6,4 ± 0,4	197,7 ± 8,1
Ti-3	NITRURADA 480° C				9,8 ± 0,4	161,7 ± 6,1
Ti-4	NITRURADA 520° C				7,9 ± 0,3	145,5 ± 2,4
Ti-5	SIN	✓	✓	[Si]= 0,1 M T.T.=650° C	3,9 ± 1,9	77,9 ± 5,1
Ti-6	NITURAR	✓	✓	[Si]= 0,1 M T.T.=450° C	2,8 ± 0,9	52 ± 6,7
Ti-7	NITRURADA 520° C	✓	✓	[Si]= 0,1 M T.T.=650° C	4 ± 0,6	92,4 ± 6,5
Ti-8	NITRURADA 450° C	✓	✓	[Si]= 0,1 M T.T.=450° C	3,8 ± 1,4	78,1 ± 16,4
Ti-9	NITRURADA 480° C	✓	✓	[Si]= 0,05 M T.T.=650° C	3,2 ± 0,9	72,3 ± 13,7

Para las condiciones superficiales, nitruradas y no nitruradas con APQ y con tratamiento térmico, el comportamiento de pérdida de masa aumenta significativamente, lo que indica la que el aumento también del coeficiente de fricción influye directamente sobre la pérdida de masa del recubrimiento.

Es importante notar que sólo tensiones elásticas se prevé por este enfoque analítico, a pesar de que la información útil puede obtenerse también en la probabilidad de deformación plástica dentro del sustrato metálico Ti6Al4V ELI [105]. Las imágenes de SEM de desgaste de las probetas se presentan en la Figura 25.

La figura 24 (b) muestra la gráfica del coeficiente de fricción de las probetas con las diferentes condiciones: temperaturas de nitruración, con y sin recubrimiento dúplex de óxido y tratamiento respectivo. La figura 24(a) muestra el comportamiento de la dureza y el módulo de Young, los cuales se relacionan directamente con el coeficiente de fricción, demostrando su influencia directa sobre éste.

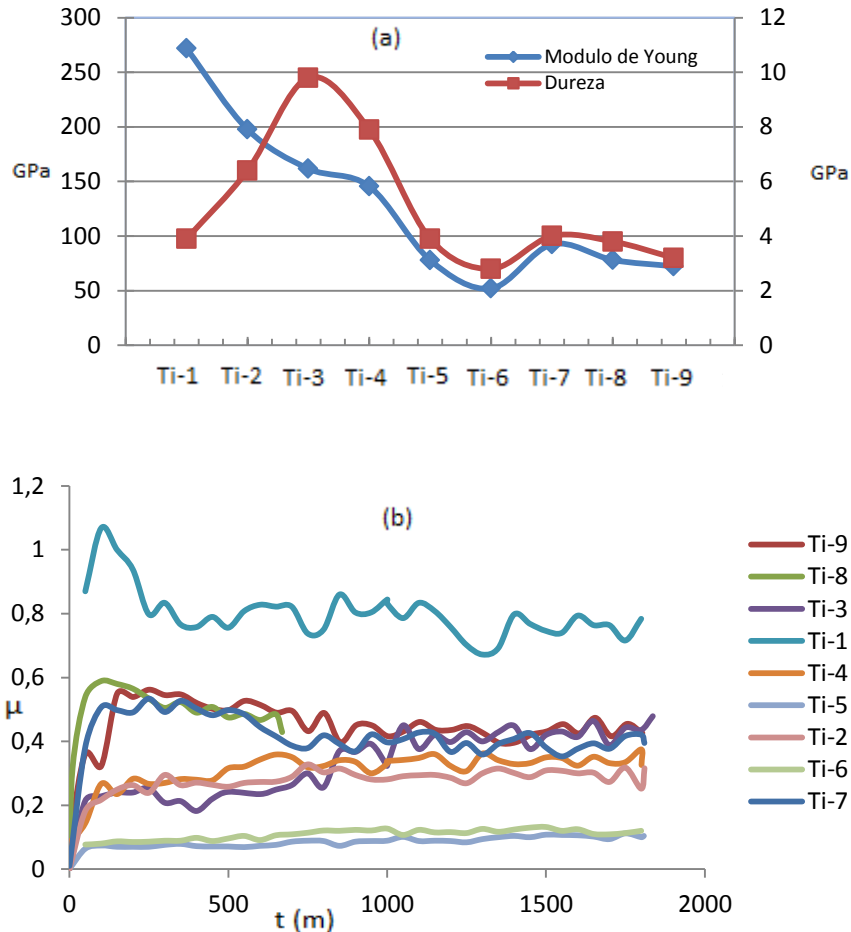
El coeficiente de fricción se mantiene bajo inicialmente (alrededor de 0,2) bajo diferentes cargas normales en la etapa temprana. Esa etapa es predominante por la deformación de las asperezas en la superficie de la capa dúplex de óxido causando el suavizado de la trayectoria desgastada, sin un desgaste significativo observado. Aunque los valores bajos se mantienen en la fase inicial de deslizamiento, el coeficiente de fricción demuestra un aumento gradual después de un cierto ciclo de deslizamiento para la carga normal aplicada para todas las muestras, y probablemente el mecanismo de desgaste cambió [104].

En este orden de ideas se puede decir, basándonos en los resultados de desgaste que muestra la figura 24, que hay tres regiones en la gráfica con propiedades nanomecánicas y nanotribológicas a tener en cuenta. La primer región tiene que ver con la probeta Ti-1 (sin tratamiento de nitruración y capa dúplex de óxido), la cual evidencia un coeficiente de fricción alto (para este estudio) estando en el orden de  $\pm 0,8$  y con una dureza de  $3,9 \pm 0,2$  GPa y un módulo de Young de  $271,8 \pm 25,4$ .

La segunda región involucra las muestras nitruradas con y sin recubrimiento dúplex de óxidos. En ella se encuentran las muestras Ti-2, Ti-3, Ti-4, Ti-7, Ti-8 y Ti-9, las cuales presentan un coeficiente de fricción entre 0,28 y 0,51 aproximadamente, y una dureza y módulo de Young entre 3,2 GPa y 4 GPa y 72,3 GPa y 92,4 GPa, respectivamente, para las muestras nitruradas y con capa dúplex de óxidos, y una

dureza y módulo de Young ente 6,4 GPa y 9,8 GPa y 145,5 GPa y 197,7 GPa, respectivamente, para las muestras nitruradas sin capa dúplex de óxido.

**Figura 24.** Comportamiento de la dureza, el módulo de Young y la fricción con respecto al tiempo (a) y (b) respectivamente.



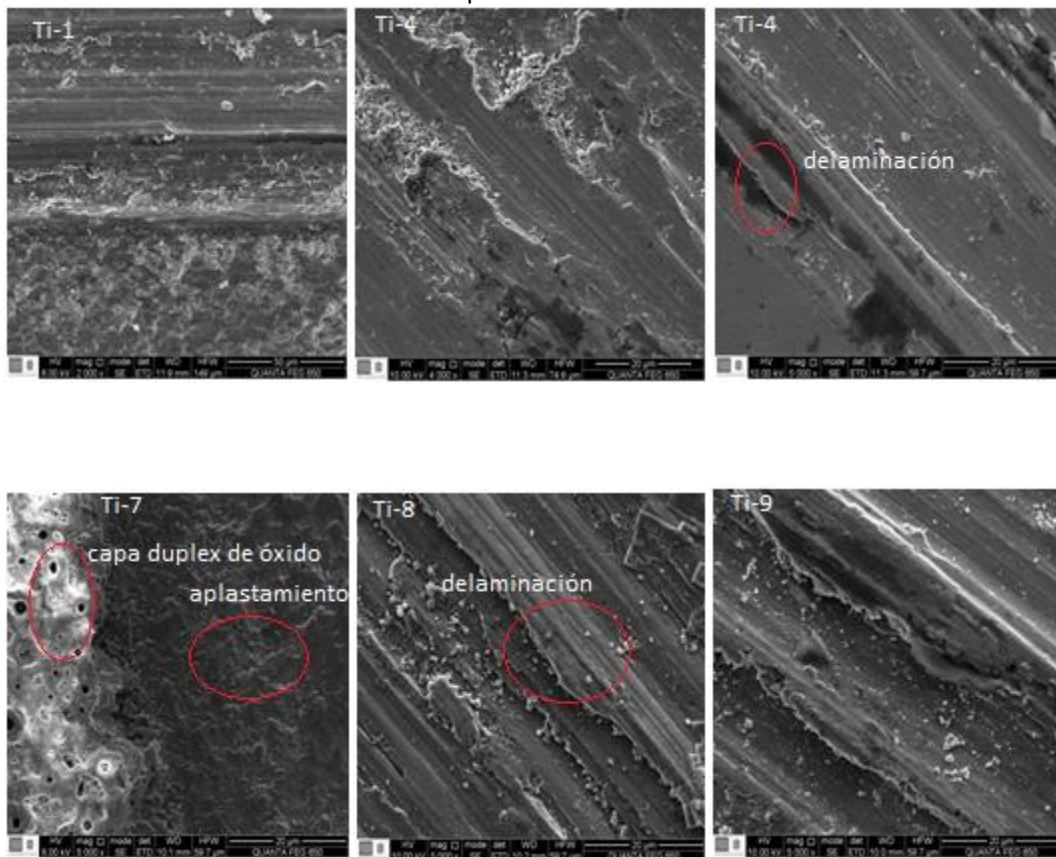
En la tercera región se encuentran las muestras Ti-5 y Ti-6, con un coeficiente de fricción entre 0,09 y 0,1, lo que indica que tienen el coeficiente de fricción más bajo de los tres, una dureza de Ti5= 3,9 GPa y Ti-6= 2,8 GPa y un módulo de Young de 52 GPa y 77,9 GPa, respectivamente.

Lo anterior indica que a medida que hay cambios en el sustrato de las muestras, se observan mejoras significativas en las propiedades nanomecánicas y nanotribológicas. Se puede obtener un sustrato mejorado con un recubrimiento, una dureza adecuada y con una zona elástico-plástica más amplia (ver figura 24 (a) y (b)).

El coeficiente de fricción de la muestra no tratada varió de 0,6 a 1,2 inicialmente, estabilizándose al final de la prueba entre 0,78 a 0,81 (figura 24). Estos valores indican que el sustrato sin nitruración por PVD tuvo una buena resistencia inicial, y al final del ensayo tuvo degradación en forma de láminas separadas, ver figura 25, explicándose así la poca cantidad de masa que perdió el sustrato.

La figura 25, muestra el efecto que tuvo el desarrollo de la prueba de pin sobre disco, donde no se evidencio pérdida de masa por **debris** al final de la prueba, en los sustratos nitrurados y recubiertos de capa dúplex de óxido. Esto posiblemente se debe a la tendencia de alisamiento que se presentó en la nitruración y el cual fue reflejado en el posterior crecimiento de la capa dúplex de óxido. La pérdida tiende a ser por delaminación como se observa en las imágenes obtenidas por espectroscopia electrónica de barrido SEM.

**Figura 25.** SEM obtenido de las muestras nitruradas por PVD y la muestra no nitrurada con capa dúplex de óxido.



El peso perdido calculado es de aproximadamente  $0,00079 \pm 0,01$  mg ( $0,00001$  g). El coeficiente de fricción de las muestras nitruradas (Fig. 24) varía de aproximadamente 0,155 a aproximadamente 0,337 inicialmente, estabilizándose al final en 0,276 a 0,290 (para las muestras nitruradas a 450 y 520°C) y de 0,155 a 0,337 inicialmente, estabilizándose al final de la prueba en 0,419 a 0,396 (para la muestra nitrurada a 480°C). La masa perdida calculada es de aproximadamente  $0,00083$  g  $\pm 0,01$  mg ( $0,00001$  g) para la muestra nitrurada a 450°C, de  $0,00074$  g  $\pm 0,01$  mg ( $0,00001$  g) y de  $0,00059$  g  $\pm 0,01$  mg ( $0,00001$  g). Por lo tanto, las pruebas indican que el comportamiento de la resistencia al desgaste de las muestras nitruradas es mejor a la muestra no tratada, indicando que la temperatura favorece las propiedades tribológicas de la aleación Ti6Al4V ELI, siendo de estas la mejor de 520°C.

Para las muestras con capa dúplex de óxido se observa que la pérdida de masa varió entre  $0,00131 \pm 0,01$  mg ( $0,00001$ ) y  $0,00166 \pm 0,01$  mg ( $0,00001$ ), explicándose esto al aumento del coeficiente de fricción de las muestras con respecto a las que no tienen capa dúplex de óxido. La capa dúplex de óxido es más rugosa como se muestra en los resultados obtenidos en la prueba AFM (ver figura 21).

- **Conclusiones**

- Es importante destacar que la disminución del módulo de Young, proporciona un aumento de la zona elasticoplástica, aumentando las propiedades mecánicas obteniendo así, un mejoramiento significativo de la capacidad de soporte de carga, dureza y resistencia al desgaste.
- Para las muestras que tienen capa dúplex de óxido, la pérdida de masa no fue significativa, debido al aplastamiento que presentó al inicio de la prueba de pin sobre disco, y que al transcurrir de la misma, ocasionó delaminación

y escasa presencia de partículas (*debris*), beneficiando así al sustrato y al recubrimiento con poca pérdida de masa al final de la prueba.

- El comportamiento decreciente del módulo de Young, a través del desarrollo experimental (figura 4 (a)), muestra que los procesos aplicados para mejorar y obtener propiedades mecánicas y tribológicas es adecuado, y hace que el sustrato actúe con más propiedad a los esfuerzos de tensión y compresión, adicionándole a esto la disminución en el coeficiente de fricción.

### **5.3 COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE LA ALEACIÓN Ti6Al4V ELI NITRURADA CON Y SIN RECUBRIMIENTO DÚPLEX DE ÓXIDO**

#### **5.3.1 Generalidades**

El Titanio y sus aleaciones logra mejorar su biocompatibilidad mediante el recubrimiento con biomateriales cerámicos, los cuales se han convertido en la combinación de materiales más utilizados para implantes dentales y ortopédicos [106,107]. La respuesta del material se rige por la lixiviación de iones y por la corrosión, con la liberación de partículas. Estos procesos no sólo dependen de la solubilidad (especialmente en el caso de los biomateriales reactivos superficiales, tales como vidrios, cerámica de vidrio o cerámicas de fosfato de calcio), sino también por la actividad celular, bacterias, pH, rozamiento debido a la situación biomecánica, electroquímica en los procesos de la interface y otros factores [108]. Esto por lo general, implica un cambio en la composición química y las propiedades físicas de la interface. Además, los procesos que se producen en la interface entre el metal y el material cerámico o polimérico deben ser conocidos y caracterizados.

Entre los materiales empleados se encuentran los revestimientos de hidroxiapatita (HA) que son especialmente atractivos, como un material similar al hueso, introdu-

ciéndose en la interface (entre el metal y el tejido vivo) , lo que resulta en la mejora significativa de la osteointegración [109], [110], [11] y [112] . La estabilidad de estos biomateriales se origina a partir de su pasividad electroquímica y su capacidad para evitar la ruptura de la pasividad en el entorno fisiológico altamente agresivo. Pero en esta etapa, existe escasa información sobre el comportamiento electroquímico de los biomateriales recubiertos de cerámica en la literatura científica [113].

En esta investigación se obtuvieron diferentes espectros de impedancias sobre el sustrato metálico Ti6Al4V ELI a diferentes condiciones de preparación, es decir, desde su estado inicial como aleación, nitrurando la aleación por PVD, posteriormente anodizando el sustrato, recubriéndolo por APQ sin tratamiento térmico y finalmente el sustrato metálico Ti6Al4V ELI sin y con modificación superficial recubierto por APQ y tratándolo térmicamente. Además se analizó la posible interacción entre las diferentes condiciones de sustrato y mojabilidad con el electrolito utilizado (SBF).

### **5.3.2 RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

- **Angulo de contacto**

Los resultados de la caracterización del ángulo de contacto (mojabilidad), de los sustratos metálicos Ti6Al4V ELI con y sin nitruración, y con recubrimiento dúplex de óxido se muestran en la tabla 9. El efecto influyente de las diferentes temperaturas de nitruración hace que la mojabilidad de la superficie nitrurada, cambie con respecto a la superficie sin nitrurar. La tabla 10 muestra que el fluido simulado (SBF), en contacto con el sustrato que esta nitrurado a 520°C, superó los 90° que teóricamente indican la diferencia entre superficies hidrofílicas ( $\Theta < 90^\circ$ ) e hidrofóbicas ( $\Theta > 90^\circ$ ), para los sustratos sin capa dúplex de óxido. Éste fenómeno puede ser atribuido a dos factores que influyen en la superficie del sustrato nitrurado. Por un lado al cambio de polaridad debido a la diferencia de potencial que se aplica en el sustrato cuando se está nitrurando, cambiando la orientación de sus espines; y al cambio en su compacidad relacionada con la afectación cristalográfica, lo cual

hace referencia a la llegada de iones de nitrógeno llenando los espacios o huecos que hay en la estructura. También se debe tener en cuenta, que la topografía del sustrato es menos rugosa y contribuye al aumento en el ángulo de contacto (ver figura 12-d). Tal y como lo sugirió Wenzel mediante la ecuación  $r_a (\gamma_{sv} - \gamma_{sl}) = \gamma_{lv} \cos \theta$ , donde  $\gamma_{sv}$  (energía de la superficie sólida),  $\gamma_{sl}$  (energía de la superficie líquida) y  $\gamma_{lv}$  (energía de la interfase sólido líquido), el factor de rugosidad está relacionado con el ángulo de contacto de forma inversa, por lo tanto si  $r_a$  es grande, la superficie sólida es áspera lo que significa  $\theta$  es pequeño para una humectabilidad mejor. [114]

**Tabla 9.** Angulo de contacto para probetas nitruradas y sin nitrurar con y sin APQ.

Muestras		SIN APQ	APQ-Si 0,05M TT450°C	APQ-Si 0,1M TT450°C	APQ-Si 0,05M TT650°C	APQ-Si 0,1M TT650°C
BLANCO	Angulo Der.	61,75°				
	Angulo Izq.	61,7°				
NITRURADA A 450°C	Angulo Der.	77°				
	Angulo Izq.	76,7°				
NITRURADA A 480°C	Angulo Der.	83,3°				
	Angulo Izq.	81,8°				
NITRURADA A 520°C	Angulo Der.	94,8°				
	Angulo Izq.	94,6°				
BLANCO CON APQ	Angulo Der.		37,8	16,1	25,4	30,6
	Angulo Izq.		39,4	14,4	24,5	34,0
NITRURADA A 450 °C CON APQ	Angulo Der.		88,9	82,5	85,0°	99,4°
	Angulo Izq.		89,1	80,8	84,6°	99,8°
NITRURADA A 480 °C CON APQ	Angulo Der.		57,9	52,0	77,3	83,7
	Angulo Izq.		58,6	52,0	78,3	83,0
NITRURADA A 520 °C CON APQ	Angulo Der.		50,1	68,3	76,1	82,8
	Angulo Izq.		49,3	67,0	76,0	82,4

Los sustratos metálicos Ti6Al4V ELI con nitruración, 450 y 480°C presentaron valores de mojabilidad menores, pero cercanos a 90° (entre 66,7° y 83,3°), indicando su hidroficidad. Así mismo el sustrato que presento la mejor mojabilidad fue el sustrato sin nitrurar, explicando así lo anteriormente expuesto ver tabla 9.

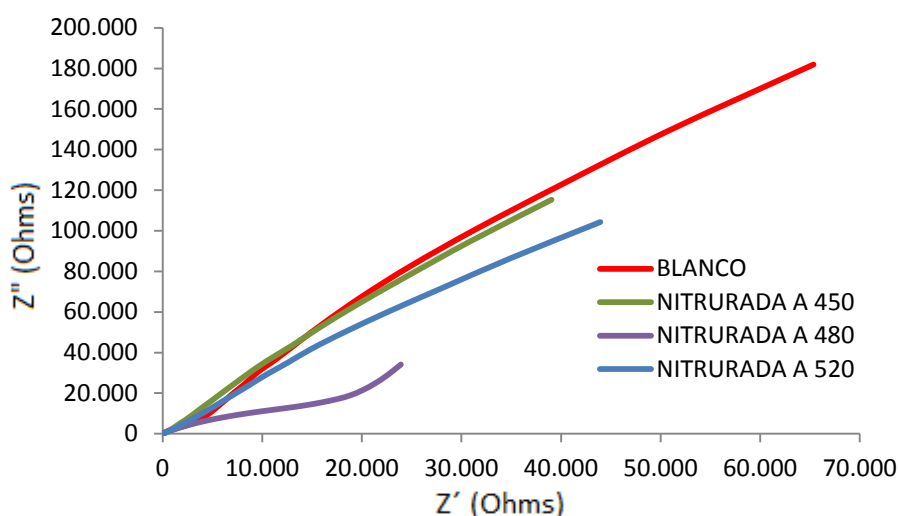
Para las probetas nitruradas a 480 y 520°C recubiertas con capa dúplex de óxido, se observa que disminuye el ángulo de contacto, lo cual beneficia al sustrato volviéndolo hidrofílico. La probeta nitrurada a 450°C recubierta con capa dúplex de óxido, presento una tendencia a aumentar el ángulo de contacto, lo cual indica su tendencia hidrofóbica. De la tabla 9 se observa las diferentes composiciones de silicio, combinado con dos temperaturas de tratamientos térmicos, los cuales favorecen la mojabilidad a medida que disminuye la temperatura del tratamiento térmico. Esto puede estar directamente relacionado con el fenómeno explicado anteriormente. Otro factor determinante en la mojabilidad podría ser la perspectiva química de la superficie, es decir, se ha demostrado que la presencia de oxígeno en la composición superficial puede aumentar la mojabilidad, por ello se espera que la presencia de óxido en el caso de recubrimiento con APQ presenten mejor humectación que el sustrato sin modificar y que a su vez la presencia de fases cristalinas generen una mayor humectabilidad [114], como se observó para casi todos los sustratos recubiertos con capa dúplex de óxido, menos para la probeta nitrurada a 450°C con recubrimiento por APQ a 0.1M de silicio con tratamiento térmico a 650°C cuya mojabilidad disminuyo con respecto a las demás, ver tabla 9.

- **Electroquímica**

Los resultados de las curvas de Nyquist en las pruebas de espectroscopia de impedancia electroquímica durante la inmersión en solución fisiológica simulada de SBF de la muestra sin nitrurar, con nitruración a diferentes temperaturas de exposición y nitruradas recubiertas de capa dúplex de óxidos, se muestran en las figuras 26 y 27.

Para el diagrama de Nyquist de la muestra sin nitrurar y muestras nitruradas a 450, 480 y 520°C (Figura 26), se observan semicírculos incompletos capacitivos propios de recubrimientos protectores [115]. La altura de estos semicírculos está asociada a la capacidad que tiene el sustrato de reaccionar en mayor o menor proporción con el SBF, la cual está relacionada con la resistencia a la corrosión, donde la muestra blanco tiene una mejor tendencia capacitiva.

**Figura 26.** Diagrama de Nyquist Blanco y Nitruradas a 450, 480 y 520 °C.



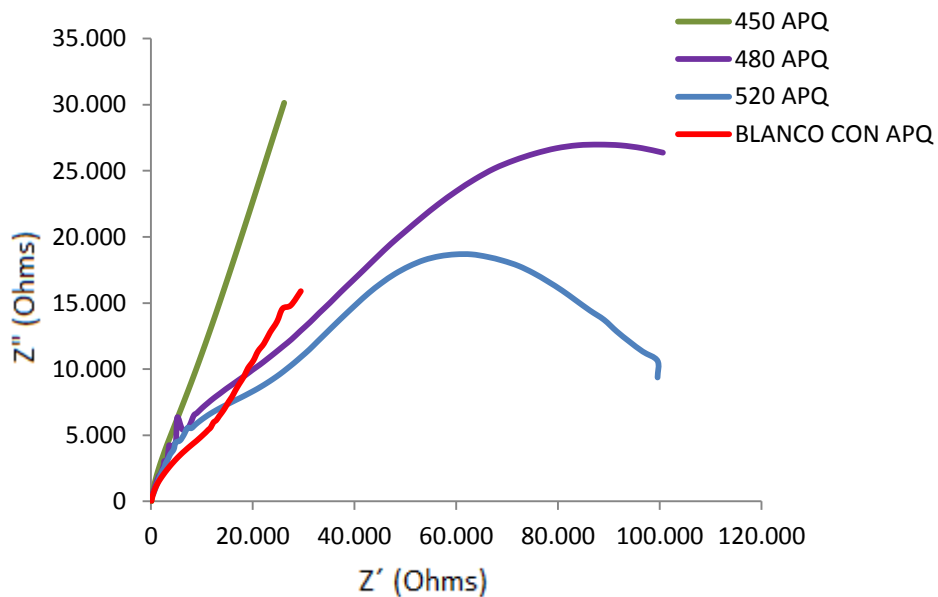
Comparando esta altura en la figura 26, se observa que la probeta blanco tiene un mejor comportamiento a la corrosión que las probetas nitruradas, y por consiguiente, menor resistencia a la polarización, lo cual puede estar directamente relacionado con la dureza obtenida en la nitruración. Además, a mayor temperatura de nitruración, se disminuye la resistencia del sustrato, favoreciendo el incremento de reacciones químicas entre el sustrato y la solución SBF.

Así mismo la muestra nitrurada a 480°C tiene una transferencia de masa relativamente pequeña, pero la transferencia de carga tiende a aumentar significativamente, quizá siendo más alta que las muestras nitruradas a 450 y 520°C. Cabe anotar que la transferencia de masa se puede considerar como un factor cinético (velocidad) y la transferencia de carga, como un factor de estabilidad termodinámica de fenómenos superficiales relacionados con la biocompatibilidad o en otras

palabras: que tan activos son los procesos en la superficie (diferentes a la degradación del material) como intercambio iónico.

El diagrama de Nyquist de la figura 27 muestra los resultados obtenidos para el sustrato sin nitrurar y sustratos nitrurados a 450, 480 y 520°C con recubrimiento de capa dúplex ( $\text{TiO}_2/\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ ). Se observa que la resistencia a la polarización del recubrimiento disminuye con el aumento de la temperatura de nitruración (en forma similar que los sustratos sin capa dúplex de óxido), siendo el más bajo el sustrato con nitruración a 520°C, lo cual podría indicar que a mayor temperatura de nitruración se favorecen las condiciones para que haya más reacción entre la capa dúplex de óxido y la solución SBF. Esto puede ser debido a fenómenos de disolución e intercambio de iones entre el electrolito y el recubrimiento, favoreciendo la reacción con el SBF, el cual para la investigación proporcionaría la formación de compuestos deseables como la hidroxiapatita, que confirmarían su buena biocompatibilidad.

**Figura 27.** Diagrama de Nyquist Blanco y Nitruradas a 450, 480 y 520 °C con capa dúplex de óxido.

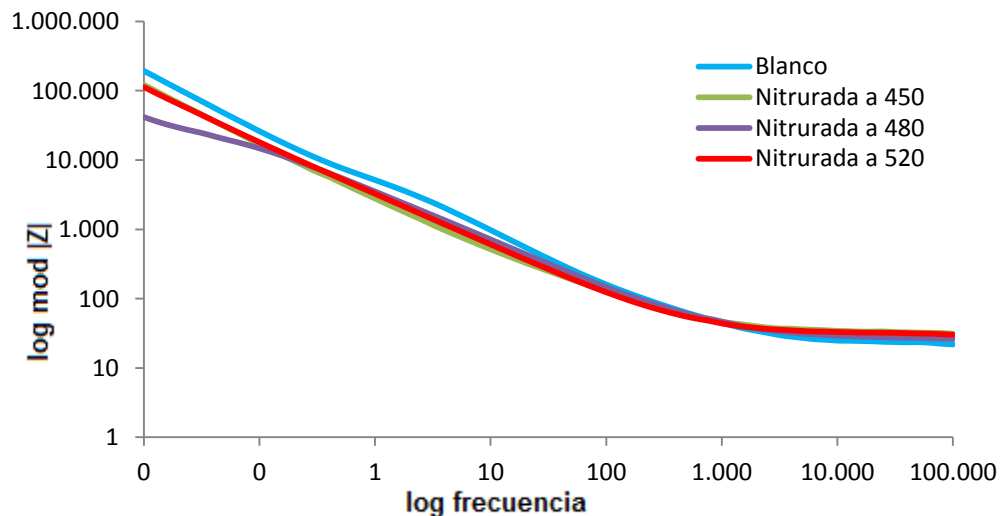


Adicionalmente, a partir de los diagramas de bode (Frecuencia vs IZI y Frecuencia vs Angulo) se pueden establecer algunas características electroquímicas del sistema.

En la figura 28, se muestran los resultados obtenidos para el blanco y las probetas nitruradas sin recubrimiento dúplex de óxido. Se observó un solo cambio de constante de tiempo representada a frecuencias altas, la cual se atribuye a la interacción química en la doble capa electroquímica en la superficie del material por efecto de disolución de las partículas del SBF que llegan y reacciona con los iones del metal en la superficie, que de acuerdo con la literatura [116-118], la película en aleaciones de titanio se compone de una bicapa que consiste en una capa externa porosa y una barrera como capa interior.

Esto supone que hay un proceso de adsorción y desorción, es decir que vienen x-moléculas reaccionan, se adsorben, reaccionan en la superficie y luego hay una posible disolución de algunos compuestos. No se pueden observar claramente las propiedades eléctricas que puede tener el  $TiO_2$ , debido a la porosidad y no ejerce resistencia alguna a ese paso o interacción de iones (posiblemente por ser el  $TiO_2$  una capa muy delgada) [119].

**Figura 28.** Diagrama de Bode de blanco y muestras nitruradas a 450, 480 y 520 °C.



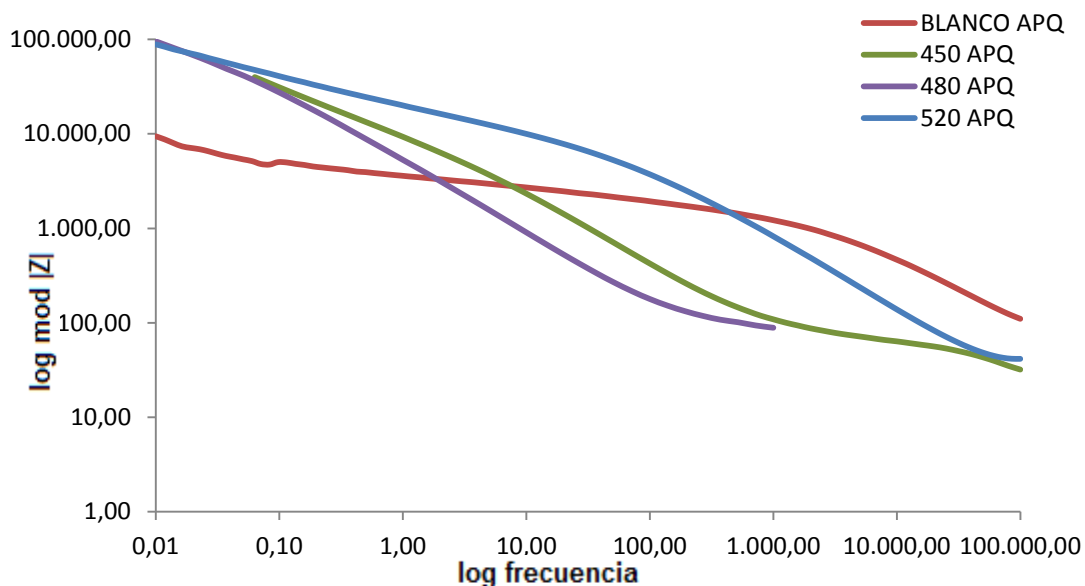
Estos procesos capacitivos en la doble capa que provienen de la interface entre la superficie de  $\text{TiO}_2$  espontaneo y el SBF por encima de 100 hertz que corresponden a transferencia de carga y procesos resistivos en la doble capa que provienen de la interface entre el  $\text{Ti6Al4V}$  nitrurado y no nitrurado y el óxido espontaneo formado, entre 10 y 0,1 hertz que corresponden a transferencia de masa del  $\text{Ti6Al4V}$  y el oxígeno para formar el óxido y posible comportamiento difusivo por debajo de ese valor de frecuencia.

En los diagramas de Bode que se muestra en la figura 29 se empieza a notar una diferencia más marcada con respecto al diagrama de Bode de la figura 28, debido a que las propiedades de la capa dúplex de óxido, muestra dos cambios en las constantes de tiempo ya que hay un cambio de pendiente, a las diferentes frecuencias, lo que indica un comportamiento electroquímico a bajas frecuencias, en especial, a  $480^\circ\text{C}$  que muestra otro cambio de pendiente a muy bajas frecuencias. Es decir, se observa que en las muestras nitruradas a  $450$ ,  $480$  y  $520^\circ\text{C}$  con recubrimiento dúplex de óxido, la constante de tiempo a altas frecuencias (entre  $1000$  y  $100.000$  Hz), debido a la resistencia óhmica no compensada, la solución electrolítica y a las características de impedancia resultantes de la penetración del electrolito a través de una película porosa.

En la zona de media frecuencia (entre  $1$  y  $1000$  Hz), se observa un cambio de pendiente en la gráfica Log módulo de la impedancia vs Log frecuencia, cuya respuesta corresponde a un comportamiento capacitivo del electrodo de trabajo y describe las propiedades dieléctricas de la película que se forma.

Por último, se observa que en la zona de bajas frecuencias (entre  $0,01$  y  $1$  Hz) suceden fenómenos en la interface, película-electrolito o al interior de los poros típico de comportamientos resistivos, los cuales pueden ser de transferencia de carga, de transferencia de masa o algún otro proceso [119]. Tal comportamiento es típico de un material metálico cubierto por una película porosa que está expuesto a un entorno electrolítico, y puede ser descrito en términos de un circuito equivalente que representa los diferentes procesos electroquímicos que ocurren en el sistema [108].

**Figura 29.** Diagrama de Bode de blanco y muestras nitruradas a 450, 480 y 520 °C con APQ



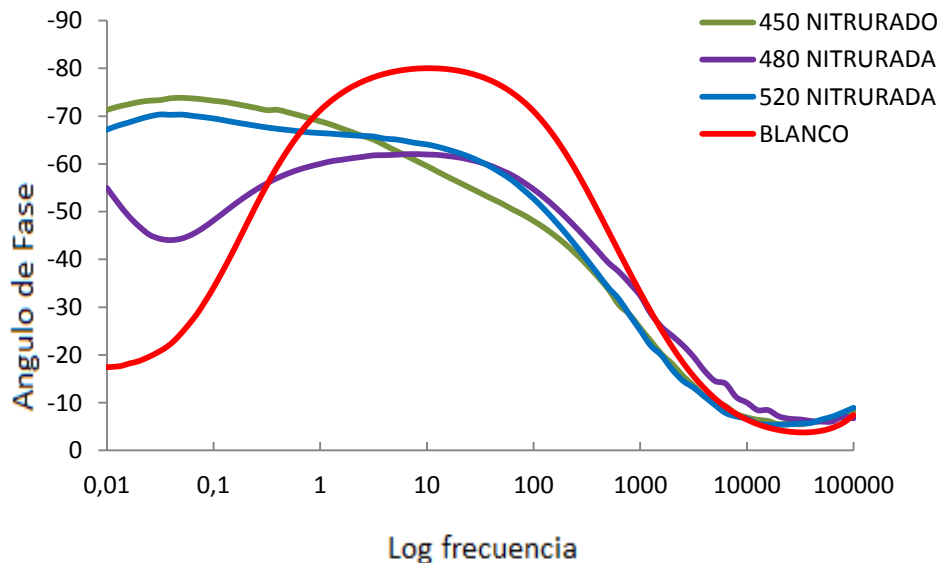
La figura 30 muestra el diagrama de ángulo de fase para la muestra sin nitrurar y muestras nitruradas a 450, 480 y 520°C. Se puede notar que el ángulo de fase disminuye hacia casi cero grados a frecuencias muy altas, para todos los sustratos, lo que indica que la impedancia está dominada por la resistencia de la solución en este rango de frecuencia [120,121]. Sin embargo, en el rango de frecuencias medias, la fase se mantiene en valores entre  $-55^\circ$  y  $-65^\circ$ , lo que indica una posible respuesta capacitiva de los sustratos tratados por nitruración. Este comportamiento es típico de una película delgada de óxido pasiva presente en la superficie [121]. El blanco alcanza un máximo de  $-80^\circ$ , lo que indica que este sustrato es la que tiene buena respuesta capacitiva comparada con las nitruradas, debido a la formación espontánea del  $\text{TiO}_2$  formada en la superficie, posiblemente debido a que no fue sometida a nitruración, disminuyendo la capacidad de reaccionar con el SBF (ya explicado en los diagramas de Nyquist).

Es importante destacar lo que sucede para bajas frecuencias en los sustratos nitrurados, en los cuales los ángulos de fase de los sustratos nitrurados a 450 y 520°C están por encima de los  $-70^\circ$  indicando una posible pasivación. Por otra

parte, también puede tenerse en cuenta que el ángulo de fase decae ligeramente hacia valores más bajos en la región de baja frecuencia con el tiempo de inmersión que indica la contribución de la resistencia de polarización a la impedancia.

Este alto valor de fase disminuye con el tiempo de inmersión en solución SBF, lo que sugiere un cambio en la naturaleza de la película de la superficie con el tiempo de inmersión. Este cambio podría ser electrónico debido a la oxidación del  $\text{TiO}$  o  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  con el  $\text{TiO}_2$  [122], [123].

**Figura 30.** Diagramas del ángulo de fase de Bode de blanco y muestras nitruradas a 450, 480 y 520 °C

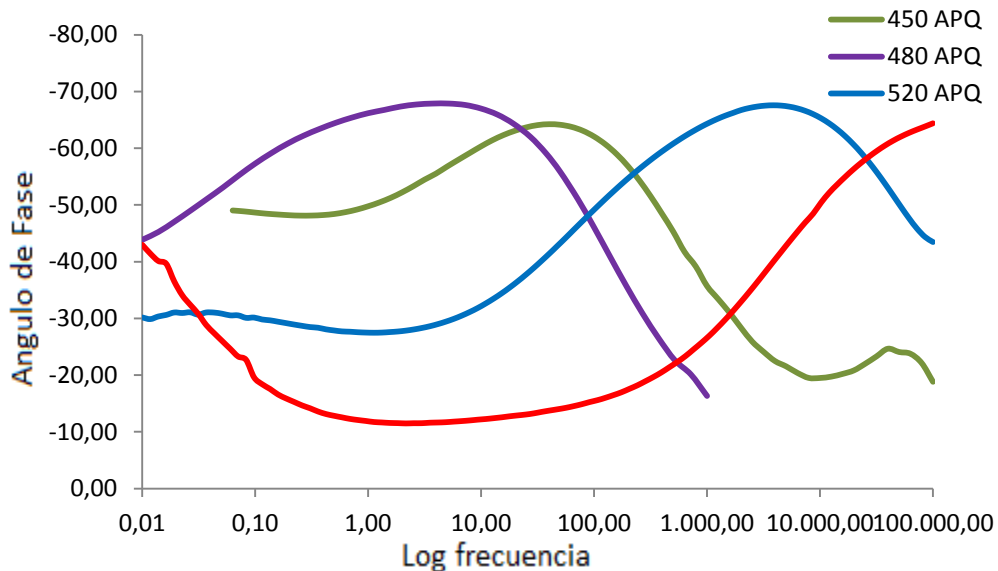


Para las probetas nitruradas con capa dúplex de óxidos, figura 31, se observa que valor del ángulo de fase es similar para todas, entre -50 y -75 grados, variando la frecuencia de altas a bajas para cada una de ellas; para la probeta nitrurada a 520°C, este ángulo se ubicó en la zona de altas frecuencias, para las probetas nitruradas a 450 y 480 se situó en la zona de medias frecuencias. Esto indica que posiblemente el incremento de la dureza, dio como resultado el desplazamiento de la frecuencia para cada una de las probetas nitruradas a diferentes temperaturas. El valor del ángulo de fase obtenido para las probetas nitruradas está por debajo

de -75 grados, lo que indica que el recubrimiento dúplex de óxido es protector y medianamente activo, con una capacitancia baja [124].

Para la probeta sin nitruración con capa dúplex de óxido, se observa que a altas frecuencias se obtiene un ángulo de fase entre -50 y -75 grados indicando una posible capa protectora del sustrato y medianamente activa desde el punto de vista de un biomaterial, e igual que los nitrurados con una capacitancia baja. Este comportamiento es propio de sistemas capacitivos, lo cual se corrobora en la simulación del circuito, obteniendo valores entre 0,5 y 1 Fcm<sup>2</sup> para todos los sustratos estudiados. Esta tendencia altamente capacitiva inicial reflejada en las curvas de ángulo de fase vs logaritmo de impedancia se atribuye a la interface electrodo-electrolito (SBF) [125].

**Figura 31.** Diagramas del ángulo de fase de Bode de blanco y muestras nitruradas a 450, 480 y 520 °C, con recubrimiento dúplex de óxido.



- **Circuitos equivalentes**

A partir de los diagramas de Nyquist y Bode fue posible obtener una aproximación del comportamiento del recubrimiento dúplex de óxido (TiO<sub>2</sub>/CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub>), en

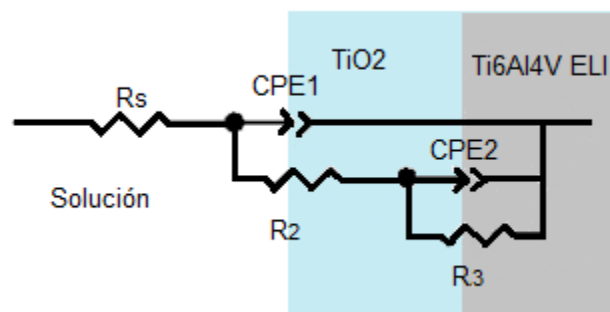
el sustrato de Ti6Al4V ELI, inmerso en SBF mediante un circuito equivalente, donde cada constante de tiempo dependiente de la frecuencia corresponde a un sistema RC, los cuales se han asumido como resistencias y capacitancias puras para facilitar el entendimiento básico de los fenómenos electroquímicos ocurridos.

Un circuito equivalente se compone de varios arreglos de resistencias, condensadores y otros elementos del circuito, y proporciona los parámetros de corrosión más relevantes aplicables al sistema sustrato / electrolito [126].

La figura 32 muestra el modelo de circuito equivalente el cual se ajusta a los resultados obtenidos de los espectros de impedancia, cuyos elementos resistivos y capacitivos van acorde al comportamiento electroquímico del sistema obtenido para las muestras nitruradas a 450, 480 y 520°C y la muestra sin nitrurar.

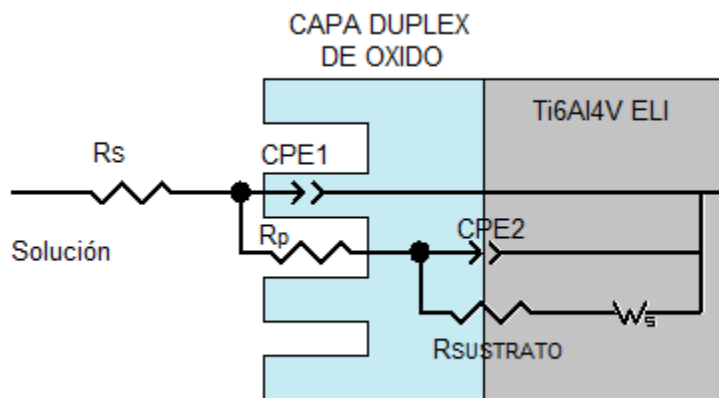
El circuito se dedujo para representar el comportamiento electroquímico de un metal cubierto con una película porosa [127,128], que en este caso es la película de  $TiO_2$  formada espontáneamente sobre la aleación de Ti6Al4V ELI. El circuito equivalente consta de los siguientes elementos: una resistencia  $R_s$  solución del electrolito de prueba (SBF), la capacitancia CPE1 de la capa del  $TiO_2$  formado espontáneamente, la resistencia  $R_2$  de transferencia de carga asociado con la penetración del electrolito a través del  $TiO_2$ , la cual es una capa delgada, porosa y formada espontáneamente; y la resistencia  $R_3$  y CPE2 representas las características de la capa interna interface recubrimiento /sustrato Ti6Al4V ELI.

**Figura 32.** Esquema del modelo del circuito eléctrico equivalente y el sustrato.



Para las probeta sin nitruración y nitruradas y con recubrimiento dúplex de óxido ( $\text{TiO}_2/\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ ), la propuesta del modelo de circuito equivalente es muy similar a la anterior, diferenciándose en que aumenta la cantidad de poros en la capa formada por APQ, y la presencia de un  $W_s$  (Warburg element short) el cual representa un comportamiento de un control por difusión de especies presentes en la solución, figura 33.

**Figura 33.** Esquema del modelo del circuito eléctrico equivalente y la capa dúplex de óxido sobre el Ti6Al4V ELI.

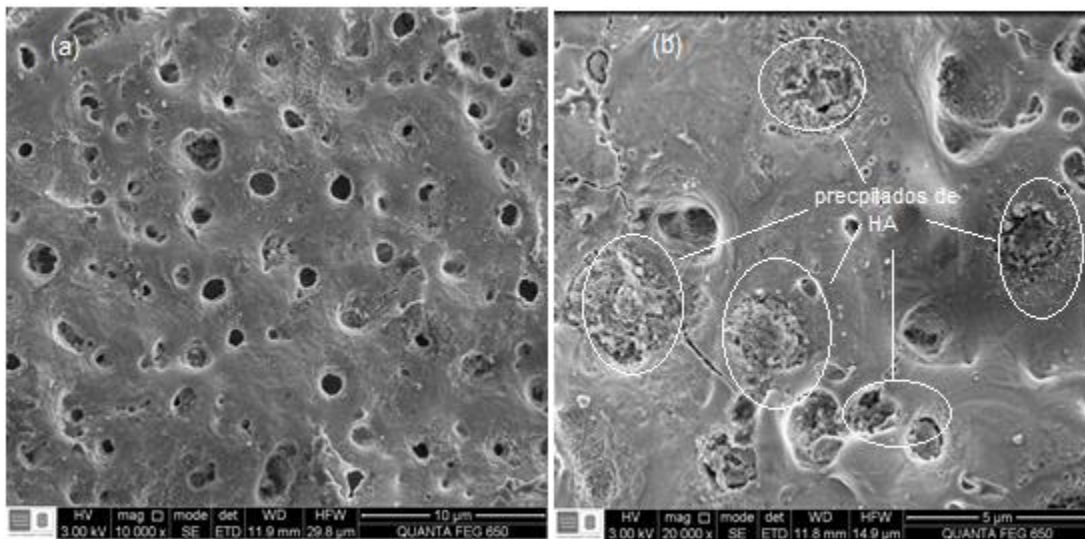


Por lo tanto, cuando la aleación de Ti6Al4V ELI con recubrimiento dúplex de óxido, se expone a la solución SBF, su comportamiento exhibe espectros EIS típicos de una película porosa sobre el sustrato metálico. La penetración de electrolito se produce a través de los poros de la capa  $\text{TiO}_2/\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ , exponiendo así el metal al medio ambiente fisiológico.

A medida que avanza el tiempo de exposición, los espectros EIS muestran una evolución que se refleja progresivamente en los poros de los recubrimientos en donde se forman precipitados (figura 34), los cuales sellan los poros, con productos de formación que benefician la bioactividad (apatita o hidroxiapatita), lo cual está de acuerdo con lo reportado por otros autores, [108]. Sin embargo, la obs-

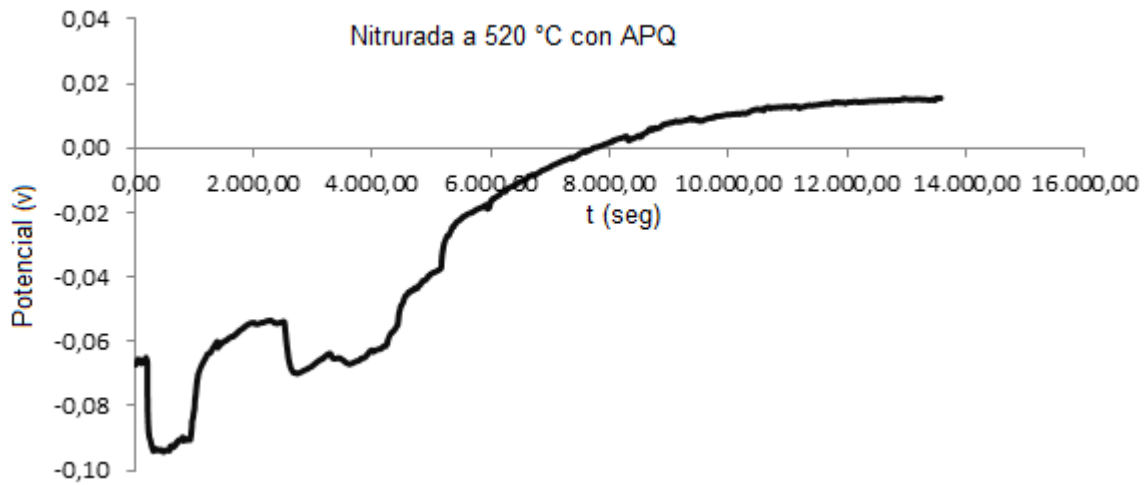
trucción de los poros en el recubrimiento por el precipitado no asegura un bloqueo eficaz del metal. Es decir, dicho bloqueo es proporcionado por las sales depositadas en los poros, y la disolución de metal continúa a través del recubrimiento [108].

**Figura 34.** SEM de capa dúplex de óxido (a) antes de inmersión en SBF y (b) después de 12 horas de inmersión.

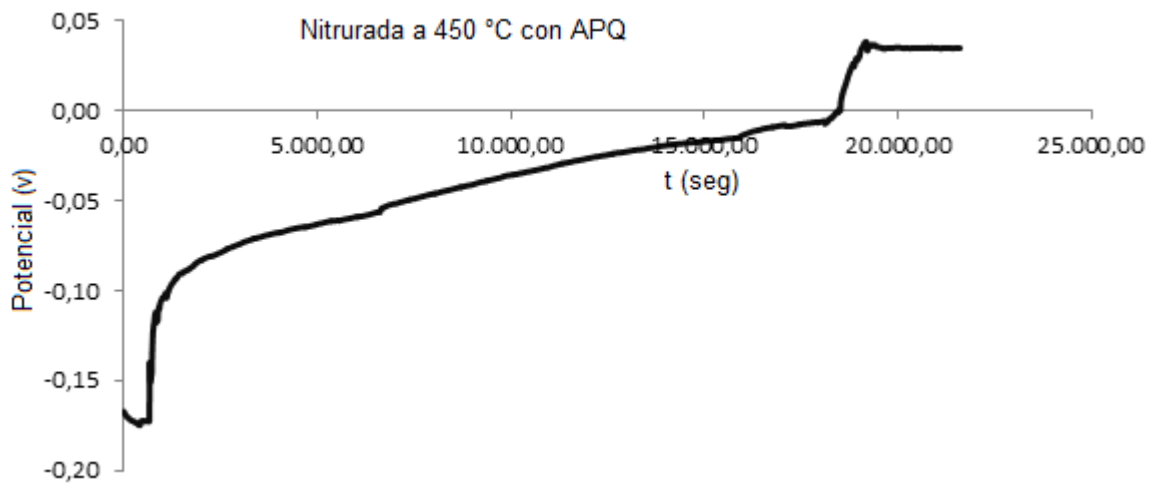


Lo anterior está acorde con el OCP, el cual muestra la tendencia que tiene el sustrato del desgaste que hubo en la prueba de pin sobre disco, logro recuperarse con el tiempo de exposición pasando de valores negativos de potencial a valores positivos, estabilizándose y protegiendo el sustrato, como se muestra en las figuras 35 y 36.

**Figura 35.** OCP de probeta nitrurada a 520°C con capa dúplex de óxido (APQ).



**Figura 36.** OCP de probeta nitrurada a 450°C con capa dúplex de óxido (APQ).



Tal como se observa en la tabla 10 la resistencia a la polarización presenta el menor valor para la probeta sin ningún tipo de recubrimiento, confirmando así la mejora en cuanto a resistencia a la corrosión aplicada al sustrato con el anodizado y el recubrimiento por APQ. Sin embargo, el recubrimiento obtenido por APQ pro-

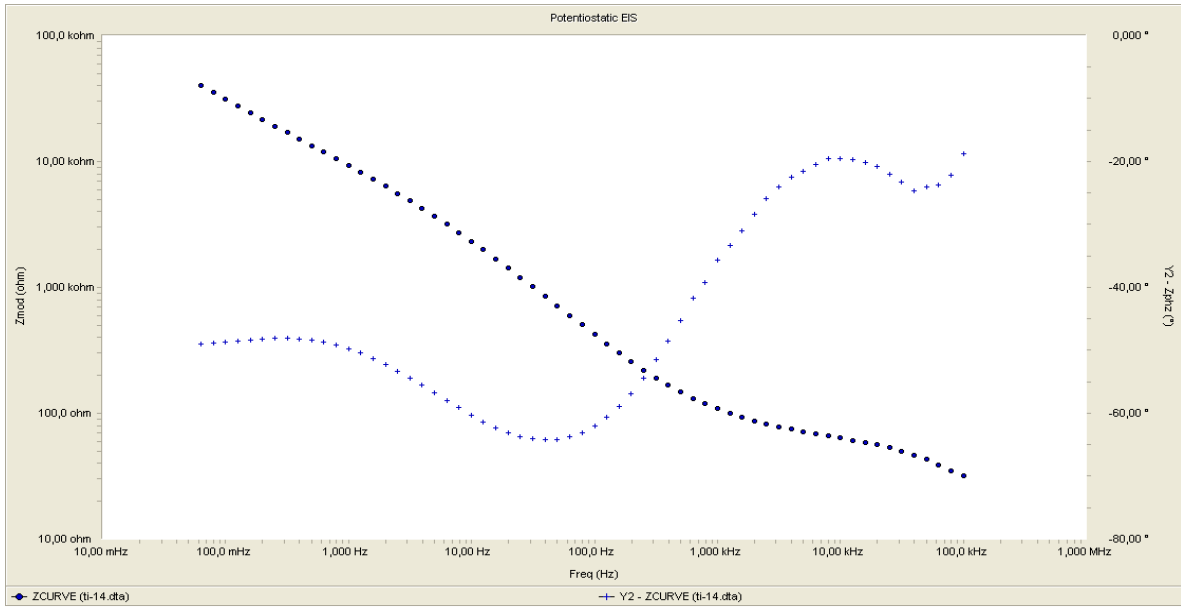
porcionará mayor eficiencia en cuanto a la nucleación de hidroxapatita. Como ya se conoce en el proceso de deposición de hidroxapatita se genera una disolución del calcio y fósforo presentes en el recubrimiento, estos sobresaturan la solución y producen la precipitación de los mismos en la superficie. Por lo tanto se realizó mayor énfasis en los sustratos recubiertos por la técnica de APQ, confirmando lo anteriormente expuesto.

**Tabla 10.** Resultados de circuitos equivalentes.

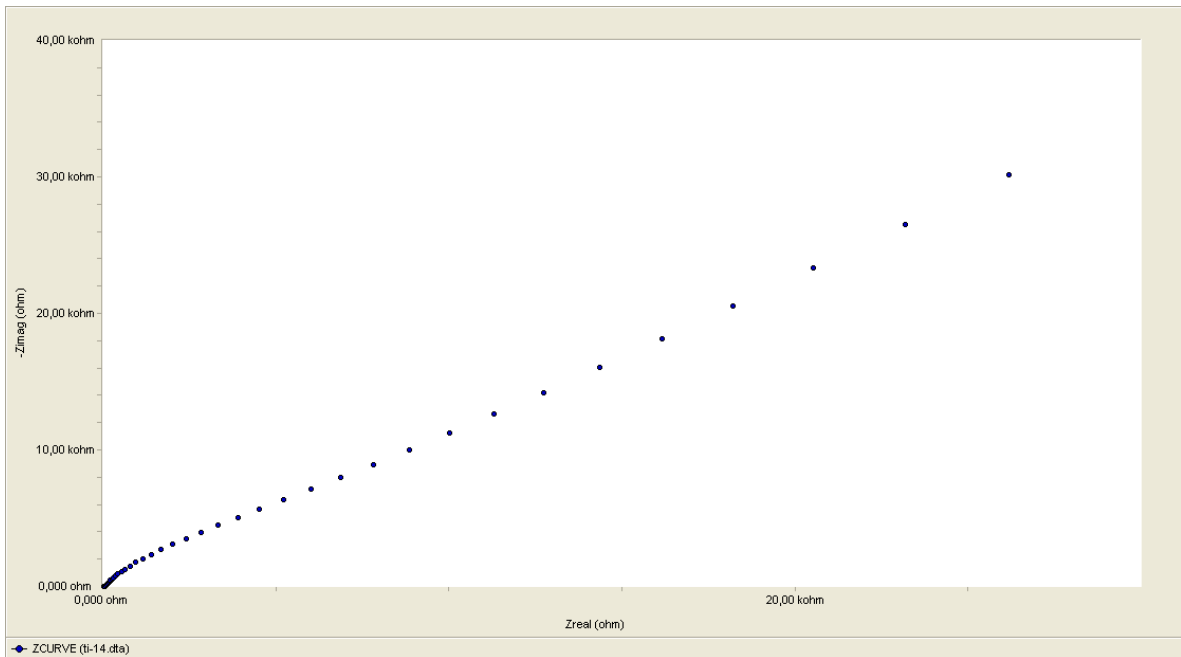
CIRCUITO	R1 ( $\Omega\text{cm}^2$ )	CPE1-T ( $\text{Fcm}^{-2}$ )	CPE1-P ( $\text{Fcm}^{-2}$ )	R2 ( $\Omega\text{cm}^2$ )	CPE2-T ( $\text{Fcm}^{-2}$ )	CPE2-P ( $\text{Fcm}^{-2}$ )	R3 ( $\Omega\text{cm}^2$ )	W1-R	W1-T	W1-P
BLANCO	13,07	3,8978E-05	0,90629	25931	0,00071613	0,76499	24099			
NIT. 450	32,86	6,2809E-05	0,75435	638,3	2,3336E-05	0,83908	1,4755E17			
NIT. 480	26,4	7,6789E-5	0,70737	509460	7,6763E-5	0,69365	53390			
NIT. 520	31,42	8,0422E-5	0,73556	2,393E+11	7,844E-5	0,74333	3,831E+12			
BLANCO APQ	11,68	6,9783E-07	0,70866	1598	5,0687E-06	0,75098	1,726E-06	14057	1703	0,20147
NIT. 450 APQ	25,28	7,1566E-07	0,85616	48,92	1,361E-05	0,79573	9725	2,1351E05	41,66	0,54802
NIT.480 APQ	25,13	1,2922e-06	0,57339	1,4476E05	1,7652E-07	0,76599	1,4476E05	1,4286E06	2,45,7	0,43228
NIT. 520 APQ	18,6	8,2649E-7	0,82498	4510	1,9736E-7	0,97099	746,5	39833	2,074	0,3371

La simulación de los resultados obtenidos por espectroscopia de impedancia electroquímica se hizo con el programa de Zview, donde se obtuvieron resultados de chi cuadrado de  $10^{-4}$ . Como ejemplo se muestra el siguiente diseño de ajuste de la probeta nitrurada a  $450^\circ\text{C}$  con doble capa de óxido, donde se muestra los resultados obtenidos en la prueba de laboratorio los diagramas de bode y Niquist figura 37 y 38 y los datos simulados por el Zview, donde se observa el circuito con las diferentes medidas de ajuste, con un chi cuadrado de 0,00037561, figura 39, el cual indica su buen ajuste, que también se puede observar en las gráficas de Nyquist y Bode figuras 40 y 41 respectivamente

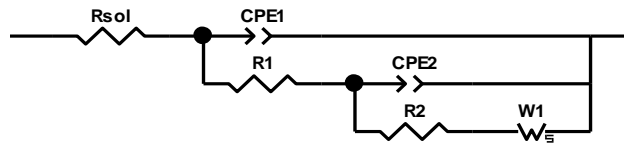
**Figura 37.** Diagrama de Bode obtenido en la prueba EIE.



**Figura 38.** Diagrama de Nyquist obtenido en la prueba EIE.



**Figura 39.** Simulación del circuito obtenido por el programa de computador Zview.

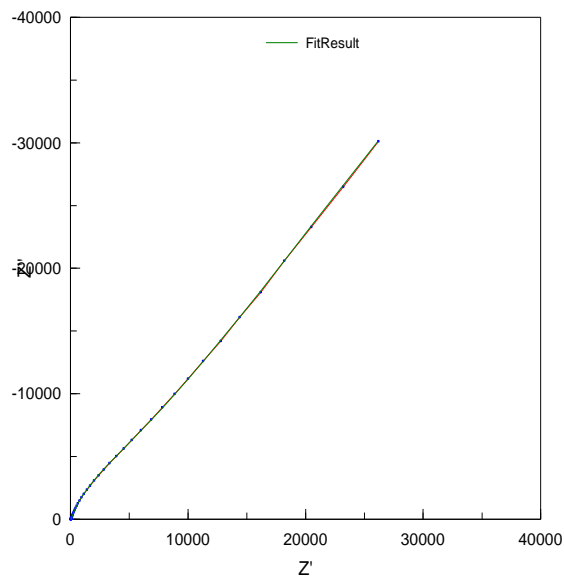


Element	Freedom	Value	Error	Error %
Rsol	Free(+)	25,28	0,71007	2,8088
CPE1-T	Free(+)	7,1566E-07	1,9439E-07	27,162
CPE1-P	Free(+)	0,85616	0,023773	2,7767
R1	Free(+)	48,92	1,7154	3,5065
CPE2-T	Free(+)	1,361E-05	4,0016E-07	2,9402
CPE2-P	Free(+)	0,79573	0,0033623	0,42254
R2	Free(+)	9725	507,38	5,2173
W1-R	Free(+)	2,1351E05	98460	46,115
W1-T	Free(+)	41,66	36,111	86,68
W1-P	Free(+)	0,54802	0,0084311	1,5385

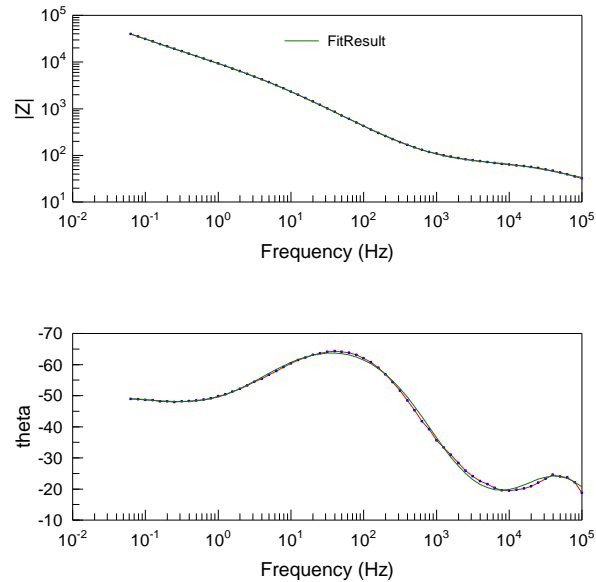
Chi-Squared: 0,00037561  
 Weighted Sum of Squares: 0,043571

Data File: ~Clipboard  
 Circuit Model File: K:\Zview\Zview\SA\ZModels\Tutor3 Coated Metal.mc  
 Mode: Run Fitting / All Data Points (1 - 63)  
 Maximum Iterations: 100  
 Optimization Iterations: 0  
 Type of Fitting: Complex  
 Type of Weighting: Calc-Modulus

**Figura 40.** Diagrama de Niquist obtenido por el programa de simulación Zview



**Figura 41.** Diagrama de Bode obtenido por el programa de simulación Zview.



- **Análisis estadístico por el programa statgraphics**

Para realizar el análisis se empleó un paquete estadístico ANOVA asumiendo como variable respuesta, el coeficiente de fricción, la dureza y el recubrimiento dúplex de óxido APQ. Este análisis se realiza mediante un diagrama de paretto, en el cual se apreció el efecto de las variables independientes del proceso dúplex de nitruración PVD por descarga intensa de plasma y de plasma electroquímico APQ sobre la variable respuesta seleccionada.

El ANOVA divide la variabilidad del coeficiente de fricción en distintos segmentos separados para cada uno de los efectos. Después separa la significación estadística de cada efecto comparando la media al cuadrado contra una estimación del error experimental.

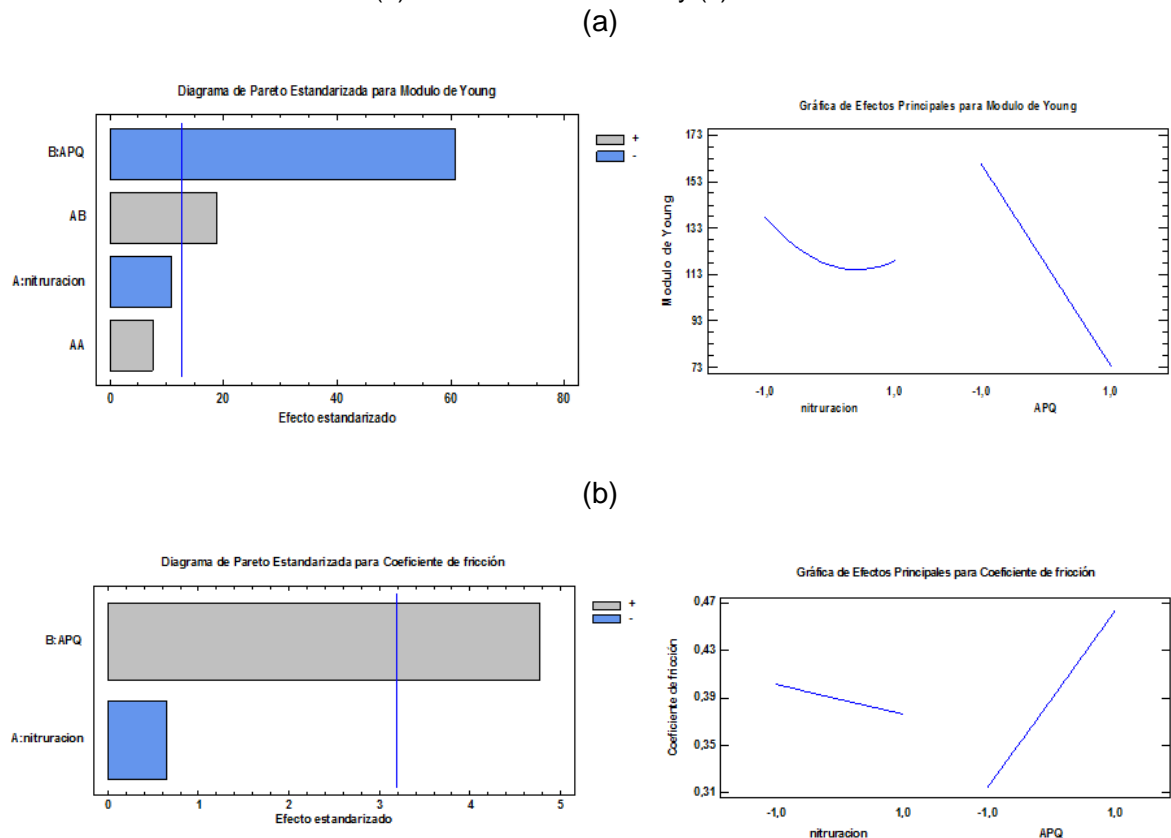
Luego se obtiene el estadístico R-cuadrado para indicar el ajuste de la variabilidad en el coeficiente de desgaste. El estadístico R-cuadrado ajustado, será el más

adecuado para la comparación de números diferentes de variables independientes.

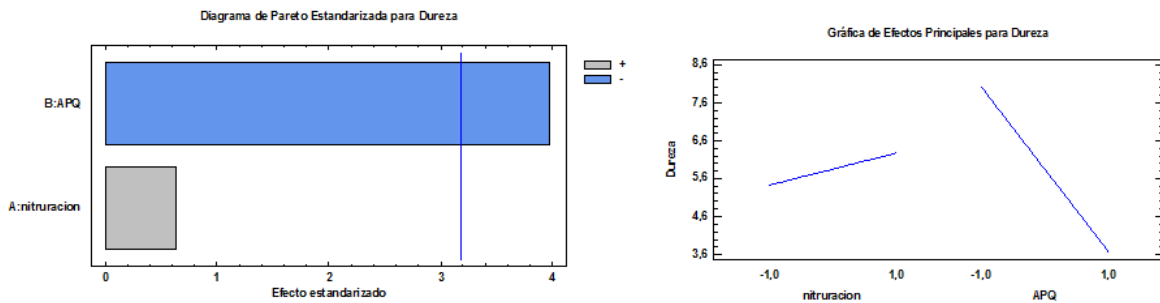
- **Efectos estimados para Modulo de Young, coeficiente de fricción y dureza.**

En la figura 42 se muestra los efectos encontrados por el paquete estadístico ANOVA, mediante el diagrama de Pareto el cual grafica los estimados en orden decreciente de importancia, presentando influencia estadística en las variables respuesta. Contrario al coeficiente de fricción; con APQ disminuye el módulo de Young y con APQ aumenta el coeficiente de fricción. Encontrando una relación estadística directa entre las variable módulo de Young y el coeficiente de fricción. Lo cual también se evidencia en las gráficas de superficie de respuesta. Ver anexo 5.

**Figura 42.** Diagramas de Pareto y graficas de efectos estandarizados para (a) modulo de Young, (b) coeficiente de fricción y (c) dureza.



(c)



El estadístico R-cuadrada ajustada, que es más adecuado para comparar modelos con diferente número de variables independientes, para cada variable es:

- Módulo de Young: 99,8816%.
- Coeficiente de fricción: 80,8488%.
- Dureza: 73,9566%.

Indicando que el módulo de Young es la variable respuesta incidente en el análisis estadístico, y validado en la comparación de las tablas de análisis de varianza de módulo de Young contra coeficiente de fricción y dureza. Ver tablas 11, 12 y 13.

**Tabla 11.** Análisis de Varianza para Modulo de Young.

Fuente	Suma de Cuadros	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:nitruracion	359,102	1	359,102	115,81	0,0590
B:APQ	11449,4	1	11449,4	3692,36	0,0105
AA	174,041	1	174,041	56,13	0,0845
AB	1105,56	1	1105,56	356,54	0,0337
Error total	3,10083	1	3,10083		
Total (corr.)	13091,2	5			

**Tabla 12.** Análisis de Varianza para Coeficiente de fricción.

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadros</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
A:nitruracion	0,000637039	1	0,000637039	0,43	0,5584
B:APQ	0,0335296	1	0,0335296	22,68	0,0176
Error total	0,00443567	3	0,00147856		
Total (corr.)	0,0386023	5			

**Tabla 13.** Análisis de Varianza para Dureza.

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadros</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
A:nitruracion	0,7225	1	0,7225	0,40	0,5724
B:APQ	28,6017	1	28,6017	15,80	0,0285
Error total	5,43083	3	1,81028		
Total (corr.)	34,755	5			

En el caso del módulo de Young, existen 2 efectos que tienen un valor-P menor que 0,05, indicando que son significativamente diferentes de cero con un nivel de confianza del 95,0%. Para el caso de coeficiente de fricción y dureza existe un efecto por debajo de este porcentaje.

Las ecuaciones del modelo ajustado son:

- Módulo de Young=117,0 - 9,475\*nitruracion - 43,6833\*APQ + 11,425\*nitruracion<sup>2</sup> + 16,625\*nitruracion\*APQ
- Coeficiente de fricción=0,388814 - 0,0126198\*nitruracion + 0,0747547\*APQ
- Dureza=5,85 + 0,425\*nitruracion - 2,18333\*APQ
-

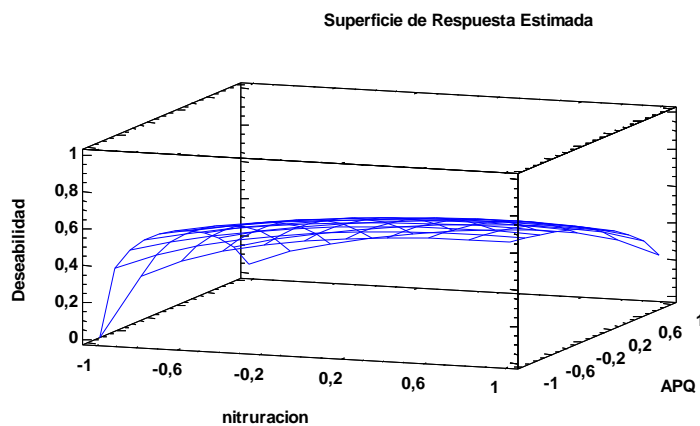
## - Optimización de Múltiples Respuestas

Este procedimiento ayudo a determinar la combinación de los factores experimentales que simultáneamente optimizo varias respuestas. Los hizo maximizando la función de 'deseabilidad'. Las metas de cada una de las respuestas se establecieron como:

- Dureza - maximizar
- Módulo de Young - minimizar
- Coeficiente de fricción - minimizar

La figura 43 muestra la tendencia de la función 'deseabilidad', la cual tiene un máximo de 0,645781 afectado por el APQ.

**Figura 43.** Optimización de las múltiples variables respuesta.



- **Conclusiones**

- La disminución del ángulo de contacto en las probetas nitruradas y recubiertas con capa dúplex de óxido, comparándolas con las nitruradas sin capa dúplex de óxido, hace suponer que la capacidad que tiene el sustrato de reaccionar con el SBF y formar compuestos favorables a la recuperación y estabilidad del sustrato, está asegurada por ser de carácter hidrofílica.
- Es importante destacar la formación de cristales en la superficie del recubrimiento dúplex de óxido, lo cual indica una buena bioactividad, haciendo que el sustrato tenga la posibilidad de recuperarse, cuando es sometido a esfuerzo externos, observado en los SEM y obtenidos por la simulación de los circuitos.
- El análisis estadístico por statgraphics, muestra la relación que presentan las propiedades mecánicas y tribológicas, observadas en el diagrama de Pareto, graficas de efectos de propiedades y superficies de respuesta estimada, observándose como variable dependiente de la nitruración y la capa dúplex de óxido, tiene influencia en el módulo de Young.

## 6 CONCLUSIONES

- La combinación de la nitruración a diferentes temperaturas de exposición, 450, 480 y 520°C, y la doble capa de óxido ( $\text{TiO}_2/\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ ), sobre el sustrato de Ti6Al4V ELI genera la posibilidad de aumentar sus propiedades elasticopásticas, al mismo tiempo que se incrementa la tendencia bioactiva, de la película de óxido, para la formación de núcleos de compuestos apropiados para la formación de apatita e hidroxiapatita a partir del electrolito utilizado para las pruebas de espectroscopia de impedancias electroquímica EIE, con el SBF.
- La modificación superficial de nitruración PVD por descarga intensa de plasma, sobre la aleación de Ti6Al4V ELI, incrementa su endurecimiento elástico-plástico y disminuye el daño por desgaste que genera *debris* en las prótesis metálicas de la aleación Ti6Al4V ELI, implantadas en columna vertebral, partiendo de la base de que mejora propiedades mecánicas como dureza y módulo de Young, y también disminuye sus propiedades tribológicas, obtenidas de la prueba de pin sobre disco y que se reflejan en la disminución del coeficiente de fricción..

## 7 RECOMENDACIONES

- Es importante resaltar que en la siguiente etapa el grupo de trabajo prevé plantear la realización estudios posteriores de triboelectroquímica consecutivos para estudiar la sinergia entre el desgaste, la corrosión y la bioactividad relacionada con la transferencia de carga.
- Se recomiendan realizar estudios posteriores sobre afectación del ángulo de contacto, los cuales contribuirían a un mejor entendimiento de la incidencia que tiene el efecto de nitruración por descarga intensa de plasma sobre el sustrato de la aleación Ti6Al4V ELI, orientado a la deformación de la red y a posibles nuevas formaciones cristalinas que afecten la mojabilidad del sustrato.

## CITAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] Caspar W, Geisler FH, Pitzen T, Johnson TA. Anterior cervical plate stabilization in one and two level degenerative disease: overtreatment or benefit? *J Spinal Disord* 1998;11:1–11.
- [2] Bridwell KH, Anderson PA, Boden SD, Vaccaro AR, Wang JC. What's new in spine surgery – speciality update. *J Bone and Joint Surg [Am]* 2005;87A: 1892–901.
- [3] Goffin J, van Loon J, van Calenbergh F. Long-term results after anterior cervical fusion and osteosynthetic stabilization for fractures and/or dislocations of the cervical spine. *J Spinal Disord* 1995;8:500–8.
- [4] Hilibrand AS, Carlson GD, Palumbo MA, Jones PK, Bohlman HH. Radiculopathy and myelopathy at segments adjacent to the site of a previous anterior cervical arthrodesis. *J Bone and Joint Surg [Am]* 1999;81A:519–28.
- [5] DiAngelo DJ, Foley KT, Morrow BR, Schwab JS, Song J, German JW, et al. In vitro biomechanics of cervical disc arthroplasty with the ProDisc-C total disc implant. *Neurosurg Focus* 2004;17:44–54.
- [6] Dmitriev AE, Cunningham BW, Hu N, Sell G, Vigna F, McAfee PC. Adjacent level intradiscal pressure and segmental kinematics following a cervical total disc arthroplasty – an in vitro human cadaveric model. *Spine* 2005;30:1165–72.
- [7] Goffin J, van Calenbergh F, van Loon J, Casey A, Kehr P, Liebig K, et al. Intermediate follow-up after treatment of degenerative disc disease with Bryan cervical disc prosthesis: single-level and bi-level. *Spine* 2003;28:2673–8.
- [8] Bertagnoli R, Yue JJ, Pfeiffer F, Fenk-Mayer A, Lawrence JP, Kershaw T, et al. Early results after ProDisc-C cervical disc replacement. *J Neurosurg: Spine* 2005;2:403–10.
- [9] Sasso RC, Smucker JD, Hacker RJ, Heller JG. Artificial disc versus fusion – a prospective randomized study with 2-year follow-up on 99 patients. *Spine* 2007;32:2933–40.
- [10] Javier Rojas T. caracterización de la aleación de Ti6Al4V F 136 nitrurada por PVD mediante descarga intensa de plasma a 450, 480 y 520 °C. Mayo de 2014.
- [11] D. R. Bloyer, J. M. Gomez-Vega, E. Saiz, J. M. McNaney, R. M. Cannon, A. P. Tomsia, *Acta Mater.* 47, 4221 (1999).

- [12] J. M. Gomez-Vega, E. Saiz, A. P. Tomsia, J. Biomed. Mater. Res. 46, 549 (1999).
- [13] T. Oku, K. Sukanuma, L. R. Wallenberg, A. P. Tomsia, J. M. Gomez-Vega, E. Saiz, J. Mater. Sci.: Mater. Med. 12, 413 (2001).
- [14] E.I. Meletis, "Intensified plasma-assisted processing: science and engineering" surf. Coat. Technol., No 149, 95 – 113 (2002).
- [15] Geesink RG. Osteoconductive coatings for total joint arthroplasty. Clin Orthop Relat Res 2002;395:53–65.
- [16] LeGeros RZ. Properties of osteoconductive biomaterials: calcium phosphates. Clin Orthop Relat Res 2002;395:81–98.
- [17] Yang CY, Chen CR, Chang E, Lee TM. Characteristics of hydroxyapatite coated titanium porous coatings on Ti-6Al-4V substrates by plasma sprayed method. J Biomed Mater Res B Appl Biomater 2007;82:450–9.
- [18] Chen W, Liu Y, Courtney HS, et al. In vitro anti-bacterial and biological properties of magnetron co-sputtered silver-containing hydroxyapatite coating. Biomaterials 2006;27:5512–7.
- [19] Heimann RB, Schurmann N, Muller RT. In vitro and in vivo performance of Ti6Al4V implants with plasma-sprayed osteoconductive hydroxylapatite-bioinert titania bond coat "duplex" systems: an experimental study in sheep. J Mater Sci Mater Med 2004;15:1045–52.
- [20] Aebli N, Krebs J, Stich H, et al. In vivo comparison of the osseointegration of vacuum plasma sprayed titanium- and hydroxyapatitecoated implants. J Biomed Mater Res A 2003;66:356–63.
- [21] Mitri FF, Yoshimoto M, Allegrini Junior S, Koo S, Carbonari MJ, Konig Junior B. Histological findings in titanium implants coated with calcium phosphate ceramics installed in rabbit's tibias. Ann Anat 2005;187:93–8.
- [22] Vasudev DV, Ricci JL, Sabatino C, Li P, Parsons JR. In vivo evaluation of a biomimetic apatite coating grown on titanium surfaces. J Biomed Mater Res A 2004;69:629–36.
- [23] Oliva A, Salerno A, Locardi B, et al. Behaviour of human osteoblasts cultured on bioactive glass coatings. Biomaterials 1998;19:1019–25.
- [24] Hamadouche M, Meunier A, Greenspan DC, et al. Bioactivity of sol-gel bioactive glass coated alumina implants. J Biomed Mater Res 2000;52:422–9.
- [25] Manuel J. Andrade. Comportamiento electroquímico de aleación de Ti6Al4V anodizada en solución de NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O (2007).

- [26] A. Afshar, M.R. Vaezi; Evaluation of electrical breakdown of anodic films on titanium in phosphate-base *solutions*; Surface and coatings technology; 186, 2004; 398-404.
- [27] Y. Sul, et al; The electrochemical oxide growth behaviour on titanium in acid and alkaline electrolytes; Medical Engineering and Physics; 23, 2001; 329-346.
- [28] D. Rodríguez, Obtención de capas de nitruro de titanio por tratamientos termoquímicos en Titanio y Ti6Al4V y caracterización de las propiedades para aplicaciones biomédicas, Universidad Politécnica de Cataluña, 1999.
- [29] Sudeep Taksali, MDa, Jonathan N. Grauer, MDa, Alexander R. Vaccaro, MDb, Material considerations for intervertebral disc replacement implants.
- [30] J.D. Park, J. B.,Bronzino, Biomaterials , Principles and Applications. CRC Press, Boca Raton, FL, 2000, 2000.
- [31] C. Leyens, M. Peters, Titanium and Titanium Alloys. Fundamentals and Applications., WILEY-VCH, Weinheim, 2003.
- [32] Kurtz SM, Muratoglu OK, Evans M, Edidin AA. Advances in the processing, sterilization, and crosslinking of ultra-high molecular weight polyethylene for total joint arthroplasty. Biomaterials 1999; 20:1659–88.
- [33] Bharat Bhushan. *Principles and applications of tribology*. New York, 1999 Ediciones. Wiley-Interscience. p 198-199-254. p 285. p344-347. p479-540.
- [34] Moore RJ, Fraser RD, Vernon-Roberts B, et al. The biologic response to particles from a lumbar disc prosthesis. Spine 2002;27:2088–94.
- [35] Howie DW, Haynes DR, Rogers SD, McGee MA, Percy MJ. The response to particulate debris. Orthop Clin NorthAm 1993;24:571–81.
- [36] Jacobs JJ, Shanbhag A, Glant TT, Black J, Galante JO. Wear debris in total joint replacements. J Am Acad Orthop Surg 1994;2:212–20.
- [37] Wright TM, Goodman SB. Implant wear in total joint replacement. Chicago: American Academy of Orthopaedic Surgery, 2001.
- [38] Goodman SB, Lind M, Song Y, Smith RL. In vitro, in vivo, and tissue retrieval studies on particulate debris. Clin Orthop 1998;(352):25–34.
- [39] Kinji Onoda, Susumu Yoshikawa Effect of pre-nitridation treatment on the formation of anatase TiO<sub>2</sub> films by anodization May 2007

- [40] A. Nakahira, K. Konishi, K. Yokota, T. Honma, H. Aritani, K. Tanaka, Synthesis and characterization of TiO<sub>2</sub> doped with P ions by anodic oxidation of titanium in acid solution, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 114 (1) (2006) 46–50.
- [41] J. Kuraki, N. Watanabe, M. Iwasaki, H. Tada, S. Ito, Photocatalytic activity of anodized film of titanium prepared through 2-step anodizing, *J. JILM* 50 (11) (2000) 603–608.
- [42] R. Roop Kumar, M. Wang. Functionally graded bioactive coatings of hydroxyapatite/titanium oxide composite system. (2002) 133– 137
- [43] A. Dey, A.K. Mukhopadhyay, S. Gangadharan, M.K. Sinha, D. Basu, N.R. Bandyopadhyay. Nanoindentation study of microplasma sprayed hydroxyapatite coating. (2009) 2295–2304.
- [44] Manuel J. Andrade. (2007). Comportamiento electroquímico de aleación de Ti6Al4V anodizada en solución de NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O. En: *Scientia et Technica* Año XIII, No 36, pp. 215-220.
- [45] R. Roop Kumar, M. Wang. Functionally graded bioactive coatings of hydroxyapatite/titanium oxide composite system. (2002) 133– 137.
- [46] W.C. Oliver, G.M. Pharr, J. Mater, (1992). Res. 7, pp.1564-1583.
- [47] H. Hertz. On the contact of rigid elastic solids and on hardness. *Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleisses*, Pág.90-156.
- [48] I. N. Sneddon, (1882). The relation between load and penetration in axisymmetric boussinesq problem for a punch of arbitrary profile. *Int. J. Eng. Sci.* 3, pp. 47-57.
- [49] Bryan W. Cunningham, MSc, Nianbin Hu, MD, Candace M. Zorn, BS, Paul C. McAfee, MD, (2009). Bioactive titanium calcium phosphate coating for disc arthroplasty: analysis of 58 vertebral end plates after 6- to 12-month implantation. En: *The Spine Journal* 9, pp. 836–845
- [50] T. Fraczek, M. Olejnik, J. Jasiński, Z. Skuza, (2011). Short-term low temperature glow discharge nitriding of 316l austenitic steel. En: *METABK* 50(3), pp. 151-154.
- [51] N. Kashaev, H.-R. Stock, and P. Mayr, (2004). Nitriding of ti – 6% al – 4% v alloy in the plasma of an intensified glow discharge. En: *Metal Science and Heat Treatment*, Vol. 46, Nos. 7 – 8, pp. 294-298.
- [52] Y. Sun, T. Bell, (1997). *Mater. Sci. Eng.* A224 33.

- [53] J. Lachtin, J. Krymskij, P.A. Sernionov, (1964). Metaloviedenie i termiceskaja obrabotka metallov.
- [54] J. Robertson, Diam, (1993). Relat. Mater. 2 984.
- [55] E.I. Meletis, (2002) "Intensified plasma-assisted processing: science and engineering" surf. Coat. Technol., No 149, 95 – 113
- [56] Y Liu Ph.D. (1997) Thesis Louisiana State University, Baton Rouge, LA
- [57] Wriedt H.A., Murray J.L. The N-Ti System. Bulletin of Alloy Phase Diagrams. 8, 1987. pp. 378-388.
- [58] LeCair P. Titanium Nitride Thin Films by the Electron Shower Process. Massachusetts Intitute of Technology. 1998, pp. 15-16.
- [59] Donald R, (1998). Askeland. Ciencia e ingeniería de los Materiales. 3ª edición. International Thomsom Editores, pp. 92-97, 107-109.
- [60] ASM Comitte oF Metallography of titanium and titanium alloys, (1980). Microstructure of titanium and titanium alloys". Handbook eighth edition, American Society of Metals, no 7, pp. 312-344
- [61] TANG JinGang, LIU DaoXin, TANG ChangBin y ZHANG XiaoHua, (2013). Surface modification of Ti-6Al-4V alloy by cathode assitingdischarge setup and conventional plasma nitriding methods. En: Science China, Vol.56, No.8, pp. 1858–1864
- [62] Mohammad K. Khalaf, Bahaa T. Chiad, Thair L. Al-Zubaydi y Zenab T. Alani, (2011). Surface Modification of Ti6Al4V Alloy by Glow Dicharge-Plasma Nitriding. En: Iraqi Journal of Physics, Vol 9, No 16, pp. 34-40.
- [63] H J Brading, (1992). "Plasma nitriding with Nitrogen, Hydrogen, and Argon Gas Mixture" surface Engineering 8, 3,207.
- [64] S.L.R. da Silva, L.O. Kerber, L. Amaral, C.A. dos Santos, (1999). X-ray diffraction measurements of plasma-nitrided Ti–6Al–4V. En: Surface and Coatings Technology 116–119, pp 342-346.
- [65] Juan M. Meza, Cesar A. Chaves y Juan M. Vélez, (2006). Técnicas de indentación: medición de propiedades mecánicas en cerámicas. En: Dynarev. fac. nac. Minas vol. 73 No. 149.
- [66] C. Y. TANG, C. P. TSUI, DJ. JANACKOVIC, P. S. USKOKOVIC, (2006). Nnomechanical properties evaluation of bioactive glass coatings on titanium alloy

substrate. En: Journal of Optoelectronics and Advanced Materials Vol. 8, No. 3, pp. 1194 – 1199.

[67] Eleanor King, Bernardo J. Fernández González, Juan J. de Damborenea González y José Ruiz Fernández, (2000). Nitruración gaseosa a elevada temperatura de la aleación Ti6Al4V para mejorar su resistencia al desgaste. En: Revista de Metalurgia, 36, pp. 403-409.

[68] E. Bemporad, M. Sebastiani, M.H. Staia, E. Puchi Cabrera, (2008). Tribological studies on PVD/HVOF duplex coatings on Ti6Al4V substrate. En: Surface & Coatings Technology 203, pp. 566–571

[69] L. Ceschini, E. Lanzoni, C. Martini, D. Prandstraller, G. Sambogna, (2008). Comparison of dry sliding friction and wear of Ti6Al4V alloy treated by plasma electrolytic oxidation and PVD coating. En: ScienceDirect, wear 264, pp. 86-95.

[70] F.C. Barbieri, C. Otani, C.M. Lepienski, W.I. Urruchi, H.S. Maciel, G. Petraco-ni, (2002). Nanoindentation study of Ti6Al4V alloy nitrided by low intensity plasma jet process. En: Vacuum 67, pp. 457-461.

[71] Zhao Zhu, Qiang Shen, (2008). The Research of Artificial Cervical Disc Replacement”. En: Journal of Nanjing Medical University, 22(6), pp. 35-337.

[72] D. R. Bloyer, J. M. Gomez-Vega, E. Saiz, J. M. McNaney, R. M. Cannon, A. P. (1999). Tomsia, Acta Mater. 47, 4221.

[73] J. M. Gomez-Vega, E. Saiz, A. P. Tomsia, J. Biomed. (1999). Mater. Res. 46, 549.

[74] T. Oku, K. Suganuma, L. R. Wallenberg, A. P. Tomsia, J. M. Gomez-Vega, E. Saiz, J. (2001). Mater. Sci.: Mater. Med. 12, 413.

[75] E.I. Meletis, (2002) “Intensified plasma-assisted processing: science and engineering” surf. Coat. Technol., No 149, 95 – 113.

[76] Y. Liu Ph.D. (1997) Thesis Louisiana State University, Baton Rouge, LA.

[77] Geesink RG. (2002) Osteoconductive. Coatings for total joint arthroplasty. Clin Orthop Relat Res; 395:53–65.

[78] LeGeros RZ. (2002) Properties of osteoconductive biomaterials: calcium phosphates. Clin Orthop Relat Res; 395:81–98.

[79] Yang CY, Chen CR, Chang E, Lee TM. (2007) Characteristics of hydroxyapatite coated titanium porous coatings on Ti-6Al-4V substrates by plasma sprayed method. J Biomed Mater Res B Appl Biomater; 82:450–9.

- [80] Chen W, Liu Y, Courtney HS, et al. (2006) In vitro anti-bacterial and biological properties of magnetron co-sputtered silver-containing hydroxyapatite coating. *Biomaterials*; 27:5512–7.
- [81] Heimann RB, Schurmann N, Muller RT. (2004) In vitro and in vivo performance of Ti6Al4V implants with plasma-sprayed osteoconductive hydroxylapatite-bioinert titania bond coat “duplex” systems: an experimental study in sheep. *J Mater Sci Mater Med*; 15:1045–52.
- [82] Aebli N, Krebs J, Stich H, et al. (2003) In vivo comparison of the osseointegration of vacuum plasma sprayed titanium- and hydroxyapatite-coated implants. *J Biomed Mater Res A*; 66:356–63.
- [83] Mitri FF, Yoshimoto M, Allegrini Junior S, Koo S, Carbonari MJ, Konig Junior B. (2005) Histological findings in titanium implants coated with calcium phosphate ceramics installed in rabbit’s tibias. *Ann Anat*; 187:93–8.
- [84] Vasudev DV, Ricci JL, Sabatino C, Li P, Parsons JR. (2004) In vivo evaluation of a biomimetic apatite coating grown on titanium surfaces. *J Biomed Mater Res A*; 69:629–36.
- [85] Oliva A, Salerno A, Locardi B, et al. (1998) Behaviour of human osteoblasts cultured on bioactive glass coatings. *Biomaterials*; 19:1019–25.
- [86] Hamadouche M, Meunier A, Greenspan DC, et al. (2000) Bioactivity of sol-gel bioactive glass coated alumina implants. *J Biomed Mater Res*; 52:422–9.
- [87] Manuel J. Andrade. (2007). Comportamiento electroquímico de aleación de Ti6Al4V anodizada en solución de NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O. En: *Scientia et Technica* Año XIII, No 36, pp. 215-220.
- [88] A. Afshar, M.R. Vaezi; Evaluation of electrical breakdown of anodic films on titanium in phosphate-base *solutions*; *Surface and coatings technology*; 186, 2004; 398-404.
- [89] Y. Sul, et al; The electrochemical oxide growth behaviour on titanium in acid and alkaline electrolytes; *Medical Engineering and Physics*; 23, 2001; 329-346.
- [90] Donald R. Askeland. *Ciencia e ingeniería de los Materiales*. 3ª edición 1998.
- [91] ASM Committee of Metallography of titanium and titanium alloys. “Microstructure of titanium and titanium alloys”. Handbook eighth edition, American Society of Metals, no 7, 1980, pp 312-344.
- [92] TANG JinGang, LIU DaoXin, TANG ChangBin y ZHANG XiaoHua. Surface modification of Ti-6Al-4V alloy by cathode assiting discharge setup and conventional plasma nitriding methods. August 2013 Vol.56.

- [93] Mohammad K. Khalaf, Bahaa T. Chiad, Thair L. Al-Zubaydi y Zenab T. Alani. Surface Modification of Ti6Al4V Alloy by Glow Discharge-Plasma Nitriding. Vol 9, No 16 pp. 34-40. 2011.
- [94] H J Brading, "Plasma nitriding with Nitrogen, Hydrogen, and Argon Gas Mixture" surface Engineering 8, 3,207(1992).
- [95] S.L.R. da Silva, L.O. Kerber, L. Amaral, C.A. dos Santos, (1999). X-ray diffraction measurements of plasma-nitrided Ti-6Al-4V. En: Surface and Coatings Technology 116-119, pp 342-346.
- [96] A.L. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland, A. Matthews. "Characterisation of oxide films produced by plasma electrolytic oxidation of a Ti-6Al-4V alloy". 130 (2000) 195-206.
- [97] CUESTA. Jennifer. L. 2008, Evaluación del comportamiento electroquímico de un recubrimiento de fosfato de calcio obtenido mediante anodizado por plasma químico sobre la aleación ti6al4v tratado térmicamente. Universidad Industrial de Santander.
- [98] LONDOÑO. M, ECHAVARRÍA. A, DE LA CALLE. F. Características cristaloquímicas de la hidroxiapatita sintética tratada a diferentes temperaturas. Revista EIA, ISSN 1794-1237 Número 5 p. 109-118. Junio 2006.
- [99] D. Wei, Y. Zhou, D. Jia and Y. Wang. "Effect of heat treatment on the structure and in vitro bioactivity of microarc-oxidized (MAO) titania coatings containing Ca and P ions". 2007. Surface and Coatings Technology. Available online. December 2006.
- [100] E. Van der Wal and others. "Adsorption and desorption of Ca and PO<sub>4</sub> species from SBFs on RF-sputtered calcium phosphate thin films". Applied surface science. Available online. August 2005.
- [101] Juan M. Meza, Cesar A. Chaves y Juan M. Vélez Técnicas de indentación: medición de propiedades mecánicas en cerámicas. Dynarev. fac. nac. Minas vol. 73 No. 149 Medellín Jul. 2006
- [102] C. Y. TANG, C. P. TSUI, DJ. JANACKOVIC, P. S. USKOKOVIC Nanomechanical properties evaluation of bioactive glass coatings on titanium alloy substrate, June 2006.
- [103] E. Bemporad, M. Sebastiani, M.H. Staia, E. Puchi Cabrera. Tribological studies on PVD/HVOF duplex coatings on Ti6Al4V substrate. Surface & Coatings Technology 203 (2008) 566-571.

- [104] M.J. Mayo, R.W. Siegel, A. Narayanasamy, W.D. Nix, J. Mater. Res. 5 (1990) 1073.
- [105] E. Bemporad, M. Sebastiani, M.H. Staia, E. Puchi Cabrera. (2008). Tribological studies on PVD/HVOF duplex coatings on Ti6Al4V substrate. 566–571
- [106] K. de Groot, R. Geesink, C.P.A.T. Klein, P. Serekian Plasma sprayed coatings of hydroxyapatite J Biomed Mater Res, 21 (1984), pp. 1375–1387
- [107] S. Brown The medical physiological potential of plasma-sprayed ceramic coatings Thin Solid Films, 119 (1984), pp. 127–139
- [108] Ricardo M. Souto, María M. Laz, Rui L. Reis. Degradation characteristics of hydroxyapatite coatings on orthopaedic TiAlV in simulated physiological media investigated by electrochemical impedance spectroscopy. Biomaterials, Volume 24, Issue 23, October 2003, Pages 4213–4221
- [109] C.P.A.T. Klein, P. Patka, J.G.C. Wolke, J.M.A. de Blicck-Hogevorst, K. de Groot Long-term in-vivo study of plasma-sprayed coatings on titanium-alloys of tetracalcium phosphate, hydroxyapatite and alpha-tricalcium phosphate Biomaterials, 15 (1994), pp. 146–150
- [110] A. Moroni, V.L. Caja, C. Sabato, E.L. Egger, F. Gottsauner-Wolf, E. Chao Bone ingrowth analysis and interface evaluation of hydroxyapatite coated versus uncoated porous titanium porous bone implants J Mater Sci: Mater Med, 5 (1994), pp. 411–416
- [111] C.L. Tisdell, V.M. Goldberg, J.A. Parr, J.S. Bensusan, L.S. Staikoff, S. Stevenson The influence of a hydroxyapatite and tricalcium-phosphate coating on bone growth into titanium fiber-metal implants J Bone Joint Surg, 76A (1994), pp. 159–171
- [112] P.L. Tranquilli, A. Merolli, O. Palmacci, G. Gabbi, A. Cacchioli, G. Gonizzi Evaluation of different preparations of plasma-spray hydroxyapatite coating on titanium-alloy and duplex stainless-steel in the rabbit J Mater Sci: Mater Med, 5 (1994), pp. 345–349
- [113] R. Roop Kumar, M. Wang. Functionally graded bioactive coatings of hydroxyapatite/titanium oxide composite system. (2002) 133–137
- [114] KURELLA, Anil K, HU, Michael Z., DAHOTRE, Narendra B., “Effect of microstructural evolution on wettability of laser coated calcium phosphate on titanium alloy”, Materials Science and Engineering C , p 1560–1564, 2008.

- [115] SHARMA, A. K., "Anodizing Titanium for space applications", Thermal Systems Division, ISRO Satellite Centre. Bangalore, India, 1992.
- [116] R.M. Souto, M. M. Laz, R. L. Reis, *Biomaterials* 24 (2003) 4213.
- [117] R.Venugopalan, J. J. Weimer, M.A. George, L.C. Lucas, *Biomaterials* 21 (2000) 1669.
- [118] A. M. Fekry, Rabab M. El-Sherif, *Electrochim Acta* 54 (2009) 7280.
- [119] Manuel J. Andrade. Comportamiento electroquímico de aleación de Ti6Al4V anodizada en solución de NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O (2007).
- [120] M.E. García Doreste, D. Gonzalez Martin, M.H. Tierean, J.C. Mirza Rosca. PRELIMINARY STUDIES FOR IN VIVO APPLICATION OF SURFACE TREATED Ti6Al7Nb PROSTHESES. Bulletin of the Transilvania University of Braşov. Vol. 2 pp 123- 130, (51) – 2009. Series I.
- [121] L. Mohan, C. Anandan "Effect of gas composition on corrosion behavior and growth of apatite on plasma nitrided titanium alloy Beta-21S". Applied Surface Science, Volume 268, 1 March 2013, pp. 288–296.
- [122] Cremasco A., Osorio W.R., Freire C.M.A., Garcia A., Caram R. Electrochemical Corrosion Behavior of a Ti-35Nb Alloy for Medical Prostheses. *Electrochim, Acta* 53 (2008) No. 14, pp. 4867-4874.
- [123] Luiz de Assis S., Wolyneec S., Costa I. Corrosion Characterization of Titanium Alloys by Electrochemical Techniques. *Electrochim. Acta* 51 (2006) No. 8-9, pp. 1815-1819.
- [124] WANG, C.X., WANG, M., ZHOU, X., "Nucleation and growth of apatite on chemically treated titanium alloy: an electrochemical impedance spectroscopy study", *Biomaterials* 24, p 3069–3077, 2003.
- [125] BENEÀ. L, MARDARE-DANAILA. E, MARDARE. M, CELIS, J. Preparation of titanium oxide and hydroxyapatite on Ti–6Al–4V alloy surface and electrochemical behaviour in biosimulated fluid solution. *Corrosion Science* 80 (2014) 331–338.
- [126] Bard AJ, Faulkner LR. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, 2nd ed. New York: Wiley; 2001 [Chapter 10].
- [127] Mansfeld F. Analysis, interpretation of EIS data for metals and alloys. Farnborough, Solartron-Schlumberger, 1993, Technical Report 26 [Chapter 4].
- [128] Thompson I, Campbell D. Interpreting Nyquist responses from defective coatings on steel substrates. *Corros Sci* 1994;36:187–98.

[129] Tadashi Kokubo, Hiroaki Takadama. How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity?. *Biomaterials* 27 (2006) 2907–2915

## BIBLIOGRAFIA

A. Afshar, M.R. Vaezi; Evaluation of electrical breakdown of anodic films on titanium in phosphate-base *solutions*; Surface and coatings technology; 186, 2004; 398-404.

A. Dey, A.K. Mukhopadhyay, S. Gangadharan, M.K. Sinha, D. Basu, N.R. Bandyopadhyay. Nanoindentation study of microplasma sprayed hydroxyapatite coating. (2009) 2295–2304.

A. M. Fekry, Rabab M. El-Sherif, *Electrochim Acta* 54 (2009) 7280.

A. Moroni, V.L. Caja, C. Sabato, E.L. Egger, F. Gottsauner-Wolf, E. Chao Bone ingrowth analysis and interface evaluation of hydroxyapatite coated versus uncoated porous titanium porous bone implants J Mater Sci: Mater Med, 5 (1994), pp. 411–416

A. Nakahira, K. Konishi, K. Yokota, T. Honma, H. Aritani, K. Tanaka, Synthesis and characterization of TiO<sub>2</sub> doped with P ions by anodic oxidation of titanium in acid solution, J. Ceram. Soc. Jpn. 114 (1) (2006) 46–50.

A.L. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland, A. Matthews. “Characterisation of oxide films produced by plasma electrolytic oxidation of a Ti–6Al–4V alloy”. 130 (2000) 195-206.

Aebli N, Krebs J, Stich H, et al. (2003) In vivo comparison of the osseointegration of vacuum plasma sprayed titanium- and hydroxyapatitecoated implants. J Biomed Mater Res A; 66:356–63.

Aebli N, Krebs J, Stich H, et al. In vivo comparison of the osseointegration of vacuum plasma sprayed titanium- and hydroxyapatitecoated implants. J Biomed Mater Res A 2003;66:356–63.

ASM Comittee of Metallography of titanium and titanium alloys, (1980). Microstructure of titanium and titanium alloys”. Handbook eighth edition, American Society of Metals, no 7, pp. 312-344

ASM Comittee of Metallography of titanium and titanium alloys. “Microstructure of titanium and titanium alloys”. Handbook eighth edition, American Society of Metals, no 7, 1980, pp 312-344.

Bard AJ, Faulkner LR. Electrochemical methods: fundamentals and applications, 2nd ed. New York: Wiley; 2001 [Chapter 10].

BENEA. L, MARDARE-DANAILA. E, MARDARE. M, CELIS, J. Preparation of titanium oxide and hydroxyapatite on Ti–6Al–4V alloy surface and electrochemical behaviour in biosimulated fluid solution. *Corrosion Science* 80 (2014) 331–338.

Bertagnoli R, Yue JJ, Pfeiffer F, Fenk-Mayer A, Lawrence JP, Kershaw T, et al. Early results after ProDisc-C cervical disc replacement. *J Neurosurg: Spine* 2005;2:403–10.

Bharat Bhushan. *Principles and applications of tribology*. New York, 1999 Ediciones. Wiley-Interscience. p 198-199-254. p 285. p344-347. p479-540.

Bridwell KH, Anderson PA, Boden SD, Vaccaro AR, Wang JC. What's new in spine surgery – speciality update. *J Bone and Joint Surg [Am]* 2005;87A: 1892–901.

Bryan W. Cunningham, MSc, Nianbin Hu, MD, Candace M. Zorn, BS, Paul C. McAfee, MD, (2009). Bioactive titanium calcium phosphate coating for disc arthroplasty: analysis of 58 vertebral end plates after 6- to 12-month implantation. En: *The Spine Journal* 9, pp. 836–845

C. Leyens, M. Peters, *Titanium and Titanium Alloys. Fundamentals and Applications.*, WILEY-VCH, Weinheim, 2003.

C. Y. TANG, C. P. TSUI, DJ. JANACKOVIC, P. S. USKOKOVIC Nanomechanical properties evaluation of bioactive glass coatings on titanium alloy substrate, June 2006.

C. Y. TANG, C. P. TSUI, DJ. JANACKOVIC, P. S. USKOKOVIC, (2006). Nanomechanical properties evaluation of bioactive glass coatings on titanium alloy substrate. En: *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* Vol. 8, No. 3, pp. 1194 – 1199.

C.L. Tisdell, V.M. Goldberg, J.A. Parr, J.S. Bensusan, L.S. Staikoff, S. Stevenson The influence of a hydroxyapatite and tricalcium-phosphate coating on bone growth into titanium fiber-metal implants *J Bone Joint Surg*, 76A (1994), pp. 159–171

C.P.A.T. Klein, P. Patka, J.G.C. Wolke, J.M.A. de Blicke-Hogevorst, K. de Groot Long-term in-vivo study of plasma-sprayed coatings on titanium-alloys of tetracalcium phosphate, hydroxyapatite and alpha-tricalcium phosphate *Biomaterials*, 15 (1994), pp. 146–150

Caspar W, Geisler FH, Pitzen T, Johnson TA. Anterior cervical plate stabilization in one and two level degenerative disease: overtreatment or benefit? *J Spinal Disord* 1998;11:1–11.

Chen W, Liu Y, Courtney HS, et al. (2006) In vitro anti-bacterial and biological properties of magnetron co-sputtered silver-containing hydroxyapatite coating. *Biomaterials*; 27:5512–7.

Chen W, Liu Y, Courtney HS, et al. In vitro anti-bacterial and biological properties of magnetron co-sputtered silver-containing hydroxyapatite coating. *Biomaterials* 2006;27:5512–7.

coatings of hydroxyapatite *J Biomed Mater Res*, 21 (1984), pp. 1375–1387  
Cremasco A., Osorio W.R., Freire C.M.A., Garcia A., Caram R. Electrochemical Corrosion Behavior of a Ti-35Nb Alloy for Medical Prostheses. *Electrochim, Acta* 53 (2008) No. 14, pp. 4867-4874.

CUESTA. Jennifer. L. 2008, Evaluación del comportamiento electroquímico de un recubrimiento de fosfato de calcio obtenido mediante anodizado por plasma químico sobre la aleación ti6al4v tratado térmicamente. Universidad Industrial de Santander.

D. R. Bloyer, J. M. Gomez-Vega, E. Saiz, J. M. McNaney, R. M. Cannon, A. P. Tomsia, *Acta Mater.* 47, 4221 (1999).

D. R. Bloyer, J. M. Gomez-Vega, E. Saiz, J. M. McNaney, R. M. Cannon, A. P. (1999). *Tomsia, Acta Mater.* 47, 4221.

D. Rodríguez, Obtención de capas de nitruro de titanio por tratamientos termoquímicos en Titanio y Ti6Al4V y caracterización de las propiedades para aplicaciones biomédicas, Universidad Politécnica de Cataluña, 1999.

D. Wei, Y. Zhou, D. Jia and Y. Wang. “Effect of heat treatment on the structure and in vitro bioactivity of microarc-oxidized (MAO) titania coatings containing Ca and P ions”. 2007. *Surface and Coatings Technology*. Available online. December 2006.

DiAngelo DJ, Foley KT, Morrow BR, Schwab JS, Song J, German JW, et al. In vitro biomechanics of cervical disc arthroplasty with the ProDisc-C total disc implant. *Neurosurg Focus* 2004;17:44–54.

Dmitriev AE, Cunningham BW, Hu N, Sell G, Vigna F, McAfee PC. Adjacent level intradiscal pressure and segmental kinematics following a cervical total disc arthroplasty – an in vitro human cadaveric model. *Spine* 2005;30:1165–72.

Donald R, (1998). *Askeland. Ciencia e ingeniería de los Materiales*. 3ª edición. International Thomsom Editores, pp. 92-97, 107-109.

Donald R. *Askeland. Ciencia e ingeniería de los Materiales*. 3ª edición 1998.

E. Bemporad, M. Sebastiani, M.H. Staia, E. Puchi Cabrera, (2008). Tribological studies on PVD/HVOF duplex coatings on Ti6Al4V substrate. En: Surface & Coatings Technology 203, pp. 566–571

E. Bemporad, M. Sebastiani, M.H. Staia, E. Puchi Cabrera. (2008). Tribological studies on PVD/HVOF duplex coatings on Ti6Al4V substrate. 566–571

E. Bemporad, M. Sebastiani, M.H. Staia, E. Puchi Cabrera. Tribological studies on PVD/HVOF duplex coatings on Ti6Al4V substrate. Surface & Coatings Technology 203 (2008) 566–571.

E. Van der Wal and others. “Adsorption and desorption of Ca and PO<sub>4</sub> species from SBFs on RF-sputtered calcium phosphate thin films”. Applied surface

E.I. Meletis, (2002) “Intensified plasma-assisted processing: science and engineering” surf. Coat. Technol., No 149, 95 – 113.

E.I. Meletis, “Intensified plasma-assisted processing: science and engineering” surf. Coat. Technol., No 149, 95 – 113 (2002).

Eleanor King, Bernardo J. Fernández González, Juan J. de Damborenea González y José Ruiz Fernández, (2000). Nitruración gaseosa a elevada temperatura de la aleación Ti6Al4V para mejorar su resistencia al desgaste. En: Revista de Metalurgia, 36, pp. 403-409.

F.C. Barbieri, C. Otani, C.M. Lepienski, W.I. Urruchi, H.S. Maciel, G. Petraconi, (2002). Nanoindentation study of Ti6Al4V alloy nitrided by low intensity plasma jet process. En: Vacuum 67, pp. 457-461.

Geesink RG. (2002) Osteoconductive. Coatings for total joint arthroplasty. Clin Orthop Relat Res; 395:53–65.

Geesink RG. Osteoconductive coatings for total joint arthroplasty. Clin Orthop Relat Res 2002;395:53–65.

Goffin J, van Calenbergh F, van Loon J, Casey A, Kehr P, Liebig K, et al. Intermediate follow-up after treatment of degenerative disc disease with Bryan cervical disc prosthesis: single-level and bi-level. Spine 2003;28:2673–8.

Goffin J, van Loon J, van Calenbergh F. Long-term results after anterior cervical fusion and osteosynthetic stabilization for fractures and/or dislocations of the cervical spine. J Spinal Disord 1995;8:500–8.

Goodman SB, Lind M, Song Y, Smith RL. In vitro, in vivo, and tissue retrieval studies on particulate debris. Clin Orthop 1998;(352):25–34.

H J Brading, (1992). "Plasma nitriding with Nitrogen, Hydrogen, and Argon Gas Mixture" surface Engineering 8, 3,207.

H J Brading, "Plasma nitriding with Nitrogen, Hydrogen, and Argon Gas Mixture" surface Engineering 8, 3,207(1992).

H. Hertz. On the contact of rigid elastic solids and on hardness. Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleisses, Pág.90-156.

Hamadouche M, Meunier A, Greenspan DC, et al. (2000) Bioactivity of solgel bio-active glass coated alumina implants. J Biomed Mater Res; 52:422–9.

Hamadouche M, Meunier A, Greenspan DC, et al. Bioactivity of solgel bioactive glass coated alumina implants. J Biomed Mater Res 2000;52:422–9.

Heimann RB, Schurmann N, Muller RT. (2004) In vitro and in vivo performance of Ti6Al4V implants with plasma-sprayed osteoconductive hydroxylapatite-bioinert titania bond coat "duplex" systems: an experimental study in sheep. J Mater Sci Mater Med; 15:1045–52.

Heimann RB, Schurmann N, Muller RT. In vitro and in vivo performance of Ti6Al4V implants with plasma-sprayed osteoconductive hydroxylapatite-bioinert titania bond coat "duplex" systems: an experimental study in sheep. J Mater Sci Mater Med 2004;15:1045–52.

Hilibrand AS, Carlson GD, Palumbo MA, Jones PK, Bohlman HH. Radiculopathy and myelopathy at segments adjacent to the site of a previous anterior cervical arthrodesis. J Bone and Joint Surg [Am] 1999;81A:519–28.

Howie DW, Haynes DR, Rogers SD, McGee MA, Pearcy MJ. The response to particulate debris. Orthop Clin North Am 1993;24:571–81.

I. N. Sneddon, (1882). The relation between load and penetration in axisymmetric boussinesq problem for a punch of arbitrary profile. Int. J. Eng. Sci. 3, pp. 47-57.

J. Kuraki, N.Watanabe, M. Iwasaki, H. Tada, S. Ito, Photocatalytic activity of anodized film of titanium prepared through 2-step anodizing, J. JILM 50 (11) (2000) 603–608.

J. Lachtin, J. Krymskij, P.A. Sernionov, (1964). Metaloviedenie i termiceskaja obrabotka metallov.

J. M. Gomez-Vega, E. Saiz, A. P. Tomsia, J. Biomed. Mater. Res. 46, 549 (1999).

J. Robertson, Diam, (1993). Relat. Mater. 2 984.

J.D. Park, J. B., Bronzino, Biomaterials , Principles and Applications. CRC Press, Boca Raton, FL, 2000, 2000.

Jacobs JJ, Shanbhag A, Glant TT, Black J, Galante JO. Wear debris in total joint replacements. J Am Acad Orthop Surg 1994;2:212–20.

Javier Rojas T. caracterización de la aleación de Ti6Al4V F 136 nitrurada por PVD mediante descarga intensa de plasma a 450, 480 y 520 °C. Mayo de 2014.

Juan M. Meza, Cesar A. Chaves y Juan M. Vélez Técnicas de indentación: medición de propiedades mecánicas en cerámicas. Dynarev. fac. nac. Minas vol. 73 No. 149 Medellín Jul. 2006

Juan M. Meza, Cesar A. Chaves y Juan M. Vélez, (2006). Técnicas de indentación: medición de propiedades mecánicas en cerámicas. En: Dynarev. fac. nac. Minas vol. 73 No. 149.

K. de Groot, R. Geesink, C.P.A.T. Klein, P. Serekian Plasma sprayed  
Kinji Onoda, Susumu Yoshikawa Effect of pre-nitridation treatment on the formation of anatase TiO<sub>2</sub> films by anodization May 2007

KURELLA, Anil K, HU, Michael Z., DAHOTRE, Narendra B., “Effect of microstructural evolution on wettability of laser coated calcium phosphate on titanium alloy”, Materials Science and Engineering C , p 1560–1564, 2008.

Kurtz SM, Muratoglu OK, Evans M, Edidin AA. Advances in the processing, sterilization, and crosslinking of ultra-high molecular weight polyethylene for total joint arthroplasty. Biomaterials 1999; 20:1659–88.

L. Ceschini, E. Lanzoni, C. Martini, D. Prandstraller, G. Sambogna, (2008). Comparison of dry sliding friction and wear of Ti6Al4V alloy treated by plasma electrolytic oxidation and PVD coating. En: ScienceDirect, wear 264, pp. 86-95.

L. Mohan, C. Anandan “Effect of gas composition on corrosion behavior and growth of apatite on plasma nitrided titanium alloy Beta-21S”. Applied Surface Science, Volume 268, 1 March 2013, pp. 288–296.

LeCair P. Titanium Nitride Thin Films by the Electron Shower Process. Massachusetts Institute of Technology. 1998, pp. 15-16.

LeGeros RZ. (2002) Properties of osteoconductive biomaterials: calcium phosphates. Clin Orthop Relat Res; 395:81–98.

LeGeros RZ. Properties of osteoconductive biomaterials: calcium phosphates. Clin Orthop Relat Res 2002;395:81–98.

LONDOÑO. M, ECHAVARRÍA. A, DE LA CALLE. F. Características cristaloquímicas de la hidroxiapatita sintética tratada a diferentes temperaturas. Revista EIA, ISSN 1794-1237 Número 5 p. 109-118. Junio 2006.

Luiz de Assis S., Wolyneć S., Costa I. Corrosion Characterization of Titanium Alloys by Electrochemical Techniques. *Electrochim. Acta* 51 (2006) No. 8-9, pp. 1815-1819.

M.E. García Doreste, D. Gonzalez Martin, M.H. Tierean, J.C. Mirza Rosca. PRELIMINARY STUDIES FOR IN VIVO APPLICATION OF SURFACE TREATED Ti6Al7Nb PROSTHESES. *Bulletin of the Transilvania University of Braşov*. Vol. 2 pp 123- 130, (51) – 2009. Series I.

M.J. Mayo, R.W. Siegel, A. Narayanasamy, W.D. Nix, *J. Mater. Res.* 5 (1990) 1073.

Mansfeld F. Analysis, interpretation of EIS data for metals and alloys. Farnborough, Solartron-Schlumberger, 1993, Technical Report 26 [Chapter 4].

Manuel J. Andrade. (2007). Comportamiento electroquímico de aleación de Ti6Al4V anodizada en solución de NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O. En: *Scientia et Technica* Año XIII, No 36, pp. 215-220.

Manuel J. Andrade. (2007). Comportamiento electroquímico de aleación de Ti6Al4V anodizada en solución de NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O. En: *Scientia et Technica* Año XIII, No 36, pp. 215-220.

Manuel J. Andrade. Comportamiento electroquímico de aleación de Ti6Al4V anodizada en solución de NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O (2007).

Manuel J. Andrade. Comportamiento electroquímico de aleación de Ti6Al4V anodizada en solución de NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O (2007).

Mitri FF, Yoshimoto M, Allegrini Junior S, Koo S, Carbonari MJ, König Junior B. Histological findings in titanium implants coated with calcium phosphate ceramics installed in rabbit's tibias. *Ann Anat* 2005;187:93–8.

Mitri FF, Yoshimoto M, Allegrini Junior S, Koo S, Carbonari MJ, König Junior B. (2005) Histological findings in titanium implants coated with calcium phosphate ceramics installed in rabbit's tibias. *Ann Anat*; 187:93–8.

Mohammad K. Khalaf, Bahaa T. Chiad, Thair L. Al-Zubaydi y Zenab T. Alani, (2011). Surface Modification of Ti6Al4V Alloy by Glow Discharge-Plasma Nitriding. En: *Iraqi Journal of Physics*, Vol 9, No 16, pp. 34-40.

Mohammad K. Khalaf, Bahaa T. Chiad, Thair L. Al-Zubaydi y Zenab T. Alani. Surface Modification of Ti6Al4V Alloy by Glow Discharge-Plasma Nitriding. Vol 9, No 16 pp. 34-40. 2011.

Moore RJ, Fraser RD, Vernon-Roberts B, et al. The biologic response to particles from a lumbar disc prosthesis. *Spine* 2002;27:2088–94.

N. Kashaev, H.-R. Stock, and P. Mayr, (2004). Nitriding of ti – 6% al – 4% v alloy in the plasma of an intensified glow discharge. En: *Metal Science and Heat Treatment*, Vol. 46, Nos. 7 – 8, pp. 294-298.

Oliva A, Salerno A, Locardi B, et al. (1998) Behaviour of human osteoblasts cultured on bioactive glass coatings. *Biomaterials*; 19:1019–25.

Oliva A, Salerno A, Locardi B, et al. Behaviour of human osteoblasts cultured on bioactive glass coatings. *Biomaterials* 1998;19:1019–25.

P.L. Tranquilli, A. Merolli, O. Palmacci, G. Gabbi, A. Cacchioli, G. Gonizzi Evaluation of different preparations of plasma-spray hydroxyapatite coating on titanium-alloy and duplex stainless-steel in the rabbit *J Mater Sci: Mater Med*, 5 (1994), pp. 345–349

R. Roop Kumar, M. Wang. Functionally graded bioactive coatings of hydroxyapatite/titanium oxide composite system. (2002) 133– 137

R. Roop Kumar, M. Wang. Functionally graded bioactive coatings of hydroxyapatite/titanium oxide composite system. (2002) 133– 137.

R. Roop Kumar, M. Wang. Functionally graded bioactive coatings of hydroxyapatite/titanium oxide composite system. (2002) 133– 137

R.M. Souto, M. M. Laz, R. L. Reis, *Biomaterials* 24 (2003) 4213.

R.Venugopalan, J. J. Weimer, M.A. George, L.C. Lucas, *Biomaterials* 21 (2000) 1669.

Ricardo M. Souto, María M. Laz, Rui L. Reis. Degradation characteristics of hydroxyapatite coatings on orthopaedic TiAlV in simulated physiological media investigated by electrochemical impedance spectroscopy. *Biomaterials*, Volume 24, Issue 23, October 2003, Pages 4213–4221

S. Brown The medical physiological potential of plasma-sprayed ceramic coatings *Thin Solid Films*, 119 (1984), pp. 127–139

S.L.R. da Silva, L.O. Kerber, L. Amaral, C.A. dos Santos, (1999). X-ray diffraction measurements of plasma-nitrided Ti–6Al–4V. En: *Surface and Coatings Technology* 116–119, pp 342-346.

S.L.R. da Silva, L.O. Kerber, L. Amaral, C.A. dos Santos, (1999). X-ray diffraction measurements of plasma-nitrided Ti-6Al-4V. En: Surface and Coatings Technology 116-119, pp 342-346.

Sasso RC, Smucker JD, Hacker RJ, Heller JG. Artificial disc versus fusion – a prospective randomized study with 2-year follow-up on 99 patients. Spine 2007;32:2933-40.

Science. Available online. August 2005.

SHARMA, A. K., “Anodizing Titanium for space applications”, Thermal Systems Division, ISRO Satellite Centre. Bangalore, India, 1992.

Sudeep Taksali, MDa, Jonathan N. Grauer, MDa, Alexander R. Vaccaro, MDb, Material considerations for intervertebral disc replacement implants.

T. Fraczek, M. Olejnik, J. Jasiński, Z. Skuza, (2011). Short-term low temperature glow discharge nitriding of 316l austenitic steel. En: METABK 50(3), pp. 151-154.

T. Oku, K. Suganuma, L. R. Wallenberg, A. P. Tomsia, J. M. Gomez-Vega, E. Saiz, J. Mater. Sci.: Mater. Med. 12, 413 (2001).

Tadashi Kokubo, Hiroaki Takadama. How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity?. Biomaterials 27 (2006) 2907-2915

TANG JinGang, LIU DaoXin, TANG ChangBin y ZHANG XiaoHua, (2013). Surface modification of Ti-6Al-4V alloy by cathode assitingdischarge setup and conventional plasma nitriding methods. En: Science China, Vol.56, No.8, pp. 1858-1864

TANG JinGang, LIU DaoXin, TANG ChangBin y ZHANG XiaoHua. Surface modification of Ti-6Al-4V alloy by cathode assitingdischarge setup and conventional plasma nitriding methods. August 2013 Vol.56.

Thompson I, Campbell D. Interpreting Nyquist responses from defective coatings on steel substrates. Corros Sci 1994;36:187-98.

Vasudev DV, Ricci JL, Sabatino C, Li P, Parsons JR. (2004) In vivo evaluation of a biomimetic apatite coating grown on titanium surfaces. J Biomed Mater Res A; 69:629-36.

Vasudev DV, Ricci JL, Sabatino C, Li P, Parsons JR. In vivo evaluation of a biomimetic apatite coating grown on titanium surfaces. J Biomed Mater Res A 2004;69:629-36.

W.C. Oliver, G.M. Pharr, J. Mater, (1992). Res. 7, pp.1564-1583.

WANG, C.X., WANG, M., ZHOU, X., "Nucleation and growth of apatite on chemically treated titanium alloy: an electrochemical impedance spectroscopy study", *Biomaterials* 24, p 3069–3077, 2003.

Wriedt H.A., Murray J.L. The N-Ti System. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. 8, 1987. pp. 378-388.

Wright TM, Goodman SB. *Implant wear in total joint replacement*. Chicago: American Academy of Orthopaedic Surgery, 2001.

Y. Liu Ph.D. (1997) Thesis Louisiana State University, Baton Rouge, LA.

Y. Sul, et al; The electrochemical oxide growth behaviour on titanium in acid and alkaline electrolytes; *Medical Engineering and Physics*; 23, 2001; 329-346.

Y. Sul, et al; The electrochemical oxide growth behaviour on titanium in acid and alkaline electrolytes; *Medical Engineering and Physics*; 23, 2001; 329-346.

Y. Sun, T. Bell, (1997). *Mater. Sci. Eng.* A224 33.

Yang CY, Chen CR, Chang E, Lee TM. (2007) Characteristics of hydroxyapatite coated titanium porous coatings on Ti-6Al-4V substrates by plasma sprayed method. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*; 82:450–9.

Yang CY, Chen CR, Chang E, Lee TM. Characteristics of hydroxyapatite coated titanium porous coatings on Ti-6Al-4V substrates by plasma sprayed method. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater* 2007;82:450–9.

Zhao Zhu, Qiang Shen, (2008). The Research of Artificial Cervical Disc Replacement". En: *Journal of Nanjing Medical University*, 22(6), pp. 35-337.

## ANEXOS

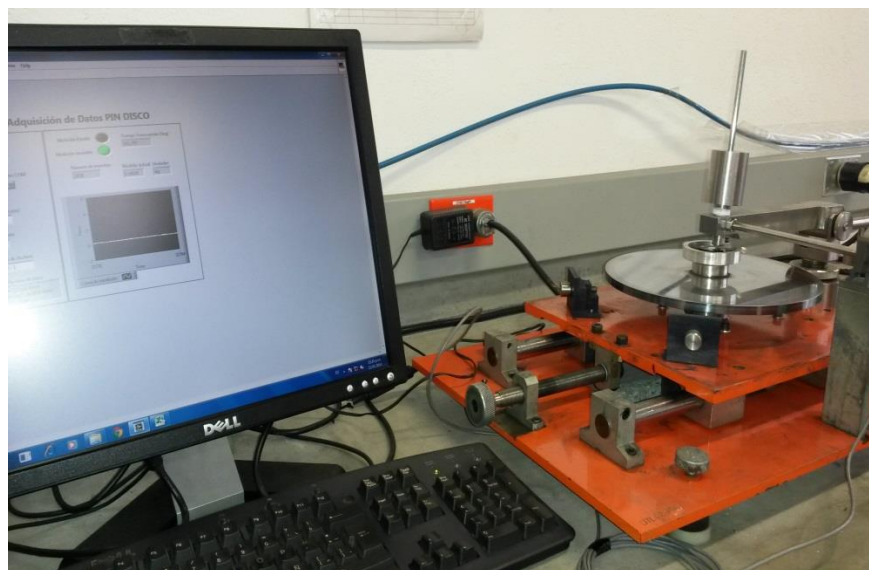
**Anexo A.** Imagen de formación de capa duplex de óxido ( $\text{TiN/TiO}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ ) sobre la probeta de Ti6Al4V ELI.



**Anexo B.** Nanoindentador utilizado para obtener dureza y modulo de Young.



**Anexo C.** Tribómetro utilizado para prueba de pin sobre disco, construido bajo norma ASTM G99-95 en la Universidad Nacional de Medellín.



**Anexo D.** Electrolito utilizado (SBF), para realizar pruebas de espectroscopia de impedancia electroquímica EIS [129].

Order	Reagent	Amount	Container	Purity (%)	Formula weight
1	NaCl	8.035 g	Weighing paper	99.5	58.4430
2	NaHCO <sub>3</sub>	0.355 g	Weighing paper	99.5	84.0068
3	KCl	0.225 g	Weighing bottle	99.5	74.5515
4	K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> · 3H <sub>2</sub> O	0.231 g	Weighing bottle	99.0	228.2220
5	MgCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	0.311 g	Weighing bottle	98.0	203.3034
6	1.0M-HCl	39 ml	Graduated cylinder	—	—
7	CaCl <sub>2</sub>	0.292 g	Weighing bottle	95.0	110.9848
8	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.072 g	Weighing bottle	99.0	142.0428
9	Tris	6.118 g	Weighing paper	99.0	121.1356
10	1.0M-HCl	0–5 ml	Syringe	—	—

**AnexoE.** Graficas de superficie de respuesta estimada para modulo de Young, coeficiente de fricción y dureza.

