

**EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DE SUBSTRATOS DE Ti6Al4V CON
RECUBRIMIENTO ANODICO Y DE FOSFATO DE CALCIO EN SUERO
FISIOLÓGICO.**

**ESTEBAN MAURICIO CAMARGO GONZÁLEZ
CIRO ALFREDO GONZÁLEZ SANTOS**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERIA METALURGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA
2007**

**EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DE SUBSTRATOS DE Ti6Al4V CON
RECUBRIMIENTO ANODICO Y DE FOSFATO DE CALCIO EN SUERO
FISIOLÓGICO.**

**ESTEBAN MAURICIO CAMARGO GONZÁLEZ
CIRO ALFREDO GONZÁLEZ SANTOS**

Trabajo de Grado para optar al título de Ingeniero Metalúrgico

Director

M.Sc Custodio Vasquez Quintero

Codirector

M.Sc Hugo Armando Estupiñán Duran

**FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERIA METALURGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA
2007**

AGRADECIMIENTOS

Custodio Vásquez Ingeniero Metalúrgico, Director de proyecto.

Hugo Armando Estupiñán Ingeniero Metalúrgico Msc Codirector.

Darío Yesid Peña Ballesteros Ingeniero Metalúrgico Phd.

A la Universidad Industrial de Santander por la formación que nos brindó a lo largo e estos años de estudio.

A todas las personas que colaboraron en la realización de esta investigación.

DEDICATORIA

A Dios por darme tan grandes oportunidades en la vida.

A mis padres Esteban, Edilia, a mis hermanas Dania, Eliana, Natalia, a mi hermano Sergio, por su apoyo incondicional en esta etapa de mi vida.

A mis sobrinas Steve y Gabrielle por ser fuente de inspiración en mi trabajo.

Esteban Mauricio

A mi madre, mi padre y mis hermanos, a la familia especialmente mi tía Alicia a los nuevos integrantes de la familia y las generaciones futuras, especialmente mi sobrino Emilio.

Ciro Alfredo

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	1
1 OBJETIVOS	4
2 MARCO TEÓRICO	5
2.1 Biocompatibilidad	5
2.1.1 Liberación de iones	5
2.2 Mecanismo de formación de la apatita.	6
2.3 El titanio y sus recubrimientos	8
2.3.1 Proceso de anodizado	9
2.3.2 Anodizado por plasma químico	10
2.4 Espectroscopia de impedancia electroquímica, EIS	11
2.4.1 Impedancia	12
2.4.2 Resistencia del electrolito R_s	13
2.4.3 Capacitancia de la doble capa C_{dl}	13
2.4.4 Resistencia a la polarización	14
2.4.5 Resistencia a la transferencia de carga.	15
2.4.6 Capacitancia del recubrimiento	16
2.5 Curvas de potencial de circuito abierto	16
2.6 Energías de activación (Graficas de Arrhenius)	17
3. Desarrollo experimental	18
3.1 Revisión bibliográfica	19
3.2 Desarrollo experimental	19
3.2.1 Recepción de muestras	19
3.2.2 Preparación del electrolito	21
3.3 Caracterización Electroquímica	22

3.4 Estudio de SEM	24
4 Resultados y discusión	25
4.1 Variación del potencial de circuito abierto con el tiempo de inmersión en SBF.	25
4.2 Espectroscopia de impedancia Electroquímica Influencia del tiempo de inmersión en SBF.	28
4.2.1 Variación de la resistencia a la polarización con el tiempo de inmersión en SBF	28
4.2.1.1 Ti-6Al-4V anodizado (condición A).	31
4.2.1.2 Ti-6Al-4V anodizado (condición B).	32
4.2.1.3 Ti-6Al-4V anodizado (condición C).	35
4.2.1.4 Ti-6Al-4V anodizado (condición D).	36
4.2.1.5 Ti-6Al-4V recubrimiento con fosfato de calcio (condición W).	38
4.2.1.6 Resultados de impedancia para el Ti-6Al-4V recubierto fosfato de calcio (condición X).	41
4.2.1.7 Ti-6Al-4V recubierto fosfato de calcio (condición Y).	43
4.2.1.8 Ti-6Al-4V recubierto fosfato de calcio (condición Z).	44
4.2.2 Influencia de la temperatura y la relación Ca/P de la solución (SBF).	47
4.2.2.1 Ti-6Al-4V anodizado (condición B).	47
4.2.2.2 Ti6Al4V anodizado (condición D).	51
4.2.2.3 Ti6Al4V recubierto con fosfato de calcio (condición W)	60
4.3 SEM	65
5. CONCLUSIONES	66
6. BIBLIOGRAFÍA.	72

LISTADO DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Composición de la aleación de Titanio.	20
Tabla 2. Condiciones de anodizado del Ti-6Al-4V (ASTM F-136) en ácido sulfúrico 0.1M (H_2SO_4 0.1 M).	20
Tabla 3. Condiciones de anodizado del Ti-6Al-4V (ASTM F-136) en fosfato de potasio.(KH_2PO_4 0.01 M).	20
Tabla 4. Condiciones de anodizado por plasma químico Ti-6Al-4V (ASTM F-136) para obtener un recubrimiento de fosfato de calcio. A 450V. ANODIZADO POR PLASMA (450 V).	21
Tabla 5. Composición de la SBF (Kokudo) y del plasma sanguíneo.	21
Tabla 6. Concentraciones iónicas de las diferentes soluciones SBF preparadas.	22
Tabla 7. Variación del potencial de circuito abierto con el tiempo de inmersión en SBF, para el Ti6Al4V anodizado. 29	
Tabla 8. Variación del potencial de circuito abierto con el tiempo de inmersión en SBF, para el Ti6Al4V con recubrimiento de fosfato de calcio. 29	
Tabla 9. Valores de Rp para el Ti6Al4V anodizadas después de 28 días de inmersión en SBF. 33	
Tabla 10. Valores de Rp para el Ti6Al4V con recubrimiento de fosfato de calcio después de 28 días de inmersión en SBF. 33	
Tabla 11. Energías de activación calculada a partir de las graficas de Arrhenius para el Ti6Al4V, anodizado condición B.	54
Tabla 12. Energías de activación calculada a partir de las graficas de Arrhenius para el Ti6Al4V, anodizado condición B.	60

Tabla 13. Composición química del recubrimiento de fosfato de calcio, sobre un sustrato de Ti6Al4V. 69

Tabla A1.	Concentraciones de iones del fluido corporal simulado y del plasma sanguíneo.	74
Tabla A2.	Concentraciones (mol/m ³) de los iones en las soluciones.	75
Tabla A3.	Reactivos y cantidades utilizados en la preparación de SBF (pH 7.25, 1l).	78
Tabla B1.	Concentraciones iónicas de las diferentes soluciones SBF preparadas.	79
Tabla B2.	Reactivos utilizados en la preparación de SBF (pH 7.25, 1l).	82

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Variación del OCP[V] vs. Tiempo de inmersión [días], para el Ti6Al4V, anodizado (a) condición de anodizado A, (b) condición de anodizado B, (c) condición de anodizado C y (d) condición de anodizado D.	26
Figura 2. Variación del OCP[V] vs. Tiempo de inmersión [días], para el Ti6Al4V, recubierto con fosfato de calcio por la técnica APQ (a) condición de recubrimiento W, (b) condición de recubrimiento X, (c) condición de recubrimiento Y y (d) condición de recubrimiento Z.	27
Figura 3a. Resistencia a la polarización vs. Tiempo, para el Ti6Al4V, anodizado condición A.	29
Figura 3b. Resistencia a la polarización vs. Tiempo, para el Ti6Al4V, anodizado condición B.	29
Figura 3c. Resistencia a la polarización vs. Tiempo, para el Ti6Al4V, anodizado condición C.	29
Figura 3d. Resistencia a la polarización vs. Tiempo, para el Ti6Al4V, anodizado condición D.	29
Figura 3e. Resistencia a la polarización vs. Tiempo, para el Ti6Al4V, recubierto con fosfato de calcio condición W.	30
Figura 3f. Resistencia a la polarización vs. Tiempo, para el Ti6Al4V, recubierto con fosfato de calcio condición X.	30
Figura 3g. Resistencia a la polarización vs. Tiempo, para el Ti6Al4V, recubierto con fosfato de calcio condición Y.	30

- Figura 3h.** Resistencia a la polarización vs. Tiempo, para el Ti6Al4V, recubierto con fosfato de calcio condición Z. 30
- Figura 4.** Espectro de impedancia de Ti6Al4V, anodizado a diferentes tiempos de inmersión en solución SBF: (a) Diagrama de Bode ($\text{Log } |Z|$ vs. $\text{Log } f$), y (b) Diagrama de Bode (ángulo de fase vs. $\text{Log } f$). 33
- Figura 5.** Espectro de impedancia sobre la aleación de Ti-6Al-4V, anodizado condición B a diferentes horas de inmersión en solución SBF: (a) Diagrama de Bode ($\log[Z]$ vs. $\log f$) y (b) Diagrama de Bode (ángulo de fase vs. $\text{Log } f$). 34
- Figura 6.** Espectro de impedancia sobre la aleación de Ti-6Al-4V, anodizado condición C a diferentes horas de inmersión en solución SBF: (a) Diagrama de Bode ($\log |Z|$ vs. $\log f$) y (b) Diagrama de Bode (ángulo de fase vs. $\text{Log } f$). 37
- Figura 7.** Espectro de impedancia sobre la aleación de Ti-6Al-4V, anodizado condición D a diferentes horas de inmersión en solución SBF: (a) Diagrama de Bode ($\log |Z|$ vs. $\log f$) y (b) Diagrama de Bode (ángulo de fase vs. $\text{Log } f$). 39
- Figura 8.** Espectro de impedancia sobre la aleación de Ti-6Al-4V, recubierta con fosfato de calcio condición W, a diferentes horas de inmersión en solución SBF: (a) Diagrama de Bode ($\log |Z|$ vs. $\log f$) y (b) Diagrama de Bode (ángulo de fase vs. $\text{Log } f$). 40
- Figura 9.** Espectro de impedancia sobre la aleación de Ti-6Al-4V, recubierta con fosfato de calcio (condición X), a diferentes horas de inmersión en solución SBF: (a) Diagrama de Bode ($\log |Z|$ vs. $\log f$) y (b) Diagrama de Bode (ángulo de fase vs. $\text{Log } f$). 42
- Figura 10.** Espectro de impedancia sobre la aleación de Ti-6Al-4V, recubierta con fosfato de calcio (condición Y), a diferentes horas

de inmersión en solución SBF: (a) Diagrama de Bode ($\log |Z|$ vs. $\log f$) y (b) Diagrama de Bode (ángulo de fase vs. $\log f$). 45

Figura 11. Espectro de impedancia sobre la aleación de Ti-6Al-4V, recubierta con fosfato de calcio (condición Z), a diferentes horas de inmersión en solución SBF: (a) Diagrama de Bode ($\log |Z|$ vs. $\log f$) y (b) Diagrama de Bode (ángulo de fase vs. $\log f$). 46

Figura 12. Diagrama de Bode ($\log |Z|$ vs. $\log f$), sobre la aleación Ti-6Al-4V, anodizado según la condición B, inmersa en solución SBF a diferentes relaciones de Ca/P a diferentes temperaturas: (a) Relación Ca/P del SBF 3.24 y (b) Relación Ca/P del SBF 4.0. 48

Figura 12. Diagrama de Bode ($\log |Z|$ vs. $\log f$), sobre la aleación Ti-6Al-4V, anodizado según la condición B, inmersa en solución SBF cambiando la relación Ca/P a diferentes temperaturas: (c) Relación Ca/P del SBF 5.0 y (d) Relación Ca/P del SBF 6.0. 49

Figura 12. Diagrama de Bode (ángulo de fase vs. $\log f$). Sobre la aleación Ti-6Al-4V, anodizado según la condición B, inmersa en solución SBF cambiando la relaciones Ca/P a diferentes temperaturas: (e) Relación Ca/P del SBF 3.24 y (f) Relación Ca/P del SBF 4.0 50

Figura 12. Diagrama de Bode (ángulo de fase vs. $\log f$). Sobre la aleación Ti-6Al-4V, anodizado según la condición B, inmersa en solución SBF cambiando la relaciones Ca/P a diferentes temperaturas: (g) Relación Ca/P del SBF 5.0 y (h) Relación Ca/P del SBF 6.0. 52

Figura 13a. Gráfica de Arrhenius, para el Ti6Al4V, anodizado condición B. Ca/P 3.24 53

- Figura 13b.** Gráfica de Arrhenius, para el Ti6Al4V, anodizado condición B. Ca/P 4.0 53
- Figura 13c.** Gráfica de Arrhenius, para el Ti6Al4V, anodizado condición B. Ca/P 5.0 53
- Figura 13d.** Gráfica de Arrhenius, para el Ti6Al4V, anodizado condición B. Ca/P 5.0 53
- Figura 14.** Diagrama de Bode ($\log |Z|$ vs. $\log f$), sobre la aleación Ti-6Al-4V, anodizado según la condición D, inmersa en solución SBF cambiando la relación Ca/P a diferentes temperaturas: (a) Relación Ca/P del SBF 3.24 y (b) Relación Ca/P del SBF 4.0. 55
- Figura 14.** Diagrama de Bode ($\log |Z|$ vs. $\log f$), sobre la aleación Ti-6Al-4V, anodizado según la condición D, inmersa en solución SBF cambiando la relación Ca/P a diferentes temperaturas: (c) Relación Ca/P del SBF 5.0 y (d) Relación Ca/P del SBF 6.0 56
- Figura 14.** Diagrama de Bode (ángulo de fase vs. $\log f$). Sobre la aleación Ti-6Al-4V, anodizado según la condición D, inmersa en solución SBF cambiando la relaciones Ca/P a diferentes temperaturas: (e) Relación Ca/P del SBF 3.24 y (f) Relación Ca/P del SBF 4.0. 57
- Figura 14.** Diagrama de Bode (ángulo de fase vs. $\log f$). Sobre la aleación Ti-6Al-4V, anodizado según la condición D, inmersa en solución SBF cambiando la relaciones Ca/P a diferentes temperaturas: (g) Relación Ca/P del SBF 5.0 y (h) Relación Ca/P del SBF 6.0. 58
- Figura 15.** Gráficas de Arrhenius para el Ti6Al4V anodizado según la condición D: (a) relación Ca/P 3.24, (b) relación Ca/P 4.0, (c) relación Ca/P 5.0 y (d) relación Ca/P 6.0 59

- Figura 16.** Diagramas de Bode ($\log [Z]$ vs. $\log [f]$) sobre la aleación Ti-6Al-4V, recubierta con fosfato de calcio por medio de la técnica APQ según la condición W, inmersa en solución SBF a diferentes temperaturas: (a) relación Ca/P 3.24 y (b) Relación Ca/P 4.0 61
- Figura 16.** Diagramas de Bode ($\log [Z]$ vs. $\log [f]$) sobre la aleación Ti-6Al-4V, recubierta con fosfato de calcio por medio de la técnica APQ según la condición W, inmersa en solución SBF a diferentes temperaturas: (c) relación Ca/P 5.0 y (d) Relación Ca/P 6.0 62
- Figura 16.** Diagrama de Bode (ángulo de fase vs. $\log f$), sobre la aleación Ti-6Al-4V, recubierta con fosfato de calcio con la técnica APQ según la condición W, inmersa en solución SBF a diferentes temperaturas: (e) Relación Ca/P 3.24 y (f) relación Ca/P 4.0 63
- Figura 16.** Diagrama de Bode (ángulo de fase vs. $\log f$), sobre la aleación Ti-6Al-4V, recubierta con fosfato de calcio con la técnica APQ según la condición W, inmersa en solución SBF a diferentes temperaturas: (g) Relación Ca/P 5.0 y (h) relación Ca/P 6.0 64
- Figura 17.** Micrografía de SEM para el Ti6Al4V, anodizado después de mantenerse inmerso en solución SBF durante 28 días. Condición B. 65
- Figura 18.** Micrografía de SEM para el Ti-6Al-4V, recubierto con fosfato de calcio después de mantenerse inmerso en solución en cada relación Ca/P (3.24, 4, 5 y 6) del SBF durante 1 hora, en un rango de temperaturas 24°C y 45°C. Condición W. 65

Foto 1.	Ti6Al4V anodizado antes de sumergirlo en solución SBF. Condición A.	69
Foto 2.	Ti6Al4V después de 28 días de estar inmersa en solución SBF. Condición A.	69
Foto 3.	Ti6Al4V anodizado antes de sumergirlo en solución SBF. Condición B.	69
Foto 4.	Ti6Al4V después de 28 días de estar inmersa en solución SBF. Condición B.	69
Foto 5.	Probetas de Ti6Al4V, recubiertas con fosfato de calcio empleando la técnica APQ.	69
Foto 6.	Probetas de Ti6Al4V anodizadas.	70
Foto 7.	Multímetro digital (PROTEK 506)	70
Foto 8.	Conductímetro sension5 (HACH)	70
Foto 9.	Secador eléctrico	71
Foto 10.	Celda plana	71
Foto 11.	Analizador Gamry	71
Foto 12.	pH-Metro 744 (Metrohm)	71
Foto 13.	Balanza digital Mettler-toledo	71

LISTA DE ANEXOS

Anexo A.	Protocolo preparación SBF.	74
Anexo B.	Protocolo preparación SBF Ca/P (4.0, 5.0, 6.0).	79
Anexo C.	Protocolo ensayo EIS: Influencia del tiempo de inmersión.	83
Anexo D.	Protocolo ensayo EIS: Influencia de la temperatura y la relación Ca/P.	84
Anexo E.	<u>Registro fotográfico</u>	85

RESUMEN

TITULO: EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DE SUBSTRATOS DE Ti6Al4V CON RECUBRIMIENTO ANÓDICO Y DE FOSFATO DE CALCIO EN SUERO FISIOLÓGICO*.

AUTORES: ESTEBAN MAURICIO CAMARGO GONZÁLEZ
CIRO ALFREDO GONZÁLEZ SANTOS**

Palabras claves: Impedancia, Película pasivada; Recubrimiento anódico y recubrimiento de fosfato de calcio; Fluido corporal simulado.

DESCRIPCIÓN

En el presente trabajo se llevo a cabo un estudio electroquímico en los recubrimientos anódico y de fosfato de calcio sobre un sustrato de Ti6Al4V (ASTM F-136), basándose en el efecto producido por el tiempo de permanencia de las muestras en solución SBF (Kokubo), utilizando espectroscopia de impedancia electroquímica, la cual es una técnica que permite la evaluación *in situ*. Los experimentos se realizaron a 0, 7, 14, 21 y 28 días de estar sumergidas las muestras en solución SBF a temperatura ambiente. Con el fin de describir la selectividad de los iones fosfato y calcio, por efecto de la temperatura y la relación Ca/P en el fluido corporal simulado (Kokubo), se realizaron pruebas variando la temperatura (24, 32, 40 y 45°C), para cada relación de Ca/P (3.24, 4, 5 y 6), manteniendo las muestras inmersas en las soluciones con las diferentes concentraciones durante 1 hora. Las energías de activación calculadas a partir de las gráficas de Arrhenius muestran que el aumento de la relación Ca/P de la solución, tiene influencia en la resistencia a la corrosión y en la adsorción de iones calcio y fosfato en el recubrimiento. Se encontró que los iones de fosfato y calcio presentes en el fluido, interaccionan en la interfase recubrimiento-electrolito. Observaciones en el SEM indican la adsorción de iones sobre la superficie de los recubrimientos.

* Proyecto de grado

** Facultad de Ingenierías Físico-Químicas, Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencias Materiales.
Director. Custodio Vasquez Quintero.

1. ABSTRACT

TITLE: ELECTROCHEMICAL EVALUATION OF TITANIUM SUBSTRATES COATED ANODIC AND CALCIUM PHOSPHATE IN PHYSIOLOGICAL SERUM*.

AUTHORS: ESTEBAN MAURICIO CAMARGO GONZÁLEZ
CIRO ALFREDO GONZÁLEZ SANTOS**

Key words: Impedance, passive Film; Anodic layer and calcium phosphate layer; Simulated corporal fluid.

DESCRIPTION

The present work is an electrochemical study on a Ti6Al4V (ASTM F-136) substrate anodic and on Ti6Al4V (ASTM F-136) substrate covered with calcium phosphate layer.

Based on the effect produced by the time of the samples immersed in solution SBF (Kokubo), the evaluations were done after 0, 7, 14, 21, and 28 days of the samples being submerged in solution SBF to a atmospheric temperature; using electrochemical impedance spectroscopy technique that allows us the evaluation in-situ;

With the purpose of describing the selectivity of ions phosphate and calcium, due to the temperature, and due to the Ca/P ratio in the simulated corporal fluid (Kokubo), diferent tests were made after one hour of immersion, varying the temperature (24°C, 32°C, 40°C and 45°C) for each Ca/P ratio (3.24, 4, 5 and 6).

It was found that phosphate and calcium ions present in the fluid interact in the interphase layer-electrolyte. A wide variation in the SEM indicates that it was an ions adsorption on the surface of the layers.

* Degree work

** Faculty Of Physical-Chemical Engineering School Of Metallurgical Engineering.
The Director: M.Sc. Custodio Vasquez Quintero.

INTRODUCCIÓN

Uno de los objetivos importantes de la ciencia es describir y cuantificar los fenómenos que ocurren en la naturaleza, uno de ellos es la corrosión en metales y aleaciones, fenómeno natural de gran trascendencia en la cotidianidad y el desarrollo tecnológico debido a los cambios que produce, en los materiales que se presenta [16].

La amplia variedad y sofisticación de materiales que comúnmente son usados en medicina y como biomateriales, muestran un significativo avance tecnológico presentado en los últimos 25 años. Hoy en día se encuentran materiales metálicos, cerámicos y poliméricos en el mercado que comúnmente son usados en implantes y en dispositivos médicos. La necesidad del estudio de la biocompatibilidad surge del reconocimiento de la diferencia existente entre el tejido vivo y los materiales no viables. Es bien conocida la elevada interacción entre tejido y material implantado, apareciendo efectos tanto benéficos como perjudiciales [1].

La aleación Ti6Al4V ha sido principalmente usada en los últimos años como material para implantes, recientemente en la fabricación de prótesis ortopédicas gracias a su buena resistencia mecánica comparada con la del titanio puro. Sus películas de óxido, de hecho, han mostrado alta estabilidad y un comportamiento no reactivo, además las aleaciones de titanio son generalmente consideradas con mayor resistencia a la corrosión que la de su metal puro. No obstante, a partir de observaciones, revisiones en cirugía y resultados de experimentos en vivo, estas aleaciones han mostrado acumulación de titanio, así como, elementos de su aleación en tejidos adyacentes al implante; las causas no han sido atribuidas únicamente al desgaste [2].

Con fin de mejorar las características de estas películas de óxido formadas espontáneamente, la aleación es sometida a procesos artificiales de recubrimiento electroquímico, obteniendo una capa de óxido de mayor espesor en el proceso de anodizado o depositando otros elementos como fosfato de calcio por medio de la técnica anodizado por plasma químico, en la búsqueda de mejorar la biocompatibilidad, donde el recubrimiento fomenta procesos de osteointegración [1]. La osteointegración es un proceso donde las células del hueso se incorporan en el implante recubriéndolo.

Una técnica utilizada en el estudio de la corrosión es la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica, EIS, que permite evaluar el estado de los recubrimientos que son utilizados para proteger los metales de la corrosión. Esta técnica hace uso del conocimiento de un concepto físico como es la resistencia eléctrica, u oposición que presenta un circuito al paso de una señal de corriente directa o alterna. Conociendo la medida de la resistencia se puede caracterizar el desempeño de un recubrimiento sometido a un medio fisiológico simulado en el laboratorio.

En esta investigación se estudiaron recubrimientos sobre un sustrato de Ti6Al4V (ASTM F-136), en estado anodizado, y recubiertos con fosfato de calcio obtenidos por anodizado por plasma químico, APQ, determinando los cambios que resultan de su exposición durante 28 días a un fluido fisiológico simulado. Además se estudio la influencia que tiene la variación de la relación Ca/P y la temperatura en el electrolito sobre los recubrimientos. Siendo de particular interés la interacción entre los iones calcio y fosfato con los recubrimientos anódicos y de fosfato de calcio, de acuerdo a lo mostrado en los diagramas de Bode, donde la formación de un domo a bajas frecuencias indica fenómenos de adsorción, tanto en las probetas estudiadas

inmersas en solución durante 28 días, como en las probetas donde se varió la temperatura y la relación Ca/P, encontrándose espectros similares.

Las imágenes de SEM muestran la formación de una capa no homogénea sobre la superficie del recubrimiento, identificando la adsorción de iones calcio y fosfato.

Las energías de activación calculadas a partir de la grafica de Arrhenius, muestran que el aumento de la relación Ca/P de la solución, tiene influencia en la resistencia a la corrosión y en la adsorción de iones calcio y fosfato en el recubrimiento.

EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DE SUBSTRATOS DE Ti6Al4V CON RECUBRIMIENTO ANÓDICO Y DE FOSFATO DE CALCIO EN SUERO FISIOLÓGICO.

1 OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL:

Evaluar la resistencia a la corrosión de substratos de Ti6Al4V (ASTM F-136), con recubrimiento anódico y de fosfato de calcio en suero fisiológico simulado por medio de técnicas electroquímicas.

1.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS:

Evaluar la resistencia a la corrosión de las muestras anodizadas y con recubrimiento de fosfato de calcio en suero fisiológico simulado, por medio de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica y Potencial de Circuito Abierto a 7, 14, 21 y 30 días.

Describir los diferentes procesos que pueden llevarse a cabo en la interfaz electrodo medio-medio corrosivo, mediante los resultados obtenidos en las pruebas de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.

2. MARCO TEORICO

2.1 Biocompatibilidad

En 1987, la Sociedad Europea de Biomateriales definió la biocompatibilidad como la habilidad de un material de actuar con una adecuada respuesta en el huésped en el que se encuentra, desempeñando una aplicación específica. Este tipo de material se conoce como biomaterial, el cual, siendo artificial es usado en el servicio de la medicina para interactuar con los sistemas biológicos induciendo una actividad biológica específica [10].

La compatibilidad de los materiales y dispositivos de fabricación artificial con los tejidos y los líquidos corporales es requisito fundamental para que un determinado procedimiento quirúrgico donde se implante un material, se desenvuelva correctamente sin afectar al paciente. Los biomateriales deben ser biocompatibles tanto química, mecánica y biológicamente. Los materiales usados como biomateriales tienen que presentar un carácter inerte, bioactivo y los productos de su degradación no deben ser citotóxicos [11].

2.1.1 Liberación de iones

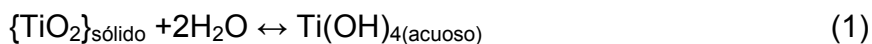
Se han realizado diversos estudios de la disolución del titanio y sus aleaciones *in vitro*. Se ha estudiado la cinética de la disolución del titanio sumergido en fluido corporal simulado, en condiciones electroquímicas pasivas [11]. Sin embargo, su comportamiento como elemento es muy reactivo, lo que explica la rápida formación de una capa protectora de óxido. Los estudios mostraron que en todas las condiciones estudiadas, el espesor de la capa protectora de óxido de titanio aumenta con el tiempo de inmersión,

al mismo tiempo que la superficie se hidroxila e incorpora elementos del electrolito, tales como iones de calcio y fósforo. La liberación de iones medida, disminuye con el tiempo de inmersión, debido al incremento del espesor de la capa de óxido, el cual reduce el potencial eléctrico que asiste al transporte de iones de titanio [3 y 12].

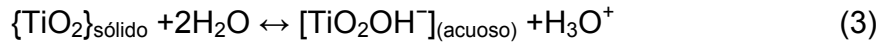
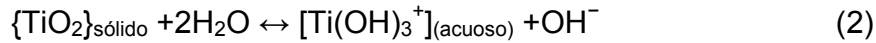
Otros estudios dedicados a la aleación Ti6Al4V, y a los elementos que lo conforman han mostrado que: el aluminio es un elemento traza, no esencial, que en elevadas concentraciones a sido asociado a defectos en la formación ósea y enfermedades cerebrales [11]. En el caso del vanadio, este, está presente en las dieta solo como elemento traza. Estudios *in Vitro* muestran una elevada citotoxicidad por parte de este elemento, aunque, no se ha logrado relacionar dicho efecto con su comportamiento en el cuerpo humano [11].

2.2 Mecanismo de formación de la apatita.

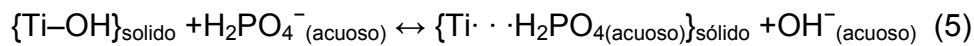
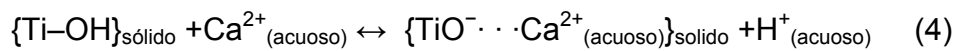
La superficie del titanio esta recubierta por una capa natural de oxido. Estudios realizados en diferentes fluidos como ringer, saliva, solución salina buffer de fosfato, suero y agua han mostrado que influyen en la disolución de la película de oxido de titanio [13]. Desde un punto termodinámico, esta disolución puede ser representada por la reacción:



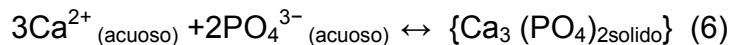
Ya que la mayoría de las especies disueltas se encuentran sin carga [1 ,12]. La presencia de pequeñas cantidades de productos de corrosión induce reacciones bioquímicas como fuertes enlaces con proteínas:



Los iones de calcio y fosfato presentes en la solución SBF, tienden a atacar la superficie de óxido de titanio inmersa en la solución. La concentración de iones de fosfato y calcio sobre la superficie, con el incremento del tiempo de inmersión, aumentan el espesor del fosfato de calcio formado sobre la superficie [3].



La ecuación (4) muestra la influencia de los cationes de (Ca^{2+} , Mg^{2+}) adsorbidos sobre la superficie y la ecuación (5) muestra el intercambio de los aniones básicos de hidróxido (OH^-) con aniones de fosfato:



Estudios realizados, manteniendo inmersas aleaciones de Ti6Al4V y Ti6Al7Nb en HBSS (solución salina balanceada Hanks) y EBSS (solución salina balanceada Earle), respectivamente, utilizando XPS, encontraron una tendencia a depositar fosfato de calcio sobre la superficie de las aleaciones [3 y 13].

2.3 El titanio y sus recubrimientos

El titanio es un metal biocompatible, porque los tejidos del organismo toleran su presencia sin que se hayan observado reacciones alérgicas del sistema inmunitario. Esta propiedad de biocompatibilidad del titanio unido a sus cualidades mecánicas de dureza, ligereza y resistencia han hecho posible una gran cantidad de aplicaciones de gran utilidad en el campo médico como prótesis de cadera y rodilla, tornillos óseos, placas antitrauma e implantes dentales, componentes para la fabricación de válvulas cardíacas y marcapasos, gafas, material quirúrgico tales como bisturís, tijeras, etc., y también la gran cantidad de piezas llamadas *piercing* (que se incrustan por zonas del cuerpo, especialmente en los adolescentes).

La aleación de titanio más empleada en este campo contiene aluminio y vanadio según la composición: $Ti6Al4V$. El aluminio incrementa la temperatura de transformación entre las fases alfa y beta. El vanadio disminuye esa temperatura. La aleación puede ser bien soldada y Tiene alta tenacidad.

Un método para mejorar las propiedades superficiales del titanio y sus aleaciones en aplicaciones biomédicas, concretamente, la mejora de la resistencia a la corrosión y la capacidad para mejorar la osteointegración es, someter el titanio a un tratamiento superficial de oxidación electrolítica o anodizado y la técnica APQ anodizado por plasma químico [9].

2.3.1 Proceso de anodizado

El anodizado es un proceso en el que se utiliza una cuba con solución acuosa de ácido, base o sal, disponiendo de un cátodo inerte y ánodo que es el metal que se va a anodizar.

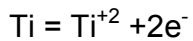
El proceso de anodizado electrolítico consiste en obtener de manera artificial películas de óxido desde la superficie hasta el interior del metal, este recubrimiento tiene mayor espesor y uniformidad, mejorando las características de las capas naturales. Las películas de óxido mejoradas electrolíticamente se caracterizan por su excelente resistencia a los agentes químicos, dureza, baja conductividad y una estructura molecular porosa que le confiere una adecuada morfología.

La formación de la capa de óxido puede ser dividida en tres etapas:

- Cuando el metal es sumergido en una solución acuosa se produce la donación de electrones al medio.
- El catión del metal se disuelve en solución.
- Los cationes liberados reaccionan con el electrolito para formar el componente que se deposita en la superficie del metal, en este caso, el óxido de titanio.

Las principales reacciones químicas que se presentan durante la oxidación anódica de las superficies de titanio son:

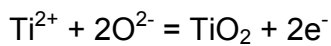
En la interface Ti/óxido de Ti:



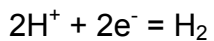
En la interface oxido de Ti/electrolito:



En las dos interfaces:



En el cátodo (rendija de titanio platinizado u otro metal noble)



El campo eléctrico aplicado hace difundir a través del oxido los iones de Ti y O_2 formados por las reacciones redox, de manera que la capa de óxido aumenta su espesor. Esta capa presenta una resistencia eléctrica elevada en comparación con el electrolito o las partes metálicas del circuito y la caída de potencial que ocurre durante el anodizado se debe principalmente a la resistencia eléctrica de la capa [8].

2.3.2 Anodizado por plasma químico

El APQ permite obtener un recubrimiento cerámico sobre algunos metales que forman óxido en su superficie. El proceso tiene lugar en una celda electrolítica y se puede obtener ya sea, a condiciones galvanostáticas o bien potencioestáticas. Si se elige correctamente el electrolito y los parámetros del proceso se forma una capa delgada y aislante en la superficie del ánodo. La fuerza dieléctrica de este recubrimiento varía con el tipo de ánodo y de electrolito.

El proceso se compone de tres pasos: I. Anodizado; II. Ruptura dieléctrica; III. Crecimiento del recubrimiento. Inicialmente se forma la barrera dieléctrica en la superficie del ánodo, aprovechando el anodizado a bajo voltaje como consecuencia de la deposición de aniones.

La ruptura dieléctrica se caracteriza por un gran número de pequeñas chispas distribuidas en toda la superficie del metal anodizado. Cuando el recubrimiento por APQ ha cubierto la superficie entera, el número de chispas y la corriente disminuye exponencialmente [9].

2.4 Espectroscopia de impedancia electroquímica, EIS

Es una técnica que consiste en aplicar una señal de corriente alterna a un circuito haciendo variar la frecuencia de la señal aplicada, dentro de un rango determinado por el investigador utilizando un equipo de Análisis Automático de Impedancias. A cada valor de frecuencia corresponde un valor de impedancia tanto como en magnitud como su correspondiente ángulo de fase. Todo el conjunto de valores de impedancia obtenidos constituye el espectro de impedancias para el rango de frecuencia determinado. Esta

técnica se utiliza en electroquímica para evaluar, el estado de un recubrimiento y de la interfase entre este y el metal que se intenta proteger del fenómeno de la corrosión.

A continuación se presentan una serie de definiciones y conceptos básicos que se deben tener presentes en la aplicación e interpretación de esta técnica [7 y 6].

2.4.1 Impedancia

La impedancia es la medida de la oposición que presenta un circuito al paso de la corriente. Es equivalente a la resistencia eléctrica, con la diferencia de medir además, la oposición puesta por elementos activos como lo son las capacitancias y las inductancias.

Estos elementos presentan la capacidad de atrasar o adelantar la corriente respecto al voltaje aplicado, por ello al realizar una medida de la impedancia esta presenta un valor de su componente real y un valor de su componente imaginario.

La impedancia es una variable aleatoria para el caso en estudio debido a que si el investigador elige una región al azar con determinada área para estimar el valor de la impedancia de toda la superficie del recubrimiento en evaluación, esta puede tomar cualquier valor dentro de todo el espacio de probabilidades que pueda tener la variable en ese momento. Por ello cuando se evalúa la impedancia de un circuito es importante conocer tanto su magnitud como la fase, ó lo que es, lo equivalente conocer las dos componentes tanto real como imaginaria. La impedancia es una variable

continua porque puede tomar cualquier valor sobre la recta de números, sea para el caso real o imaginario.

Por último, se dice que la impedancia es una variable dinámica porque ella representa el estado de un recubrimiento en un momento de tiempo determinado, estado que está variando continuamente y de manera específica para cada recubrimiento dependiendo del medio en el cual esté inmerso [6 y 7].

2.4.2 Resistencia del electrolito R_s

Es un factor en la impedancia de una celda electroquímica y su valor depende de la concentración iónica, el tipo de iones, la temperatura y la geometría del área a través del cual pasa la corriente.

La resistencia esta definida como

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad (2.4.2.1)$$

Donde:

ρ Resistividad de la solución [ohm-m]

l Longitud que recorre la corriente a través de la solución [m]

A Área de contacto entre la solución y el recubrimiento [m²]

2.4.3 Capacitancia de la doble capa C_{dl}

La doble capa existe en la interfase entre un electrodo y el electrolito que le rodea. Esta formada por iones de la solución que forman una capa y cargas sobre la superficie del electrodo. Estas capas están separadas por una distancia muy pequeña, del orden de angstroms. Las cargas separadas por un aislante forman un capacitor.

El valor de la capacitancia de la doble capa depende de muchas variables que incluyen potencial de electrodo, temperatura, concentración iónica, tipos de iones, rugosidad, adsorción de impurezas o especies.

2.4.4 Resistencia a la polarización

Cuando el potencial de un electrodo es forzado a alejarse de su valor de circuito abierto, se dice que está polarizando el electrodo.

Cuando se polariza un electrodo, causa un flujo de corriente, vía reacciones electroquímicas que ocurren sobre la superficie del electrodo. La cantidad de corriente es controlada por la cinética de las reacciones y la difusión de reactantes hacia y desde el electrodo.

En celdas donde un electrodo desarrolla corrosión uniforme en circuito abierto, el potencial de circuito abierto es controlado por el equilibrio entre dos diferentes reacciones electroquímicas. Una de las reacciones genera corriente catódica y la otra corriente anódica. El potencial de circuito abierto alcanza el valor donde se igualan las dos corrientes. Esto se llama el potencial mixto. El valor de la corriente para cualquiera de las reacciones es conocido como la corriente de corrosión.

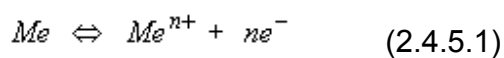
El control del potencial mixto también ocurre en celdas donde el electrodo no se está corroyendo. Cuando existen dos únicas reacciones controladas cinéticamente, el potencial de la celda se relaciona a través de la ecuación de Butler-Volmer:

Si se aplica aproximadamente una pequeña señal donde $E - E_{oc}$ es pequeña, se introduce un nuevo parámetro, R_p , resistencia a la polarización la cual se comporta como un resistor.

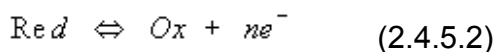
2.4.5 Resistencia a la transferencia de carga.

Una resistencia está formada por una única reacción electroquímica controlada cinéticamente. En este caso no tenemos un potencial mixto antes bien, una única reacción en equilibrio.

Consideremos un sustrato metálico en contacto con un electrolito. Las moléculas del metal se pueden disolver electrolíticamente dentro del electrolito de acuerdo con:



O más generalmente:



En la reacción a la derecha los electrones entran al metal y los iones metálicos se difunden dentro del electrolito. La carga está siendo transferida.

Esta reacción de transferencia de carga tiene cierta velocidad. La velocidad depende de la clase de reacción, la temperatura, la concentración de los productos de reacción y el potencial.

2.4.6 Capacitancia del recubrimiento

Un capacitor se forma cuando existen dos medios conductores separados por un medio no conductor, llamado dieléctrico. El valor de la capacitancia depende del tamaño de los medios, la distancia entre ellos y las propiedades del dieléctrico.

$$C = \frac{\epsilon_o \epsilon_r A}{d} \quad (2.4.6.1)$$

ϵ_o Permitividad eléctrica [Fcm^{-1}].

ϵ_r Permitividad eléctrica [Fcm^{-1}].

d distancia entre los medios [cm].

A área de superficie [cm^2].

Mientras la permitividad eléctrica es una constante física, la permitividad eléctrica relativa depende del material.

2.5 Curvas de potencial de circuito abierto

El objetivo de esta técnica es determinar el potencial de corrosión de un espécimen en un medio específico, determinando la estabilidad electroquímica del mismo.

Para esta técnica se deben tomar potenciales en circuito abierto hasta lograr la estabilidad del potencial, también están definidas como una variación del potencial respecto al tiempo bajo unos rangos dados de pocos milivoltios.

Cuando el potencial alcanza rápidamente un valor estable, indica que la corrosión ocurre por simple disolución, o que la pasivación es rápidamente establecida, cuando el potencial cambia lentamente por un periodo largo de tiempo indica que el comportamiento de la corrosión está cambiando lentamente, es decir ocurre pasivación - depasivación - repasivación, debido a que los productos de corrosión lo van cubriendo lentamente y disolviéndose al mismo tiempo.

2.6 Energías de activación (Graficas de Arrhenius)

La dependencia de la velocidad de corrosión sobre un proceso a temperatura ha sido descrita usando la ecuación de Arrhenius (2.6.1), donde J_{corr} (A/cm^2) es la densidad de corriente de corrosión, E_a (Jmol^{-1}) es la energía de activación de corrosión y A (A/cm^2) es un factor pre-exponencial.

Tomando el logaritmo de la ecuación (2.6.1) y sustituyendo J_{corr} de la ecuación de Stern-Geary [7 y 14], donde b_a y b_c (V década⁻¹) son las pendientes anódicas y catódicas de Tafel respectivamente, las cuales son

definidas $b_a(c) = 2.303RT/\alpha a(c)F$, donde las constantes A, R, F y αa están incluidas, por consiguiente a partir de la pendiente de la línea $\ln(R_{ct}/T)$ versus $1/T$, conocida como la grafica de Arrhenius, puede calcularse la energía de activación de la reacción de corrosión [4].

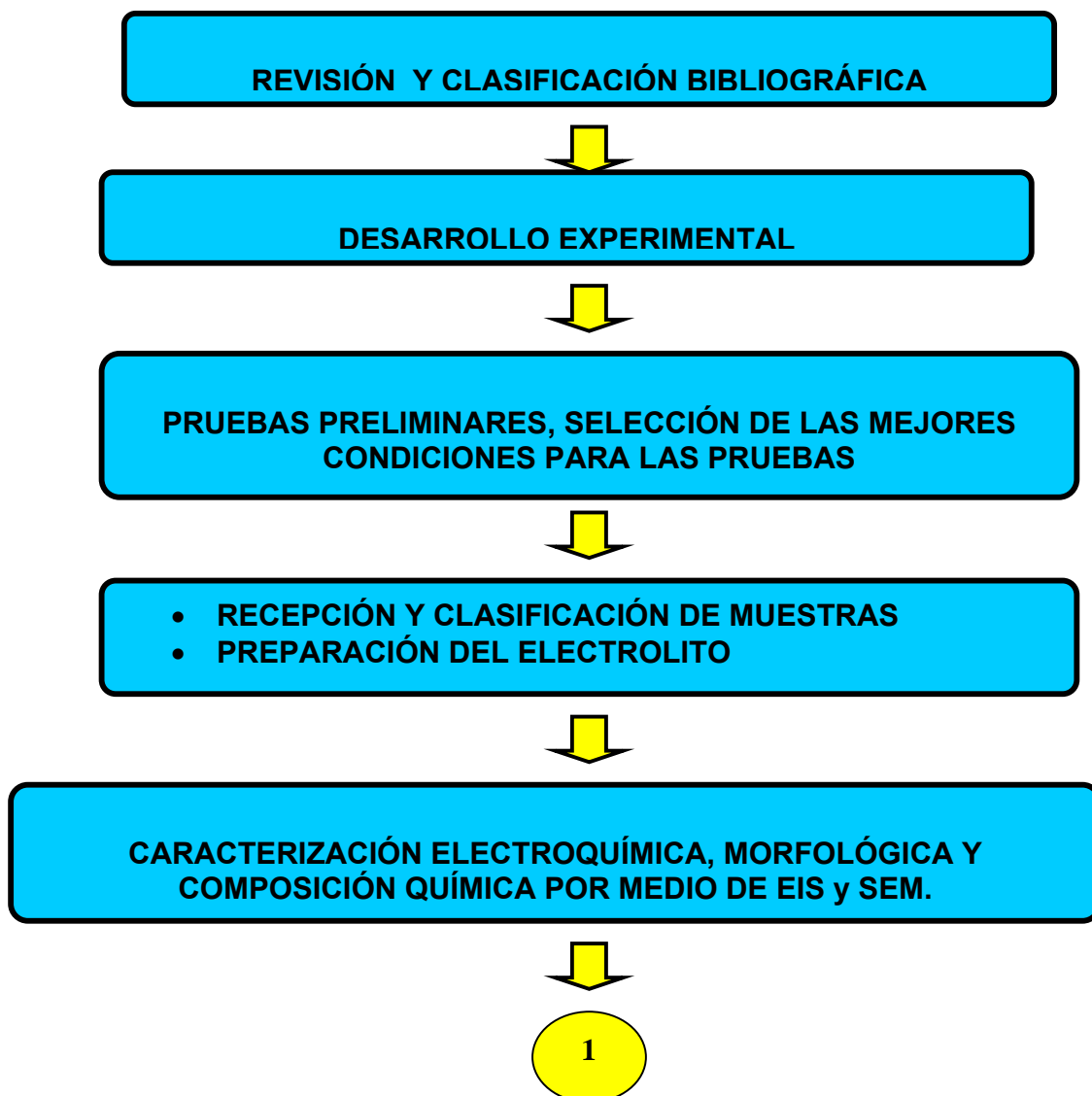
$$J_{corr} = A e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (2.6.1)$$

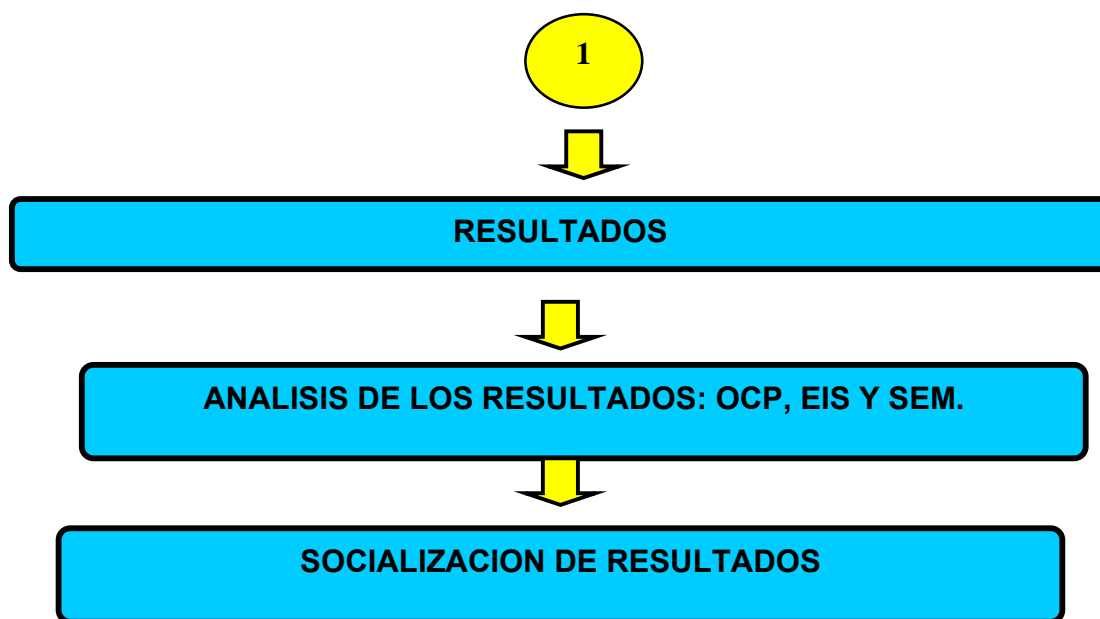
$$J_{corr} = \frac{b_a b_c}{2.3.3(b_a + b_c)} * \frac{1}{R_{ct}} \quad (2.6.2)$$

$$\ln \frac{R_{ct}}{T} = \frac{E_a}{R} * \frac{1}{T} + \text{cosntante} \quad (2.6.3)$$

3. METODOLOGÍA

En la siguiente figura se muestra un esquema de la metodología desarrollada para llevar a cabo los objetivos trazados de este proyecto, representando en un diagrama de bloques que aborda en forma resumida el tema y posteriormente se presenta una explicación más detallada de cada una de las etapas.





3.1 Revisión bibliográfica

En esta etapa se realizó una revisión detallada de los conceptos y técnicas electroquímicas empleadas en la caracterización de recubrimientos, la información recopilada fue tomada de libros, artículos, tesis de grado y paginas en Internet.

3.2 Desarrollo experimental

El presente estudio se llevo a cabo de la siguiente manera:

3.2.1 Recepción de muestras

Los recubrimientos sobre la aleación Ti-6Al-4V (ASTM F-136) examinados en el presente trabajo son obtenidos de los trabajos de grado “evaluación de la resistencia electroquímica de la aleación de Ti6Al4V ASTM F-136 anodizada potencioestaticamente” y “Obtención de recubrimientos de fosfato de calcio sobre sustratos de Ti6Al4V por medio de la técnica anodizado por plasma químico”. Del primer trabajo de grado se seleccionaron los recubrimientos obtenidos con altos valores de Rp en solución Ringer para las muestras anodizadas; y del segundo, los recubrimientos de fosfato de calcio obtenidos por medio de la técnica APQ, que presentaban mayor homogeneidad en las relaciones mas altas de Ca/P y los valores mas altos de Rp en solución Ringer. La tabla [1], muestra la composición de la aleación Ti6Al4V. Las tablas [2 y 3], muestran las condiciones del proceso de anodizado y la tabla [4], las condiciones del proceso de obtención de recubrimientos de fosfato de calcio.

Tabla 1 Composición de la aleación de Titanio. Estudio por EDX.

	C	Fe	N ₂	O ₂	Al	V	Ti
%	0.08	0.25	0.05	0.20	5.5-6.76	3.5-4.5	Balance

Tabla 2. Condiciones de anodizado del Ti6Al4V (ASTM F-136) en ácido sulfúrico 0.1M (H₂SO₄ 0.1 M)

Voltaje [voltios]	Tiempo [min]	Rp [Ω]	Color	Nomenclatura
10	15	345491.1	Dorado	A
30	15	14474740	Azul	B

Tabla 3. Condiciones de anodizado del Ti-6Al-4V (ASTM F-136) en fosfato de potasio. (KH_2PO_4 0.01 M)

Voltaje [voltios]	Tiempo [min]	Rp [Ω]	Color	Nomenclatura
80	5	1057410	Púrpura	C
100	5	1359390	Azul	D

Tabla 4. Condiciones de anodizado por plasma químico a 450V, del Ti-6Al-4V (ASTM F-136), en la obtención de los recubrimientos de fosfato de calcio.

Corriente [mA]	Tiempo [min]	Agitación [RPM]	Ca/P	Nomenclatura
600	4	350	1.47	Y
400	6	350	1.68	W
800	6	350	1.51	X
1000	6	350	1.51	Z

3.2.2 Preparación del electrolito

Con el fin de simular las condiciones fisiológicas del cuerpo humano, se uso solución SBF (Kokubo) [15], para el estudio de la corrosión *in Vitro* durante 28 días, la composición química de la solución se muestra en la tabla [5]. Durante la preparación del electrolito la temperatura se mantuvo a 37°C y finalmente se ajusto a un pH de 7.4 (anexo B).

Para estudiar la influencia de la variación de la temperatura y la relación Ca/P en los recubrimientos se prepararon soluciones con diferentes relaciones de Ca/P (3.24, 4, 5 y 6). En la tabla [6] se muestran las concentraciones iónicas de las diferentes disoluciones, obtenidas variando la concentración de calcio en cada solución y ajustando su pH a 7.4 (anexo C).

Tabla 5. Composición de la SBF (Kokudo) y del plasma sanguíneo [15].

Ion	Concentración (mmol/l)	
	Fluido corporal simulado (SBF)	Plasma sanguíneo
Na ⁺	142.0	142.0
K ⁺	5.0	5.0
Mg ²⁺	1.5	1.5
Ca ²⁺	2.5	2.5
Cl ⁻	147.8	103.0
HCO ₃ ⁻	4.2	27.0
HPO ₄ ²⁻	1.0	1.0
SO ₄ ²⁻	0.5	0.5

Tabla 6. Concentraciones iónicas de las diferentes soluciones SBF preparadas.

Solución	Concentraciones (mmol/L)							
	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	HPO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻
SBF	142.0	5.0	1.5	2.5	147.8	4.2	1.0	0.5
Ca/P(4)	142.0	5.0	1.5	3.08	147.8	4.2	1.0	0.5
Ca/P(5)	142.0	5.0	1.5	3.85	147.8	4.2	1.0	0.5
Ca/P(6)	142.0	5.0	1.5	4.63	147.8	4.2	1.0	0.5

3.3 Caracterización Electroquímica

El estudio de EIS, fue realizado a potencial de circuito abierto usando un potenciostato Gamry. Se utilizó una celda plana, donde el área expuesta de los especímenes estudiados fue de 1cm², usados como electrodo de trabajo, el electrodo de referencia fue calomel saturado y el auxiliar el de grafito. El

espectro de impedancia fue evaluado en un rango de frecuencia de 10^5 a 10^{-2} Hz y un voltaje de 40mV de amplitud de onda generada por el analizador de respuesta en la frecuencia. Se realizaron pruebas preliminares a diferentes voltajes, determinando 40mV como la amplitud de voltaje más adecuada para aplicar la técnica de impedancia porque se pueden observar la mayor cantidad de detalles en el diagrama de impedancias, sin llegar a ser destructiva la prueba.

Para cada uno de los experimentos se uso solución fresca de SBF. Las muestras de titanio recubiertas en las condiciones A, B, C, D y W, X, Y, Z, tablas [2, 3 y 4] anodizadas y recubiertas con fosfato de calcio respectivamente, fueron desengrasadas con metanol en un baño ultrasónico con agua desionizada, y finalmente, se introdujeron en la solución biológica simulada durante 28 días a temperatura ambiente, para su posterior análisis (anexo D).

Los diagramas de Bode fueron obtenidos, luego que los especímenes cumplieron con el tiempo de permanencia en cada uno de los días establecidos (0, 7, 14, 21 y 28 días) correspondientes a cada ensayo a temperatura ambiente.

Los ensayos de espectroscopia de Impedancia Electroquímica para evaluar la influencia de la temperatura y la relación de Ca/P en el recubrimiento se realizaron para cada relación de Ca/P (3.24, 4, 5 y 6) variando la temperatura entre (24°C, 32°C, 40°C y 45°C), obteniendo para cada una de las condiciones de recubrimiento B, D y W (ver tablas [2, 3 y 4]), los respectivos diagramas de Bode. Las muestras se mantuvieron inicialmente durante una hora en cada concentración de Ca/P, posteriormente se lavaron con agua y se secaron con aire frío. La temperatura se estabilizó por medio de una plancha de calentamiento con agitador marca Schott SLR (anexo E).

En todos los casos, el sistema se estabilizó durante 20 minutos a potencial de circuito abierto, y posteriormente se realizaron los ensayos de EIS.

En los ensayos de EIS, en general, tres diferentes regiones a valores de frecuencia se presentaron en los gráficos, alta, intermedia y baja, se obtuvieron del espectro de impedancia. A altas frecuencia, mayores de 10^3 Hz, la impedancia Z se muestra como una meseta, con un ángulo de fase aproximado a cero, ubicándose en este punto, la resistencia óhmica del electrodo o la resistencia de la solución, R_s , donde los siguientes parámetros influyen en la resistencia del electrolito: geometría de la celda, impedancia de los conductores y electrodos de referencia. En la región de frecuencia intermedia (10^3 a 10Hz) se encontró el máximo valor del ángulo de fase y la pendiente del $\log |Z|$ versus el $\log(f)$ es aproximadamente -1. Esta respuesta de la impedancia correspondió a un comportamiento capacitivo del electrodo y describe propiedades dieléctricas y conducción electrónica en la superficie de la película. En la región de bajas frecuencias, menores a 10Hz se detectaron los procesos de transferencia de carga, transferencia de masa procesos (difusión y migración), otros procesos que tomaron lugar en la interfase electrolito -_capa de óxido o influencia de poros dentro de la superficie de la película.

Las energías de activación se calcularon para los sustratos de Ti6Al4V, con recubrimiento anódico condiciones B y D, inmersos en soluciones con relaciones Ca/P (3.24, 4.0, 5.0, 6.0) a diferentes temperaturas (24°C, 32°C, 40°C, 45°C), a partir de la pendiente de la recta $\ln(R_{ct}/T)$ vs. $1/T$ ecuación (2.6.3).

3.4 Estudio de SEM

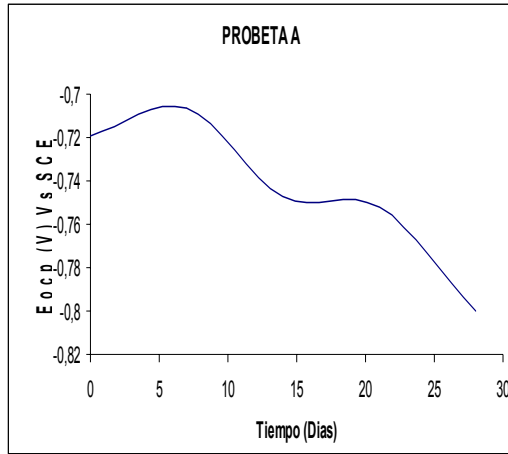
A partir de la caracterización electroquímica mediante EIS, se seleccionaron las muestras con el fin de corroborar la adsorción de iones fosfato y calcio (biomineralización), en un microscopio electrónico de barrido con sonda EDS marca JEOL JSM-5910 LV SCANNING ELECTRON MICROSCOPE, que permitió evaluar la morfología y la composición química, estequiométrica, atómica de la superficie del recubrimiento de las probetas con el propósito de determinar la adsorción de calcio y fosfato.

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

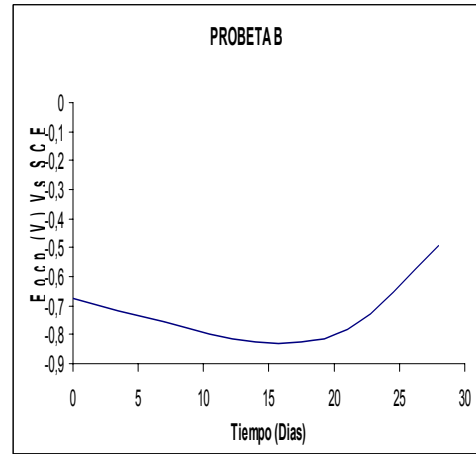
4.1 Variación del potencial de circuito abierto con el tiempo de inmersión en SBF.

En las figuras 1a, 1b, 1c y 1d, se muestra la variación del OCP con el tiempo de inmersión en SBF durante 28 días, para las condiciones de anodizado A, B, C, D. Para todas las condiciones de anodizado (excepto la A) ocurren dos etapas a lo largo de los 28 días de inmersión. En una primera etapa, el OCP disminuye, luego, este aumenta, indicando que la posible adsorción de iones calcio y fosfato produce un cambio en el mecanismo y la cinética de las reacciones, que ocurren sobre la superficie del óxido de titanio, representado por una disminución en la disolución de la capa, proceso de gran importancia en la adsorción de iones calcio y fosfato.

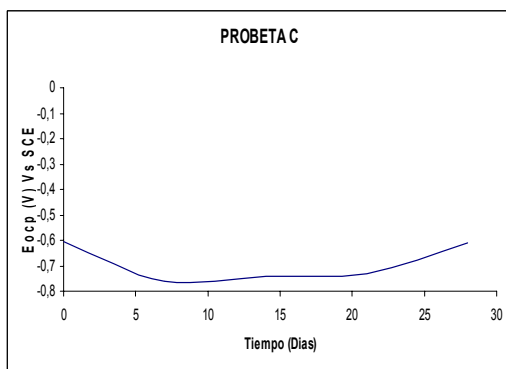
Las figuras 2a, 2b, 2c y 2d, muestran la variación del OCP con el tiempo de inmersión en SBF durante 28 días, para los recubrimientos de fosfato de calcio W, X, Y, Z. Para estos recubrimientos el OCP varió a través del tiempo indicando que existe una variación en el mecanismo y cinética de las reacciones sobre el recubrimiento. Cuando el OCP aumenta posiblemente se presentan fenómenos de adsorción de calcio y fosfato, pero cuando el OCP disminuye pueden ocurrir fenómenos de disolución, desorción y reversibilidad de las reacciones de adsorción.



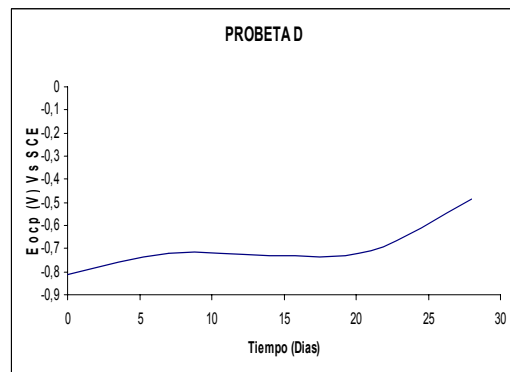
(a)



(b)



(c)

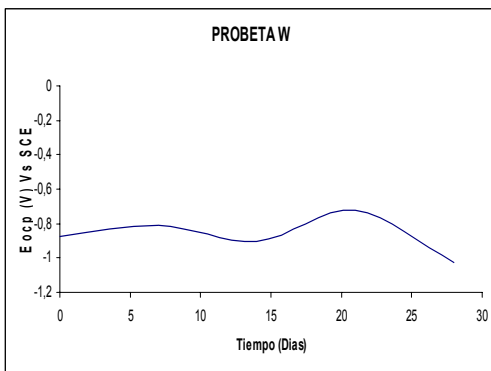


(d)

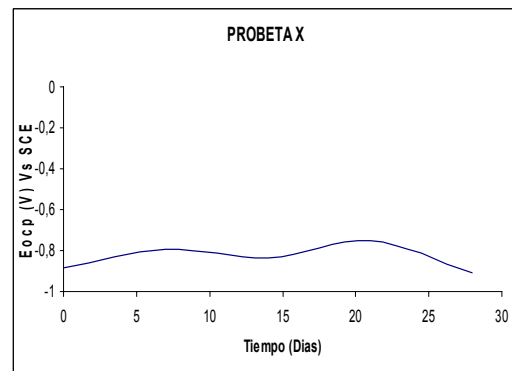
Fig. 1. Variación del OCP[V] vs. Tiempo de inmersión [días], para el Ti6Al4V, anodizado (a) condición de anodizado A, (b) condición de anodizado B, (c) condición de anodizado C y (d) condición de anodizado D.

Tabla 7. Variación del potencial de circuito abierto con el tiempo de inmersión en SBF, para el Ti6Al4V anodizado.

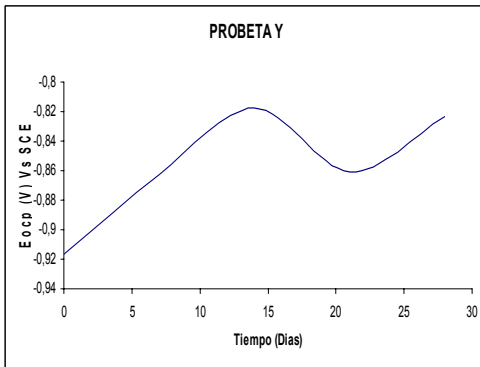
DIA	EOC(V)Probeta A	EOC(V)Probeta B	EOC(V)Probeta C	EOC(V)Probeta D
0	-0,719304	-0,674163	-0,605642	-0,811075
7	-0,706646	-0,753817	-0,761042	-0,718014
14	-0,74701	-0,823751	-0,740446	-0,729439
21	-0,751935	-0,782477	-0,729803	-0,70993
28	-0,799879	-0,492836	-0,60747	-0,487904



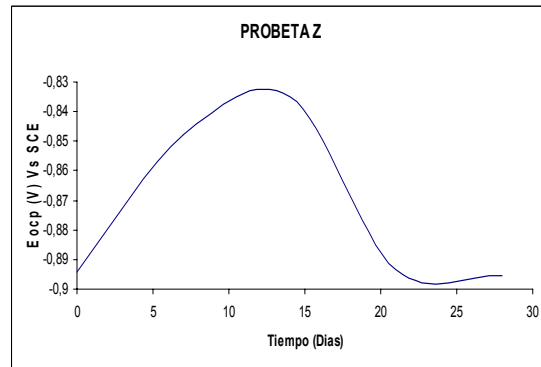
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 2. Variación del OCP[v] vs. Tiempo de inmersión [días], para el Ti6Al4V, recubierto con fosfato de calcio por la técnica APQ (a) condición de recubrimiento W, (b) condición de recubrimiento X, (c) condición de recubrimiento Y y (d) condición de recubrimiento Z.

Tabla 8. Variación del potencial de circuito abierto con el tiempo de inmersión en SBF, para el Ti6Al4V con recubrimiento de fosfato de calcio.

DIA	EOC(V)Probeta W	EOC(V)Probeta X	EOC(V)Probeta Y	EOC(V)Probeta Z
0	-0,878085	-0,885069	-0,916421	-0,894125
7	-0,812327	-0,796031	-0,862516	-0,847764
14	-0,90286	-0,83617	-0,81787	-0,835039
21	-0,725225	-0,752576	-0,861193	-0,893446
28	-1,02791	-0,909502	-0,823033	-0,895426

4.2 Espectroscopia de impedancia Electroquímica Influencia del tiempo de inmersión en SBF.

4.2.1 Variación de la resistencia a la polarización con el tiempo de inmersión en SBF

Las graficas 3a, 3b, 3c y 3d, corresponden a los recubrimientos anódicos. La resistencia a la polarización para estos recubrimientos varió a lo largo del tiempo, presentándose inicialmente una etapa de degradación, donde se disolvió la capa de TiO_2 para formar iones hidroxilos en presencia de H_2O , posteriormente la R_p se mantuvo estable, aumentando en algunas condiciones, debido a la adsorción de los iones calcio y fosfato de acuerdo a S. Tamilselvi, V. Raman, N. Rajendran [1], en las condiciones A y D no se presenta disolución de capa de TiO_2 , iniciando con un aumento de la R_p , asociado a un proceso de compactación de la capa, así como a un proceso de adsorción de iones calcio y fosfato, como el pH es de 7.4, la capa de TiO_2 tiene polaridad negativa adsorbiendo iones de calcio electrostáticamente, según Alexia W.E. Hodgson, Yves Mueller, Dominic Forster, Sannakaisa Virtanen [2], seguido de una disminución de la R_p , posteriormente esta aumentó, indicando que el proceso de adsorción es continuo donde las

reacciones no son homogéneas a lo largo de la superficie del recubrimiento de acuerdo a C.X. Wang, M. Wang [5].

Las Fig. 3e, 3f, 3g y 3h, corresponden a los recubrimientos de fosfato de calcio. La resistencia a la polarización varía a lo largo del tiempo de exposición, inicialmente la resistencia a la polarización aumentó, luego disminuyó, debido a procesos de adsorción de iones calcio y fosfato, sucede el aumento y el posterior descenso debido a procesos de desorción y reversibilidad de la reacción de adsorción de acuerdo a E. Van der Wal, S.J. Oldenburg, T. Heij, A.W. Denier van der Gon, H.H. Brongersma J.G.C. Wolke, J.A. Jansen, A.M. Vredenberg [3]. En la condición X, inicialmente se presenta una disminución en la resistencia a la polarización, indicando que el recubrimiento se degrada en este tiempo.

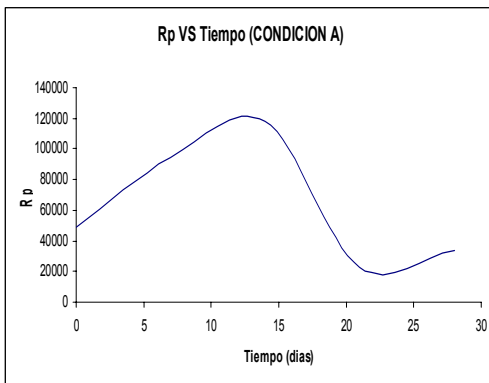


Figura 3a. Resistencia a la polarización vs. Tiempo, para el Ti6Al4V, anodizado condición A.

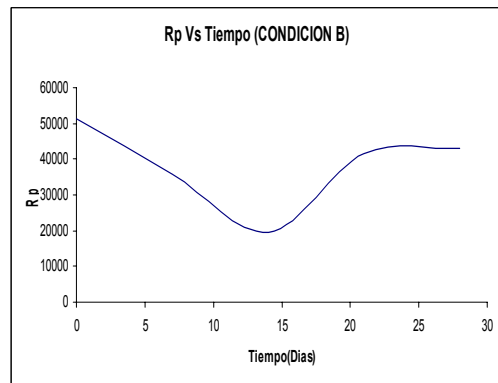


Figura 3b. Resistencia a la polarización vs. Tiempo, para el Ti6Al4V, anodizado condición B.

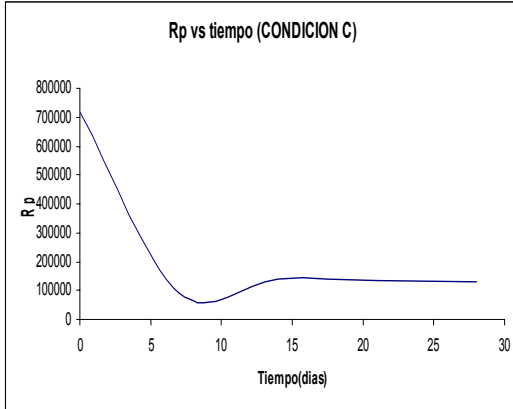


Figura 3c. Resistencia a la polarización vs. Tiempo, para el Ti6Al4V, anodizado condición C.

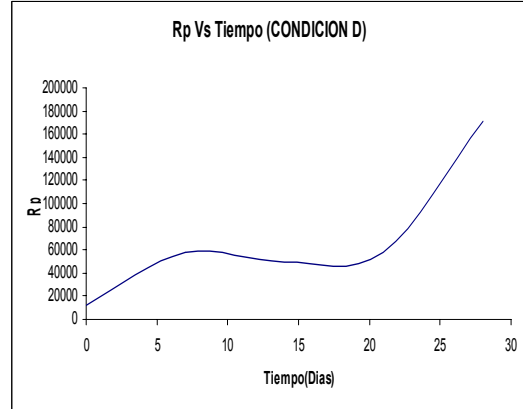


Figura 3d. Resistencia a la polarización vs. Tiempo, para el Ti6Al4V, anodizado condición D.

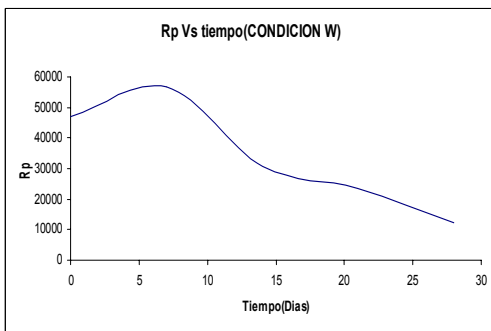


Figura 3e. Resistencia a la polarización vs. Tiempo, para el Ti6Al4V, recubierto con fosfato de calcio condición W.

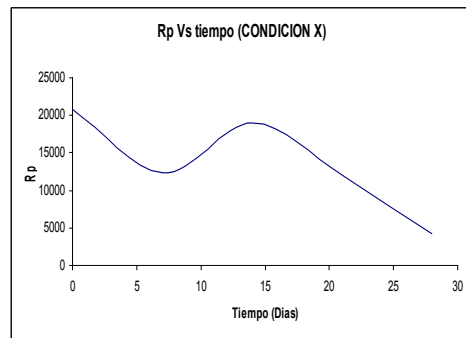


Figura 3f. Resistencia a la polarización vs. Tiempo, para el Ti6Al4V, recubierto con fosfato de calcio condición X.

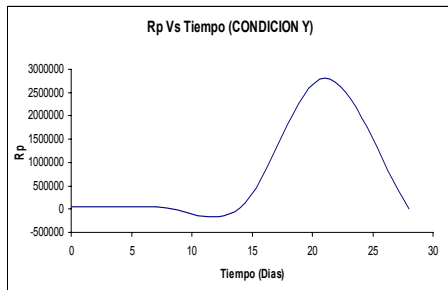


Figura 3g. Resistencia a la polarización vs. Tiempo, para el Ti6Al4V, recubierto con fosfato de calcio condición Y.

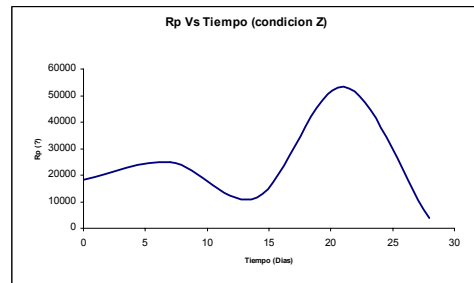


Figura 3h. Resistencia a la polarización vs. Tiempo, para el Ti6Al4V, recubierto con fosfato de calcio condición Z.

Tabla 9. Valores de Rp para el Ti6Al4V anodizadas después de 28 días de inmersión en SBF.

DIA	Rp(Ω) Probeta A	Rp(Ω) Probeta B	Rp(Ω) Probeta C	Rp(Ω) Probeta D
0	49067,443	51439,8765	716368,794	12587,1016
7	94775,6194	35619,6057	90172,9953	57615,7135
14	118176,101	19402,4248	141391,113	49001,1837
21	22992,682	41409,0246	137344,241	58104,788
28	33915,7931	42875,7089	132508,518	171575,675

Tabla 10. Valores de Rp para el Ti6Al4V con recubrimiento de fosfato de calcio después de 28 días de inmersión en SBF.

DIA	Rp(Ω) Probeta W	Rp(Ω) Probeta X	Rp(Ω) Probeta Y	Rp(Ω) Probeta Z
0	47038,8519	20723,9121	52873,6073	18346,6445
7	56663,9175	12408,3138	42050,9466	24865,4818
14	30607,1339	19022,0918	18431,8987	11657,3638
21	23386,131	12078,0844	2817537,7	53502,8793
28	12121,367	4174,95251	5106,47977	3884,76687

4.2.1.1 Ti6Al4V anodizado (condición A).

El espectro de impedancia para la aleación Ti6Al4V, anodizado bajo la condición A, después de estar inmersa en solución SBF por 28 días, es mostrado en la figura 4a y 4b. La Fig. 4a, muestra el diagrama de Bode, $\log[z]$ vs. $\log(f)$, en los primeros 14 días existió un aumento de la impedancia, aumentando la pendiente a baja frecuencia, indicando que existieron fenómenos de adsorción de iones calcio y fosfato. El día 21 la impedancia disminuyó, así como la pendiente a medias y bajas frecuencias indicando que el recubrimiento se degradó. Los días 21 a 28 no hay cambios significativos en la impedancia, la pendiente a medias y bajas frecuencias disminuyó, mostrando que el proceso de adsorción es continuo pero no homogéneo a través de la superficie.

De la Fig. 4b, ángulo de fase vs. $\log(f)$, el ángulo de fase observado a medias frecuencias en el día cero, se mantuvo en un valor cercano a -70° , predominando un comportamiento capacitivo, pero a este tiempo de inmersión, se observaron los primeros signos de adsorción debido a la formación de un segundo domo a bajas frecuencias de acuerdo a S. Tamilselvi, V. Raman, N. Rajendran [1]. Los días 7 y 14 el espectro de impedancia no variaron significativamente, el ángulo de fase a bajas frecuencias disminuye desde -10 a -30° , indicando que existió nucleación de apatita. Los días 21 a 28 el ángulo de fase a media frecuencia aumentó, degradándose la capa de TiO_2 , los ángulos de fase a baja frecuencia disminuyeron de -30 a -50° existiendo adsorción de iones calcio y fosfato desde la solución SBF según Alexia W.E. Hodgson, Yves Mueller, Dominic Forster, Sannakaisa Virtanen [2].

4.2.1.2 Ti6Al4V anodizado (condición B).

El espectro de impedancia para la aleación Ti6Al4V , anodizado bajo la condición B, después de estar inmersa en solución SBF por 28 días, es mostrado en la figura 5a y 5b. La Figura 5a, presenta el diagrama de Bode, $\log[z]$ vs. $\log(f)$ revelando los más altos valores de impedancia en el día cero. Los días 7 a 14 de estar inmerso en solución SBF los valores de impedancia disminuyeron, igualmente disminuyó la pendiente a media frecuencia, pero la pendiente a bajas frecuencias aumentó, presentándose degradación del recubrimiento, así como fenómenos de adsorción debido al aumento de la pendiente a bajas frecuencias. Para los días 21a 28 los valores de impedancia aumentaron, pero en el día 28 a medias frecuencias la pendiente disminuyeron, indicando que existió disolución de la capa de TiO_2 y adsorción debido al aumento de la pendiente a bajas frecuencias de acuerdo a Alexia W.E. Hodgson, Yves Mueller, Dominic Forster, Sannakaisa Virtanen

[2], mejorando la resistencia a la corrosión según la investigación de C.X. Wang, M. Wang [5].

Figura 5b, ángulo de fase vs. $\log(f)$, reveló que en el día cero predominó el comportamiento capacitivo, con ángulos de fase aproximadamente -80° para frecuencias de 1000Hz, esto es debido a la presencia de óxidos de Vanadio. A los 7 días se observan los primeros signos de adsorción, mostrando la formación de un segundo domo a bajas frecuencias con ángulos de -40° , así como el ángulo a medias frecuencias aumentó hasta valores de -55° . Para los días 14 a 28, el ángulo de fase a bajas frecuencias disminuyó a valores de -55° indicando que el proceso de adsorción y nucleación de apatita fue continuo C.X. Wang , M. Wang [5].

4.2.1.3 Ti6Al4V anodizado (condición C).

El espectro de impedancia para la aleación Ti6Al4V, anodizado bajo la condición C, después de estar inmersa en solución SBF por 28 días, es mostrado en la figura 6a y 6b. La Figura 6a, presenta el diagrama de Bode, $\log[Z]$ vs. $\log(f)$, mostrando el valor mas alto de impedancia en el día cero de inmersión. Para los días 7 a 21, la pendiente a media frecuencia disminuyó, indicando que existió un proceso de degradación de la capa de TiO_2 , adicionalmente la pendiente a baja frecuencia aumentó a medida que el tiempo lo hizo, revelando que en este tiempo la capa de TiO_2 se disolvió favoreciendo la formación de hidroxilos de titanio, de acuerdo a lo mostrado por S. Tamilselvi, V. Raman, N. Rajendran [1], siendo este el primer requisito para la adsorción de iones calcio y fosfato. Para el día 28 la pendiente a medias frecuencias disminuyó, indicando que el recubrimiento se degradó, pero a frecuencias bajas la pendiente aumentó, revelando que el proceso de

adsorción fue continuo, de acuerdo a lo mostrado por C.X. Wang, M. Wang [5].

La Fig. 6b, muestra el diagrama de Bode, ángulo de fase vs. $\log(f)$. En el día cero, predominó el comportamiento capacitivo, con ángulos de fase aproximadamente a -90° . Los siguientes 7 días se observaron los primeros signos de adsorción, debido a la formación de un segundo domo a baja frecuencia con un ángulo de -25° , así como un aumento en el ángulo de fase a media frecuencia a valores de -50° , comprobando así, que se presentó la disolución de la capa de TiO_2 y además que existió la formación de una capa, debido al domo formado a bajas frecuencias. Para los días 14 al 21, los espectros fueron similares, el ángulo a media frecuencia se mantuvo a -50° , pero el ángulo a bajas frecuencias a medida que avanza el tiempo disminuyó de -20° a -35° , revelando que la nucleación de los iones calcio y fosfato fue continuo a medida que pasa el tiempo de acuerdo al estudio de C.X. Wang, M. Wang [5]. Para el día 28 el ángulo a medias frecuencias permaneció igual pero el rango de frecuencias fue más corto, mostrando que el proceso de disolución de la capa de TiO_2 es continuo, adicionalmente a bajas frecuencias el ángulo de fase disminuyó hasta valores de -65° .

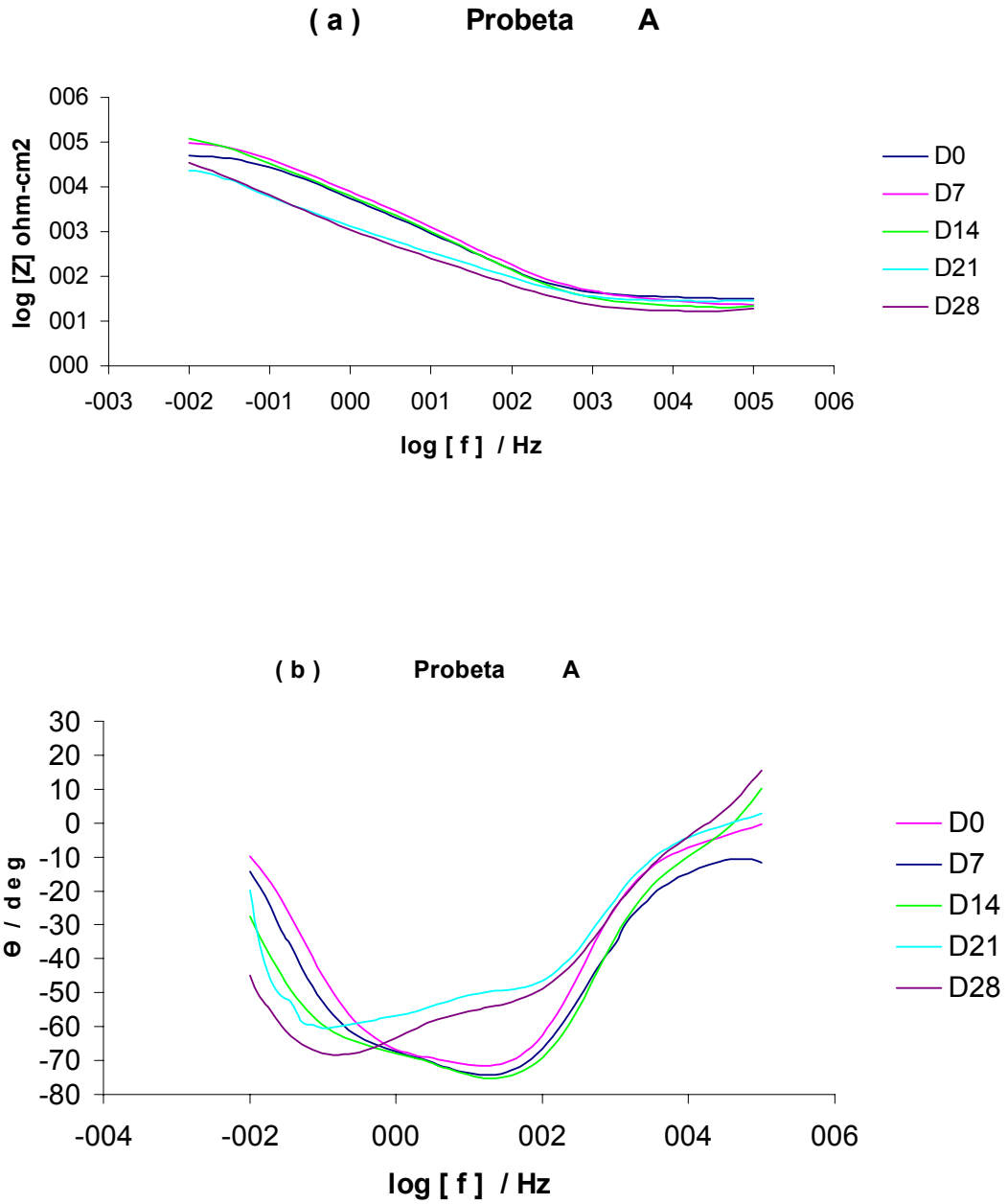


Fig. 4. Espectro de impedancia de Ti6Al4V, anodizado a diferentes tiempos de inmersión en solución SBF: (a) Diagrama de Bode (Log $|Z|$ vs. Log f), y (b) Diagrama de Bode (ángulo de fase vs. Log f).

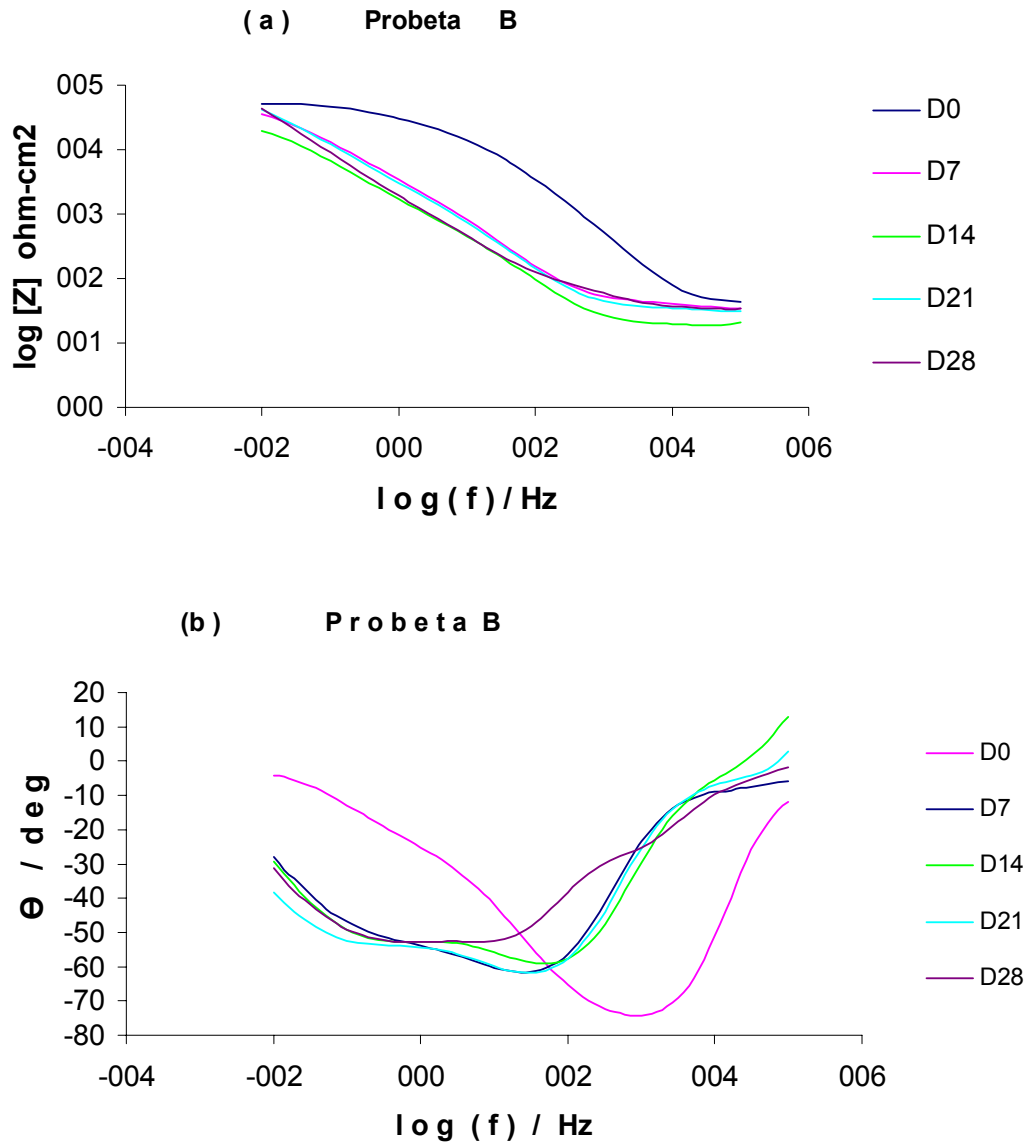


Figura 5. Espectro de impedancia sobre la aleación de Ti-6Al-4V, anodizado condición B a diferentes horas de inmersión en solución SBF: (a) Diagrama de Bode ($\log [Z]$ vs. $\log f$) y (b) Diagrama de Bode (ángulo de fase vs. $\log f$).

4.2.1.4 Ti6Al4V anodizado (condición D).

El espectro de impedancia para la aleación Ti6Al4V, anodizado bajo la condición D, después de estar inmersa en solución SBF por 28 días, es mostrado en la figura 7a y 7b. La figura 7a, presenta el diagrama de Bode, $\log[Z]$ vs. $\log(f)$, mostrando los más bajos valores de impedancia al día cero de inmersión, la impedancia a medida que transcurrió el tiempo en los días 7 a 21 aumentó, igualmente la pendiente a baja frecuencia aumentó, sin embargo la pendiente a medias frecuencias disminuyó, revelando que la capa de TiO_2 se disolvió con el H_2O para formar hidroxilos, el cual es el mecanismo principal para la adsorción de los iones calcio y fosfato como sucedió con las demás condiciones de anodizado. Para el día 28 la impedancia aumentó, igualmente la pendiente a medias frecuencias aumentó, pero la pendiente a bajas frecuencias no varió en relación con los tiempos anteriores, mostrando que el proceso de adsorción es continuo.

La figura 7b, muestra el diagrama de Bode, ángulo de fase vs. $\log(f)$. En el día cero predominó el comportamiento capacitivo, con ángulos de fase aproximadamente de -50° . Para el día 7 se formó un segundo domo a bajas frecuencias y el comportamiento es similar hasta el día 21, disminuyendo el ángulo de fase en este rango de frecuencias de -20° a -45° . En el día 28 el ángulo de fase a frecuencias altas disminuye de -40° a -60° , a bajas frecuencias el ángulo no varia, revelando la presencia de una capa con mayor homogeneidad.

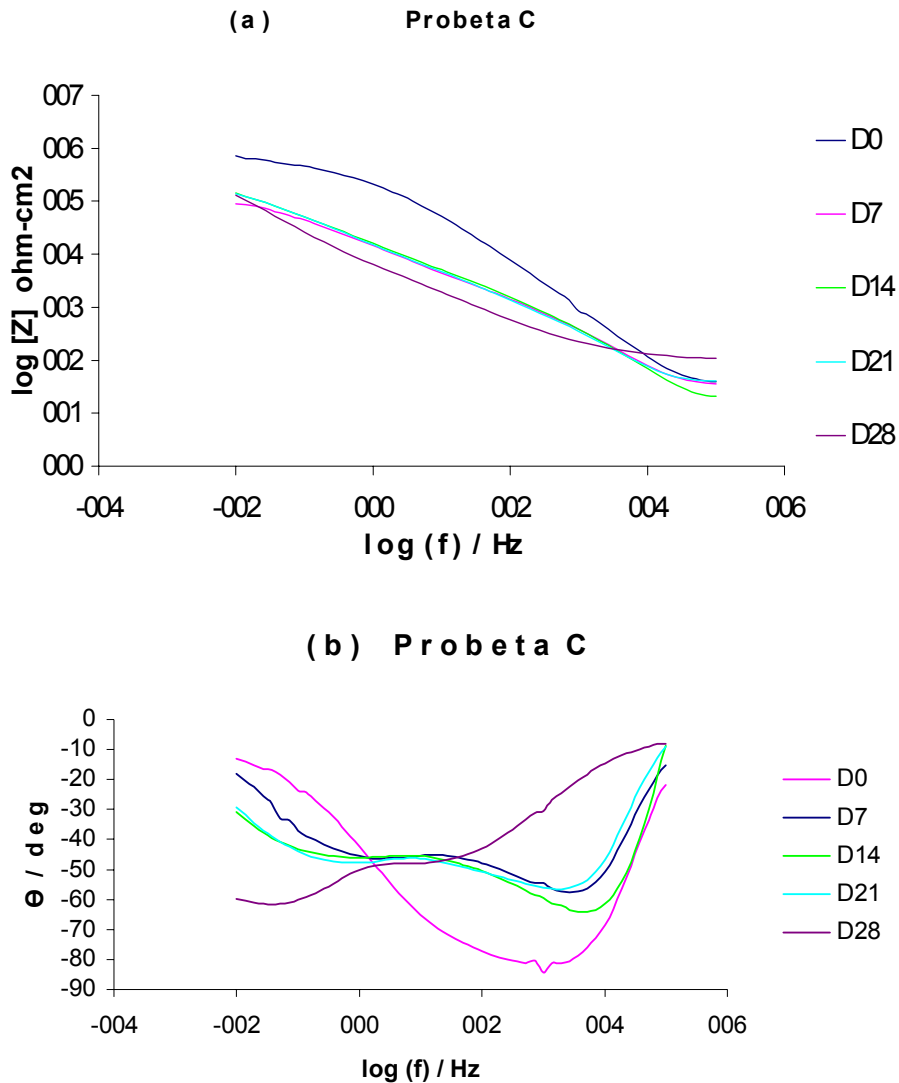


Figura 6. Espectro de impedancia sobre la aleación de Ti-6Al-4V, anodizado condición C a diferentes horas de inmersión en solución SBF: (a) Diagrama de Bode ($\log|Z|$ vs. $\log f$) y (b) Diagrama de Bode (ángulo de fase vs. $\log f$).

4.2.1.5 Ti6Al4V recubrimiento con fosfato de calcio (condición W).

El espectro de impedancia para la aleación Ti6Al4V, con recubrimiento de fosfato de calcio condición W, después de haber estado inmersa en solución SBF por 28 días, es mostrado en la figura 8a y 8b. La figura 8a, presenta el

diagrama de Bode $\log[Z]$ vs. $\log(f)$, mostrando a cero días de inmersión un comportamiento resistivo debido a que la pendiente es baja a media frecuencia, predominando esta pendiente en todo el rango de frecuencias. En el día 7, el espectro de impedancia no varió significativamente, a partir de este día hasta el 28, la impedancia disminuyó, indicando que el recubrimiento se disolvió.

La figura 8b, muestra el diagrama de Bode, ángulo de fase vs. $\log(f)$. En el día cero se puede ver que el recubrimiento fue resistivo, entre los días 7 al 14 a media frecuencia el ángulo de fase disminuye, indicando que el recubrimiento se disolvió. En el día 21 el ángulo de fase a media frecuencia aumenta a -20° y a bajas frecuencias disminuye a -40° , de acuerdo a esto se presentó adsorción de iones calcio y fosfato. En el día 28 el comportamiento del espectro de impedancia es el mismo que el mostrado para los días 0, 7 y 14, con ángulos a media frecuencia más bajos, mostrando que el recubrimiento fue resistivo y se siguió disolviendo.

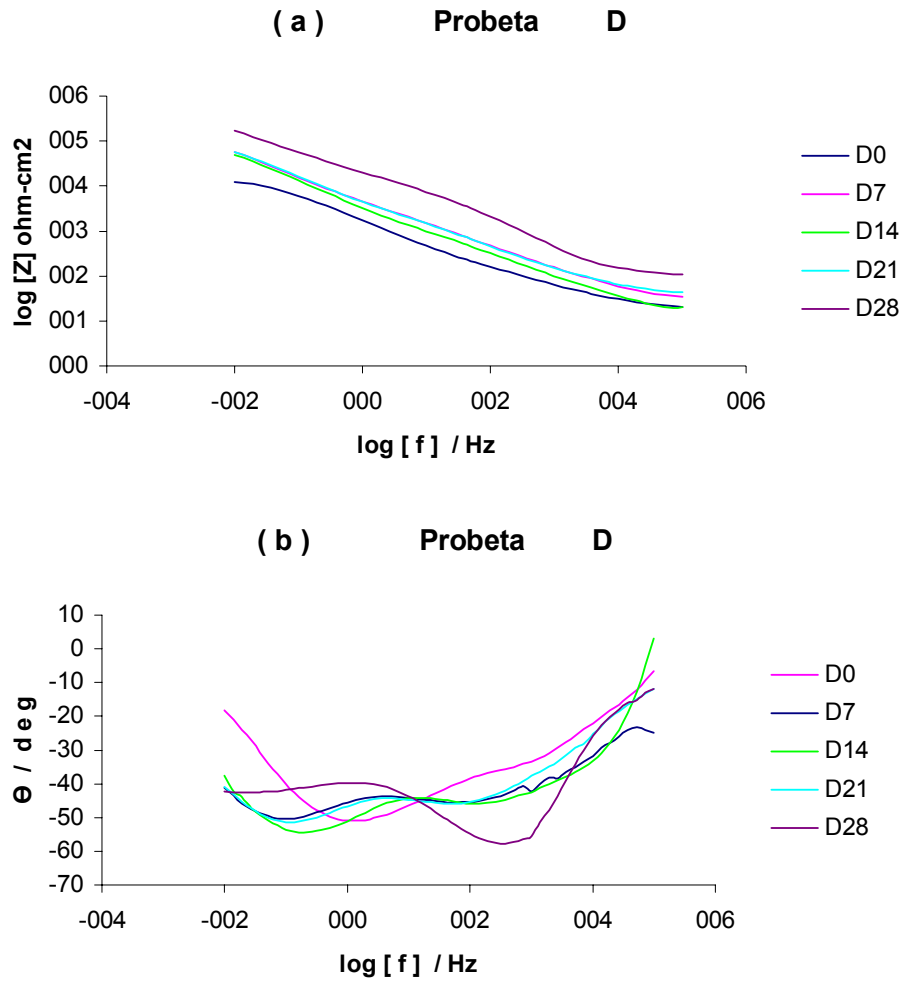


Figura 7. Espectro de impedancia sobre la aleación de Ti-6Al-4V, anodizado condición D a diferentes horas de inmersión en solución SBF: (a) Diagrama de Bode ($\log|Z|$ vs. $\log f$) y (b) Diagrama de Bode (ángulo de fase vs. $\log f$).

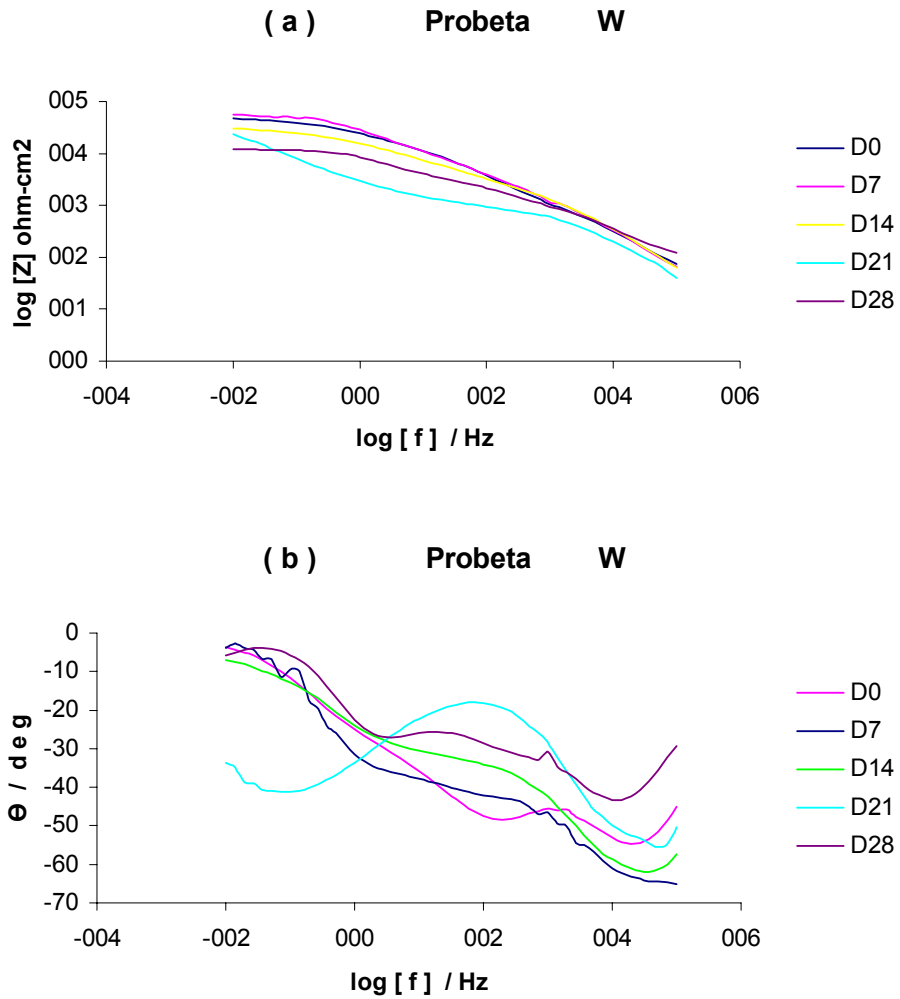


Figura 8. Espectro de impedancia sobre la aleación de Ti-6Al-4V, recubierta con fosfato de calcio condición W, a diferentes horas de inmersión en solución SBF: (a) Diagrama de Bode ($\log |Z|$ vs. $\log f$) y (b) Diagrama de Bode (ángulo de fase vs. $\log f$).

4.2.1.6 Resultados de impedancia para el Ti-6Al-4V recubierto con fosfato de calcio (condición X).

El espectro de impedancia para la aleación Ti6Al4V, con recubrimiento de fosfato de calcio condición X, después de estar inmersa en solución SBF por 28 días, es mostrado en la figura 9a y 9b. En la figura 9a, se muestra el diagrama de Bode, $\log[Z]$ vs. $\log(f)$, para el día cero de inmersión de la muestra en la solución SBF, se presentó resistencia de poros fenómeno observado principalmente a altas frecuencias, a medias y bajas frecuencias se registró un comportamiento capacitivo. Para el día 7 la impedancia disminuyó y el espectro es similar al día cero. En el día 14 la impedancia aumentó, indicando que el recubrimiento se protegió debido a fenómenos de adsorción de iones calcio y fosfato de acuerdo a lo investigado por C.X. Wang, M. Wang [5]. Para los días 14 al 28, la impedancia disminuyó, indicando que el recubrimiento se disolvió por fenómenos de desorción de acuerdo a lo planteado por E. E. Van der Wal an der Wal, S.J. Oldenburg, T. Heij, A.W. Denier van der Gon, H.H. Brongersma J.G.C. Wolke, J.A. Jansen, A.M. Vredenberg [3].

En la Fig. 9b, se muestra el diagrama de Bode, ángulo de fase vs. $\log(f)$. Para el día cero de inmersión, se evidencio la presencia de poros a alta frecuencia, en el rango de media y baja frecuencia muestra un comportamiento resistivo. A los 7 días de inmersión, a alta frecuencia se observo la resistencia de poros por los altos valores del ángulo de fase; a media frecuencia el comportamiento es resistivo, manteniendo un valor aproximado de -30° . En el día 14 a media frecuencia el comportamiento fue capacitivo y por tanto la impedancia es más alta. Para el día 21, la resistencia de poros fue más baja y el ángulo de fase a media frecuencia no varió significativamente, sin embargo a baja frecuencia el ángulo de fase aumentó, indicando que la capa a este

tiempo se deterioró, finalmente en el día 28 el espectro muestra valores de ángulos aproximados de -25° sobre un amplio rango de frecuencias, revelando que el recubrimiento se degradó continuamente.

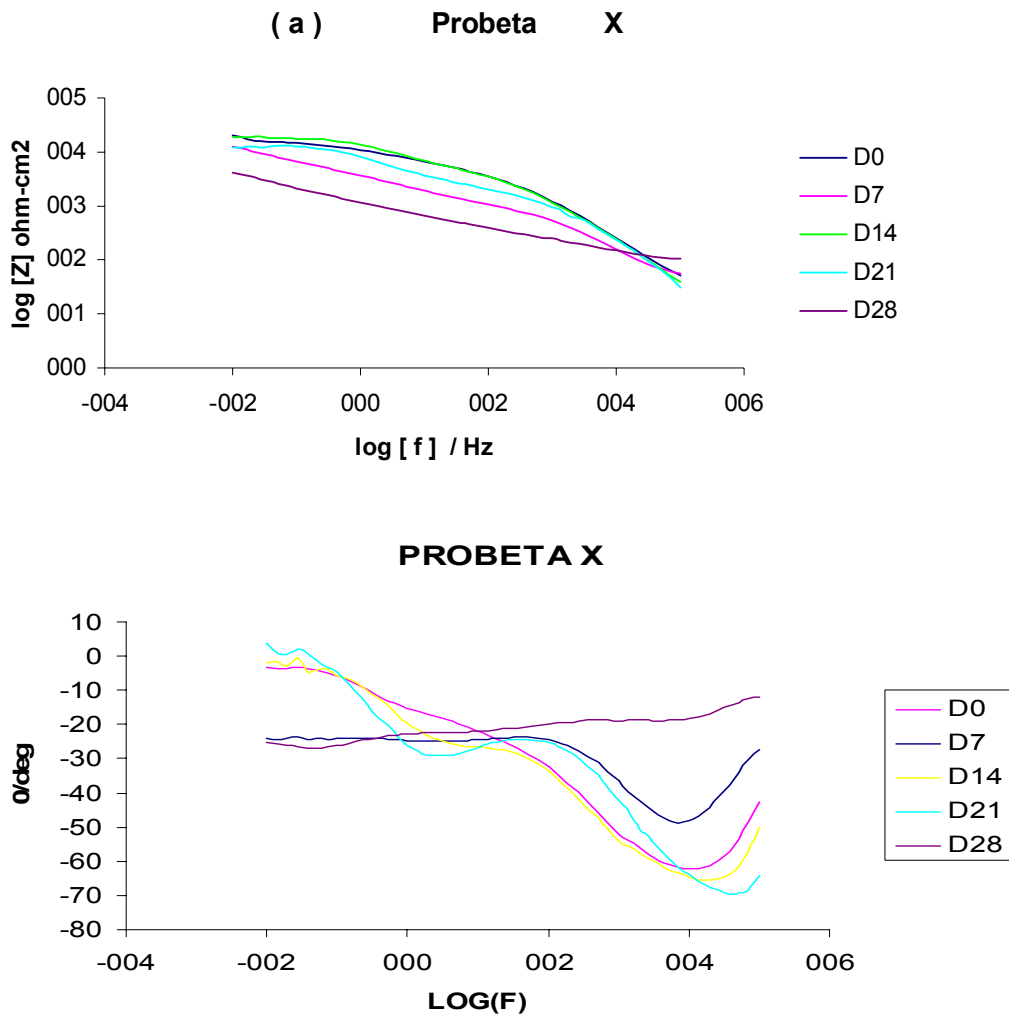


Figura 9. Espectro de impedancia sobre la aleación de Ti-6Al-4V, recubierta con fosfato de calcio (condición X), a diferentes horas de inmersión en solución SBF: (a) Diagrama de Bode ($\log\{Z\}$ vs. $\text{Log}(f)$) y (b) Diagrama de Bode (ángulo de fase vs. $\text{Log}(f)$).

4.2.1.7 Ti6Al4V recubierto fosfato de calcio (condición Y).

El espectro de impedancia para la aleación Ti6Al4V, con recubrimiento de fosfato de calcio condición Y, después de estar inmersa en solución SBF por 28 días, es mostrado en la figura 10a y 10b. En la figura 10a, se muestra el diagrama de Bode, $\log [Z]$ vs. $\log (f)$, para el día cero se observó la resistencia de poros a alta frecuencia, a media y baja frecuencia se mostró un comportamiento resistivo. En los días 7 a 14, el recubrimiento se degradó debido a que la impedancia disminuyó. Para el día 21 el recubrimiento se comportó resistivamente, indicando que se protegieron debido a la adsorción de iones calcio y fosfato. Para el día 28 la pendiente a frecuencia media y alta disminuyó, indicando que el recubrimiento se degradó.

En la figura 10b, se muestra el diagrama de Bode, ángulo de fase vs. $\log(f)$, para el día cero los valores de ángulo de fase a medias frecuencias fueron de aproximadamente -60° , mostrando un comportamiento capacitivo. En los días 7 al 14 el espectro de impedancia no varió significativamente, predominando el comportamiento capacitivo. Para el día 21 se evidenció un comportamiento resistivo, es decir el recubrimiento pasó de ser no conductor a conductor. En el día 28, predominó un comportamiento resistivo en la capa, el cual se ve a bajas frecuencias con ángulo aproximados de -40° , mostrando que el recubrimiento se degradó.

4.2.1.8 Ti6Al4V recubierto fosfato de calcio (condición Z).

El espectro de impedancia para la aleación Ti6Al4V, con recubrimiento de fosfato de calcio condición Z, después de estar inmersa en solución SBF por 28 días, es mostrado en la figura 11a y 11b. La figura 11a, muestra el diagrama de Bode, $\log[Z]$ vs. $\log(f)$. Para el día cero a frecuencias altas, la pendiente es alta mostrando la resistencia de poros, a medias frecuencias se

registra el comportamiento capacitivo del recubrimiento. Para el día 7 a alta frecuencia la pendiente disminuyo y a bajas frecuencias la pendiente aumento indicando que existen fenómenos de adsorción, mas específicamente adsorción de calcio y fosfato tal como lo reporta E. Van der Wal , S.J. Oldenburg , T. Heij , A.W. Denier van der Gon, H.H. Brongersma J.G.C. Wolke, J.A. Jansen, A.M. Vredenberg [3]. El día 14 la impedancia, así como la pendiente a bajas frecuencias disminuyo, esto indica que la capa formada por los productos de adsorción, se degrado. El día 21 la pendiente a altas frecuencias, no varió significativamente con respecto a los días anteriores, pero a bajas frecuencias esta pendiente aumentó, favoreciendo la nucleación de sitios para la adsorción de calcio y fosfato. Para el día 28 a altas frecuencias la pendiente disminuyo, indicando que la superficie cambio, el sistema presento a altas y a medias frecuencias un comportamiento resistivo, a bajas frecuencias la pendiente aumentó, indicando que el recubrimiento inicial se disolvió, pero la adsorción fue favorable a medida que aumentó el tiempo.

La Fig. 11b, muestra el diagrama de Bode, ángulo de fase vs. $\log(f)$. Para el día cero a medias frecuencias el ángulo de fase es de -50° aproximadamente, indicando que es un recubrimiento capacitivo, pero no homogéneo, debido a que el espectro de impedancia en este ángulo de fase no es amplio. Para el día 7 se muestran dos tiempos constantes uno a media frecuencia a -60° y el otro a bajas frecuencias a -30° , siendo esto claro signo de adsorción de calcio

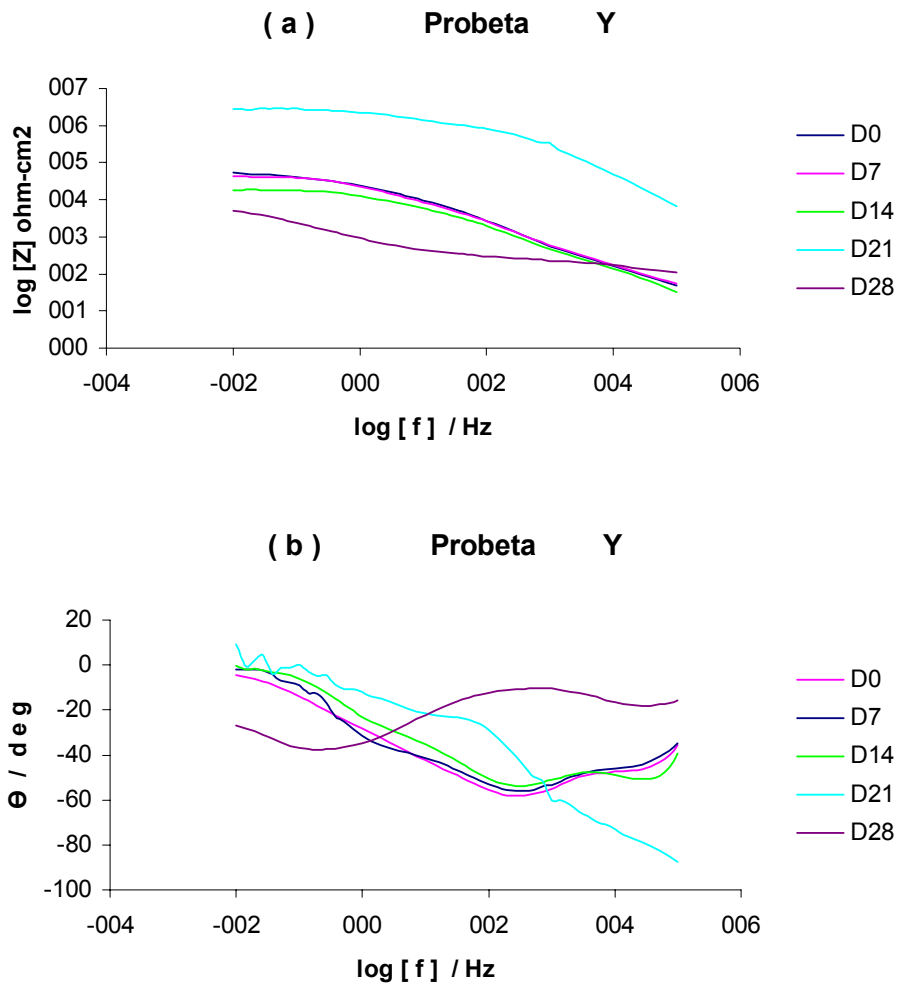


Figura 10. Espectro de impedancia sobre la aleación de Ti-6Al-4V, recubierta con fosfato de calcio (condición Y), a diferentes horas de inmersión en solución SBF: (a) Diagrama de Bode ($\log |Z|$ vs. $\log f$) y (b) Diagrama de Bode (ángulo de fase vs. $\log f$).

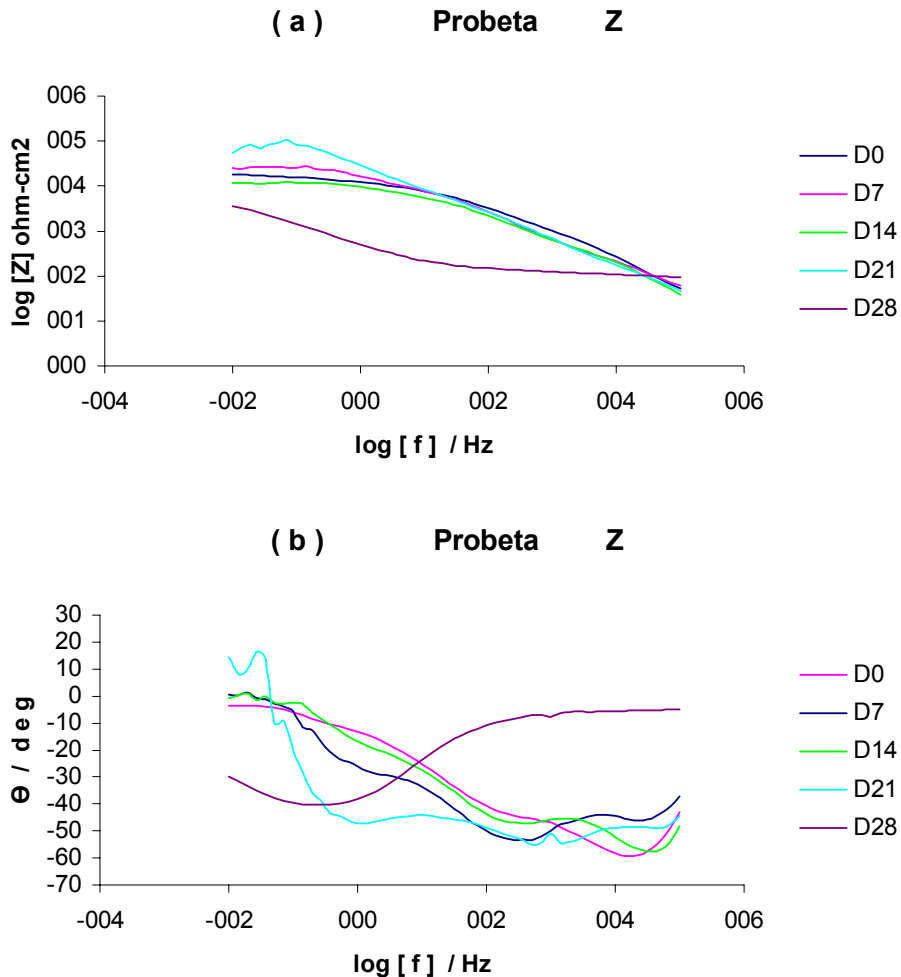


Figura 11. Espectro de impedancia sobre la aleación de Ti-6Al-4V, recubierta con fosfato de calcio (condición Z), a diferentes horas de inmersión en solución SBF: (a) Diagrama de Bode ($\log |Z|$ vs. $\log f$) y (b) Diagrama de Bode (ángulo de fase vs. $\log f$).

y fosfato de acuerdo a lo reportado por S. Tamilselvi, V. Raman, N. Rajendran [1]. Para el día 14 el primer y segundo domo aumentaron el valor del ángulo de fase, indicando que los productos formados se degradaron, es decir existieron fenómenos de desorción de acuerdo a E. van der Wal, S.J. Oldenburg, T. Heij, A.W. Denier van der Gon, H.H. Brongersma J.G.C. Wolke, J.A. Jansen, A.M. Vredenberg [3]. Para el día 21 el ángulo es de -50° ,

mostrando un solo domo a medias frecuencias. Para el día 28 a medias frecuencia el ángulo aumento, indicando que el recubrimiento se degradó, pero a bajas frecuencias el ángulo es de -50° mostrando solamente un domo a bajas frecuencias, esto indica que el proceso de adsorción fue continuo a través del tiempo, así como también se presentaron fenómenos de desorción.

4.2.2 Influencia de la temperatura y la relación Ca/P de la solución (SBF).

4.2.2.1 Ti6Al4V anodizado condición B.

Las figuras 12a, 12b, 12c y 12d, muestran los diagramas de Bode, $\log [Z]$ vs. $\log [f]$ para relaciones Ca/P (3.24, 4.0, 5.0, 6.0) a diferentes temperaturas (24, 32, 40, 45°C) . Para la temperatura de 24°C y para todas las relaciones Ca/P se mantuvo el comportamiento capacitivo. A 32°C la impedancia disminuyo. Al aumentar la temperatura hasta 45°C y para todas las relaciones Ca/P, la impedancia no varió significativamente, la pendiente a medias frecuencias disminuyo, pero a baja frecuencias la pendiente aumento, indicando que existen fenómenos de adsorción y que la capa de TiO_2 se degradó para formar hidroxilos con el titanio, siendo este el mismo mecanismo planteado cuando se varia el tiempo de exposición de acuerdo a S. Tamilselvi, V. Raman, N. Rajendran [1].

La Figura 12e, 12f, 12g y 12h, muestran los diagramas de Bode, Θ vs. $\log[f]$ para relaciones Ca/P (3.24, 4.0, 5.0, 6.0) a diferentes temperaturas (24, 32, 32, 40, 45°C). Para todas las relaciones Ca/P desde 24°C hasta 45°C el ángulo de fase a medias frecuencias disminuyo indicando que el aumento de temperatura y relación Ca/P favoreció la disolución de la capa de TiO_2 para formar hidroxilos de titanio; a bajas frecuencias el ángulo de fase disminuyo, revelando que a medida que la temperatura y la relación Ca/P aumentaron se

favoreció la adsorción de iones calcio y fosfato, igualmente, como lo reportan Alexia W.E. Hodgson , Yves Mueller, Dominic Forster, Sannakaisa Virtanen [2].

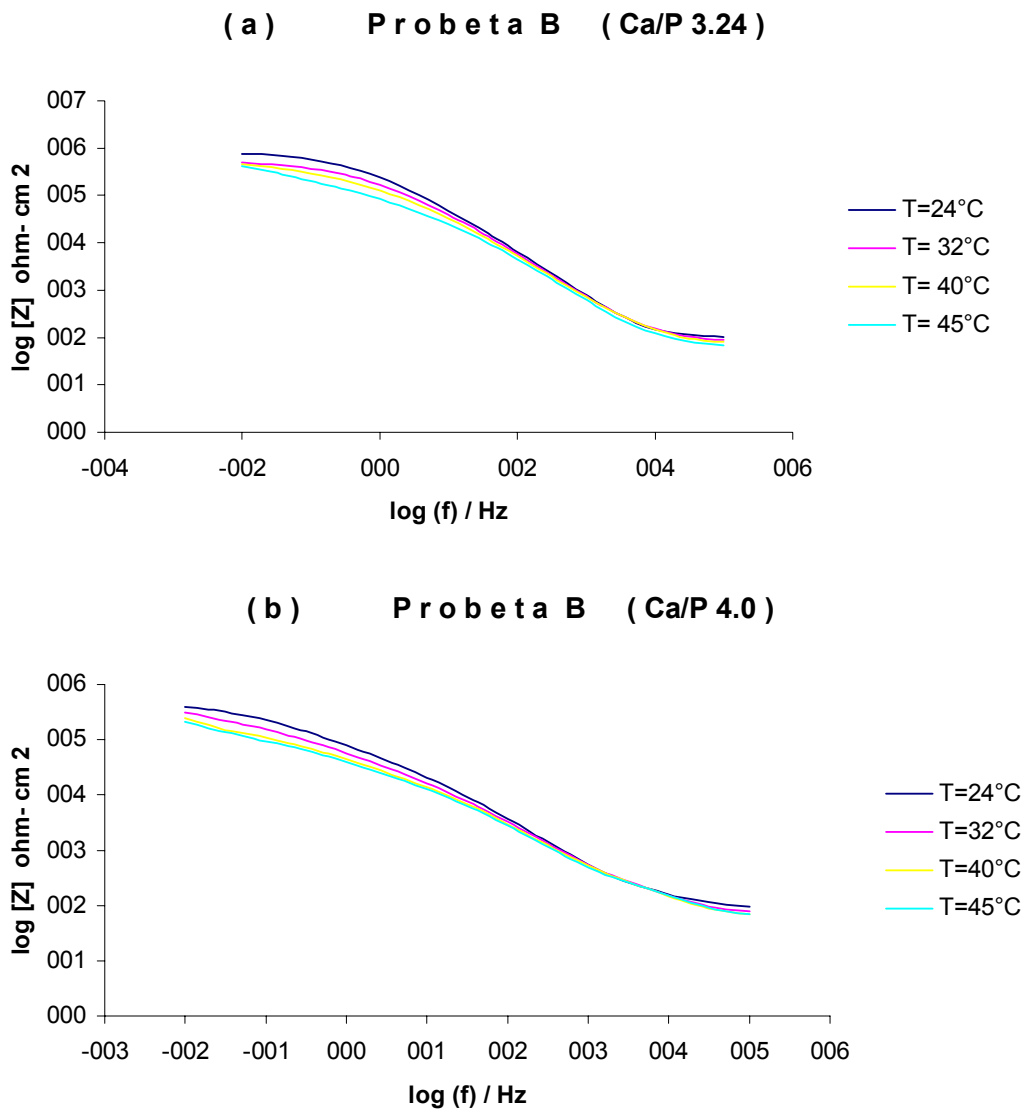
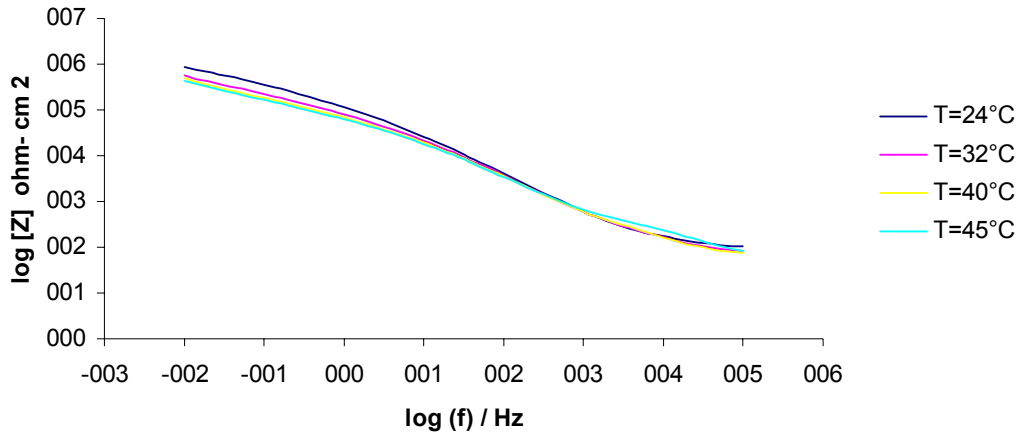


Figura 12. Diagrama de Bode ($\log |Z|$ vs. $\log f$), sobre la aleación Ti-6Al-4V, anodizado según la condición B, inmersa en solución SBF a diferentes relaciones de Ca/P a diferentes temperaturas: (a) Relación Ca/P del SBF 3.24 y (b) Relación Ca/P del SBF 4.0.

(c) Probeta B (Ca/P 5.0)



(d) Probeta B (Ca/P 6.0)

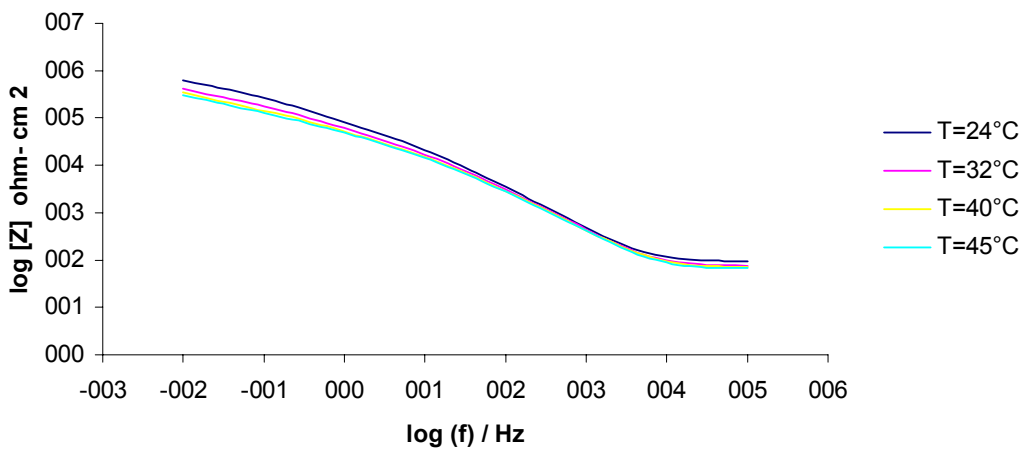


Figura 12. Diagrama de Bode ($\log |Z|$ vs. $\log f$), sobre la aleación Ti-6Al-4V, anodizado según la condición B, inmersa en solución SBF cambiando la relación Ca/P a diferentes temperaturas: (c) Relación Ca/P del SBF 5.0 y (d) Relación Ca/P del SBF 6.0.

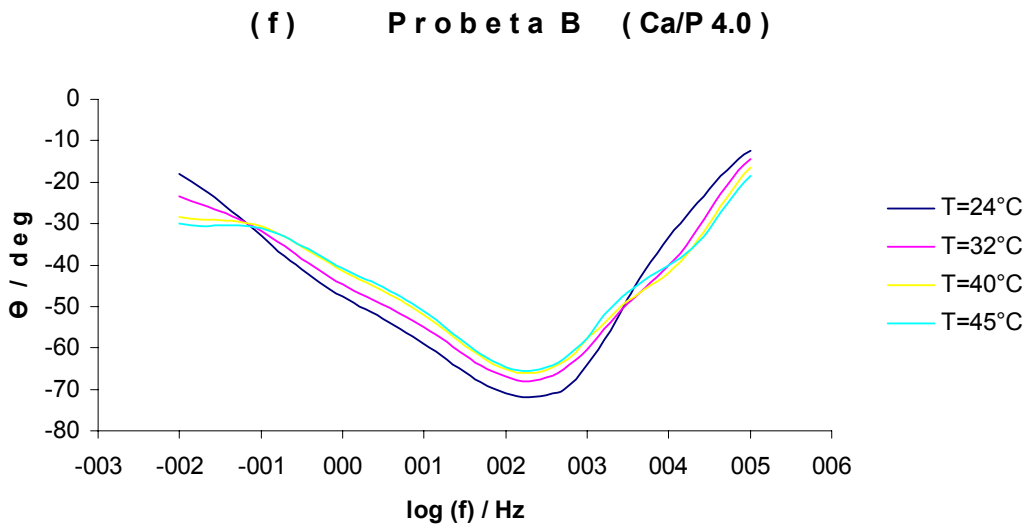
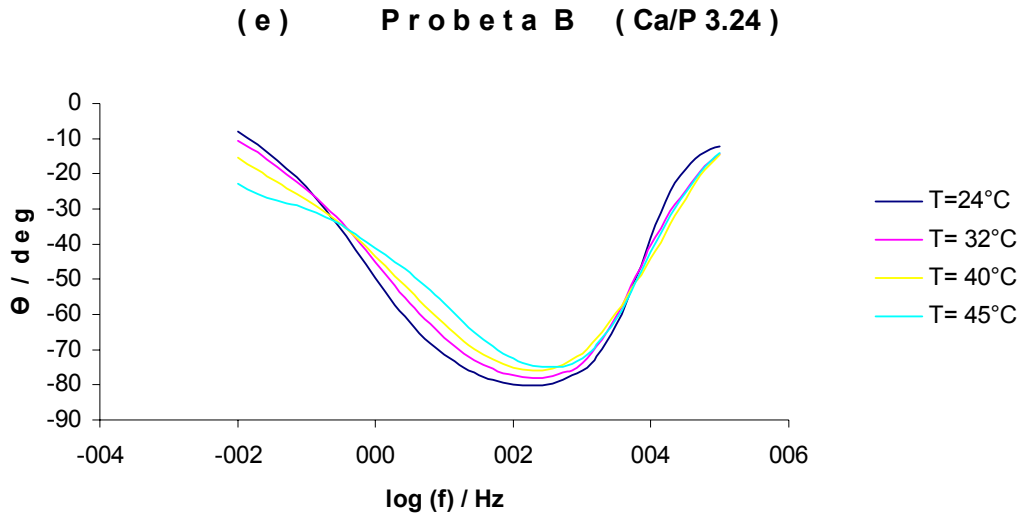


Figura 12. Diagrama de Bode (ángulo de fase vs. $\log f$). Sobre la aleación Ti-6Al-4V, anodizado según la condición B, inmersa en solución SBF cambiando la relaciones Ca/P a diferentes temperaturas: (e) Relación Ca/P del SBF 3.24 y (f) Relación Ca/P del SBF 4.0

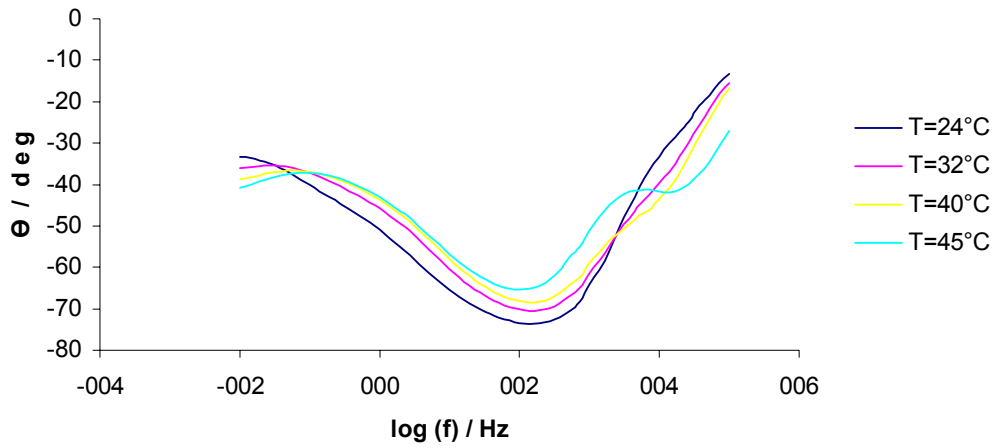
La tabla 11 muestra las energías de activación a partir de las graficas de Arrhenius 13a, 13b, 13c y 13d para relaciones Ca/P (3.24, 4.0, 5.0, 6.0) en el rango de temperaturas de 24°C a 45°C para la condición de anodizado B.

Las energías de activación que aparecen en la tabla 7 revelaron que a medida que la relación Ca/P de la solución aumentó, la energía de activación también lo hizo, esto indica que la resistencia a la corrosión aumentó a medida que la relación Ca/P de la solución lo hizo, indicando que la adsorción de calcio y fosfato fue mas favorable a medida que se aumenta la relación Ca/P.

4.2.2.2 Ti6Al4V anodizado condición D.

Las figuras 14a, 14b, 14c y 14d, muestran los diagramas de Bode, $\log[Z]$ vs. $\log[f]$, para relaciones Ca/P(3.24, 4.0, 5.0, 6.0) a diferentes temperaturas (24, 32, 40, 45 °C) para el Ti6Al4V anodizado bajo la condición D. los mas altos valores de impedancia se observaron a 24 °C, mostrando un comportamiento capacitivo. Para 32°C la impedancia disminuyó, así como la pendiente a medias frecuencias. Aumentando la temperatura hasta 45°C el espectro de impedancia no vario significativamente, esto es debido a la adsorción de iones calcio y fosfato, formando una capa que lo protegió del ataque electroquímico de acuerdo a Alexia W.E. Hodgson , Yves Mueller, Dominic Forster, Sannakaisa Virtanen [2].

(g) Probeta B (Ca/P 5.0)



(h) Probeta B (Ca/P 6.0)

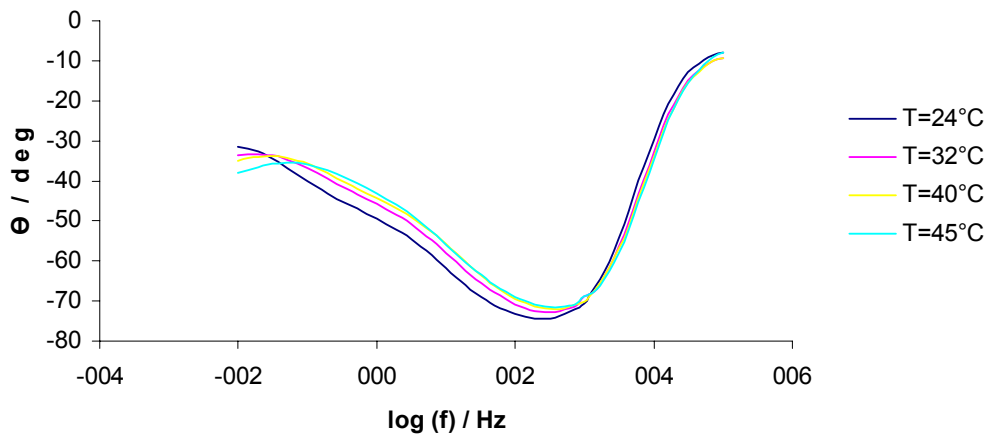


Figura 12. Diagrama de Bode (ángulo de fase vs. $\log f$). Sobre la aleación Ti-6Al-4V, anodizado según la condición B, inmersa en solución SBF cambiando la relaciones Ca/P a diferentes temperaturas: (g) Relación Ca/P del SBF 5.0 y (h) Relación Ca/P del SBF 6.0.

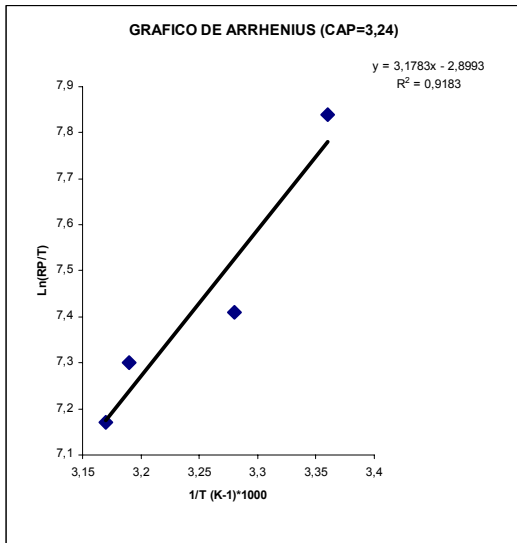


Fig. 13a, Gráfica de Arrhenius, para el Ti6Al4V, anodizado condición B. Ca/P 3.24

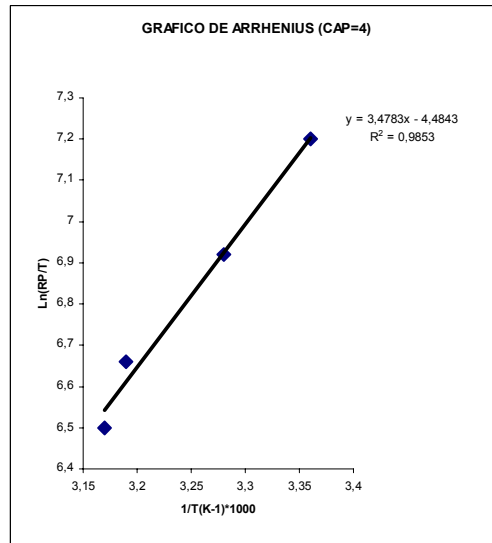


Fig. 13a, Gráfica de Arrhenius, para el Ti6Al4V, anodizado condición B. Ca/P 4.0

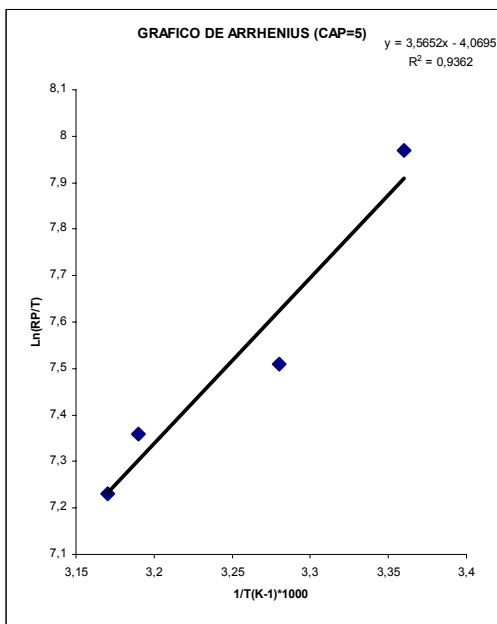


Fig. 13c. Gráfica de Arrhenius, para el Ti6Al4V, anodizado condición B. Ca/P 5.0

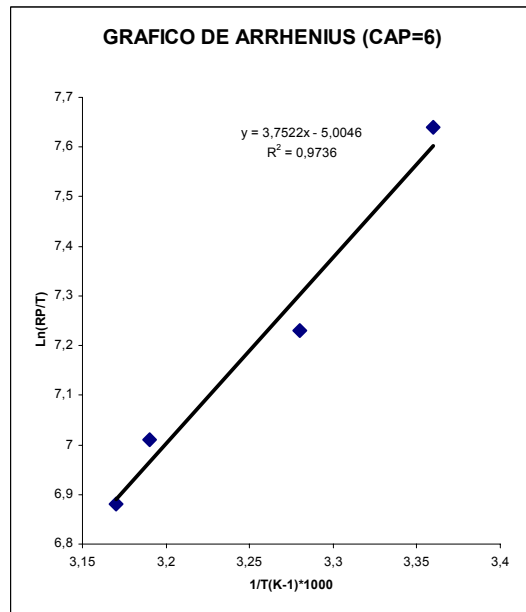


Fig. 13d. Gráfica de Arrhenius, para el Ti6Al4V, anodizado condición B. Ca/P 6.0

Tabla 11. Energías de activación calculada a partir de las graficas de Arrhenius para el Ti6Al4V, anodizado condición B.

Ca/P	Pendiente	Ea (Kjmol ⁻¹)
3.24	3,1783	26,4256575
4.0	3,4783	28,9199775
5.0	3,5652	29,6424989
6.0	3,7522	31,1972917

La Figura 14e, 14f, 14g y 14h, muestran los diagramas de Bode, Θ vs. $\log(f)$ para relaciones Ca/P (3.24, 4.0, 5.0, 6.0) a diferentes temperaturas (24, 32, 32, 40, 45°C). Para un Ca/P de 3,24 a temperatura de 24°C el recubrimiento mostró un comportamiento capacitivo con un ángulo de fase aproximado de -80° a media frecuencia, además a esta temperatura se evidenciaron signos de adsorción debido al ángulo de -30° formado a bajas frecuencias. Aumentando la temperatura y la relación Ca/P el ángulo a media frecuencia aumento y a baja disminuyó, mostrando el mismo mecanismo de la condición B.

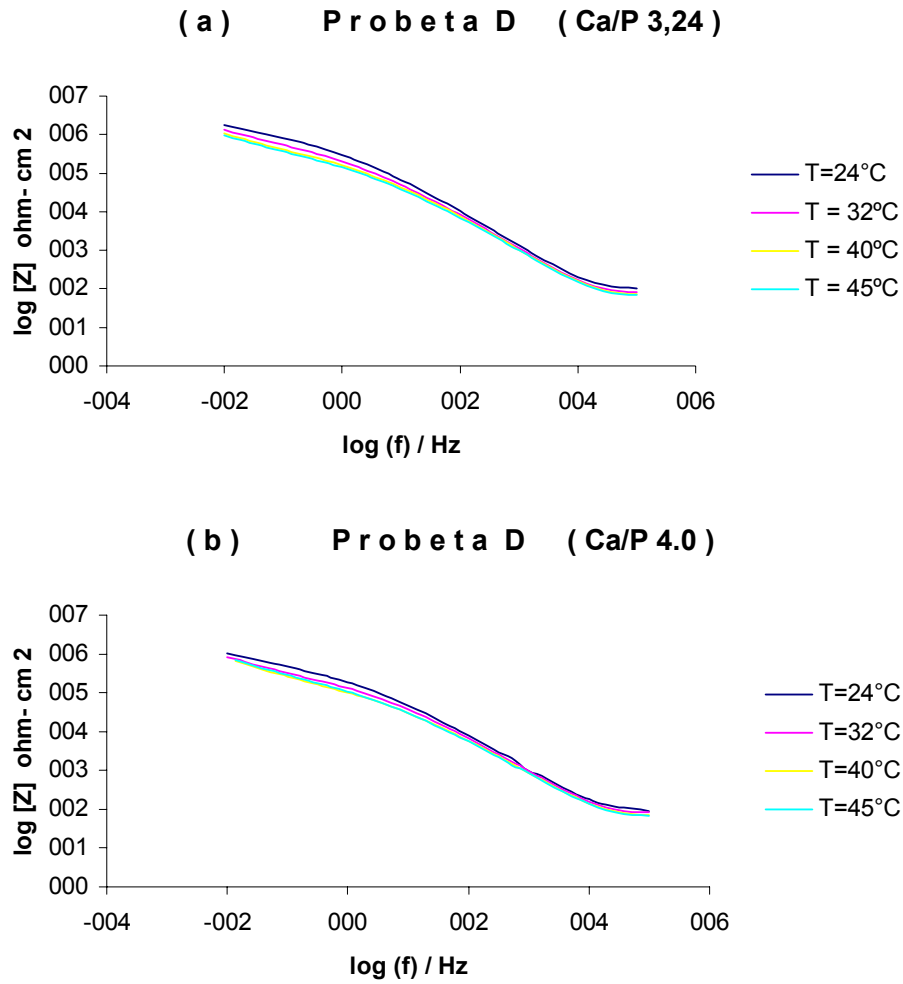


Figura 14. Diagrama de Bode ($\log |Z|$ vs. $\log f$), sobre la aleación Ti-6Al-4V, anodizado según la condición D, inmersa en solución SBF cambiando la relación Ca/P a diferentes temperaturas: (a) Relación Ca/P del SBF 3.24 y (b) Relación Ca/P del SBF 4.0.

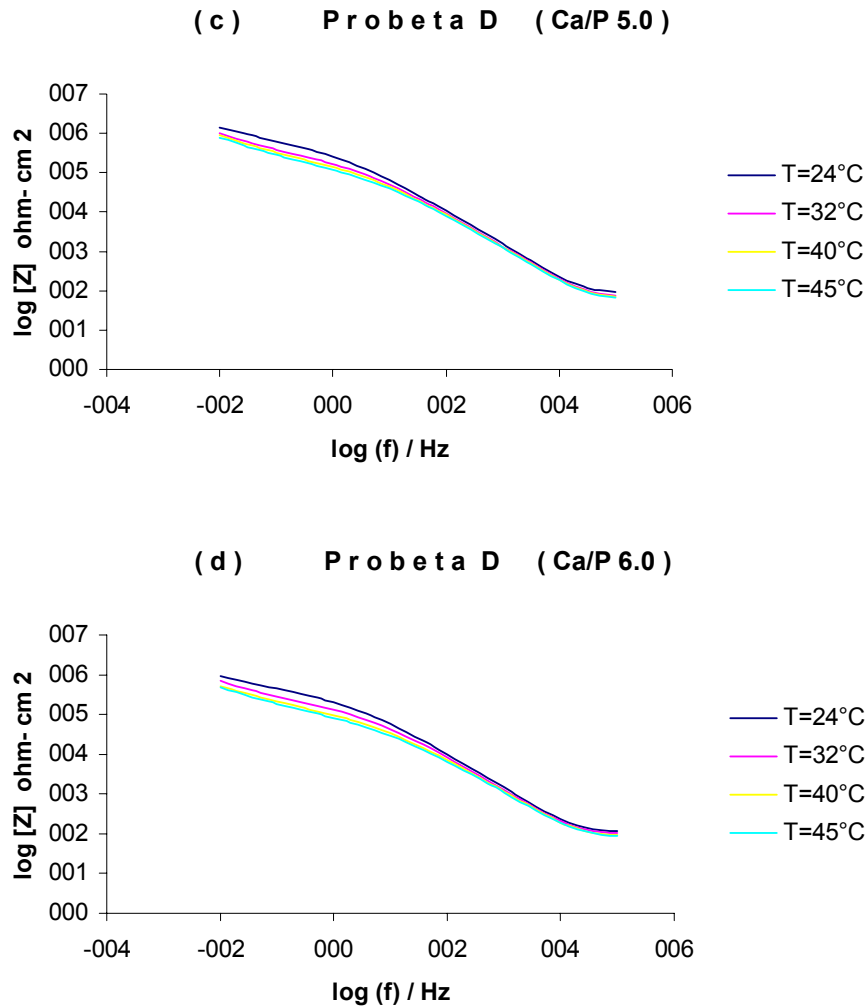


Figura 14. Diagrama de Bode ($\log |Z|$ vs. $\log f$), sobre la aleación Ti-6Al-4V, anodizado según la condición D, inmersa en solución SBF cambiando la relación Ca/P a diferentes temperaturas: (c) Relación Ca/P del SBF 5.0 y (d) Relación Ca/P del SBF 6.0

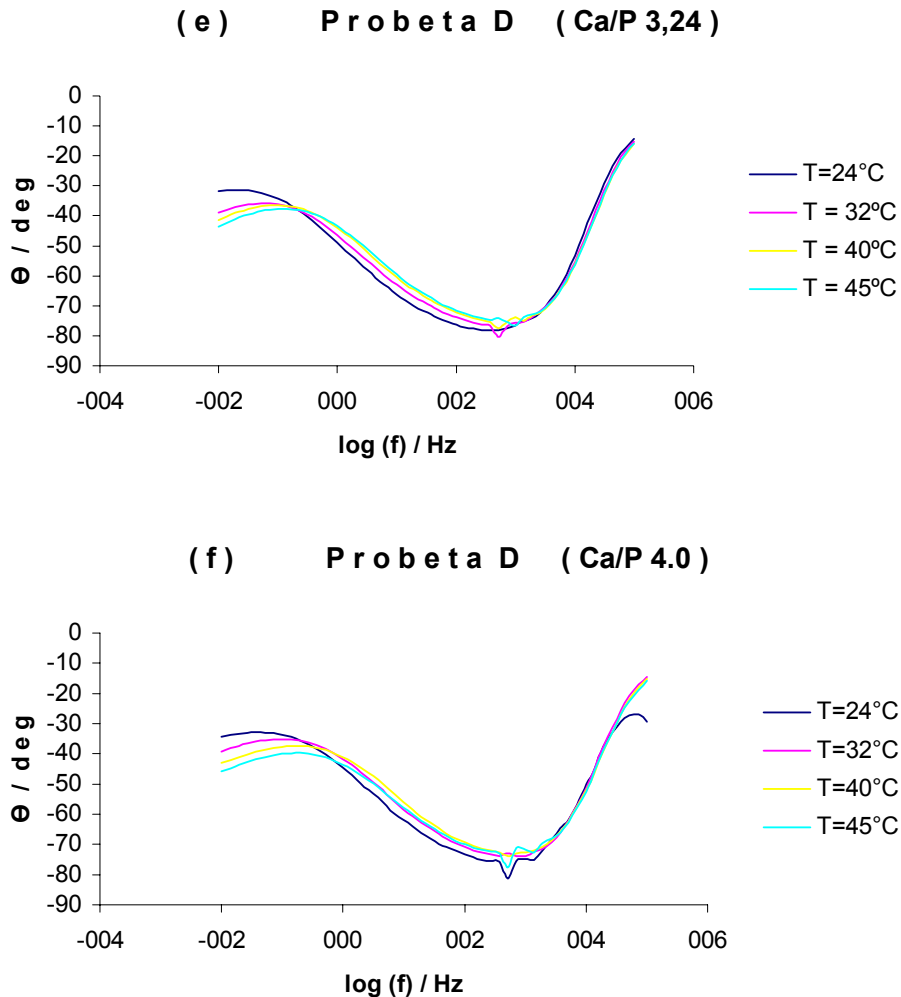
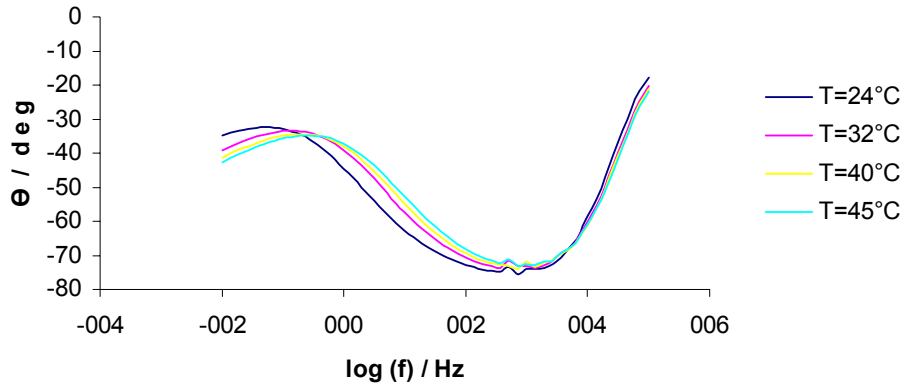


Figura 14. Diagrama de Bode (ángulo de fase vs. $\log f$). Sobre la aleación Ti-6Al-4V, anodizado según la condición D, inmersa en solución SBF cambiando la relaciones Ca/P a diferentes temperaturas: (e) Relación Ca/P del SBF 3.24 y (f) Relación Ca/P del SBF 4.0.

La tabla 12 muestra las energías de activación a partir de las graficas de Arrhenius 15a, 15b, 15c y 15d, para relaciones Ca/P (3.24, 4.0, 5.0, 6.0) en el rango de temperaturas de 24°C a 45°C para la condición de anodizado D. Las energías de activación mostraron que el proceso de adsorción fue más favorable para las relaciones de Ca/P 3.24 y 6.0, es decir en este rango la resistencia a la corrosión fue más alta.

(g) Probeta D (Ca/P 5.0)



(h) Probeta D (Ca/P 6.0)

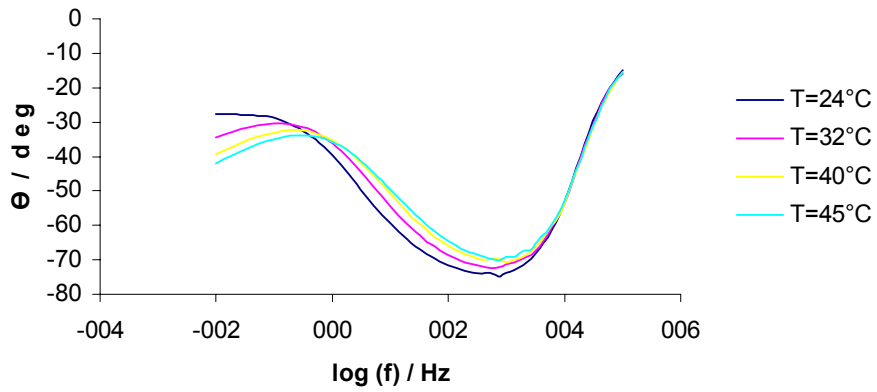


Figura 14. Diagrama de Bode (ángulo de fase vs. $\log f$). Sobre la aleación Ti-6Al-4V, anodizado según la condición D, inmersa en solución SBF cambiando la relaciones Ca/P a diferentes temperaturas: (g) Relación Ca/P del SBF 5.0 y (h) Relación Ca/P del SBF 6.0.

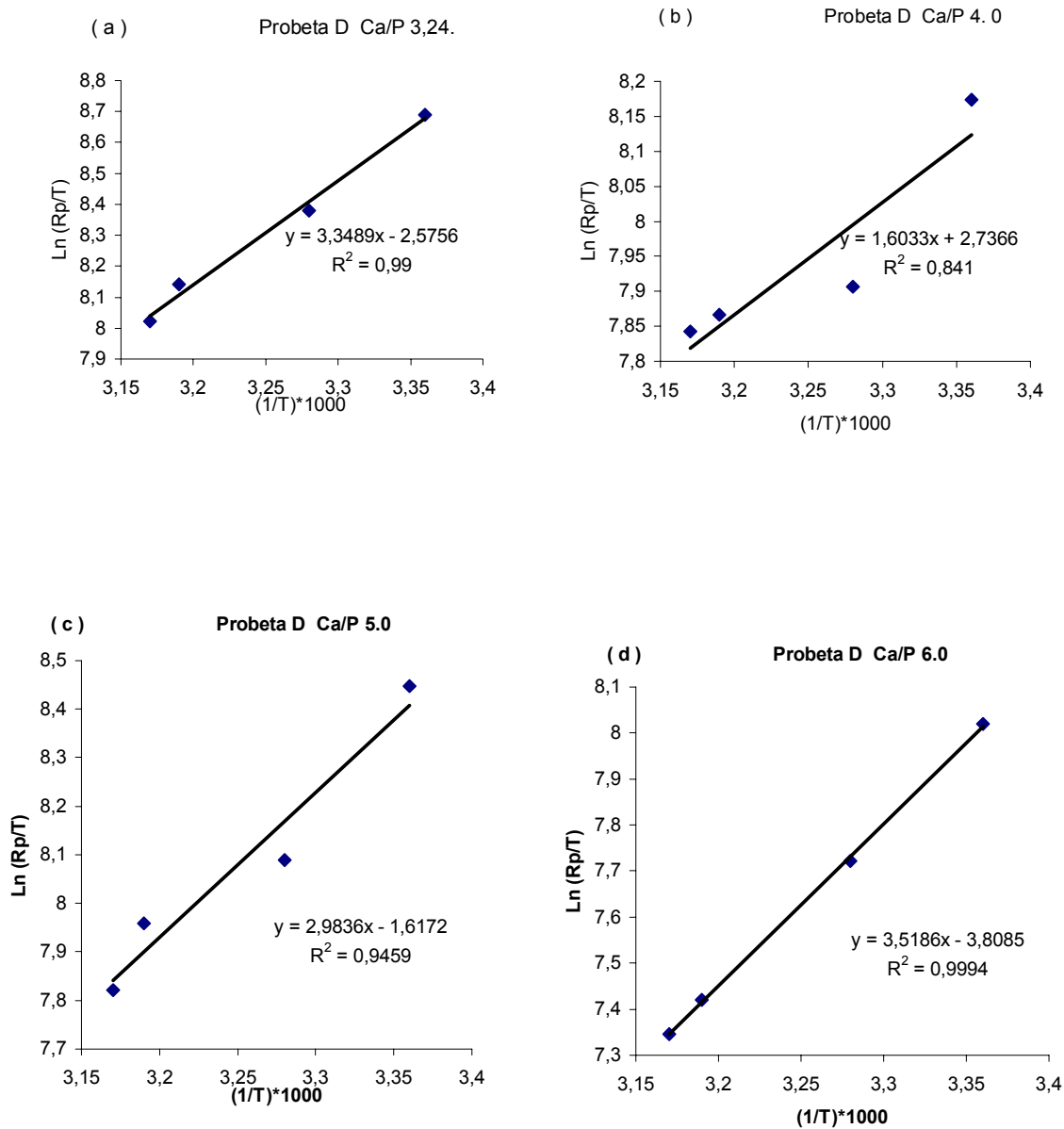


Fig. 15. Gráficas de Arrhenius para el Ti6Al4V anodizado según la condición D: (a) relación Ca/P 3.24, (b) relación Ca/P 4.0, (c) relación Ca/P 5.0 y (d) relación Ca/P 6.0

Tabla 12. Energías de activación calculada a partir de las graficas de Arrhenius para el Ti6Al4V, anodizado condición (D).

Ca/P	Pendiente	Ea(KJmol-1)
3.24	3,3489	27,8440942
4.0	1,6033	13,3304775
5.0	2,9836	24,8068438
6.0	3,5186	29,2550478

4.2.2.3 Ti6Al4V recubierto con fosfato de calcio condición W

Las figuras 16a, 16b, 16c y 16d muestran los diagramas de Bode, $\log [Z]$ vs. $\log [f]$, para relaciones Ca/P(3.24, 4.0, 5.0, 6.0) a diferentes temperaturas (24, 32, 40, 45°C) para el Ti6Al4V recubierto con fosfato de calcio por la técnica APQ, bajo la condición W. En todas las relaciones Ca/P las pendientes a baja frecuencia aumentaron con el aumento de la temperatura, indicando que ocurrieron fenómenos de adsorción tal como lo reporta los investigadores Sasha Omanovic and Sharon G. Roscoe [4] y Alexia W.E. Hodgson , Yves Mueller, Dominic Forster, Sannakaisa Virtanen [2], se adsorben iones calcio y fosfato presentes en solución.

La Figura 16e, 16f, 16g y 16h, muestran los diagramas de Bode, Θ vs. $\log [f]$, para relaciones Ca/P (3.24, 4.0, 5.0, 6.0) a diferentes temperaturas (24, 32, 32, 40, 45°C). De las figuras para las relaciones Ca/P 3.24 y 4.0 el comportamiento fue capacitivo con ligeras variaciones a media y baja frecuencia, para los Ca/P 5 y 6 hubo grandes variaciones a media frecuencia donde los ángulos aumentaron, mostrando un comportamiento mas resistivo, a bajas frecuencias el ángulo de fase disminuyó hasta valores de aproximadamente -50° , estando de acuerdo con Alexia W.E. Hodgson , Yves

Mueller, Dominic Forster, Sannakaisa Virtanen [2], y S. Tamilselvi, V. Raman, N. Rajendran [1], que sustenta fenómenos de absorción de iones calcio y fosfato.

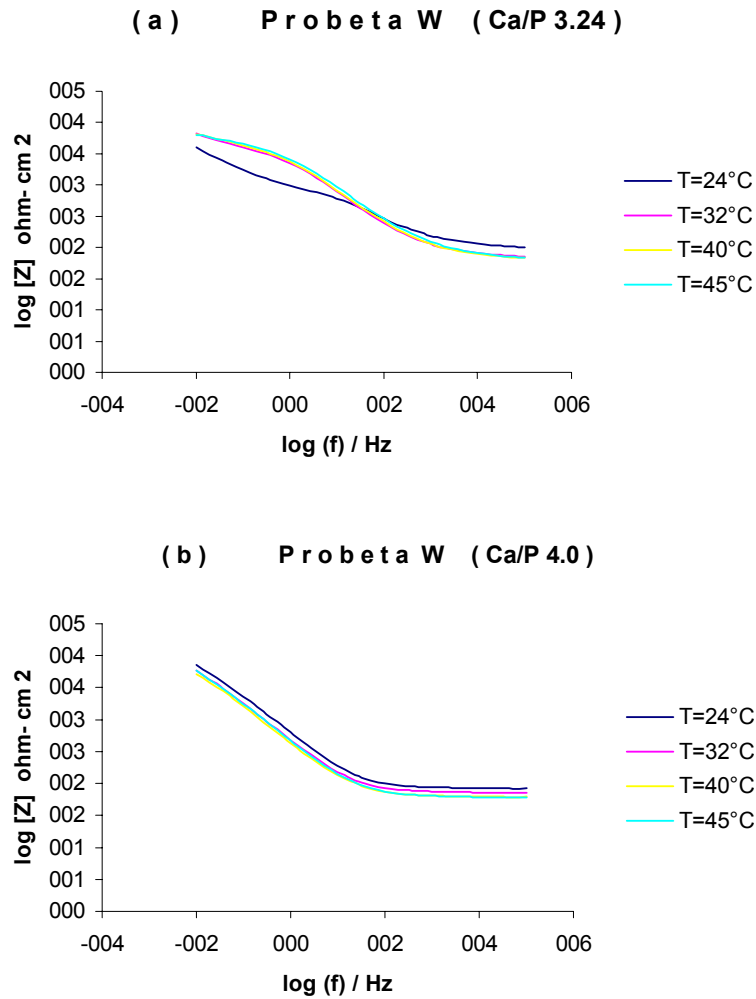


Figura 16. Diagramas de Bode ($\log [Z]$ vs. $\log [f]$) sobre la aleación Ti-6Al-4V, recubierta con fosfato de calcio con la técnica APQ según la condición W, inmersa en solución SBF a diferentes temperaturas: (a) relación Ca/P 3.24 y (b) Relación Ca/P 4.0

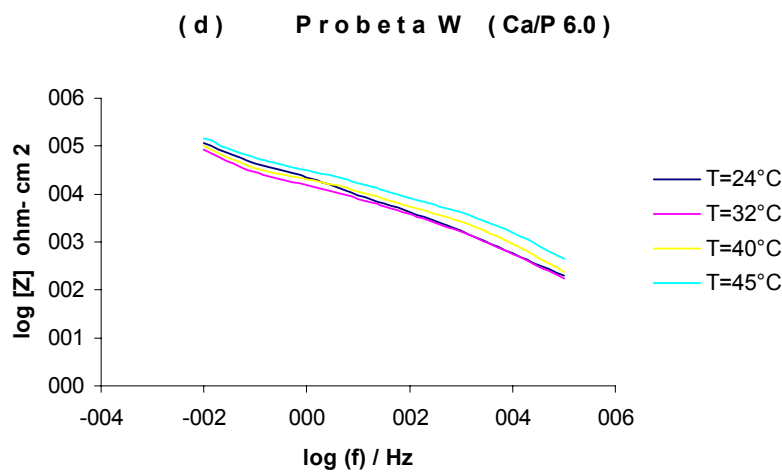
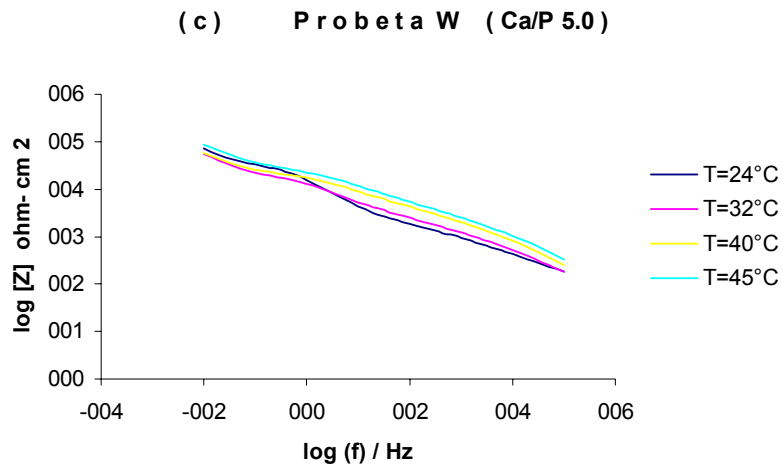


Figura 16. Diagramas de Bode ($\log [Z]$ vs. $\log [f]$) sobre la aleación Ti-6Al-4V, recubierta con fosfato de calcio con la técnica APQ según la condición W, inmersa en solución SBF a diferentes temperaturas: (c) relación Ca/P 5.0 y (d) Relación Ca/P 6.0

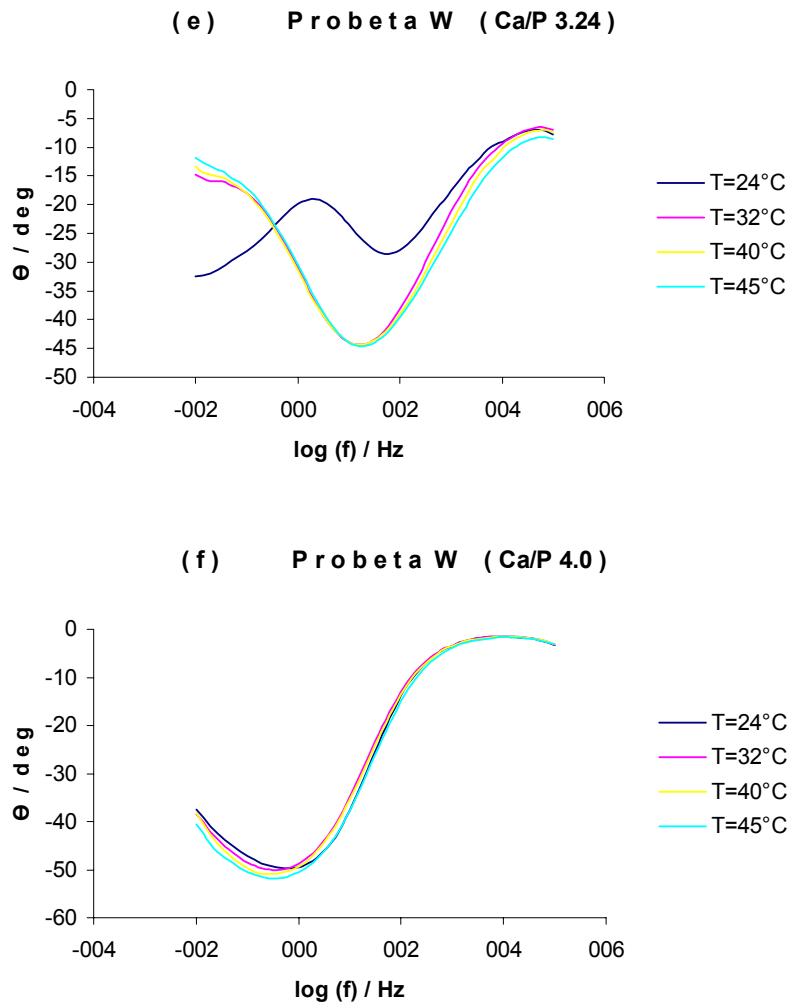


Figura 16. Diagrama de Bode (ángulo de fase vs. $\log f$), sobre la aleación Ti-6Al-4V, recubierta con fosfato de calcio con la técnica APQ según la condición W, inmersa en solución SBF a diferentes temperaturas: (e) Relación Ca/P 3.24 y (f) relación Ca/P 4.0

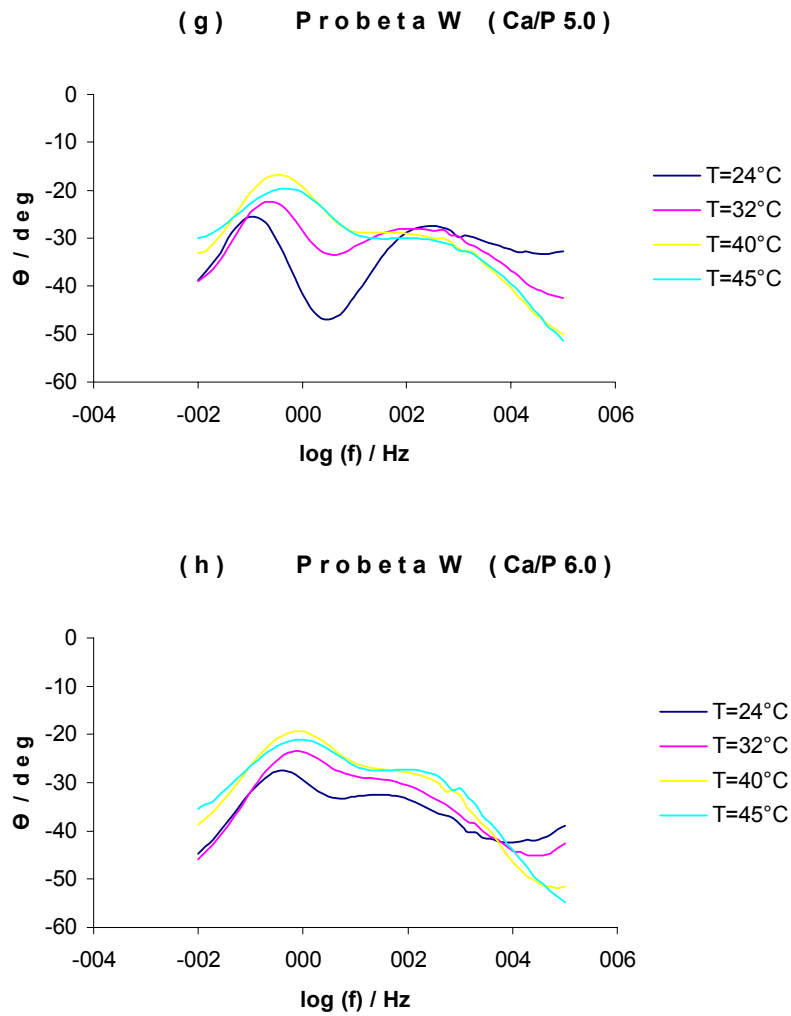


Figura 16. Diagrama de Bode (ángulo de fase vs. $\log f$), sobre la aleación Ti-6Al-4V, recubierta con fosfato de calcio con la técnica APQ según la condición W, inmersa en solución SBF a diferentes temperaturas: (g) Relación Ca/P 5.0 y (h) relación Ca/P 6.0

4.3 SEM

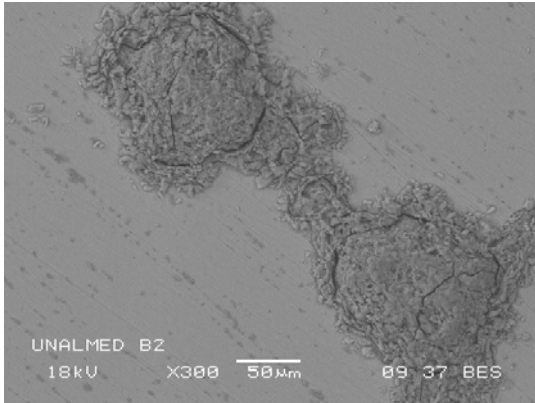


Figura 17. Micrografía de SEM para el Ti6Al4V, anodizado después de mantenerse inmerso en solución SBF durante 28 días. Condición B.



Figura 18. Micrografía de SEM para el Ti6Al4V, recubierto con fosfato de calcio después de mantenerse inmerso en solución en cada relación Ca/P (3.24, 4, 5 y 6) del SBF durante 1 hora, en un rango de temperaturas entre 24°C y 45°C. Condición W.

La figura 17, muestra la micrografía tomada en el SEM, para la condición de anodizado B inmersa en solución SBF durante 28 días. En la figura 18, se muestra la micrografía de SEM, para el Ti6Al4V, recubrimiento de fosfato de calcio condición W, inmerso en las soluciones con diferente relación Ca/P variando la temperatura (24°C, 32°C, 40°C, y 45°C). Las micrografías mostraron la formación de unos agregados no homogéneos, sobre la superficie de las muestras producto de la adsorción de los iones calcio y fosfato.

Tabla 13. Composición química del recubrimiento de fosfato de calcio, sobre un sustrato de Ti6Al4V.

Elemento	% Peso	% Atómico
C	5.44	10.96
O	36.42	55.12
Na	1.07	1.13
Al	1.76	1.58
P	7.20	5.63
Ca	13.25	8.01
Ti	33.30	16.83
V	1.56	0.74
Totales	100.00	

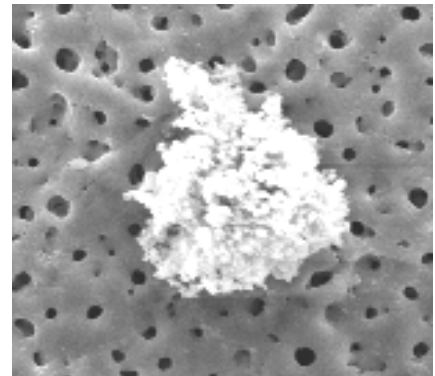


Figura 19. Micrografía de SEM, tomado en un punto de prueba sobre el Ti6Al4V, recubierto con fosfato de calcio.

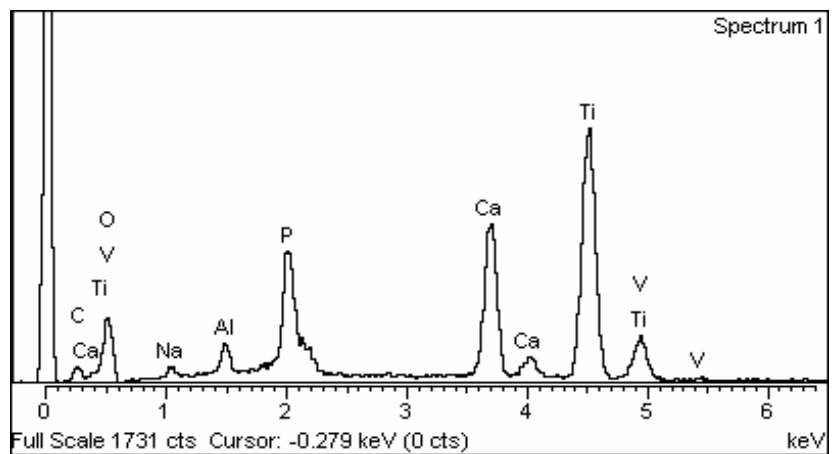


Figura 20. Espectro, obtenido a partir del ensayo por EDX, sobre el Ti6Al4V, recubierto con fosfato de calcio.

5. CONCLUSIONES

- El potencial de circuito abierto para las probetas anodizadas aumentó con el tiempo de inmersión en SBF, indicando que el mecanismo y la cinética de las reacciones que ocurrieron en sobre el recubrimiento cambiaron, posiblemente debido a la adsorción de iones calcio y fosfato.
- El potencial de circuito abierto para los recubrimientos de fosfato de calcio varió con el tiempo de inmersión en SBF, posiblemente debido a fenómenos de adsorción, desorción y reversibilidad que ocurrieron sobre el recubrimiento.
- Los valores de R_p para las condiciones de anodizado en los días 21 a 28 de inmersión en SBF, tuvieron la tendencia a permanecer constante o a aumentar, posiblemente debido a la formación de una capa producto de la adsorción de iones calcio y fosfato.
- Los valores de R_p para los recubrimientos de fosfato de Calcio variaron con el tiempo de inmersión en SBF, indicando que posiblemente existió adsorción de iones calcio y fosfato, así como fenómenos de desorción y reversibilidad, debido a la disminución de la R_p .

RECOMENDACIONES

- Estudiar la adsorción de calcio y fosfato a diferentes temperaturas para determinar un rango que favorezca la adsorción de iones calcio y fosfato.
- Investigar la formación de fosfato de calcio en función del tiempo determinado la composición y el tipo de de fosfato de calcio formado.
- Caracterizar estos tipos de recubrimientos con técnicas adicionales para tener diferentes parámetros para su análisis.
- Realizar pretratamientos de las superficies de TiO_2 , para que la adsorción de iones calcio y fosfato sea homogénea.
- Estudiar la influencia de la relación Ca/P del recubrimiento sobre la cantidad de calcio y fosfato adsorbido en soluciones SBF con diferente relación Ca/P.

6. BIBLIOGRAFÍA

[1] S. Tamilselvi, V. Raman, N. Rajendran. Corrosion behaviour of Ti-6Al-7Nb and Ti-6Al-4V ELI alloys in the simulated body fluid solution by electrochemical impedance spectroscopy. Available on line at www.sciencedirect.com (2006).

[2] Alexia W.E. Hodgson, Yves Mueller, Dominic Forster, Sannakaisa Virtanen. Electrochemical characterisation of passive films on Ti alloys under simulated biological conditions. Available on line at www.sciencedirect.com (2001).

[3] E. Van der Wal, S.J. Oldenburg, T. Heij, A.W. Denier van der Gon, H.H. Brongersma J.G.C. Wolke, J.A. Jansen, A.M. Vredenberg. Adsorption and desorption of Ca and PO₄ species from SBFs on RF-sputtered calcium phosphate thin films. Available on line at www.sciencedirect.com (2004).

[4] Sasha Omanovic and Sharon G. Roscoe. Interfacial Behavior of *B* Lactoglobulin at a Stainless Steel Surface: An Electrochemical Impedance Spectroscopy Study. Available on line at www.sciencedirect.com (1999).

[5] C.X. Wang , M. Wang. Electrochemical impedance spectroscopy study of the nucleation and growth of apatite on chemically treated pure titanium. Available on line at www.sciencedirect.com (2001).

[6] http://www.gamry.com/App_Notes/EIS_Primer/EIS_Primer.htm

[7] Cottis Robert, Turgoose Stephen, Electrochemical Impedance and Noise. By Nace Internacional. Series Editor Barry C. Syrett. Charter 4. (1999).

[8] Aguirre L., Ávila J., Castillo E. Recubrimientos protectores contra la corrosión: modelos matemáticos para determinar las condiciones optimas de anodizado. Bucaramanga UIS (1999). Paginas 30 a 42

[9] Ramírez Parada L. y Vesga Prada Y. Obtención de recubrimientos de fosfato de calcio sobre sustratos de Ti6Al4V, por medio de la técnica de anodizado por Plasma Químico. (2007).

[10] http://www.colombiaaprende.edu.co/html/mediateca/1607/articles-111883_archivo.pdf Capitulo 2 biocompatibilidad.

[11] http://www.tdx.cesca.es/TESIS_UPC/AVAILABLE/TDX-0529101-130232//08CAP6.pdf Biomateriales.

[12] S.G. Steinemann, Periodontology (1998) pg. 17.

[13] M. Textor, C. Sitting, V. Frauchiger, S. Tosatti, D.M. Brunette, Titanium in Medicine: Material Science, Surface Science, Biological Responses and Medical Applications, Springer-Verlag, Heidelberg, 2001, p. 171.

[14] Jones Denny A. Principles and prevention of corrosion, Segunda edición. (1996). Charter 3.

[15] mswebs.aist-nara.ac.jp/LABs/tanihara/ohtsuki/SBF/index.html Solucion fisiologica simulada, Kokubo.

[16] Ratner Buddy D y Hoffman Allan S. Biomaterials Science and introduction to Materials in Medicine (1996). Parte 1. Introducción.

ANEXO A

PROTOCOLO PREPARACION SBF

Kokubo y sus colegas desarrollaron un fluido acelular simulado inorgánico con concentraciones iónicas similares a las existentes en el fluido humano, con el fin de reproducir la formación de apatita sobre materiales bioactivos in Vitro. Este fluido puede ser utilizado para evaluar la bioactividad de materiales in Vitro y para producir capas de apatita sobre varios materiales en condiciones biomiméticas. Este fluido es abreviado SBF o solución Kokubo.

Tabla A1. Concentraciones de iones del fluido corporal simulado y del plasma sanguíneo [15].

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

el SBF es ajustado a 7,25 a 36,5°C usando 50mM de tris (hidroximetila aminometano) y aproximadamente 45mM de HCl, cuando la capacidad de formación de la apatita es baja entonces el pH es ajustado a 7.4

Tabla A2. Concentraciones (mol/m³) de los iones en las soluciones

Solución	Concentraciones (mol/m ³)								Ph	Buffer
	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	HPO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻		
1.5 SBF	213.0	7.5	2.3	3.8	221.7	6.3	1.5	0.8	7.25	A
SBF(7.5)	142.0	5.0	1.5	2.5	147.8	4.2	1.0	0.5	7.50	B
SBF	142.0	5.0	1.5	2.5	147.8	4.2	1.0	0.5	7.25	B

Buffer A: (CH₂OH)₃(CNH)₂ 75 mol/m³, aproximadamente (app. 67.5 mol/m³) de HCl.

Buffer B: (CH₂OH)₃(CNH)₂ 50 mol/m³, aproximadamente (app. 45 mol/m³) de HCl.

Preparación del SBF

El SBF es una solución meta estable que contiene iones de calcio y fósforo saturados con respecto a la apatita, esta es preparada de la siguiente manera:

(a) Limpieza

- Limpiar todas las botellas, beakers, etc. Con HCl diluido, agente esterilizante y agua destilada.
- Sumergir los recipientes anteriores en HCl diluido por varias horas, retirar de la solución y enjuagar con agua.
- Sumergir los recipientes en un agente esterilizante toda la noche. Retirarlos y lavar con agua destilada.
- Lavar los recipientes con agua ionizada varias veces y taparlos con una película. Las botellas no necesitan secarse, si este se considera necesario debe ser a 50°C.

(b) Disolución de los reactivos

- Colocar 750ml de agua destilada en un beaker de 1000ml (preferiblemente de polietileno). Mantener agitación con un agitador magnético, así como mantener la temperatura a 36.5°C. El beaker es preferible colocarlo en un lugar limpia para evitar que se ensucie con polvo.
- Adicionar cada reactivo de acuerdo a la tabla III al agua hasta el reactivo No 8, uno por uno hasta que cada reactivo se disuelva completamente.
- La adición del reactivo No 9 se adiciona en cantidades menores a 1 g para evitar un incremento localizado del pH.

(c) Ajuste del pH

- Calibrar el pH-metro con una solución Buffer Standard.
- Después de adicionar el reactivo No 9 ajustar la temperatura a 36.5°C en este punto el pH debe estar alrededor de 7.5. Con una solución 1 M de HCL ajustar el pH a 7.25 o 7.4.
- después de ajustado el pH transferir la solución a un balón aforado de 1000ml, lavando el beaker con agua destilada varias veces y adicionar la solución al frasco.
- Adicionar agua ultra pura a la solución ajustando el volumen a 1000ml y agitar muy bien. Mantener la solución en el frasco a temperatura ambiente hasta que la temperatura baje a 20°C y agitar muy bien.

(d) Almacenamiento

- Lavar la botella de polietileno con un poco de solución al menos tres veces. Transferir la solución a esta botella.
- Almacenar la botella en un refrigerador a temperaturas de 5 a 10°C.

(e) Notas

- para examinar la estabilidad de la solución. Ponga 50ml de solución en una botella de poliestireno a 36.5°C. después de 2 a 3 días verifique que tanto se ha precipitado, si existe alguna precipitación no usar la solución.
- Los frascos donde existe precipitación no deben usarse para futuros experimentos, por que algunos fosfatos de calcio pueden adherirse a las paredes. Una precipitación de fosfatos de calcio induce formación de hidroxiapatita en la solución por ende se precipitara.

Tabla A3. Reactivos y cantidades utilizados en la preparación de SBF (pH 7.25, 1l) [15].

Orden	Reactivo		Cantidad
1	NaCl	Análisis Min. 99.5%, tesque de Nacalai, Kyoto, Japón	7.996 g
2	NaHCO ₃	Análisis (después de la sequedad) Min. 99.5-100.3%, tesque de Nacalai, Kyoto, Japón	0.350 g
3	KCl	Probar Min. 99.5%, tesque de Nacalai, Kyoto, Japón	0.224 g
4	K ₂ HPO ₄ ·3H ₂ O	Probar Min. 99.0%, tesque de Nacalai, Kyoto, Japón	0.228 g
5	MgCl ₂ ·6H ₂ O	Análisis Min. 98.0%, tesque de Nacalai, Kyoto, Japón	0.305 g
6	1 kmol/m ³ HCl	87.28 ml de el 35.4% HCl se diluyen a 1000 ml con el frasco volumétrico	40 cm ³
7	CaCl ₂	Probar Min. 95.0%, tesque de Nacalai, Kyoto, Japón Utilizar después de secarse en el ^o C 120 por más de 12 horas	0.278 g
8	Na ₂ SO ₄	Probar Min. 99.0%, tesque de Nacalai, Kyoto, Japón	0.071 g
9	(CH ₂ OH) ₃ CNH ₂	Análisis (después de la sequedad) Min. 99.9%, tesque de Nacalai, Kyoto, Japón	6.057 g
10	1 kmol/m ³ HCl	Ver arriba	Adicionar la cantidad necesaria para ajustar el pH.

ANEXO B

PROTOCOLO PREPARACION SBF Ca/P(4.0, 5.0, 6.0)

Para acelerar la formación de apatita, se ha modificado la concentración de la solución SBF. En este caso se varió la relación Ca/P de la solución por medio de la adición de $\text{CaCl}_2(2\text{H}_2\text{O})$.

Tabla B1. Concentraciones iónicas de las diferentes soluciones SBF preparadas.

Solución	Concentraciones (mmol/L)							
	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cl^-	HCO_3^-	HPO_4^{3-}	SO_4^{2-}
SBF	142.0	5.0	1.5	2.5	147.8	4.2	1.0	0.5
CAP(4)	142.0	5.0	1.5	3.08	147.8	4.2	1.0	0.5
CAP(5)	142.0	5.0	1.5	3.85	147.8	4.2	1.0	0.5
CAP(6)	142.0	5.0	1.5	4.63	147.8	4.2	1.0	0.5

Preparación del SBF

El SBF es una solución meta estable que contiene iones de calcio y fósforo saturados con respecto a la apatita, esta es preparada de la siguiente manera:

(c) Limpieza

- Limpiar todas las botellas, beakers, etc. Con HCl diluido, agente esterilizante y agua destilada.
- Sumergir los recipientes anteriores en HCl diluido por varias horas, retirar de la solución y enjuagar con agua.

- Sumergir los recipientes en un agente esterilizante toda la noche. Retirarlos y lavar con agua destilada.
- Lavar los recipientes con agua ionizada varias veces y taparlos con una película. Las botellas no necesitan secarse, si este se considera necesario debe ser a 50°C.

(d) Disolución de los reactivos

- Colocar 750ml de agua destilada en un beaker de 1000ml (preferiblemente de polietileno). Mantener agitación con un agitador magnético, así como mantener la temperatura a 36.5°C. El beaker es preferible colocarlo en un lugar limpia para evitar que se ensucie con polvo.
- Adicionar cada reactivo de acuerdo a la tabla III al agua hasta el reactivo No 8, uno por uno hasta que cada reactivo se disuelva completamente.
- La adición del reactivo No 9 se adiciona en cantidades menores a 1 g para evitar un incremento localizado del pH.

(c) Ajuste del pH

- Calibrar el pH-metro con una solución Buffer Standard.
- Después de adicionar el reactivo No 9 ajustar la temperatura a 36.5°C. Con una solución 1 M de HCL ajustar el pH a 7.25 o 7.4.
- después de ajustado el pH transferir la solución a un balón aforado de 1000 ml, lavando el beaker con agua destilada varias veces y adicionar la solución al frasco.

- Adicionar agua ultra pura a la solución ajustando el volumen a 1000ml y agitar muy bien. Mantener la solución en el frasco a temperatura ambiente hasta que la temperatura baje a 20°C y agitar muy bien.

(d) Almacenamiento

- Lavar la botella de polietileno con un poco de solución al menos tres veces. Transferir la solución a esta botella.
- Almacenar la botella en un refrigerador a temperaturas de 5 a 10°C.

(e) Notas

- para examinar la estabilidad de la solución. Ponga 50ml de solución en una botella de poliestireno a 36.5 °C. después de 2 a 3 días verifique que tanto se ha precipitado, si existe alguna precipitación no usar la solución.
- Los frascos donde existe precipitación no deben usarse para futuros experimentos, por que algunos fosfatos de calcio pueden adherirse a las paredes. Una precipitación de fosfatos de calcio induce formación de hidroxiapatita en la solución por ende se precipitara.

Tabla B2. Reactivos utilizados en la preparación de SBF (pH 7.25, 1)

Orden	Reactivo	Cantidad de reactivo en gramos para un litro de solución SBF			
		Ca/P = 3.24	Ca/P= 4.0	Ca/P= 5.0	Ca/P= 6.0
1	NaCl	7.996 g	7.996 g	7.996 g	7.996 g
2	NaHCO ₃	0.350 g	0.350 g	0.350 g	0.350 g
3	KCl	0.224 g	0.224 g	0.224 g	0.224 g
4	K ₂ HPO ₄	0.174 g	0.174 g	0.174 g	0.174 g
5	MgCl ₂ .6H ₂ O	0.305 g	0.305 g	0.305 g	0.305 g
6	HCl [1 M]	40 cm ³	40 cm ³	40 cm ³	40 cm ³
7	CaCl ₂ (H ₂ O)	0.368	0.453 g	0.567g	0.68 g
8	Na ₂ SO ₄	0.071 g	0.071 g	0.071 g	0.071 g
9	(CH ₂ OH) ₃ CNH ₂	6.057 g	6.057 g	6.057 g	6.057 g
10	HCl [1 M]	Cantidad apropiada para ajustar el pH			

ANEXO C

PROTOCOLO ENSAYOS EIS INFLUENCIA DEL TIEMPO DE INMERSION

En estos ensayos las muestras permanecieron en SBF a temperatura ambiente por 28 días, realizando pruebas los días 0, 7, 14, 21 y 28 mediante la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica en el analizador GAMRY.

1. Sumergir las muestras en solución SBF a temperatura ambiente.
2. Remover las muestras de la solución, lavarlas con agua destilada y secarlas con aire frío.
3. Realizar el montaje de la celda plana, utilizando un electrodo de referencia de calomel y un electrodo auxiliar de grafito.
4. Estabilizar el sistema a potencial de circuito abierto durante 15 minutos.
5. Proceder a la prueba de espectroscopia de impedancia electroquímica en el analizador GAMRY, utilizando un voltaje de entrada de 40mV y un rango de frecuencias de 100000Hz a 10mHz.
6. Finalizado el ensayo, lavar las muestras con suficiente agua destilada, secar con aire frío y sumergir de nuevo en solución.
7. Para el los días 7,14, 21, 28 repetir los pasos 1 a 6.

ANEXO D

PROTOCOLO ENSAYOS EIS INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA Y LA RELACION Ca/P.

En estos ensayos las muestras permanecieron inmersas en soluciones SBF con diferentes relaciones Ca/P (3.24, 4.0, 5.0, 6.0)

1. Sumergir las muestras en cada solución SBF con relación Ca/P 3,24 por una hora en orden ascendente con respecto a la relación Ca/P.
2. Remover la muestra de la solución y lavar con agua destilada, posteriormente secar con aire frío.
3. Realizar el montaje de la celda plana, utilizando un electrodo de referencia de calomel y un electrodo auxiliar de grafito.
4. Estabilizar el sistema a potencial de circuito abierto 20 minutos.
5. Proceder a la prueba de espectroscopia de impedancia electroquímica, utilizando un voltaje de entrada de 40 mV y un rango de frecuencias de 100000Hz a 10mHz.
6. Finalizado el ensayo, lavar la probeta con suficiente agua destilada y secar con aire frío.
7. Repetir los pasos 1 a 3 para la misma probeta en la solución con relación Ca/P 3,24.

8. Mantener la temperatura dentro de la celda a 32°C mediante la plancha de calentamiento marca Schott SLR, mantener esta temperatura por 10 minutos antes del siguiente paso.
9. Repetir los pasos 4, 5 y 6.
10. Repetir el paso 7, 8 y 9 para cada temperatura (40°C, 45°C).
11. Repetir los pasos 1 a 10 para las relaciones Ca/P (4.0, 5.0, 6.0).

ANEXO E. REGISTRO FOTOGRAFICO



Foto 1. Ti6Al4V anodizado antes de sumergirlo en solución SBF.
Condición A.



Foto 2. Ti6Al4V después de 28 días de estar inmersa en solución SBF.
Condición A.



Foto 3. Ti6Al4V anodizado antes de sumergirlo en solución SBF.
Condición B.



Foto 4. Ti6Al4V después de 28 días de estar inmersa en solución SBF.
Condición B.

De las figuras 15a, 15b, 16a y 16b para la condición A y B anodizadas antes y después de estar inmersas en solución SBF por 28 días, muestra la formación de una capa no homogénea sobre el recubrimiento, además se observa que la capa de TiO_2 se disolvió, lo cual indica que la disolución de la

capa de TiO_2 y la posterior formación de hidróxido de titanio es el primer requisito para la adsorción de los iones calcio y fosfato.

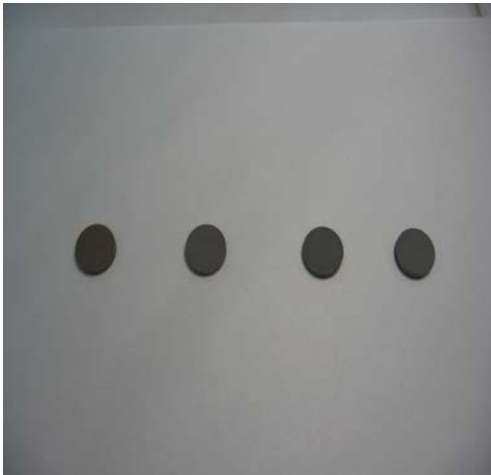


Foto 5. Probetas de Ti6Al4V, recubiertas con fosfato de calcio empleando la técnica APQ.

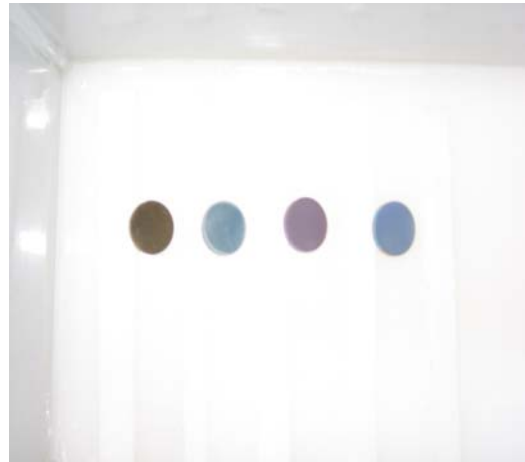


Foto 6. Probetas de Ti6Al4V anodizadas.

Equipos utilizados.



Foto 7. Multimetro digital (PROTEK 506)



Foto 8. Conductímetro sension5 (HACH)



Foto 9. Secador eléctrico

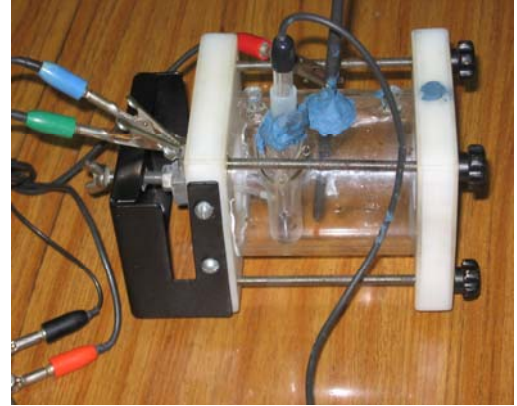


Foto 10. Celda plana



Foto 11. Analizador Gamry



Foto 12. pH-Metro 744 (Metrohm)



Foto 13. Balanza digital Mettler-toledo