

EFFECTO DE LA GEOMETRÍA DEL GRABADO LÁSER EN EL  
COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE SUPERFICIES DE Ti-6Al-4V

YESSICA MALENA BAYONA ÁLVAREZ  
JOSE JAIME DAZA RODRÍGUEZ

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA  
2017

EFFECTO DE LA GEOMETRÍA DEL GRABADO LÁSER EN EL  
COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE SUPERFICIES DE Ti-6Al-4V

YESSICA MALENA BAYONA ÁLVAREZ  
JOSE JAIME DAZA RODRÍGUEZ

Trabajo de grado presentado para optar al título de:  
INGENIERO QUÍMICO

Director:

Darío Yesid Peña Ballesteros  
Ing. Metalúrgico, Ph.D.

Codirector:

Anderson Sandoval Amador  
Físico, MSc.

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA

2017

*A Dios, todo poderoso por brindarnos sabiduría, compañía y ayuda en todo momento de esta trayectoria universitaria.*

*A nuestras familias, especialmente a nuestros Padres por su amor, confianza y apoyo incondicional durante todo el tiempo que estuvimos en la Universidad*

*A nuestra Alma Máter, la Universidad Industrial de Santander y los profesores que aportaron sus conocimientos para nuestra formación personal y profesional.*

*A nuestros amigos de la universidad por ser los culpables de tantos momentos inolvidables.*

*A todos ellos debemos lo que somos y tenemos hoy.*

**...Because unforgettable moments fly fast!**

*Malena y Jose*

## **AGRADECIMIENTOS**

Como autores de este trabajo de investigación expresamos nuestros agradecimientos al Ingeniero Ph.D Darío Yesid Peña y al Codirector Físico Anderson Sandoval por su enseñanza, apoyo, paciencia y confianza.

Agradecemos al grupo de investigaciones en corrosión (GIC) y a todos sus integrantes, por abrirnos las puertas y poner a nuestra disposición las herramientas necesarias para llevar a cabo el procedimiento experimental.

De la misma manera damos gracias a todas aquellas personas que contribuyeron de una u otra forma a la realización de este proyecto de investigación.

## TABLA DE CONTENIDO

	<b>Pág.</b>
INTRODUCCIÓN .....	17
1. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	23
1.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA .....	23
1.2 OBTENCIÓN DE LAS MUESTRAS MODIFICADAS .....	24
1.2.1 Preparación superficial de las muestras Ti-6Al-4V.....	24
1.2.2 Patronamiento de las superficies de Ti-6Al-4V mediante grabado láser.....	25
1.3 PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN SBF (SIMULATED BODY FLUID) .....	26
1.4 CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS DE TI-6Al-4V MODIFICADAS MEDIANTE GRABADO LÁSER.....	27
1.4.1 Caracterización fisicoquímica. ....	27
1.4.2 Caracterización electroquímica de las muestras de Ti-6Al-4V modificadas mediante grabado láser. ....	27
2. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS .....	30
2.1 CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA.....	30
2.2 ÁNGULO DE CONTACTO.....	36

2.3 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA.....	38
2.3.1 Resistencia a la polarización lineal (RPL).....	38
2.3.2 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS). ....	39
2.3.3 Curvas potenciodinámicas. ....	44
3. CONCLUSIONES.....	48
4. RECOMENDACIONES .....	50
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	51
BIBLIOGRAFÍA.....	59
ANEXOS .....	62

## ÍNDICE DE FIGURAS

	<b>Pág.</b>
Figura 1. Esquema del proceso experimental para la evaluación del comportamiento electroquímico de superficies de Ti-6Al-4V.....	23
Figura 2. Representación esquemática de (a) Dimensiones de la probeta y (b) Texturizado láser con geometría lineal .....	24
Figura 3. Diagrama esquemático de las dimensiones de los diseños utilizados para el grabado láser de las superficies de Ti-6Al-4V.....	26
Figura 4. Montaje experimental para la realización de las pruebas electroquímicas .....	29
Figura 5. Micrografías electrónicas de barrido de las superficies de las muestras de Ti-6Al-4V de (a) BLC, (b) D1, (c) D2, (d) D3, (e) D4, (f) D5, (g) D6, (h) D7, (i) D8.	30
Figura 6. Espectro de energía dispersiva (a) de la superficie de la muestra BLC, (b) fuera de la ranura, (c) del borde de la ranura y (d) de la superficie interna de la ranura .....	33
Figura 7. Reconstrucción en 3D de las micrografías de los diferentes patrones realizados sobre la superficie de la aleación Ti-6Al-4V.....	35
Figura 8. Ángulo de contacto promedio de los diferentes patrones realizados sobre la superficie de la aleación Ti-6Al-4V en contacto con SBF.....	36

Figura 9. Esquema representativo de la gota de SBF sobre la superficie patronada mediante grabado láser (modelo Cassie-Baxter).....	37
Figura 10. Valores de resistencia a la polarización lineal (RPL) de los diferentes diseños realizados sobre la superficie de la aleación Ti-6Al-4V en contacto con SBF .....	39
Figura 11. Diagrama de Bode del espectro de impedancia de los diferentes patrones realizados sobre la superficie de la aleación Ti-6Al-4V en contacto con SBF de (a) ancho de línea 100 $\mu\text{m}$ y (b) ancho de línea 50 $\mu\text{m}$ .....	40
Figura 12. Ángulo de fase de los diferentes diseños patronados sobre la superficie Ti-6Al-4V en contacto con SBF .....	41
Figura 13. Diagramas de Nyquist de los diferentes diseños realizados sobre la superficie de la aleación Ti-6Al-4V en contacto con SBF para (a) ancho de línea 100 $\mu\text{m}$ y (b) ancho de línea 50 $\mu\text{m}$ .....	42
Figura 14. Circuito eléctrico equivalente al cual se ajustan los espectros de impedancia de la superficie de la aleación Ti-6Al-4V modificada mediante grabado láser en contacto con SBF .....	43
Figura 15: Curvas de polarización potenciodinámicas de los diferentes diseños realizados sobre la superficie de la aleación Ti-6Al-4V en contacto con SBF para (a) ancho de línea de 100 $\mu\text{m}$ y (b) ancho de línea de 50 $\mu\text{m}$ . .....	45
Figura 16. Velocidad de corrosión para cada uno de los diseños realizados sobre la superficie de Ti-6Al-4V en contacto con SBF .....	46

## ÍNDICE DE TABLAS

	<b>Pág.</b>
Tabla 1. Denominación de las muestras de Ti-6Al-4V estudiadas.....	24
Tabla 2. Valores de los elementos del circuito equivalente para la muestra BLC y los diseños con ancho de línea de 100 $\mu\text{m}$ .....	44
Tabla 3. Valores de los elementos del circuito equivalente para los diseños con ancho de línea de 50 $\mu\text{m}$ .....	44

## ÍNDICE DE ANEXOS

	<b>Pág.</b>
Anexo A. Composición química de la aleación Ti-6Al-4V obtenida mediante espectroscopia de emisión óptica comparada con la establecida según la norma ASTM F136.....	62
Anexo B. Reactivos utilizados para la preparación de la solución SBF .....	63
Anexo C. Micrografías electrónicas de barrido de las superficies de Ti-6Al-4V de los distintos diseños patronados mediante grabado láser .....	64
Anexo D. Dimensiones obtenidas por SEM de los diseños patronados sobre las superficies de Ti-6Al-4V utilizando el quipo LasePro X380-RX.....	68
Anexo E. Superficie de Ti-6Al-4V recubierta por Cermark TM. (a) Micrografía electrónica de barrido y (b) el espectro de energía dispersiva.....	71
Anexo F. Micrografías 2D de los diferentes diseños realizados sobre la superficie de la aleación Ti-6Al-4V en contacto con SBF.....	72
Anexo G. Diagrama de Bode del espectro de impedancia de los diferentes patrones realizados sobre la superficie de la aleación Ti-6Al-4V en contacto con SBF para las distintas distancias de separación entre ranuras .....	73

Anexo H. Ángulo de fase de los diferentes patrones realizados sobre la superficie de la aleación Ti-6Al-4V en contacto con SBF para las distintas distancias de separación entre ranuras .....	74
Anexo I. Curvas de polarización potenciodinámicas de los diferentes diseños realizados sobre las superficies de la aleación Ti-6Al-4V en contacto con SBF para las distintas distancias de separación entre ranuras.....	75
Anexo J. Equipos utilizados durante la realización del proyecto de investigación.	76

## RESUMEN

**TÍTULO:** EFECTO DE LA GEOMETRÍA DEL GRABADO LÁSER EN EL COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE SUPERFICIES DE Ti-6Al-4V<sup>1</sup>.

**AUTORES:** Yessica Malena Bayona Álvarez--Jose Jaime Daza Rodríguez\*\*

**PALABRAS CLAVE:** Ti-6Al-4V, biomaterial, superficie láser texturizada, SBF, corrosión, pruebas electroquímicas.

### DESCRIPCIÓN:

El objetivo del presente estudio fue evaluar el comportamiento electroquímico de superficies tratadas con láser del biomaterial Ti-6Al-4V expuestas a SBF. La geometría lineal fue desarrollada usando un equipo comercial LaserPro operado a una longitud de onda de 10.6  $\mu\text{m}$ . La caracterización fisicoquímica se realizó mediante SEM, EDS y medidas de ángulo de contacto. Además, se realizó una reconstrucción en 3D de las superficies texturizadas usando el software ZEN Lite. La evaluación electroquímica de las probetas se llevó a cabo mediante las técnicas RPL, EIS y curvas potenciodinámicas. Los resultados mostraron que el proceso de texturizado genera cambios en la morfología y en la composición química de la superficie de las muestras, introduciendo nuevos compuestos que afectan la resistencia a la corrosión. En relación al ángulo de contacto, las texturas en la superficie permiten que se creen burbujas de aire que modifican la humectabilidad de la aleación Ti-6Al-4V. Con respecto al efecto de la geometría láser en el comportamiento electroquímico, se evidenció que las muestras texturizadas presentan una mayor velocidad de corrosión en comparación a la probeta sin modificaciones, debido a nuevos elementos inducidos por el recubrimiento de Cermark<sup>TM</sup> usado para el proceso de grabado láser. Adicionalmente, se encontró que el ancho de las ranuras es la característica más importante en la topografía lineal porque afecta directamente la resistencia al daño del biomaterial. Los diseños con menor ancho de línea (50  $\mu\text{m}$ ) presentaron las velocidades de corrosión más bajas durante las pruebas electroquímicas.

---

<sup>1</sup>Trabajo de Investigación

\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Ph.D. Darío Yesid Peña

## ABSTRACT

**TITLE:** THE EFFECT OF LASER ENGRAVING GEOMETRY IN ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF TI-6Al-4V SURFACES\*.

**AUTORES:** Yessica Malena Bayona Álvarez--Jose Jaime Daza Rodríguez\*\*

**KEYWORDS:** Ti-6Al-4V, biomaterial, laser surface textured, SBF, corrosion, electrochemical tests.

### DESCRIPTION:

The aim of the present study was to evaluate the electrochemical behavior of laser-treated surfaces of biomaterial Ti-6Al-4V exposed to SBF. The linear geometry was developed using a LaserPro equipment operating at a wavelength of 10.6  $\mu\text{m}$ . The physicochemical characterization was performed by SEM, EDS and contact angle measurements. A 3D reconstruction of texturized samples was created using ZEN Lite software. Electrochemical evaluation of specimens was carried out by LPR, EIS techniques and potentiodynamic curves. The results showed that laser surface textured process generates changes in the morphology and chemical composition of the surface samples, inducing new compounds that can affect corrosion resistance. In relation to contact angle, surface textures allow some air bubbles to be created, which can modify the wettability of Ti-6Al-4V alloy. With respect to the effect of laser geometry in electrochemical behavior, it was evidenced that textured samples show a higher corrosion rates compared to unmodified sample, due to chemical elements induced by Cermark<sup>TM</sup> coating used during laser engraving procedure. Additionally, it was found that groove width is the most important characteristic in linear topography because it can affect directly the damage resistance of the biomaterial. The designs with the smallest groove width (50  $\mu\text{m}$ ) showed the lowest corrosion rates.

---

\* Undergraduate thesis

\*\* Faculty of Physicochemical Engineering, Chemical Engineering. Director: Ph. D. Darío Yesid Peña

## INTRODUCCIÓN

La industria ortopédica es un campo importante y bastante complejo, puesto que está intrínsecamente relacionado con la calidad de vida de los pacientes. Y son los biomateriales la pieza clave que permite su crecimiento dinámico actualmente. Por tanto, la innovación en el mejoramiento de las propiedades de estos materiales ha sido en los últimos años ambiciosa, porque el concepto de biomaterial se ha tornado más robusto y exigente, y la tercera generación de éstos demanda además de biocompatibilidad, excelentes propiedades mecánicas y anclaje, la capacidad de ser absorbible y que su degradación propicie la regeneración del tejido óseo dañado [1].

La biocompatibilidad es la propiedad más importante de un biomaterial y está íntimamente vinculada a la respuesta tisular tolerante o intolerante desencadenada por la alteración química que supone la inclusión y permanencia en el interior del organismo del implante y/o los productos de su descomposición [2]. Un biomaterial inmerso en medios acuosos como los del cuerpo humano, provoca la aparición de procesos electroquímicos como el fenómeno de corrosión. La degradación de la superficie y de la capa de pasivación del material y la liberación de productos de corrosión y de iones metálicos al medio circundante es la mayor incertidumbre al momento de implantar un biomaterial por sus posibles efectos citotóxicos o disminución de la biocompatibilidad [3,4].

Actualmente, la gran mayoría de implantes ortopédicos son fabricados en titanio puro y sus aleaciones, porque poseen una gran estabilidad química, resistencia a la corrosión, estado termodinámico estable y excelentes propiedades mecánicas. Esto le confiere al titanio y sus aleaciones su alta biocompatibilidad. Además, sus óxidos tienen una baja tendencia a la formación de iones en medios acuosos [5,6].

El titanio es el único metal ligero que presenta dimorfismo, sufriendo transformación alotrópica a 882.5°C. Así, es posible la realización de tratamientos térmicos con transformación total y la obtención de aleaciones con microestructuras de tipo  $\alpha$ ,  $\beta$  o  $\alpha/\beta$ , de acuerdo al material aleante que se emplee, que buscan dar estabilidad a alguna de las dos fases alotrópicas <sup>[7,8]</sup>. La relación resistencia/densidad que posee el titanio y sus aleaciones es superior a otras con aplicaciones biomédicas como el acero inoxidable y las de base cobalto <sup>[7]</sup>. Estudios realizados comprueban la biocompatibilidad del titanio, Leventhal (1951) encontró que al término de dieciséis semanas de implantación las muestras estaban fuertemente fijadas al hueso, usando fémures de ratas. Por otro lado, Branenmark (1964) demostró que era posible conseguir una conexión firme entre el hueso y el tejido, al colocar cámaras en el peroné de conejos cuyas carcacas eran de titanio. Él observó que después de la cicatrización y remodelación del tejido, no se podía retirar el material implantado sin dañar el hueso circundante.

La aleación de titanio más empleada industrialmente con aplicaciones biomédicas es la Ti6-Al4-V por sus excelentes propiedades mecánicas, resistencia a la corrosión y alta biocompatibilidad. El Ti6-Al4-V es del tipo bifásico  $\alpha+\beta$ , lo que le concede propiedades mejoradas, entre ellas la forjabilidad. Los dos elementos mayoritarios, aluminio (6%) y vanadio (4%) mejoran su estabilidad microestructural. El aluminio aumenta la resistencia y disminuye su peso. El vanadio actúa específicamente como catalizador y evita la corrosión. Las propiedades de esta aleación se obtienen controlando el refinamiento de granos, mediante el enfriamiento desde la región beta o alfa-beta <sup>[7]</sup>. En la aleación Ti-6Al-4V cuanto mayor es el contenido de oxígeno, nitrógeno, aluminio o vanadio, mayor es la resistencia, sin embargo, al disminuir el contenido de tales elementos aleantes, mayor es la tenacidad a la fractura, la ductilidad y resistencia a la corrosión<sup>[9]</sup>.

A pesar de las características mejoradas que presenta la aleación de Ti-6Al-4V y de su resistencia al ataque electroquímico de los fluidos biológicos, la complejidad de la anatomía humana hace que su oseointegración o anclaje perfecto al medio receptor sea complicado, haciendo que la recuperación del paciente sea un proceso largo<sup>[10]</sup>. Además, al igual que el hueso humano, la interfaz entre el implante y la estructura esquelética se degrada con el tiempo. Es común que el aflojamiento del implante cause dolor y un mal funcionamiento significativo después de 10 a 15 años, requiriendo rejuvenecimiento de implantes riesgosos y cirugías de revisión complejas para remover o volver a insertar implantes quirúrgicos <sup>[11]</sup>. Esto puede deberse a que la capa de óxido de titanio porosa formada sobre la superficie del Ti-6Al-4V es bioinerte y pobremente adhesiva, lo cual crea problemas en los bioimplantes durante este lapso de tiempo <sup>[12]</sup>.

Como solución a la anterior problemática, se han realizado diversos trabajos investigativos en los últimos años con el fin de mejorar el crecimiento y la adhesión celular, procesos que permiten reducir no solo el tiempo de oseointegración sino también de cicatrización y la probabilidad de rechazo del biomaterial <sup>[13,14]</sup>.

Estas investigaciones buscan modificar las propiedades superficiales de la aleación de Ti-6Al-4V mediante diversas técnicas, entre ellas el tratamiento con láser <sup>[15]</sup>. Modificaciones superficiales mediante láser producen cambios morfológicos en la estructura del implante, generando un impacto importante en el comportamiento celular y las funciones fisiológicas <sup>[16]</sup>. Cambios en la topografía de la superficie aumentan la rugosidad, lo cual mejora la biointegración <sup>[17]</sup>.

El procedimiento de texturizado lineal o circular incrementa el área superficial, lo cual beneficia propiedades superficiales como la mojabilidad y la biocompatibilidad [12]. Recientes estudios han dedicado su atención a las modificaciones lineales ya que inducen el fenómeno de “contact guidance” en el que las células reaccionan a la topografía superficial a través de su adhesión, difusión, migración y/o proliferación, haciendo que éstas crezcan orientadas y alineadas sobre la dirección de estos patrones [12,13].

El grabado de micro-ranuras sobre la superficie del biomaterial a condiciones ambientales, empleando láser UV de nanosegundo revelaron que la profundidad óptima de las ranuras está entre 8 y 12  $\mu\text{m}$  (tamaño comparable al de los osteoblastos), y que es posible emplear este tipo de sistema láser para promover la oseointegración sin causar microfisuras en las zonas afectadas por el calor [14].

Estudios realizados con células osteoblásticas 2T3 y osteosarcoma humano permitieron controlar el crecimiento celular y la oseointegración en muestras de Ti-6AL-4V con modificaciones superficiales realizadas con irradiación láser (Nd: YAG). Los resultados mostraron que el tratamiento con láser mejora la humectabilidad de la superficie, la biocompatibilidad y la adhesión de los osteoblastos, ya que las muestras no tratadas generaron un crecimiento celular no homogéneo, presentando ausencias y acumulaciones en diferentes áreas, así que existe una correlación positiva entre la alineación inicial de la célula y el grado de unión de las células a las superficies irradiadas con láser. Se sugirió además, que existe un grado de rugosidad de la superficie óptimo a partir del cual la unión celular disminuye [13,19].

Recientemente, un estudio trabajó con un procedimiento sistemático para la obtención del rango adecuado de dimensiones de las ranuras que se deberían grabar mediante láser, a fin de obtener superficies modificadas con aplicaciones biomédicas. El rango hallado fue de 30  $\mu\text{m}$  de ancho y 10  $\mu\text{m}$  de profundidad de ranura aproximadamente <sup>[20]</sup>. Estos investigadores también encontraron que la velocidad de escaneo adecuada de un láser de nanosegundo debe fijarse entre el rango de 25 a 30  $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$  para obtener superficies modificadas adecuadas. En este artículo se grabaron ranuras de 40  $\mu\text{m}$  de ancho y 50  $\mu\text{m}$  de profundidad. Los resultados arrojaron que la profundidad de la ranura es la característica más sensible, ya que disminuye con la velocidad de escaneo del láser. Adicionalmente, el análisis SEM mostró que las modificaciones superficiales generan micro-rugosidades particulares dentro de cada ranura <sup>[21]</sup>, y como se ha mencionado, estas rugosidades pueden ser benéficas para la proliferación celular y procesos de adhesión <sup>[11,17,21]</sup>.

Con respecto al estudio electroquímico de las superficies modificadas se encontró que el texturizado láser con geometría lineal y circular provocan una reducción significativa en la velocidad de corrosión, debido a la formación de una microestructura refinada, homogenización microestructural y la presencia de una capa de óxido. Sin embargo, la mayor resistencia a la corrosión se presentó en la geometría circular y la mejor unión celular se observó preferencialmente en la geometría lineal a lo largo de la dirección del texturizado <sup>[22]</sup>.

Lo anterior revela que la gran mayoría de trabajos investigativos han sido dedicados a evaluar la respuesta celular del cuerpo humano cuando la aleación Ti-6Al-4V texturizada entra en contacto con el medio biológico. No obstante, han sido poco los estudios realizados que evalúen la aparición de fenómenos corrosivos sobre la

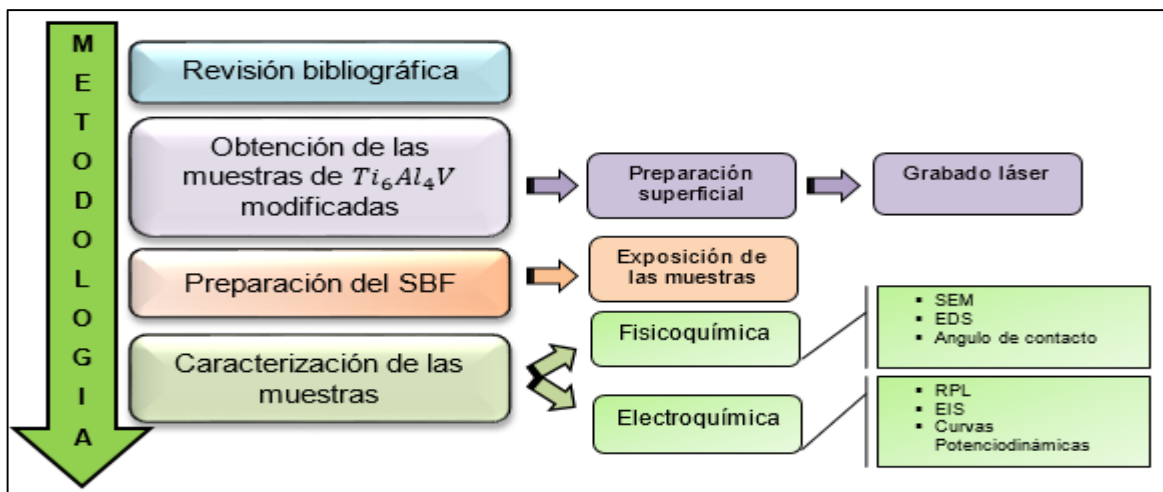
aleación Ti-6Al-4V con este tipo de tratamientos superficiales. Asimismo, las soluciones propuestas se han dado a nivel de laboratorio utilizando equipos láser en micro y nanoescalas [12]. La evaluación electroquímica ha sido en su mayoría realizada a la aleación Ti-6Al-4V sin patronamiento láser [2,5,23–25].

Con base en lo mencionado, el presente proyecto se realiza con el objetivo de evaluar el comportamiento electroquímico de la aleación Ti-6Al-4V patronada mediante grabado láser, al ser expuesta a un ambiente que simula la interacción interfacial implante-tejido. Para ello, se usa la solución simulada (SBF) que contiene concentraciones de iones similares a las del plasma sanguíneo humano, permitiendo evaluar el ataque corrosivo que experimenta el biomaterial texturizado al cohabitar con los fluidos corpóreos. La evaluación electroquímica se realizará por medio de ensayos de resistencia a la polarización lineal, Impedancia electroquímica y curvas de polarización potenciodinámicas. Las técnicas SEM, EDS, reconstrucción en 3D y ángulo de contacto permitirán la caracterización fisicoquímica de las superficies texturizadas. El análisis se llevará a cabo en 26 muestras de Ti-6Al-4V, 24 de las cuales serán patronadas con ocho diferentes diseños con geometría lineal usando un equipo laser comercial, en donde las variables serán el ancho de ranura y la distancia de separación entre éstas. Las dos muestras restantes serán el punto de comparación, ya que no se le realizara modificadas superficialmente.

## 1. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En la figura 1 se muestra el esquema del procedimiento experimental empleado en el desarrollo de este trabajo investigativo.

**Figura 1. Esquema del proceso experimental para la evaluación del comportamiento electroquímico de superficies de Ti-6Al-4V.**



### 1.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

La búsqueda de información permitió obtener una visión más completa de los temas relacionados con la aleación Ti-6Al-4V incluyendo sus propiedades, caracterización y comportamiento electroquímico. Ésta fue extraída de libros especializados y artículos científicos de la base de datos de la Universidad Industrial de Santander. Los contenidos aquí encontrados fueron puntos de comparación para el análisis y discusión de resultados.

## 1.2 OBTENCIÓN DE LAS MUESTRAS MODIFICADAS

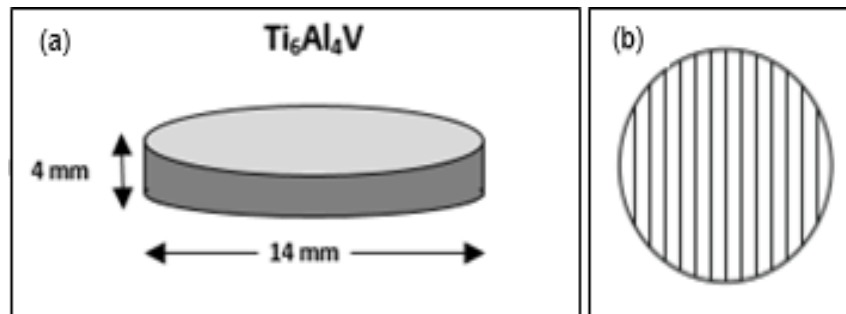
En la tabla 1 se exhiben la denominación dada a cada muestra utilizada en este proyecto. Para mayor detalle de la descripción remitirse a la figura 3.

**Tabla 1. Denominación de las muestras de Ti-6Al-4V estudiadas**

Nombre	BLC	D1	D2	D3	D4	D5	D6	D7	D8
Descripción	Probeta blanco no patronada	Diseño 1	Diseño 2	Diseño 3	Diseño 4	Diseño 5	Diseño 6	Diseño 7	Diseño 8

**1.2.1 Preparación superficial de las muestras Ti-6Al-4V.** El material empleado en este estudio fue la aleación Ti-6Al-4V cuya composición química se ajusta a la establecida según la norma ASTM F136 <sup>[26]</sup> (Ver anexo A). La preparación superficial de las muestras se llevó a cabo teniendo en cuenta la norma ASTM E3-11 <sup>[27]</sup>. Para ello, 26 muestras cortadas y maquinadas de 14 mm de diámetro y 4 mm de espesor, como se muestra en la figura 2(a), fueron pulidas con papeles de desbaste de carburo de silicio de diferentes tamaños de grano (80,120, 220, 360, 400, 600, 1000 y 1200).

**Figura 2. Representación esquemática de (a) Dimensiones de la probeta y (b) Texturizado láser con geometría lineal**



### **1.2.2 Patronamiento de las superficies de Ti-6Al-4V mediante grabado láser.**

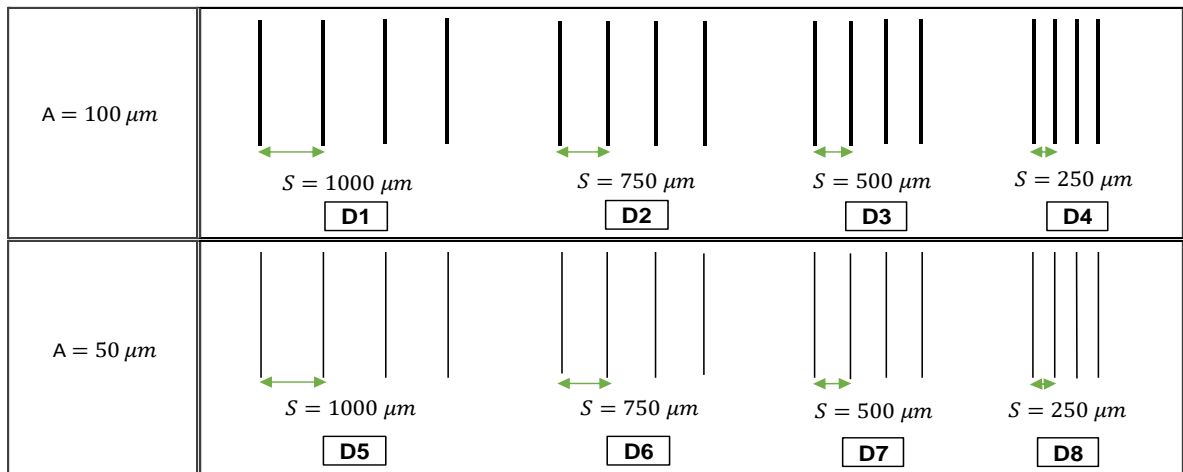
Con el objetivo de evaluar el efecto de la geometría láser en el comportamiento electroquímico de las muestras de Ti-6Al-4V, se realizaron modificaciones superficiales mediante un proceso de grabado láser a 24 de las 26 muestras. Las otras dos muestras son las probetas blanco (BLC), que no fueron texturizadas. Las 24 probetas fueron grabadas con ocho diseños diferentes, cada uno con tres réplicas con el fin de garantizar la reproducibilidad de los resultados. Los diseños comprenden líneas paralelas como se muestra en la figura 2(b). La descripción de todos los diseños grabados es mostrada en la figura 3, donde (A) es el ancho de la ranura y (S) la separación entre líneas. Se grabaron estos diseños lineales con ancho de ranura y distancias de separación igual e inferiores a 100  $\mu\text{m}$  y 1000  $\mu\text{m}$  respectivamente, teniendo en cuenta que micro-ranuras con estas medidas presentan menores velocidades de corrosión<sup>[15,30]</sup>.

Las modificaciones láser se hacen para generar superficies más bioactivas brindando mayor funcionalidad al biomaterial, permitiendo obtener una estructura que provee al hueso condiciones óptimas para su desempeño, aumentando así el tiempo de vida de los implantes<sup>[28]</sup>. Los patrones lineales generan mayor área de exposición con respecto a los patrones circulares reportados en anteriores investigaciones<sup>[14,29,30]</sup>.

El equipo empleado para grabar los diseños fue un LaserPro X380-RX de la empresa Láser-Mac S.A.S, ubicada en la ciudad de Bucaramanga. Este dispositivo de ablación láser está equipado con un tubo láser de CO<sub>2</sub> de vidrio sellado, con una longitud de onda de 10.6  $\mu\text{m}$  y una potencia máxima de 100 W. Para el proceso de grabado se trabajó con una potencia de 40 W y se aplicó una delgada capa del pigmento comercial Cermark™ sobre la superficie de las probetas manualmente

hasta observar un recubrimiento homogéneo. Esta solución es necesaria no solo porque facilita el texturizado sino también porque permite el grabado de los detalles ultra finos deseados de cada diseño, dando como resultado un marcado negro permanente sobre la superficie patronada. Cabe destacar que este proceso de grabado fue totalmente responsabilidad de la empresa privada, y por tanto no se tuvo control de los parámetros de operación del equipo y de la aplicación del pigmento Cermark™.

**Figura 3. Diagrama esquemático de las dimensiones de los diseños utilizados para el grabado láser de las superficies de Ti-6Al-4V**



### 1.3 PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN SBF (SIMULATED BODY FLUID)

La solución electrolítica utilizada fue el SBF porque sus concentraciones iónicas posibilitan la simulación de la interacción implante-tejido, puesto que son muy similares a las del plasma sanguíneo humano. Además, es de fácil preparación y se realizó teniendo en cuenta el procedimiento estándar e indicaciones establecidas

por T. Kokubo y colegas del Departamento de Ciencias Biomédicas <sup>[31]</sup>. Así, los reactivos fueron disueltos en la solución en el orden indicado en el anexo B. El pH se estableció en 7.40.

## **1.4 CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS DE TI-6Al-4V MODIFICADAS MEDIANTE GRABADO LÁSER**

**1.4.1 Caracterización fisicoquímica.** Para la caracterización fisicoquímica se usó Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Espectroscopia de Energía dispersiva (EDS), Ángulo de contacto y una reconstrucción en 3D de los diseños usando el software ZEN Lite. La medición de ángulo de contacto se realizó usando un tensiómetro Dataphysics OCA 15EC del laboratorio de electroquímica, sede Guatiguara.

**1.4.2 Caracterización electroquímica de las muestras de Ti-6Al-4V modificadas mediante grabado láser.** Antes de realizar los ensayos electroquímicos, las muestras de Ti-6Al-4V fueron sometidas a un baño ultrasónico con etanol durante 10 minutos para eliminar impurezas del grabado y manipulación. Luego, se realizó un proceso de decapado por 10 segundos con una solución de 10% HF, 30% HNO<sub>3</sub> y 60% agua destilada, según la norma ASTM E-407 <sup>[32]</sup>, con el fin de remover posibles capas de óxido formadas sobre la superficie.

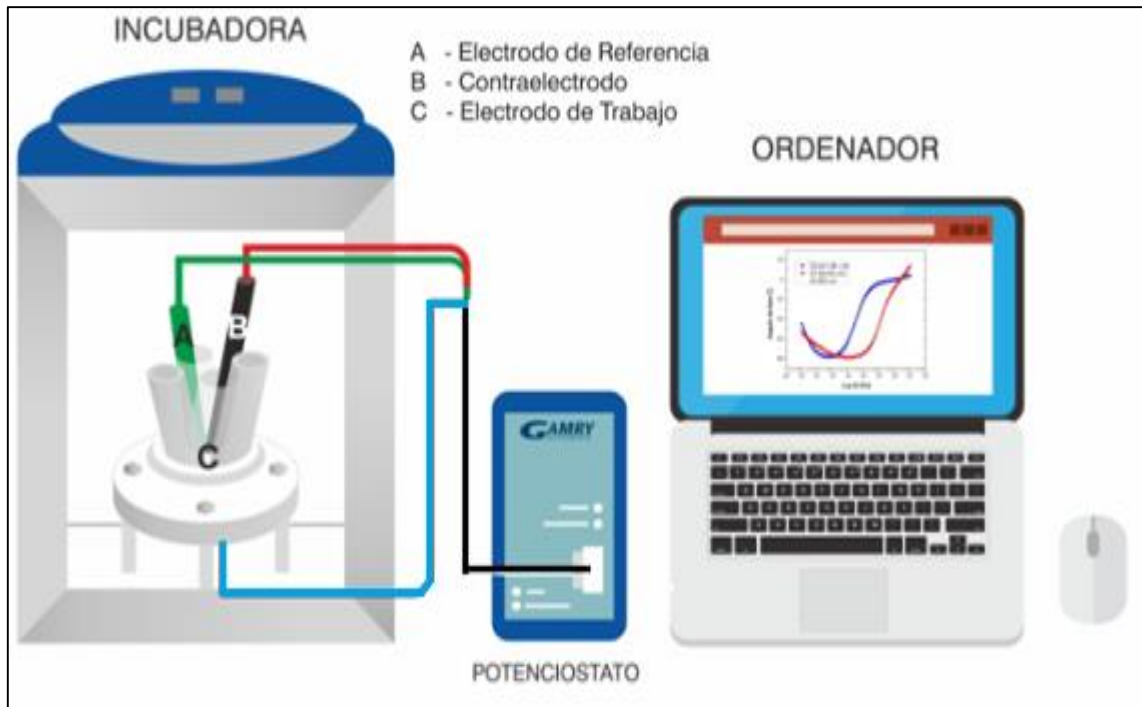
La caracterización electroquímica se realizó usando las pruebas de resistencia a la polarización lineal (RPL), impedancia electroquímica (EIS), y curvas de polarización potenciodinámicas. Inicialmente se midió el potencial a circuito abierto (OCP)

durante 60 minutos. El valor de OCP se determinó como la media aritmética de los potenciales medidos durante los últimos 5 min, tiempo en el que ha estabilizado el sistema <sup>[33]</sup>. Las medidas del EIS fueron obtenidas en el potencial de corrosión,  $E_{corr}$ , con amplitud de 10 mV en un rango de frecuencia de  $10^{-2}$ - $10^5$  Hz con 10 puntos por década. Para las pruebas RPL se realizó un barrido de potencial de  $\pm 10$  mV desde el OCP, a una velocidad de barrido de  $0.16 \text{ mVs}^{-1}$ .

Los ensayos de polarización potenciodinámica se realizaron después de la prueba EIS para cada uno de los diseños. Se usó una velocidad de barrido de  $1 \text{ mVs}^{-1}$  y los potenciales inicial y final fueron -0.5 y 4 V respectivamente. Este alto potencial se usó con el objetivo de someter las muestras a condiciones agresivas, probando la resistencia al picado del material, teniendo en cuenta que a este potencial la película de óxido formada en la aleación puede sufrir rotura <sup>[34]</sup>.

Estas pruebas se realizaron por triplicado para cada probeta, utilizando un potencióstato/galvanostato Gamry Instruments 600. El montaje experimental incluyó una celda plana de tres electrodos, donde el electrodo de trabajo fueron las muestras de Ti-6Al-4V con un área de exposición de  $0.5 \text{ cm}^2$  por el diseño de la celda electroquímica. El electrodo de referencia fue plata recubierta de cloruro de plata (Ag/ AgCl) y como contraelectrodo se usó una barra de grafito. La figura 4 representa el montaje experimental.

**Figura 4. Montaje experimental para la realización de las pruebas electroquímicas**

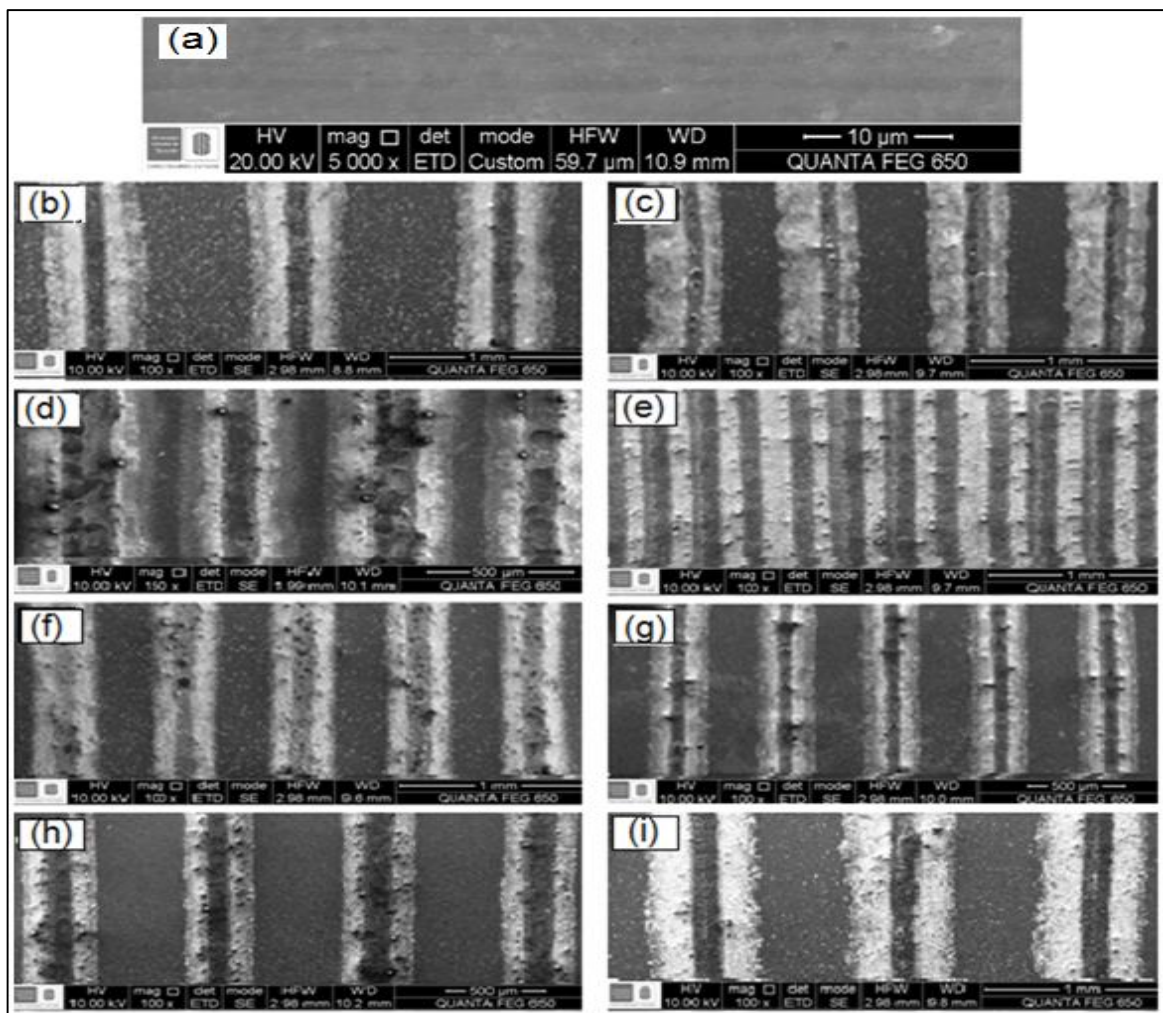


Los ensayos electroquímicos fueron llevados a cabo con SBF y a temperatura de 37 °C con la ayuda de una incubadora para simular las condiciones corporales a las que se somete la aleación Ti-6Al-4V cuando es implantada.

## 2. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

### 2.1 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA

Figura 5. Micrografías electrónicas de barrido de las superficies de las muestras de Ti-6Al-4V de (a) BLC, (b) D1, (c) D2, (d) D3, (e) D4, (f) D5, (g) D6, (h) D7, (i) D8.



Fuente: Microscopio Electrónico de Barrido QUANTA FEG 650 del laboratorio de Microscopia en la sede de Guatiguará.

En la figura 5 se muestra las micrográficas electrónicas de barrido de la superficie de la aleación Ti-6Al-4V, donde se puede observar la caracterización microestructural, los cambios morfológicos y el estado fisicoquímico de los especímenes. La figura 5(a) exhibe la superficie sin modificaciones y las figuras 5(b-i) las superficies texturizadas de los diseños (D1-D8) respectivamente, donde las zonas claras representan material depositado y las oscuras el material fundido que ocasiona el gradiente térmico del láser. Estas últimas imágenes , revelan el material salpicado e inyectado en la fundición en forma de gotitas y microestructuras amorfas, producto del proceso de ablación láser <sup>[21]</sup>. Además, se puede ver que dependiendo del diseño patronado se obtuvieron mayores cambios estructurales y cantidad de material depositado fuera y dentro de las ranuras. El texturizado láser incluye evaporación y sublimación de materiales en la superficie, por lo que la presencia de esta finas estructuras se atribuye a la redeposición de titanio evaporado <sup>[12]</sup>.

Los cambios a nivel estructural proporcionan una superficie porosa y generan micro-  
rugosidad dentro de la ranura como se puede ver en las micrográficas de todos los diseños del anexo C. Estos cambios en la topografía lineal son muy importantes, pues en estudios más extensos sobre estas microestructuras y cuantificación de la rugosidad, se ha demostrado que la creación de rugosidad y características submétricas pueden ser beneficiosas para los procesos de adhesión y proliferación celular <sup>[11,21]</sup>.

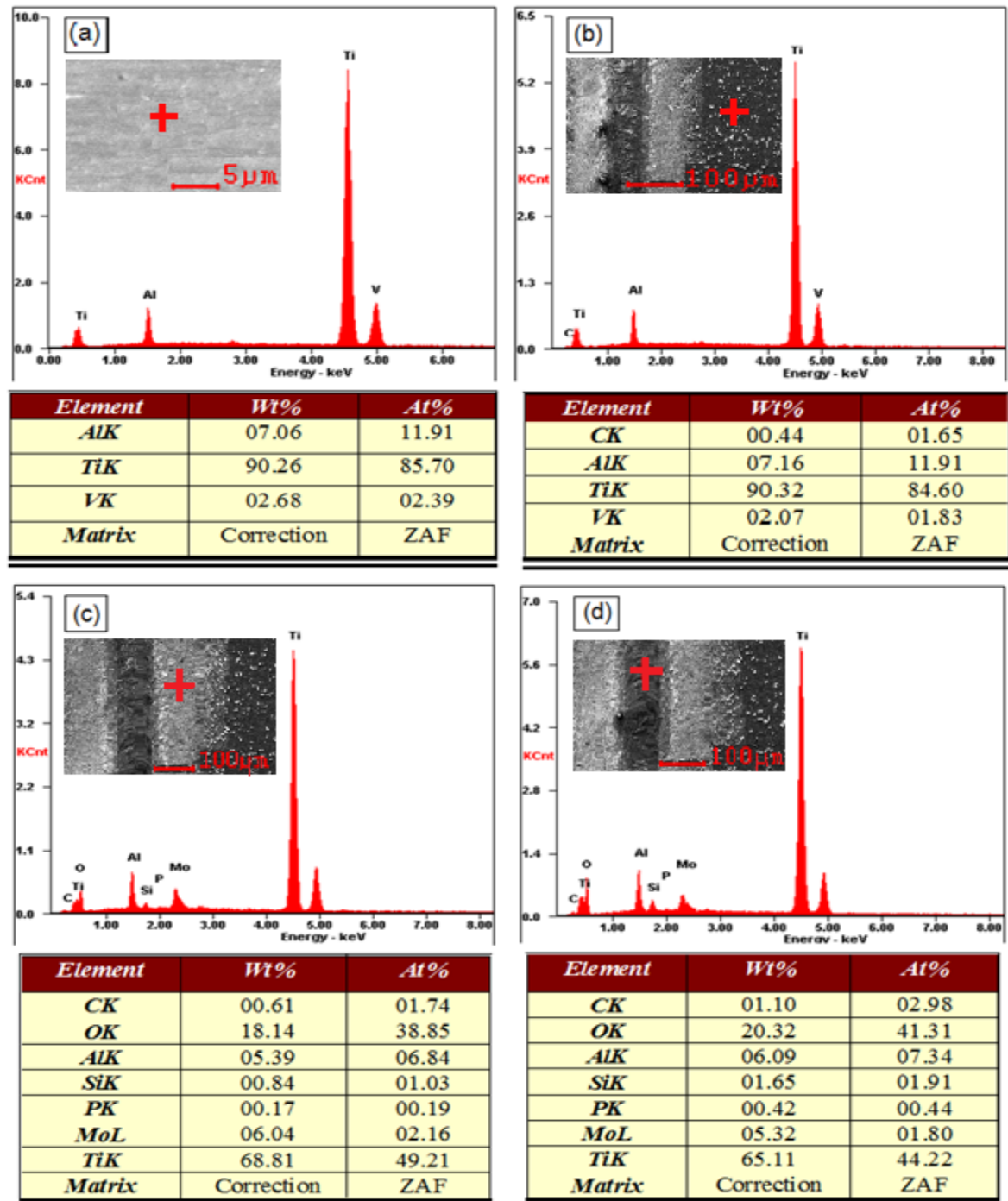
Con respecto a las dimensiones patronadas por el equipo comercial LaserPro X380-RX sobre las superficies de Ti-6Al-4V durante el grabado láser, en el anexo D se puede observar que este equipo láser fue incapaz de grabar algunos diseños con los anchos de línea deseados, esto puede atribuirse a la exigencia que presenta el texturizado con dimensiones micrométricas. El ancho de línea de 50  $\mu\text{m}$  fue difícil

obtenerlo, sin embargo, el diseño D7 podría brindar una noción de cómo afecta el ancho de ranura a la resistencia electroquímica de la muestra.

El microanálisis elemental se hizo por la técnica EDS. La composición química de la probeta BLC es mostrada en la figura 6(a), la cual indica el espectro característico de la aleación Ti-6Al-4V con aplicaciones biomédicas según la norma ASTM F136 [26]. En las figuras 6(b), (c) y (d), se evidencia el análisis de las regiones fuera, en el borde y dentro de las ranuras respectivamente, confirmándose la presencia de nuevos compuestos en la superficie de las muestras después del texturizado láser en comparación con el espectro de BLC de la figura 6(a).

El microanálisis de la región del borde y dentro de la ranura revela la significativa aparición e incremento del oxígeno en la superficie de la muestra, indicando la oxidación de la superficie durante y después del proceso de grabado láser bajo condiciones atmosféricas. Esta capa de óxido compuesta principalmente de  $\text{TiO}_2$  en fase rutilo y anatasa es una película superficial protectora altamente estable que mejora la biocompatibilidad del biomaterial y hace al titanio uno de los metales más resistentes a la corrosión [12,15,21]. Por otro lado, los picos de Al y Ti en la figura 6(c) y (d) no se muestran demasiado altos, esto se debe al crecimiento del espesor de la capa de óxido en la superficie texturizada [21]. La presencia de óxidos como rutilo es benéfico para el mejoramiento de la capa pasiva y la biocompatibilidad [12]. Sin embargo, la aleación Ti-6Al-4V es bifásica, por lo que es susceptible a la corrosión microgalvánica a nivel estructural, debido a la diferencia de potencial que existe entre cada una de las fases, provocando así una disolución preferencial de alguna de éstas [2].

Figura 6. Espectro de energía dispersiva (a) de la superficie de la muestra BLC, (b) fuera de la ranura, (c) del borde de la ranura y (d) de la superficie interna de la ranura

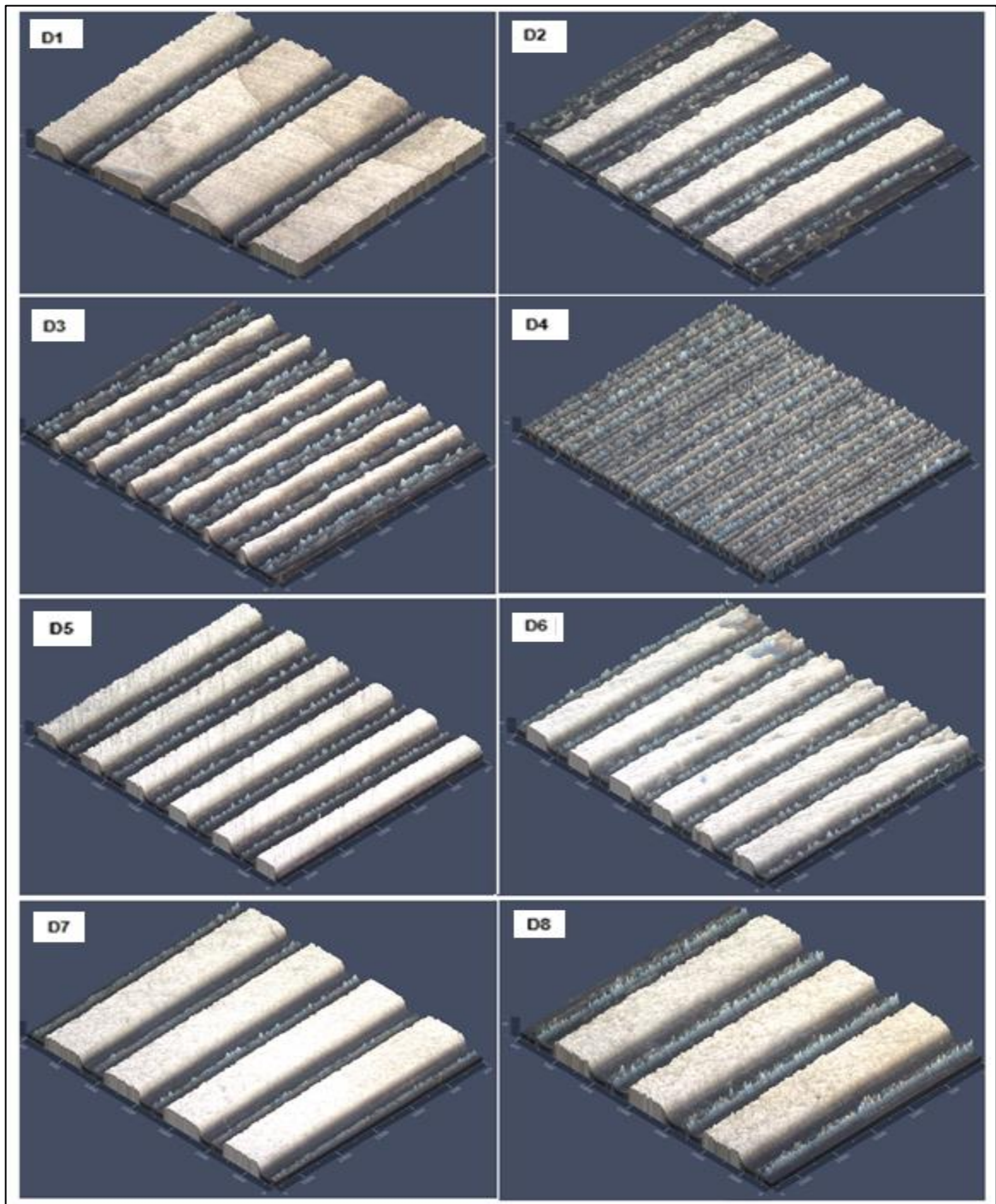


Fuente: Microscopio Electrónico de Barrido QUENTA FEG 650 del laboratorio de Microscopia en la sede de Guatiguará.

Es importante resaltar que el alto contenido de molibdeno y oxígeno, así como las pequeñas cantidades de silicio, fósforo y carbono no solo se atribuyen al proceso de grabado láser sino también a la presencia del recubrimiento Cermark™ sobre la superficie [29]. El patronado láser aumenta cerca de dos veces el contenido de Si y P dentro de la ranura. En el anexo E se exhibe la micrografía electrónica de barrido y el espectro de energía dispersiva de la superficie de Ti-6Al-4V recubierta de Cermark™ [15], donde se puede observar su composición química rica en Mo y O<sub>2</sub>.

Con el fin de obtener imágenes en 3D de la morfología superficial de las muestras de Ti-6Al-4V después del texturizado se utilizó el software ZEN Lite. Como se muestra en la figura 7, estas micrografías permiten resaltar y observar las características de la geometría lineal patronada en cada diseño en diferentes ángulos y orientaciones, del ancho, profundidad y separación entre líneas. En las imágenes se puede identificar ondulaciones que representan los depósitos que se forman en cada ranura. Las ondulaciones en las imágenes 3D son parte de la capa refundida de material, la cual se ha producido durante el intenso calor del láser y enfriamiento rápido, conformando una zona afectada por el calor de color oscuro [21], como se evidencia en las imágenes 2D del anexo F. El láser induce una morfología superficial de múltiples escalas hecha de ondulaciones micro y nanométricas superpuestas [35]. La región dentro de la ranura revela la rugosidad inducida por el escaneo del láser durante la ablación y se extiende a lo largo de la dirección de éste. La profundidad de las ranuras varía aproximadamente de 8-15 µm, lo que se encuentra en el rango reportado en la literatura como una medida adecuada para aplicaciones biomédicas, y donde se argumenta que este parámetro es la característica más sensible de las líneas [21].

**Figura 7. Reconstrucción en 3D de las micrografías de los diferentes patrones realizados sobre la superficie de la aleación Ti-6Al-4V.**



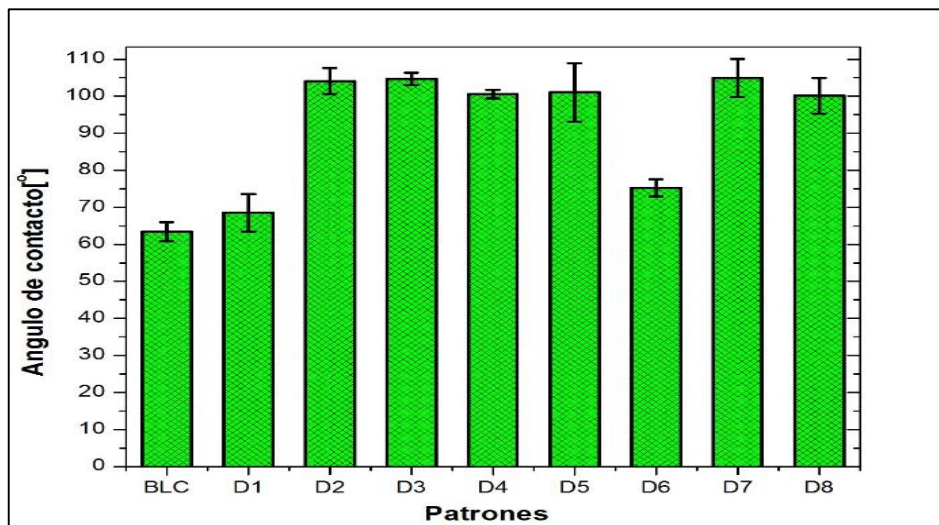
Fuente: Software ZEN Lite

Con respecto a las dimensiones mostradas en las micrografías, la disminución del ancho de las ranuras y la separación entre éstas permite el aumento del número de líneas y así de la rugosidad en la superficie, pues aumenta la cantidad de material removido durante la ablación.

## 2.2 ÁNGULO DE CONTACTO

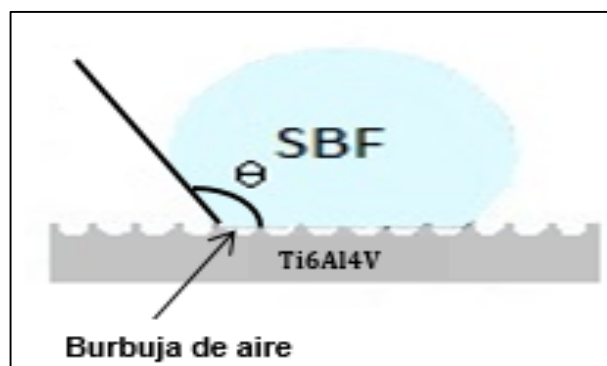
En la figura 8 se muestran los valores del ángulo de contacto promedio de cada uno de los patrones utilizados. La muestra BLC, exhibe un comportamiento hidrofílico, con un ángulo de contacto promedio de  $63.4^\circ$ , mientras que la mayoría de las muestras que fueron sometidas al grabado laser presentan un comportamiento hidrofóbico con respecto a la muestra no modificada. El ángulo de contacto máximo se obtuvo para el patrón D7, con un valor medio de  $104.9^\circ$ .

**Figura 8. Ángulo de contacto promedio de los diferentes patrones realizados sobre la superficie de la aleación Ti-6Al-4V en contacto con SBF.**



Estos cambios en la humectabilidad de la superficie se pueden relacionar con la topografía que ésta presenta y su explicación está dada por la teoría de Cassie-Baxter, la cual indica que, bajo determinadas condiciones de rugosidad, es posible que se formen burbujas de aire (fase fluida) entre el líquido y el sólido, de manera que pese a tener una única composición química en el sólido, la superficie puede considerarse heterogénea. Esto se debe a que el líquido en determinados puntos contacta con aire y en otros con la superficie como se muestra en la Figura 9. Por la situación anteriormente descrita se presenta un ángulo de contacto mucho mayor con respecto al patrón BLC [35–37]. La medida de ángulo de contacto es un valor muy sensible que puede variar muy fácilmente con el tiempo de contacto con la gota, pues son medidas espontáneas que depende de la dirección en que la gota es depositada sobre las ranuras, así como de la textura de la línea [36]. Por ello no podría establecerse una relación directa con los resultados electroquímicos de los patrones, no obstante, si se debe resaltar que los patrones texturizados tienen un grado de hidrofobicidad que podría indicar buena resistencia a la corrosión.

**Figura 9. Esquema representativo de la gota de SBF sobre la superficie patronada mediante grabado láser (modelo Cassie-Baxter)**



## 2.3 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

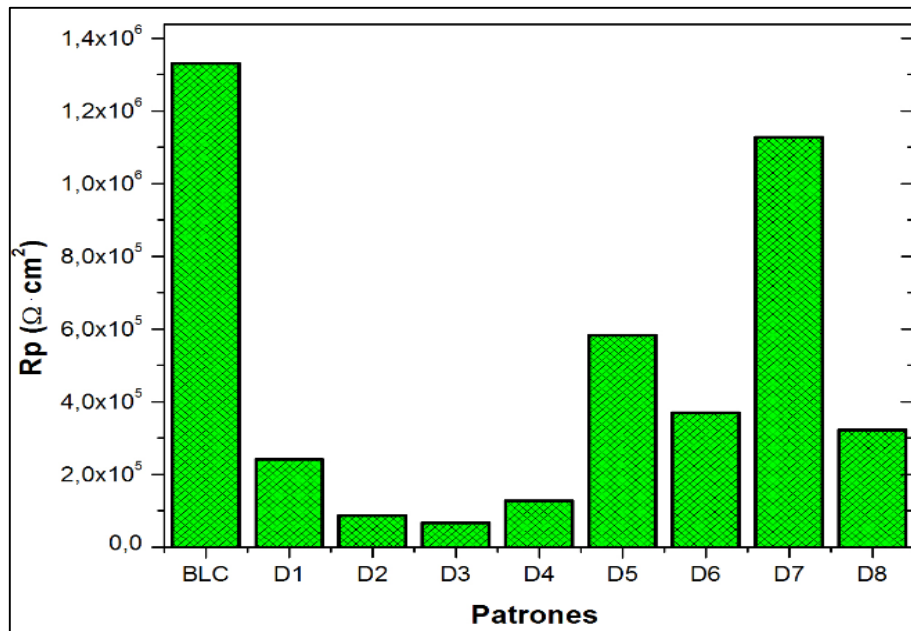
Las técnicas electroquímicas usadas permitieron evaluar la resistencia, el comportamiento y la velocidad de corrosión de las muestras de Ti-6Al-4V expuesto a SBF.

**2.3.1 Resistencia a la polarización lineal (RPL).** En la figura 10 se presentan los valores de RPL para los diferentes diseños, en donde se puede observar que las muestras patronadas presentan menores valores de resistencia a la polarización con respecto al sustrato metálico de Ti-6Al-4V (BLC). Este comportamiento se puede asociar a la reactividad de los elementos presentes en las superficies texturizadas, inducidas por la ablación laser, que al entrar en contacto con SBF, pueden liberarse una cierta cantidad de iones dejando una mayor área superficial expuesta de la aleación.

Por otra parte, la figura 10 exhibe la buena resistencia a la corrosión de aleación Ti-6Al-4V sin modificaciones superficiales, sin embargo, los diseños D1-D4 con mayor ancho de línea (100  $\mu\text{m}$ ) presentaron los más bajos valores de RPL, siendo D3 el valor más bajo con un 95% menor a BLC. En contraste, el diseño D7 mostró el valor de RPL más cercano a la muestra BLC, solo un 15% menor. Esto demuestra el efecto del ancho de línea en el comportamiento, puesto que D3 y D7 poseen el mayor y menor ancho de ranura promedio de los diseños respectivamente, como se evidencia en el anexo D. El hecho que las muestras D5-D8 con menor ancho de línea (50  $\mu\text{m}$ ) presenten menor resistencia a la corrosión, puede relacionarse electroquímico a las características topográficas más cercanas a las reportadas en estudios anteriores, donde se demostró que el rango adecuado del ancho de la

ranura para superficies texturizadas con aplicaciones biomédicas esta entre (20-30  $\mu\text{m}$ ) [20,21]

**Figura 10. Valores de resistencia a la polarización lineal (RPL) de los diferentes diseños realizados sobre la superficie de la aleación Ti-6Al-4V en contacto con SBF**

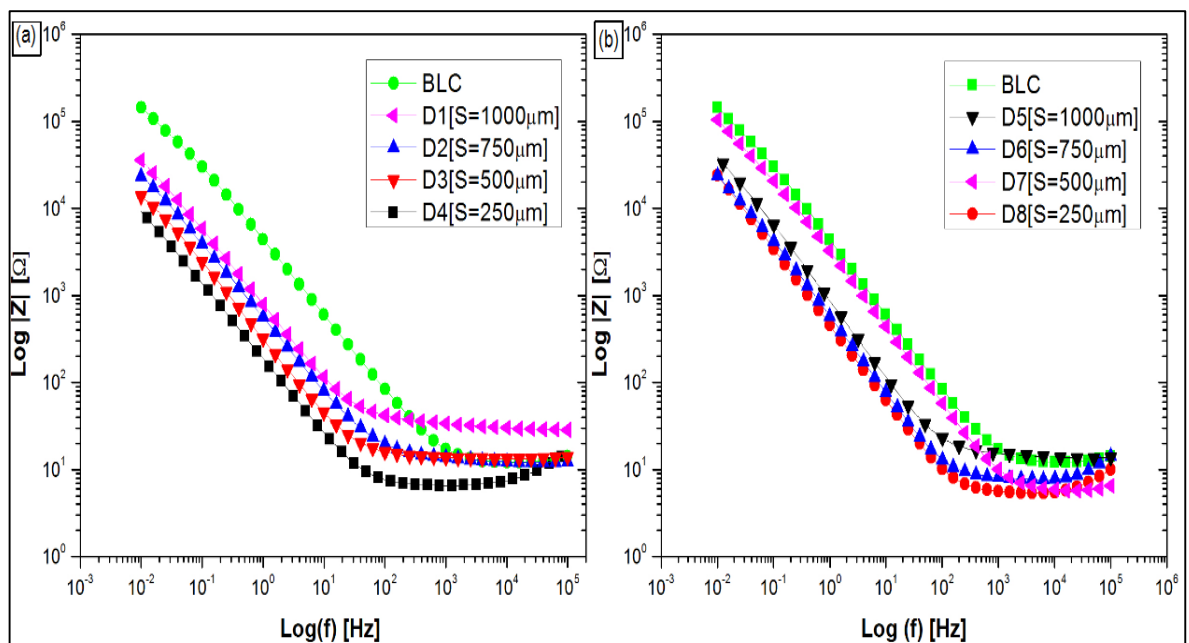


**2.3.2 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS).** Los datos hallados como resultado de la técnica EIS permitieron describir los fenómenos electroquímicos que experimentan las probetas cuando son expuestas al SBF como ambiente corrosivo. Además, se obtuvo información acerca de los mecanismos de disolución y características de la película pasiva.

En el rango de bajas frecuencias (0.01-1 Hz) de la figura 11(a) y 11(b) muestran que las superficies modificadas por el grabado láser presentan valores de impedancia

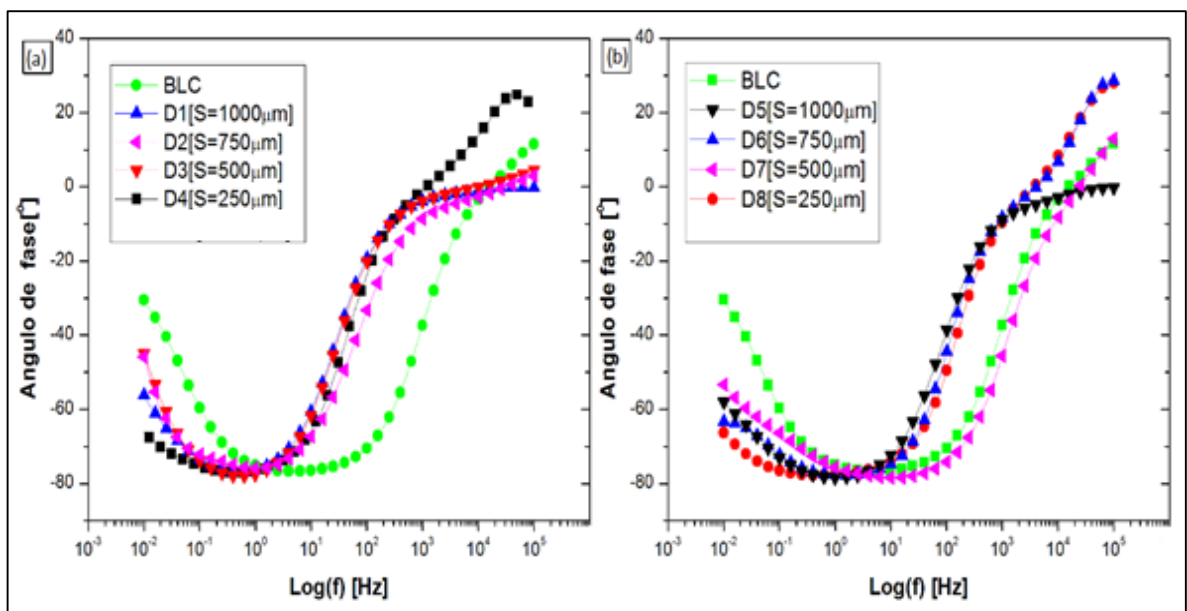
menores, es decir, menores resistencias con respecto a la muestra BLC, ratificando lo encontrado en las pruebas RPL mencionadas anteriormente. Este hecho se atribuye de igual forma a la reactividad de la aleación por la presencia del recubrimiento de Cermark™, que, al entrar en contacto con el SBF, favorece el deterioro del material. El cambio de pendiente de las curvas para los diseños patronados que se da en la región de medias frecuencias ( $1-10^3$  Hz) se asocia a la formación de una capa de óxido de titanio sobre la superficie [15]. En la zona de altas frecuencias ( $10^3-10^5$  Hz) se exhibe la presencia de una meseta, la cual está asociada a variaciones de la resistencia de la solución electrolítica. Esta variación se puede relacionar al cambio en la composición del SBF al interactuar con el material redepositado en el borde y dentro de las ranuras como producto del uso del pigmento Cermark™ durante el grabado laser.

**Figura 11. Diagrama de Bode del espectro de impedancia de los diferentes patrones realizados sobre la superficie de la aleación Ti-6Al-4V en contacto con SBF de (a) ancho de línea 100  $\mu\text{m}$  y (b) ancho de línea 50  $\mu\text{m}$**



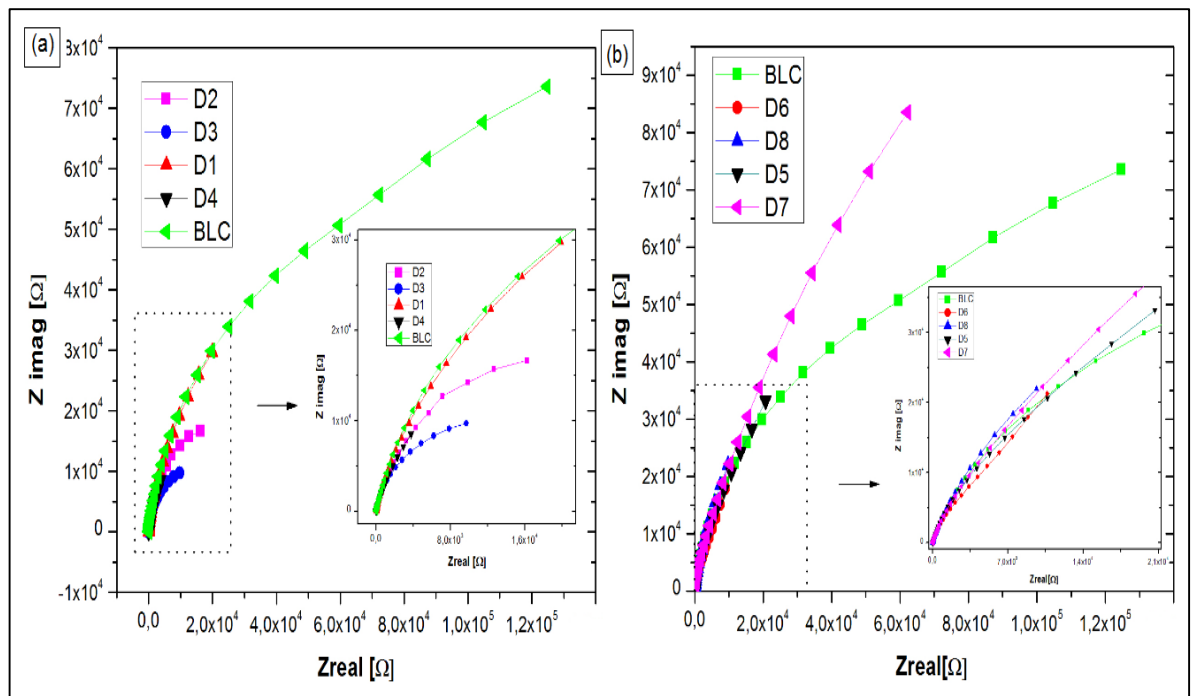
En la figura 12 se pueden ver los espectros de impedancia representados mediante el ángulo de fase, donde se expresa el balance entre los componentes capacitivo y resistivo del material. En la zona de bajas frecuencias, tanto los diseños texturizados como de la muestra blanco, alcanzan un ángulo que se aproxima a  $-90^\circ$  y permanece constante a lo largo de este rango, lo que exhibe una cercanía a una respuesta capacitiva para la aleación Ti-6Al-4V [39], indicando una película pasiva compacta sobre la superficie [25], lo que demuestra la naturaleza altamente resistente a la corrosión de todas las muestras, a pesar de las modificaciones superficiales. En la región de medias frecuencias se da la transición del comportamiento capacitivo a resistivo y en las altas frecuencias hay una aproximación de las curvas a un ángulo de  $0^\circ$ , mostrando una naturaleza resistiva de la solución, lo cual indica resistencia al daño, donde cada diseño vario ligeramente la resistencia del SBF debido a su morfología y cambio en la composición química en el patronamiento.

**Figura 12. Ángulo de fase de los diferentes diseños patronados sobre la superficie Ti-6Al-4V en contacto con SBF**



En la figura 13 por medio de los diagramas de Nyquist es posible notar el buen comportamiento electroquímico de las probetas, especialmente de la muestra BLC y el diseño D7, los cuales presentan la mayor altura de los domos, describiendo un mejor comportamiento capacitivo, lo que se asocia a la formación de una capa pasiva de óxido de titanio más homogénea y estable [15].

**Figura 13. Diagramas de Nyquist de los diferentes diseños realizados sobre la superficie de la aleación Ti-6Al-4V en contacto con SBF para (a) ancho de línea 100  $\mu\text{m}$  y (b) ancho de línea 50  $\mu\text{m}$**

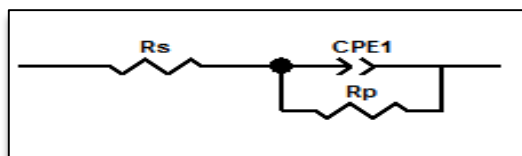


Para la interpretación de los datos experimentales en términos de parámetros de corrosión se utilizó una analogía entre el sistema superficie modificada, SBF y un circuito eléctrico. Los elementos del circuito representan las propiedades electroquímicas de la capa de óxido formada en la superficie [23]. En la figura 14 se

muestra el circuito equivalente utilizado, el cual está formado por la resistencia de la solución ( $R_s$ ) en serie con un elemento de fase constante (CPE), y en paralelo con la resistencia a la polarización ( $R_p$ ). El uso del CPE se debe a que las curvas de los espectros de impedancia medidos en el gráfico de Nyquist de cada una de las muestras (ver Anexo G), no son semicírculos ideales, lo cual está relacionado con el desfase del comportamiento capacitivo puro, atribuido a la rugosidad y falta de homogeneidad de la superficie de la aleación [38].

En las tablas 2 y 3 se presentan los valores de los elementos del circuito equivalente para cada uno de los patrones utilizados, donde  $x^2$  representa el ajuste de los datos y CPE-P es un exponente que varía de 0 a 1 e indica el comportamiento resistivo o capacitivo del material respectivamente. La variación del CPE-P se debe a las irregularidades en las muestras y las interfaces entre capas. Los valores obtenidos para el circuito simulado indican que el comportamiento del material es altamente capacitivo ya que el valor medio de los CPE-P de cada una de las muestras es de 0.87. Lo anterior se debe a la película de óxido pasiva presente en la superficie de la aleación Ti-6Al-4V. Por otro lado, se observó una variación en la resistencia de la solución ( $R_s$ ), en un rango de [5-34]  $\Omega$ , confirmando lo mostrado en el rango de altas frecuencias del espectro de impedancia de la figura 11.

**Figura 14. Circuito eléctrico equivalente al cual se ajustan los espectros de impedancia de la superficie de la aleación Ti-6Al-4V modificada mediante grabado láser en contacto con SBF.**



**Tabla 2. Valores de los elementos del circuito equivalente para la muestra BLC y los diseños con ancho de línea de 100  $\mu\text{m}$**

Elemento	BLC	D1	D2	D3	D4
<b>Rs(<math>\Omega</math>)</b>	11.73	33.93	13.05	13.52	6.51
<b>CPE1-P</b>	0.88	0.85	0.82	0.85	0.90
<b>Rp(<math>\Omega</math>)</b>	3747	1.93E+15	1.81E+16	7.58E+14	1545
<b>X<sup>2</sup></b>	6.93E-04	6.66E-03	1.47E-03	7.80E-04	1.40E-04

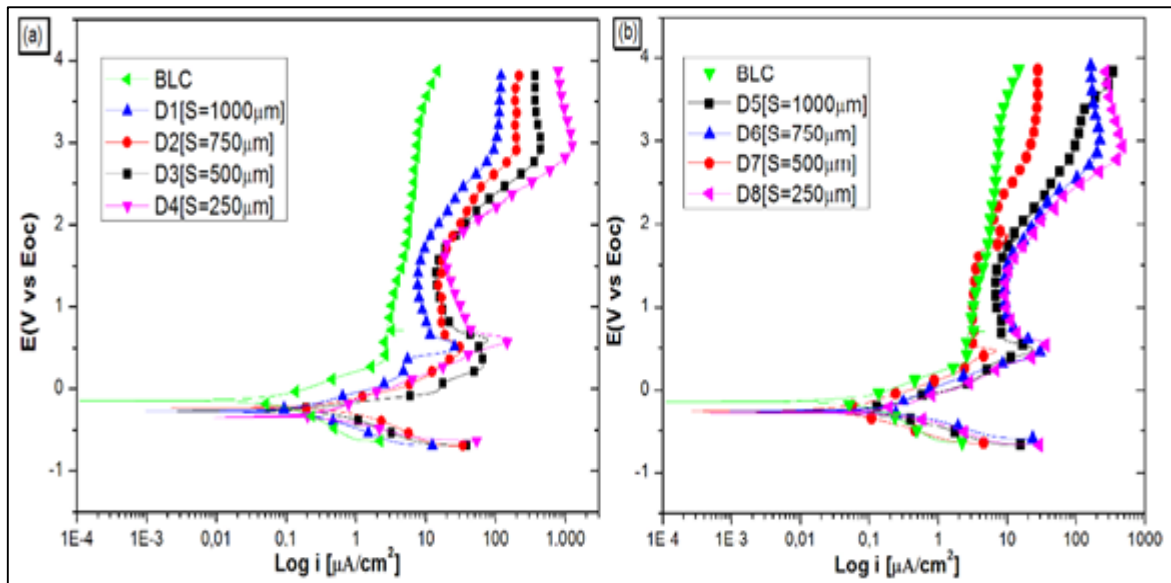
**Tabla 3. Valores de los elementos del circuito equivalente para los diseños con ancho de línea de 50  $\mu\text{m}$**

Elemento	D5	D6	D7	D8
<b>Rs [<math>\Omega</math>]</b>	14.15	7.91	5.75	5.38
<b>CPE1-P</b>	0.85	0.91	0.89	0.89
<b>Rp [<math>\Omega</math>]</b>	3.51E+10	4555	32689	3747
<b>X<sup>2</sup></b>	8.75E-03	1.59E-04	4.51E-05	3.50E-04

**2.3.3 Curvas potenciodinámicas.** Las curvas potenciodinámicas permitieron determinar las zonas activas y pasivas de la aleación Ti-6Al-4V. Las curvas de la figura 14 muestran que el patronamiento por grabado láser genera un corrimiento en los potenciales de corrosión, en comparación a la muestra BLC, hacia regiones de potencial más catódicas, producto de la modificación de la superficie y corrimiento hacia la derecha representando mayores valores de densidad de corrientes, lo cual indica una mayor velocidad de corrosión. Este comportamiento se puede atribuir a la disolución de la fase alfa rica en aluminio la cual desplaza al potencial de corrosión ( $E_{\text{corr}}$ ) a valores más negativos, como consecuencia de la irradiación laser <sup>[2]</sup> y la disolución de la capa de Cermark<sup>TM</sup>, causando así, la variación en el comportamiento electroquímico del biomaterial. Para los diseños de ancho de línea de 100  $\mu\text{m}$  los potenciales de corrosión  $E_{\text{corr}}$  se organizan en orden decreciente así BLC>D2>D3>D1>D4, varían en un rango de -0.1 a -0.4, teniendo BLC un valor de -0.133 y D4 -0.347. Estos valores se complementan con los

mostrados en el diagrama de Bode de la figura 11. Para las muestras con 50  $\mu\text{m}$  de ancho de ranura, el  $E_{\text{corr}}$  se determinó en orden decreciente así  $\text{BLC} > \text{D7} > \text{D6} > \text{D5} > \text{D8}$ , varían en un rango de -0.1 a 0.3, para D7 se obtuvo 0.246 y D8 0.261. Esta comparación demuestra que el mayor ancho de línea disminuye la resistencia a la corrosión de la aleación modificada superficialmente.

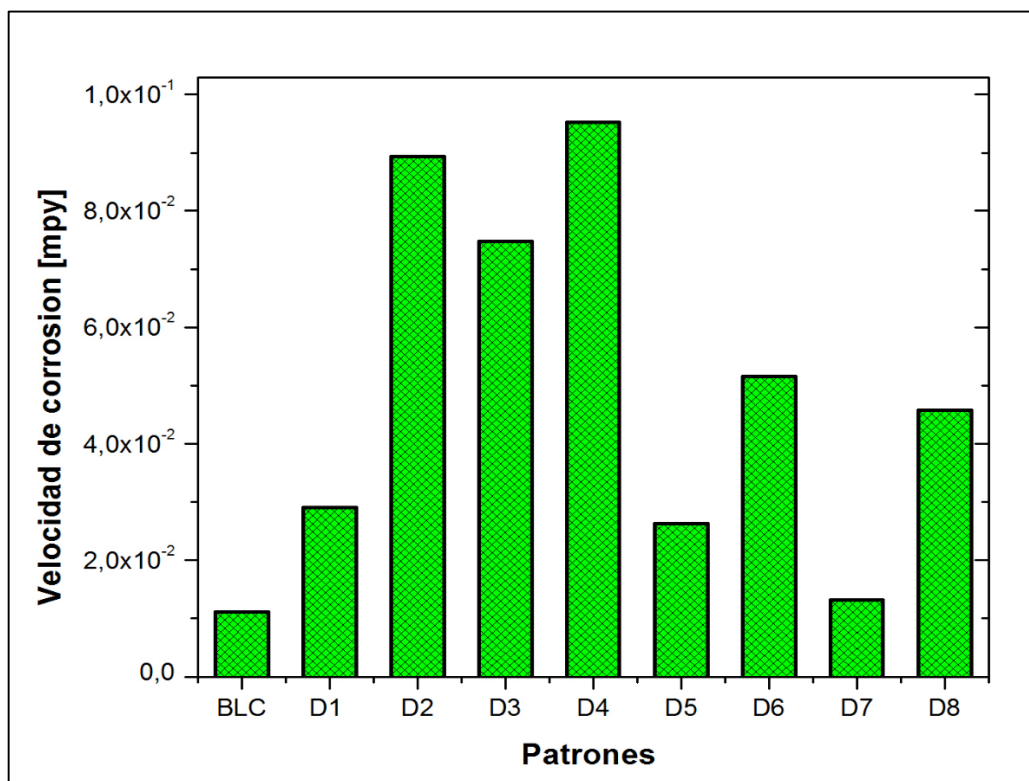
**Figura 15: Curvas de polarización potenciodinámicas de los diferentes diseños realizados sobre la superficie de la aleación Ti-6Al-4V en contacto con SBF para (a) ancho de línea de 100  $\mu\text{m}$  y (b) ancho de línea de 50  $\mu\text{m}$ .**



En cada uno de los diseños patronados, como se evidencia en la figura 14, la zona pasiva comienza alrededor de los 0.5 V, formándose una capa pasiva de óxido de titanio y finaliza alrededor de un potencial de 2 V, este hecho se asocia a la reacción de desprendimiento de oxígeno [2], posteriormente se presenta una zona de repasivación alrededor de los 3 V, en la cual se produce la regeneración de la capa pasiva sobre la superficie de la aleación. También se puede observar que las curvas de las muestras texturizadas presentan un desplazamiento hacia la derecha con

respecto a la muestra BLC, reflejando un aumento de las corrientes y velocidades de corrosión del sustrato metálico. Este suceso es debido a la alta reactividad de los elementos como molibdeno y oxígeno inducidos por el recubrimiento Cermark™ [15,29].

**Figura 16. Velocidad de corrosión para cada uno de los diseños realizados sobre la superficie de Ti-6Al-4V en contacto con SBF**



Las velocidades de corrosión mostradas en la figura 16 se calcularon empleando la norma ASTM G-102. Los resultados determinaron que el mejor comportamiento frente a la corrosión lo obtuvo el patrón D7, presentado solo un aumento del 15.25% con respecto a la muestra BLC, en cambio los diseños con el ancho de ranura mayor (D2, D3, D4) tuvieron las mayores velocidades de corrosión, superando a BLC 6.99,

5.69 y 7.50 veces respectivamente. La resistencia al daño que exhibe la probeta BLC denota que la película de  $\text{TiO}_2$  formada durante la exposición al SBF es más estable, generando protección ante la corrosión, esto podría atribuirse a la ausencia de modificaciones superficiales y por tanto al no contacto con los elementos reactivos que induce el texturizado láser. Esta baja velocidad de corrosión contrasta con la curva potenciodinámica (ver figura 11), donde BLC posee la zona pasiva más prolongada y estable.

Finalmente, se concluye que el análisis cuantitativo confirma los resultados ilustrados por las pruebas de resistencia a la polarización lineal, Espectroscopía de Impedancia Electroquímica y curvas potenciodinámicas, en donde el ancho de ranura fue la variable que más afectó el comportamiento electroquímico de las muestras de Ti-6Al-4V, mientras que la distancia de separación entre las ranuras no generó cambios significativos en los resultados obtenidos durante el proceso experimental. Los diseños con ancho de línea de  $50\ \mu\text{m}$  presentaron las velocidades de corrosión más bajas con respecto al sustrato metálico, sobresaliendo significativamente el diseño D7, que sería la topografía lineal más deseada como biomaterial de todos los diseños patronados mediante grabado láser en este trabajo de investigación.

### 3. CONCLUSIONES

La geometría del grabado láser definida mediante ranuras paralelas induce cambios morfológicos que afectan la composición, la estructura, la humectabilidad y el comportamiento electroquímico de la aleación Ti-6Al-4V. El análisis SEM reveló la presencia de material salpicado en la topografía de la ranura y el microanálisis químico por EDS reflejó que este material redepositado son nuevos compuestos que se inducen durante el proceso de texturizado láser, los cuales afectan negativamente la resistencia a la corrosión de las superficies. Los diseños patronados exhibieron un comportamiento más hidrofóbico con respecto a la muestra no modificada (BLC).

La evaluación electroquímica de la aleación Ti-6Al-4V mediante las técnicas RPL, EIS y curvas de polarización potenciodinámicas indicó que las muestras texturizadas presentan una menor resistencia a la corrosión con respecto a la probeta BLC, debido a los nuevos compuestos inducidos por el láser y el recubrimiento Cermark™, como Mo, O<sub>2</sub>, Si, P y C, que al entrar en contacto con el SBF provocan una mayor reactividad química, ocasionado la liberación de iones que aumentan la sensibilidad a la corrosión. Los diseños D2, D3 y D4 obtuvieron los valores más altos de velocidad de corrosión, mientras que el diseño D7 con ancho de línea de 50 μm y distancia de separación de 500 μm, sobresalió por presentar el comportamiento más cercano a la muestra BLC con un aumento tan solo del 15.25% en la velocidad de corrosión. Este comportamiento puede asociarse a que la capa de óxido formada naturalmente es más estable en la probeta BLC debido a su vez a la ausencia de modificaciones superficiales y no interacción con elementos reactivos del patronado.

Se concluye que, en el comportamiento electroquímico de superficies de Ti-6Al-4V, el ancho de ranura es la característica más influyente de la geometría láser usada en este estudio, pues la distancia de separación entre líneas no mostró resultados significativos durante las pruebas electroquímicas, siendo D7 el diseño con las propiedades más adecuadas para un material con aplicaciones biomédicas.

#### 4. RECOMENDACIONES

Para futuras investigaciones se recomienda realizar un estudio de las superficies texturizadas de Ti-6Al-4V con la geometría lineal usada en este trabajo y con ancho de ranuras menores a 50  $\mu\text{m}$ , teniendo en cuenta el efecto de parámetros como la longitud de onda, la duración del pulso, la energía y frecuencia de impulso del láser en el comportamiento electroquímico. Además, evaluar el tiempo de inmersión de las muestras en SBF con el fin de observar cómo la formación de apatita afecta la resistencia a la corrosión del biomaterial; y en cultivos celulares para evaluar cómo estas modificaciones superficiales influyen en la respuesta celular. Se recomienda además realizar un estudio más minucioso del efecto del recubrimiento Cermark™ en el comportamiento electroquímico de las muestras, para descartar o no su uso en el patromaniento láser.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] YASZEMSKI, Michael, et al. *Biomaterials in Orthopedics*. Madison Avenue, New York: Marcel Dekker, Inc. 2004. 455 p. ISBN 0-8247-4294-X
- [2] TALAVERA JAUME, Iván D. Estudio de la corrosión de una aleación de Ti6Al4V. Caracas, 2007, Trabajo de grado (Ingeniero Metalúrgico) Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales.
- [3] ZITTER, H., y Plenk, J.H. The electroquimical behavior of metallic implant materials as an indicator of their biocompatibility. En: *Journal of Biomedical Materials Research*. Vol. 21, nro 7. (Julio,1987) p. 881-8961.
- [4] KOVACS, P. y DAVIDSON, J.A. Chemical and electrochemical aspects of the biocompatibility of titanium and its alloys, En: *Medical applications of titanium and its alloys: The material and biological issues*. Ann Harbor USA. 1996. p. 163-177. ISBN 0-8031-2010-9.
- [5] WILLIAMS, D. Corrosion of implants materials. En *Materials Science*. Vol. 6. (Agosto, 1976), p. 237-266.;
- [6] SUL, Young. T, et al. Characteristics of the surface oxides on turned and

electrochemically oxidized pure titanium implants up to dielectric breakdown: the oxide thickness, micropore configurations, surface roughness, crystal structure and chemical composition. En: *ELSEVIER* [base de datos en línea] Vol. 23, (Marzo, 2002); p. 11. [Citado el 10 de enero de 2016] Disponible en *Science Direct*

- [7] GIL, F., y PLANELL J. Aplicaciones biomédicas del titanio y sus aleaciones. Barcelona, 1991, Universidad Politécnica de Cataluña.
  
- [8] Gil F. Aleaciones ligeras. En: Ediciones Universidad Politécnica de Cataluña. 2001. p. 60-61, 67.
  
- [9] CAMARILLO V. Estudio in vivo de oseointegración en implantes dentales de Ti-6AL 4V con superficies modificadas. San Nicolás de los Garza, N.L, 2013, Tesis de Maestría (Maestro en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con especialidad en Materiales) Universidad Autónoma de Nuevo León. Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica.
  
- [10] OVIEDO, P. Desarrollo y caracterización de un recubrimiento con cerámica bioactiva para implantes dentales fabricados en Ti-6Al-4V. Bucaramanga, 2008. Trabajo de investigación (Magister en Ingeniería Metalúrgica). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingeniería Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.

- [11] ULERICH, J. P, et al. Modifications of Ti-6Al-4V surfaces by direct-write laser machining of linear grooves. [En línea].  
< <https://www.princeton.edu/~spikelab/papers/045.pdf>>[Citado el 12 de enero de 2016]
- [12] PFLEGING, W., et al. Laser surface textured titanium alloy (Ti-6Al-4V): Part 1 - Surface characterization. En: *ELSEVIER* [base de datos en línea]. Vol. 355 (Junio, 2015); p. 8. [citado el 15 de Octubre de 2016]. Disponible en *Science Direct*.
- [13] MIRHOSSEINI, et al. Laser surface micro-texturing of Ti-6Al-4V substrates for improved cell integration. En: *ELSEVIER* [base de datos en línea]. Vol. 253 (Marzo, 2007); p. 6. [citado el 20 de febrero de 2016]. Disponible en *Science Direct*
- [14] FASASI, A. Y., et al. Nano-second UV laser processed micro-grooves on Ti6Al4V for biomedical applications. En: *ELSEVIER* [base de datos en línea]. Vol. 29 (Mayo,
- [15] SANDOVAL, Anderson. Biofuncionalización de superficies Ti6Al4v mediante grabado láser. Bucaramanga, 2015, Trabajo de grado (Magister en Ingeniería de Materiales). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.

- [16] ZHOU, F., et al. Phenomenon of «contact guidance» on the surface with nano-micro-groove-like pattern and cell physiological effects. [En línea].  
< <https://core.ac.uk/download/pdf/12298.pdf>> [Citado el 17 de octubre de 2016]
- [17] TRTICA, M., et al. Surface modifications of a titanium implant by a picosecond Nd:YAG laser operating at 1064 and 532 nm. En: *ELSEVIER* [base de datos en línea]. (Junio, 2006); p. 6. [citado el 16 de febrero de 2016]. Disponible en *Science Direct*.
- [18] GAMBOA, J. R, et al. Linear fibroblast alignment on sinusoidal wave micropatterns. [En línea].  
<<http://www.rsc.org/images/loc/2012/pdf/W.3.98.pdf>> [Citado el 30 de marzo de 2016]
- [19] CHEN, J., et al. An investigation of the initial attachment and orientation of osteoblast-like cells on laser grooved Ti-6Al-4V surfaces. En: *ELSEVIER* [base de datos en línea]. Vol. 29, (Noviembre, 2008); p. 11. [citado el 26 de septiembre de 2016]. Disponible en *Science Direct*
- [20] FIORUCCI, M.P, LÓPEZ, A.J. y RAMIL, A. Comparative study of surface structuring of biometals by UV nanosecond Nd:YVO4 laser. En: *Journal of Advanced Manufacturing Technology* [base de datos en línea]. Vol. 75, (Julio, 2014); p. 11. [citado el 24 de Noviembre de 2016]. Disponible en *Springer Science & Business Media B.V.*

- [21] FIORUCCI, M.P, LÓPEZ, A. J, RAMIL, A. Surface modification of Ti6Al4V by nanosecond laser ablation for biomedical applications. En: *Journal of Physics*. [base de datos en línea]. Vol. 605, (2015); p. 7. [citado el 18 de septiembre de 2016]. Disponible en Inspec.
- [22] KUMARI, R., et al. Laser surface textured titanium alloy (Ti-6Al-4V) – Part II – Studies on bio-compatibility. En: *ELSEVIER* [base de datos en línea]. Vol. 357, (Diciembre, 2015); p. 9. [citado el 19 de septiembre de 2016]. Disponible en *Science Direct*.
- [23] DE ASSIS, S. L, WOLYNEC, S., COSTA I. Corrosion characterization of titanium alloys by electrochemical techniques. En: *ELSEVIER* [base de datos en línea]. Vol. 51, (2016); p. 5. [citado el 13 de marzo de 2016]. Disponible en *Science Direct*.
- [24] GENESCA, J., et al. Electrochemical studies on the stability and corrosion resistance of titanium-based implant materials. En: *ELSEVIER* [base de datos en línea]. Vol. 22, (Junio, 2001); p. 5. [citado el 24 de junio de 2016]. Disponible en *Science Direct*.
- [25] TAMILSELVI, S., Raman, V., y RAJENDRAN, N. Corrosion behaviour of Ti-6Al-7Nb and Ti-6Al-4V ELI alloys in the simulated body fluid solution by electrochemical impedance spectroscopy. En: *ELSEVIER* [base de datos en línea]. Vol. 52, (Agosto, 2006); p. 8. [citado el 31 de octubre de 2016]. Disponible en *Science Direct*.

- [26] AMERICAN SOCIETY OF TESTING MATERIALS, Standard Specification for Wrought Titanium-6Aluminum-4Vanadium ELI (Extra Low Interstitial) Alloy for Surgical Implant Applications. ASTM F136-12a, 2012.
- [27] AMERICAN SOCIETY OF TESTING MATERIALS, Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens 1. ASTM. E3-11, 2011.
- [28] RODIL, S. E. Modificación Superficial De Biomateriales Metálicos. Vol. 29, (Junio, 2009) [En línea]. <[http://www.scielo.org.ve/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0255-69522009000200002](http://www.scielo.org.ve/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0255-69522009000200002)> [Citado el 14 de noviembre de 2016].
- [29] SANDOVAL AMADOR, A., et al. HOS cell adhesion on Ti6Al4V surfaces texturized by laser engraving. En: *Journal of physics* [base de datos en línea]. Vol. 687, (2016); p. 5. [citado el 20 de Octubre de 2016]. Disponible en *Inspec*.
- [30] NOVA TELLO, O. A., y TRASLAVIÑA PASTRANA, L. Evaluación del comportamiento electroquímico de superficies de Ti6Al4V patronadas por ablación láser inmersa en solución Hanks. Bucaramanga, 2015. Trabajo de grado (Ingeniero Metalúrgico). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingeniería Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.

- [31] KOKUBO,T. y TAKADAMA H. How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity? En: *ELSEVIER* [base de datos en línea]. Vol. 27. (junio, 2006); p. 9. [Citado el 10 de marzo de 2016] Disponible en *Science Direct*.
- [32] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. Standard Practice for Microetching Metals and Alloys ASTM E-407. [en línea]  
< <https://www.astm.org/Standards/E407.htm> > [Citado el 20 de febrero de 2016].
- [33] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. Standard reference method for making potentiostatic and potentiodynamic anodic polarisation measurements. ASTM G-5. [en línea]  
<<https://www.astm.org/Standards/G5.htm>> [Citado el 20 de febrero de 2016].
- [34] METIKOŠ-HUKOVIĆ, M.; KWOKAL A. y PILJAC, J. The influence of niobium and vanadium on passivity of titanium-based implants in physiological solution. En: *ELSEVIER* [base de datos en línea]. Vol. 24. (septiembre, 2003); p. 10. [Citado el 15 de marzo de 2016] Disponible en *Science Direct*.
- [35] BIZI-BANDOKI, P., et al. Modifications of roughness and wettability properties of metals induced by femtosecond laser treatment. En: *ELSEVIER* [base de datos en línea]. Vol. 257. (abril, 2011); p. 5. [Citado el 15 de marzo de 2016] Disponible en *Science Direct*.

- [36] RUIZ-CABELLO, F. Efecto de la rugosidad y heterogeneidad superficial en fenómenos de mojado. Granada, 2009. Tesis doctoral (grado de Doctor) Universidad de Granada. Departamento de Física Aplicada.
- [37] CHOI, W., et al. A modified Cassie-Baxter relationship to explain contact angle hysteresis and anisotropy on non-wetting textured surfaces. En: ELSEVIER [base de datos en línea]. Vol. 339. (noviembre, 2009); p. 8. [Citado el 8 de marzo de 2016] Disponible en *Science Direct*.
- [38] MENDOZA, Juan; DURAN, Ruben y GENESCA, Joan. Espectroscopía de impedancia electroquímica en corrosión. 2008. [en línea]  
< <http://depa.fquim.unam.mx/labcorr/libro/Manual-EIS-IMP-UNAM.PDF> >  
[Citado el 11 de octubre de 2016]
- [39] BARD, A. y FAULKNER, L. Electrochemical methods Fundamentals and Applications. New York (USA). WILEY. 2000. p.864 ISBN: 978-0-471-04372-0

## BIBLIOGRAFÍA

COSTILA, S., et al. Surface modifications induced by pulsed-laser texturing- Influence of laser impact on the surface properties. En: *ELSEVIER* [base de datos en línea]. Vol. 288. (2014); p. 8. [Citado el 11 de marzo de 2016] Disponible en *Science Direct*.

DEE, K., PULEO, D. y R. BIZIOS. An Introduction to tissue-biomaterial interactions. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons Inc, 2002

DEMIR, A.G., MARESSA, P. y PREVITAL, B. Fibre laser texturing for surface functionalization. En: *ELSEVIER* [base de datos en línea]. Vol. 41. (octubre, 2013); p. 10. [Citado el 15 de mayo de 2016] Disponible en *Science Direct*.

GOMEZ RAMÍREZ, Javier. Citotoxicidad y adhesión de células humanas de osteosarcoma, HOS, sobre cerámicas bioactivas depositadas mediante precipitación en solución acuosa sobre Ti6Al4V. Bucaramanga, 2009, Trabajo de grado (Magister en Ingeniería Área: Ingeniería Metalúrgica) Universidad Industrial De Santander. Facultad De Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela De Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Disponible en:

< <http://tangara.uis.edu.co/biblioweb/>>

GONZALEZ, J.E. y MIRZA-ROSCA, J.C. Study of the corrosion behavior of titanium and some of its alloys for biomedical and dental implant applications. En: *ELSEVIER*

[en línea]. Vol. 471, nro.144 (junio, 1999). Disponible en:  
<<http://www.elsevier.nl/ocate/jelechem>> [Citado el 24 de febrero de 2016]

GYÖRGYÉY, A., et al. Attachment and proliferation of human osteoblast-like cells (MG-63) on laser-ablated titanium implant material. En: *ELSEVIER* [base de datos en línea]. Vol. 33. (junio, 2013); p. 9. [Citado el 10 de mayo de 2016] Disponible en *Science Direct*.

JONES, Denny. Principles and prevention of corrosion. London (UK): Prentice-Hall Inc, 1992. 583 p. ISBN 0-13-359993-0.

PETERSEN, D., LEMONS, J. y LUCAS, L. Comparative evaluations of surface characteristics of cp titanium, Ti-6Al-4V and Ti-15Mo-2.8Nb-0.2Si (Timetal® 21SRx). En: *Journal of ASTM International* [en línea]. Vol. 2, nro. 9 (octubre, 2005) Disponible en:

< <http://www.astm.org> > [Citado el 25 de febrero de 2016]

PIRATOBA, Ulises; MARIÑO, Álvaro y OLAYA, John. Impedancia electroquímica interpretación de diagramas típicos con circuitos equivalentes. En: *Revista Dyna* [en línea]. Vol.68, nro.54 (junio, 2002). Disponible en:

<<http://www.revistas.unal.edu.co/index.php/dyna/article/view/25578/26049%3A%3Apdf>> [Citado el 24 de febrero de 2016].

S. BÁEZ, J. L., et al. La espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) aplicada al estudio del mecanismo de la corrosión en caliente por sales fundidas. En: PLOS ONE [en línea]. Vol. 71, nro.144 (noviembre, 2004). Disponible en:

<<http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=49614405>> [Citado el 25 de febrero de 2016].

SONNTAG, R., et al. Fatigue Performance of Medical Ti6Al4VAlloy after Mechanical Surface Treatments. En: PLOS ONE [en línea]. Vol. 10, (marzo, 2015). Disponible en: <<https://www.plos.org/>> [Citado el 25 de febrero de 2016]

TSUKAMOTOA, M., et al. Periodic microstructures produced by femtosecond laser irradiation on titanium plate. En: ELSEVIER [base de datos en línea]. Vol. 80. (2006); p. 5. [Citado el 10 de marzo de 2016] Disponible en *Science Direct*.

VOISEY, K.T., et al. Effect of Q-switched laser surface texturing of titanium on osteoblast cell response. En: ELSEVIER [base de datos en línea]. Vol. 56. (2014); p. 10. [Citado el 10 de marzo de 2016] Disponible en *Science Direct*.

VOROBIEV, A.Y. y GUO, C. Femtosecond laser structuring of titanium implants. En: ELSEVIER [base de datos en línea]. Vol. 253. (marzo, 2007); p. 9. [Citado el 9 de mayo de 2016] Disponible en *Science Direct*.

## ANEXOS

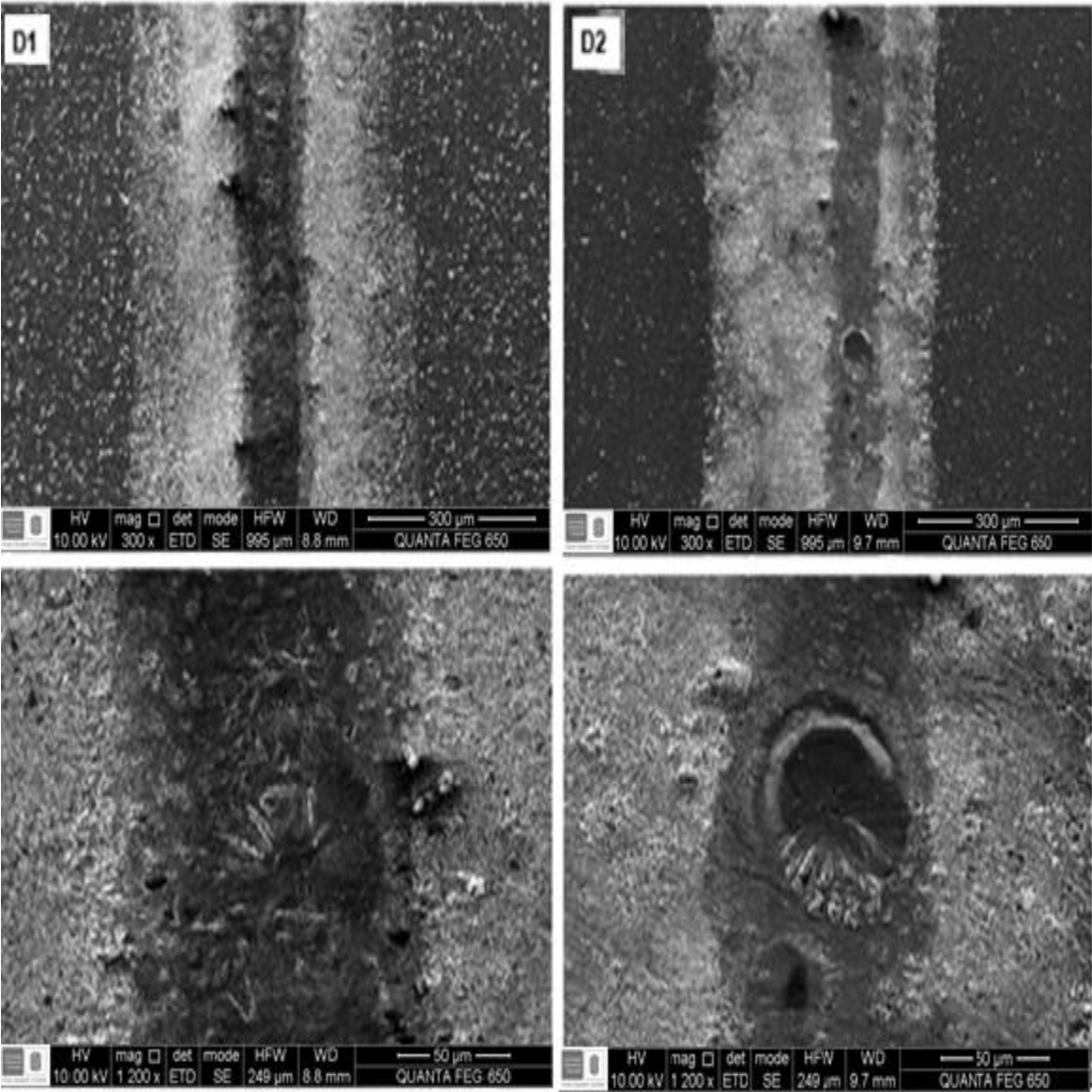
**Anexo A. Composición química de la aleación Ti-6Al-4V obtenida mediante espectroscopia de emisión óptica comparada con la establecida según la norma ASTM F136**

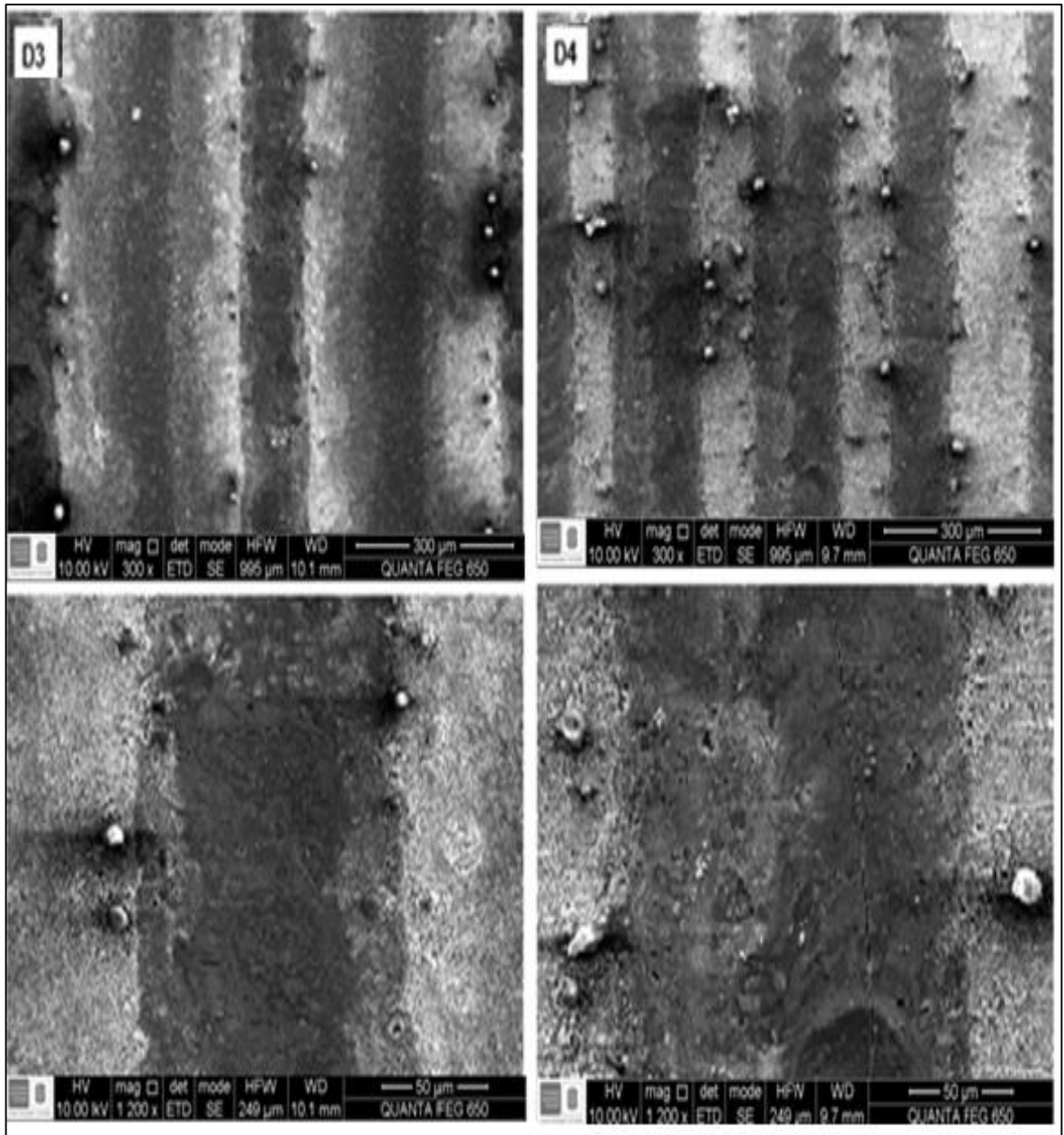
<b>Composición (%)</b>	<b>C</b>	<b>Fe</b>	<b>N</b>	<b>H</b>	<b>S</b>	<b>O</b>	<b>Al</b>	<b>V</b>	<b>Ti</b>
	<b>Máx.</b>	<b>Máx.</b>	<b>Máx.</b>	<b>Máx.</b>	<b>Máx.</b>	<b>Máx.</b>	<b>Máx.</b>	<b>Máx.</b>	<b>Balance</b>
<b>Aleación de estudio</b>	-	0.183	-	-	0.342	-	6.102	4.119	88.66
<b>ASTM F136</b>	0.08	0.25	0.05	0.012	-	0.13	5.5-6.5	3.5-4.5	Balance

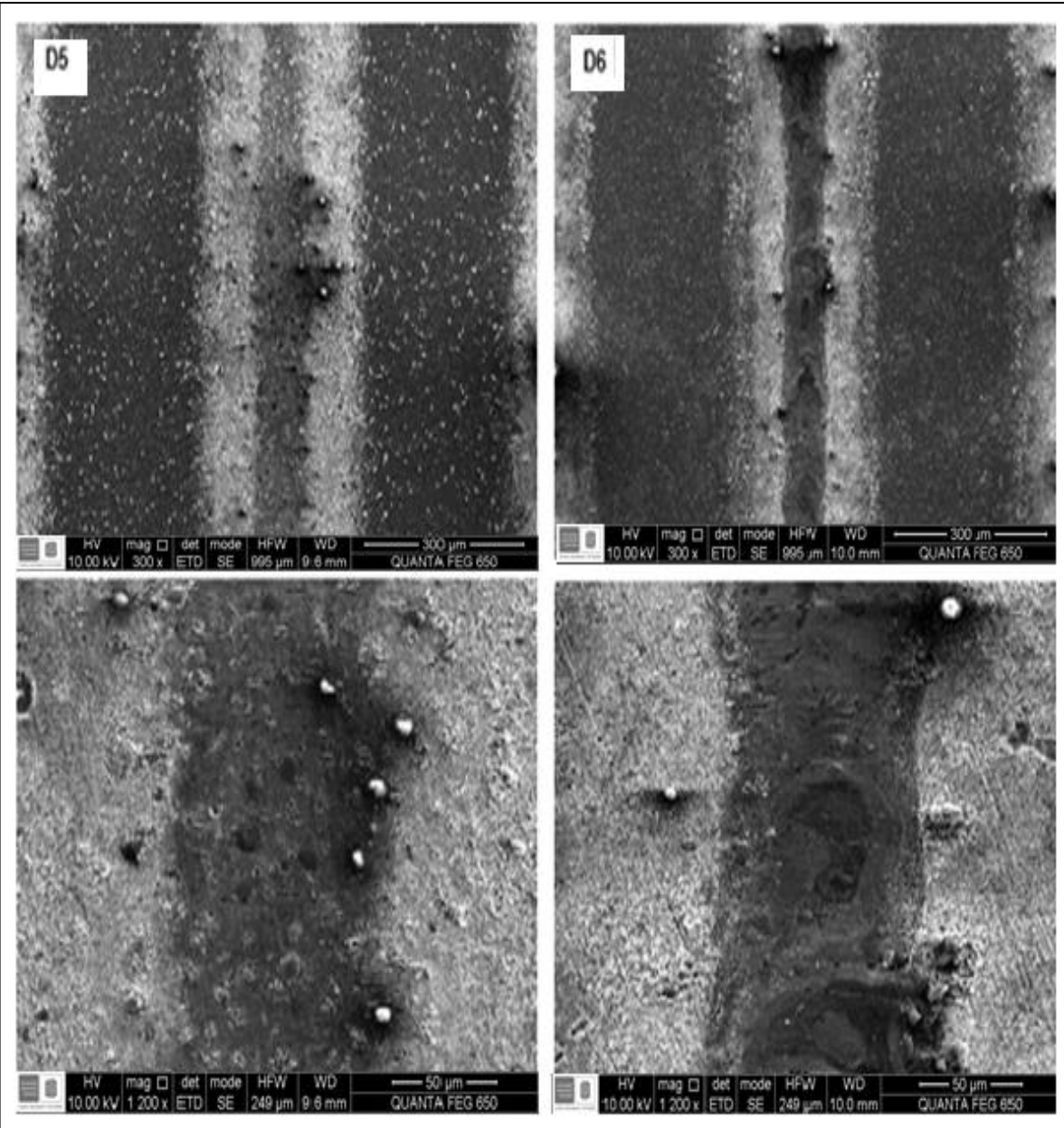
## Anexo B. Reactivos utilizados para la preparación de la solución SBF

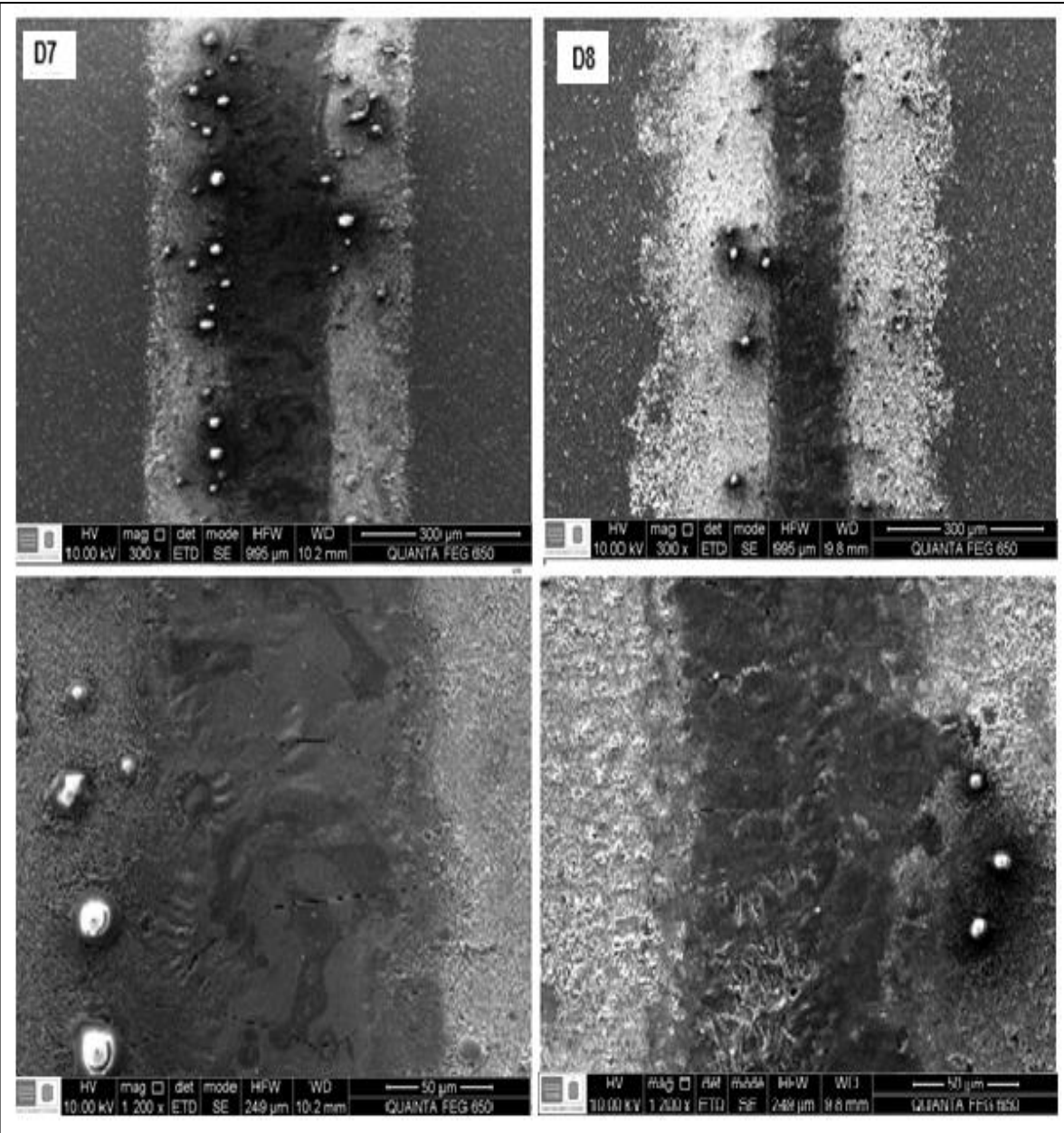
Orden	Reactivo	Cantidad
1	NaCl	7.996 g
2	NaHCO <sub>3</sub>	0.350 g
3	KCl	0.224 g
4	K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> 3H <sub>2</sub> O	0.228 g
5	MgCl <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O	0.305 g
6	1 kmol/m <sup>3</sup> HCl	40 cm <sup>3</sup>
7	CaCl <sub>2</sub>	0.278 g
8	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.071 g
9	(CH <sub>2</sub> OH) <sub>3</sub> CNH <sub>2</sub>	6.057 g
10	1 kmol/m <sup>3</sup> HCl	Cantidad apropiada para ajustar el Ph

**Anexo C. Micrografías electrónicas de barrido de las superficies de Ti-6Al-4V de los distintos diseños patronados mediante grabado láser**

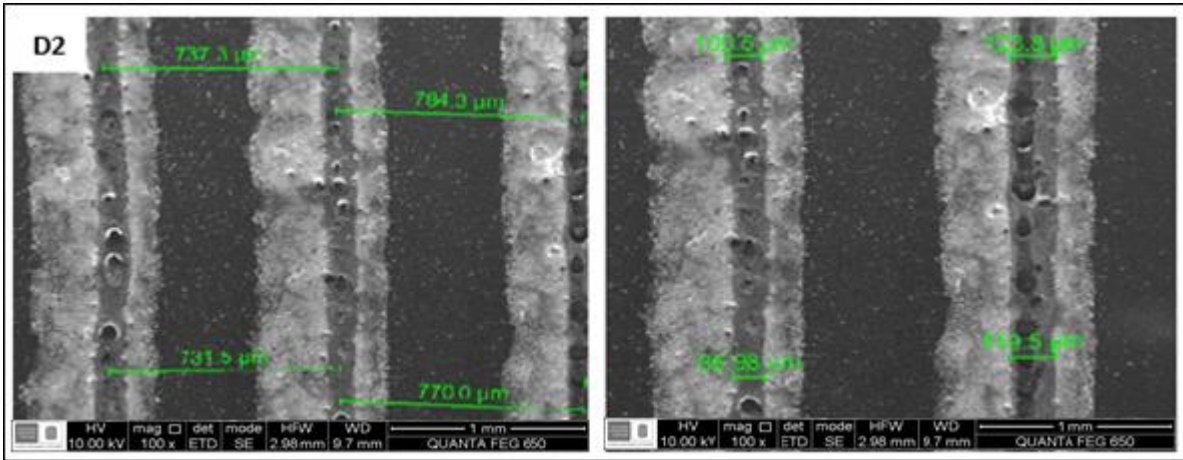
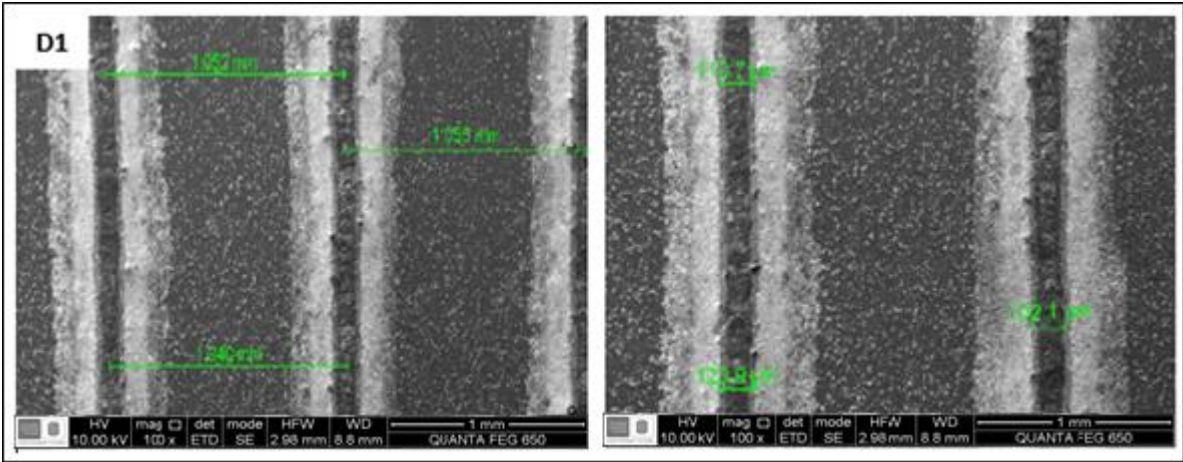


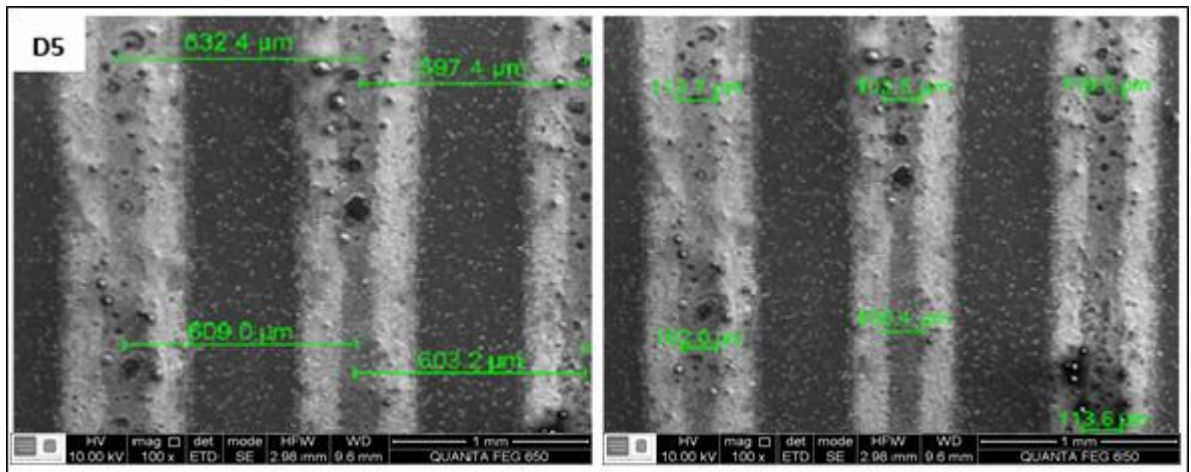
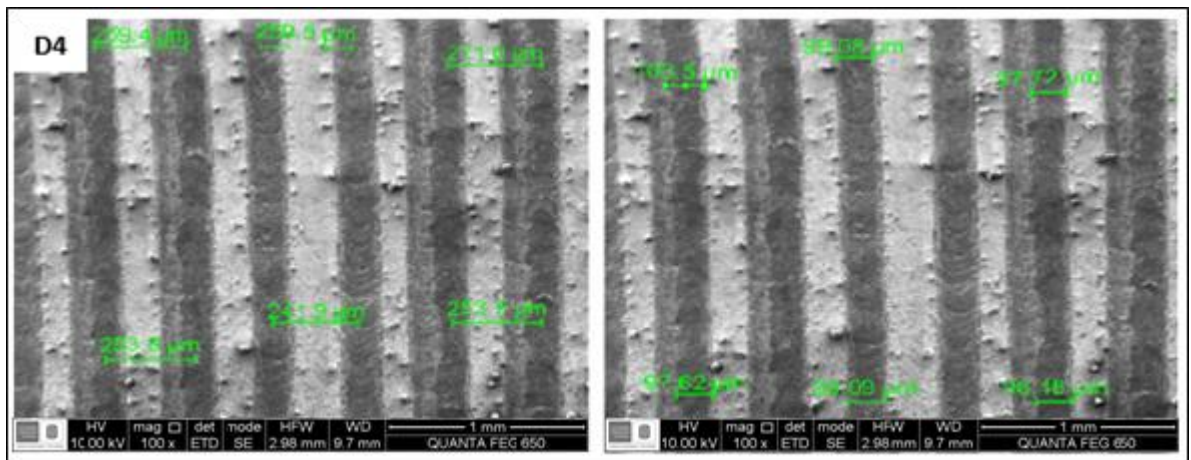
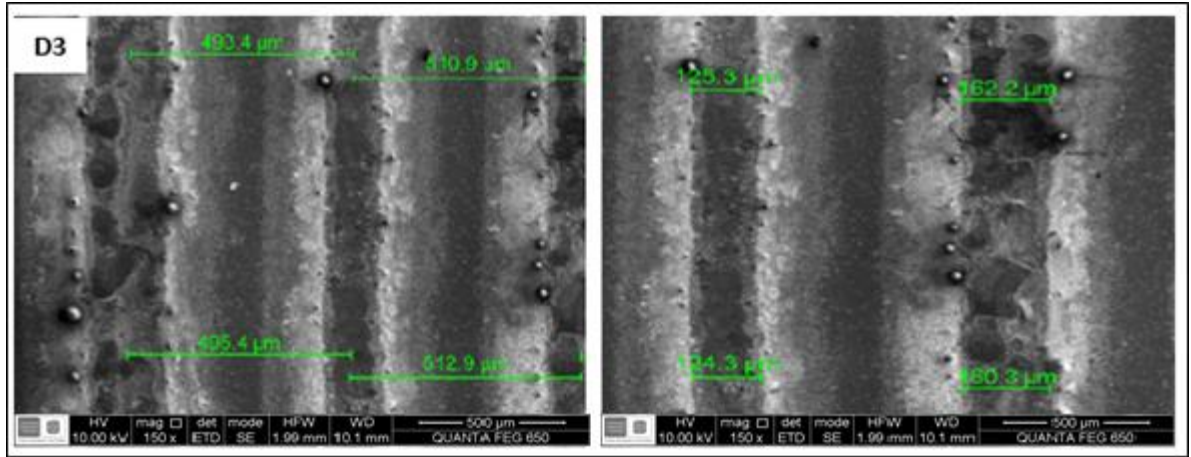


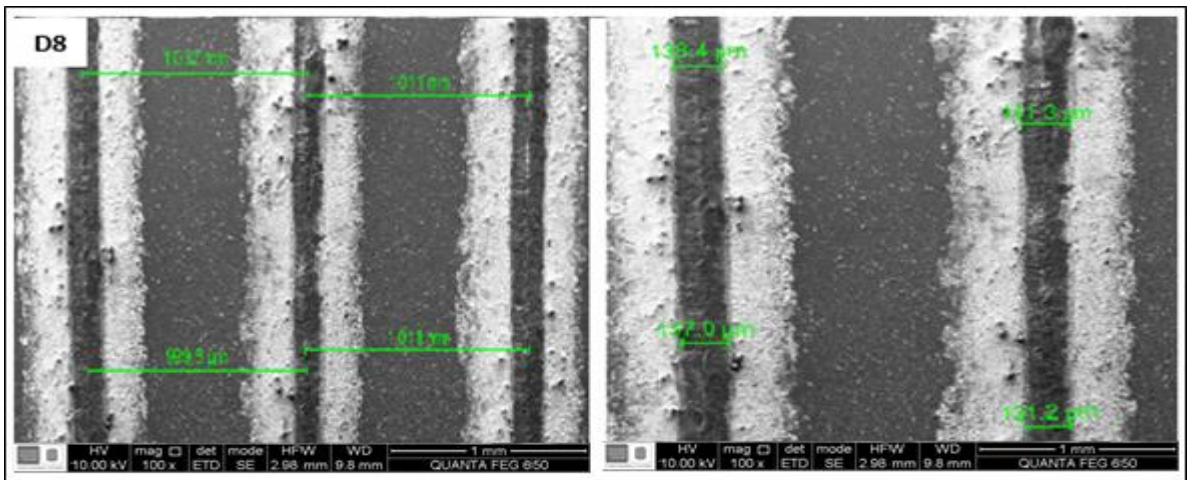
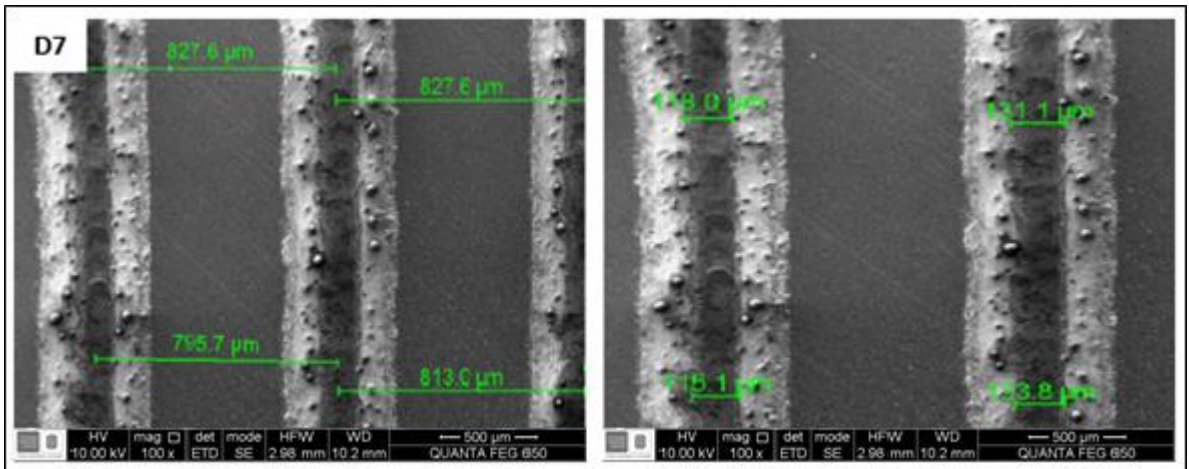
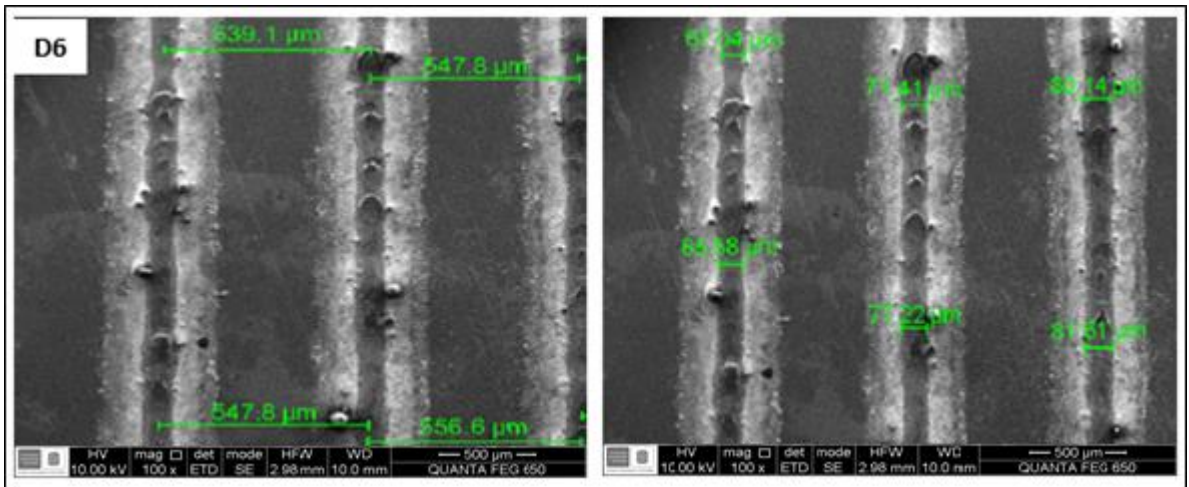




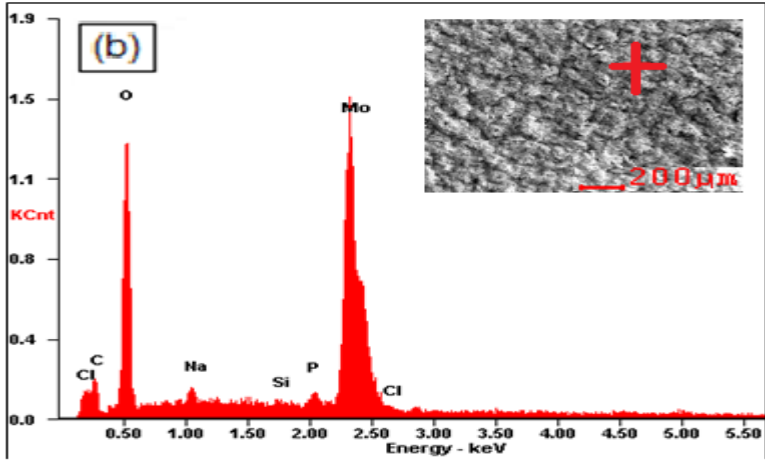
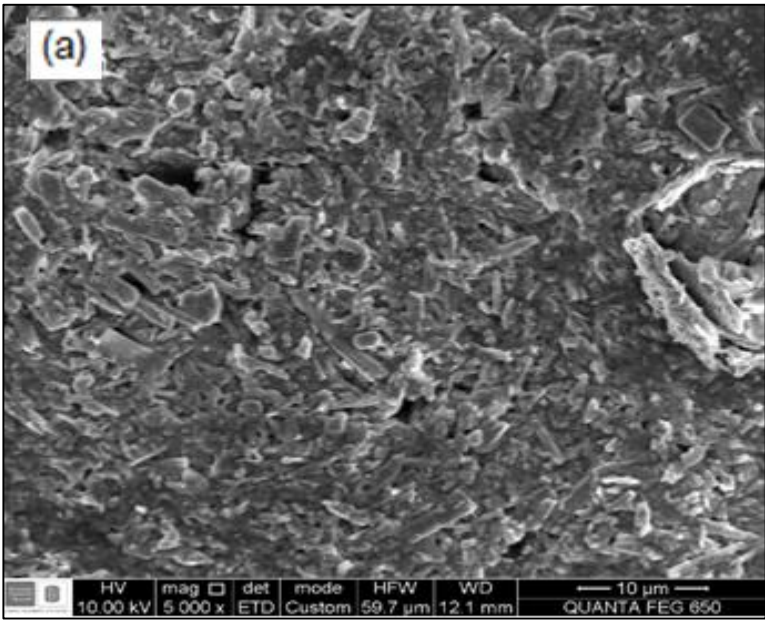
Anexo D. Dimensiones obtenidas por SEM de los diseños patronados sobre las superficies de Ti-6Al-4V utilizando el equipo LasePro X380-RX





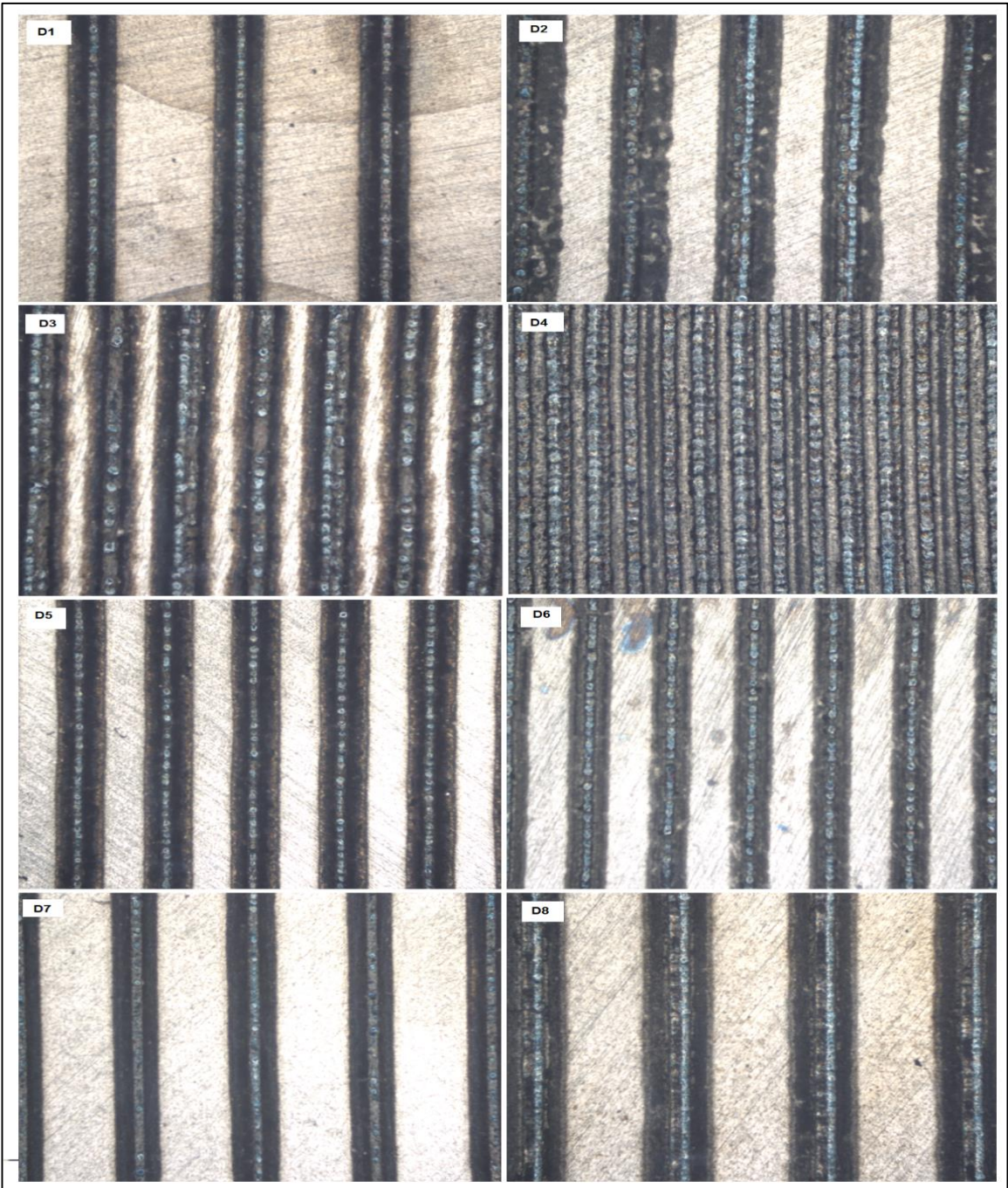


Anexo E. Superficie de Ti-6Al-4V recubierta por Cermark TM. (a) Micrografía electrónica de barrido y (b) el espectro de energía dispersiva.

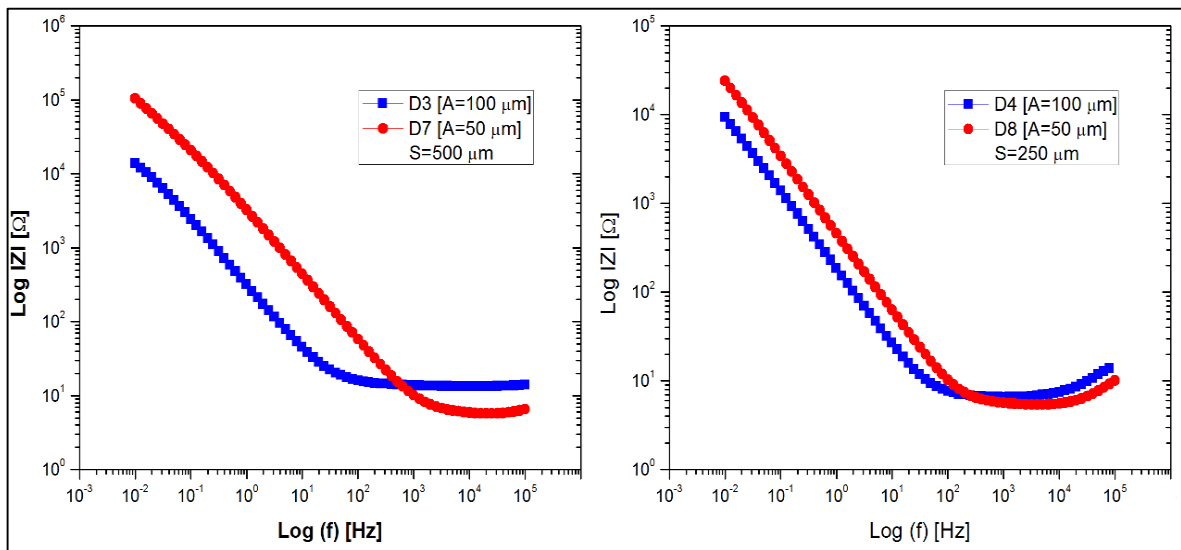
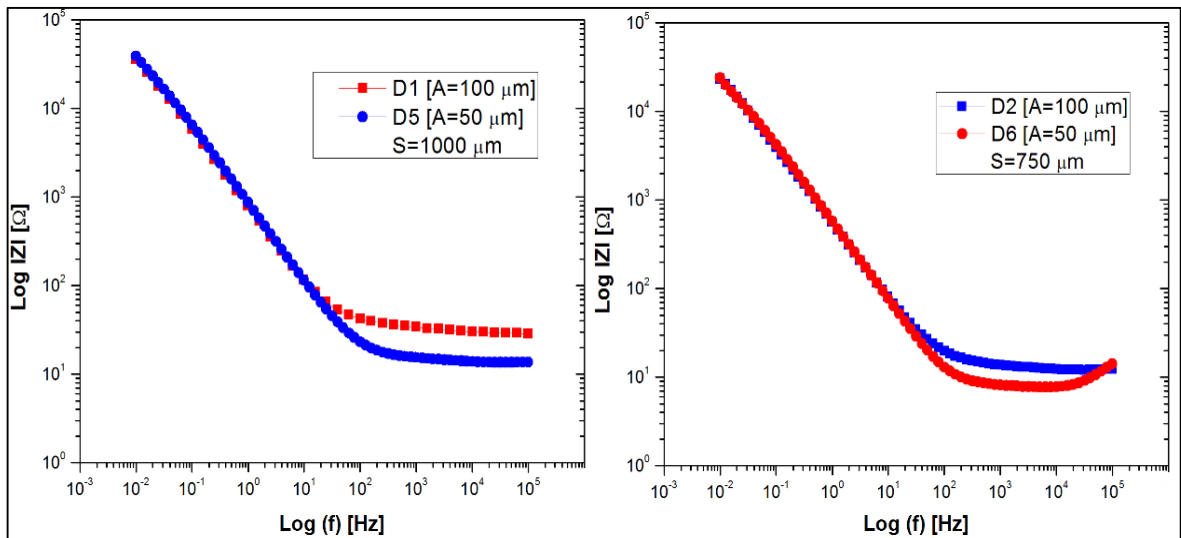


<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	04.57	13.50
<i>OK</i>	26.62	59.05
<i>NaK</i>	00.97	01.49
<i>SiK</i>	00.39	00.50
<i>PK</i>	00.34	00.39
<i>MoL</i>	66.71	24.67
<i>ClK</i>	00.40	00.40
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

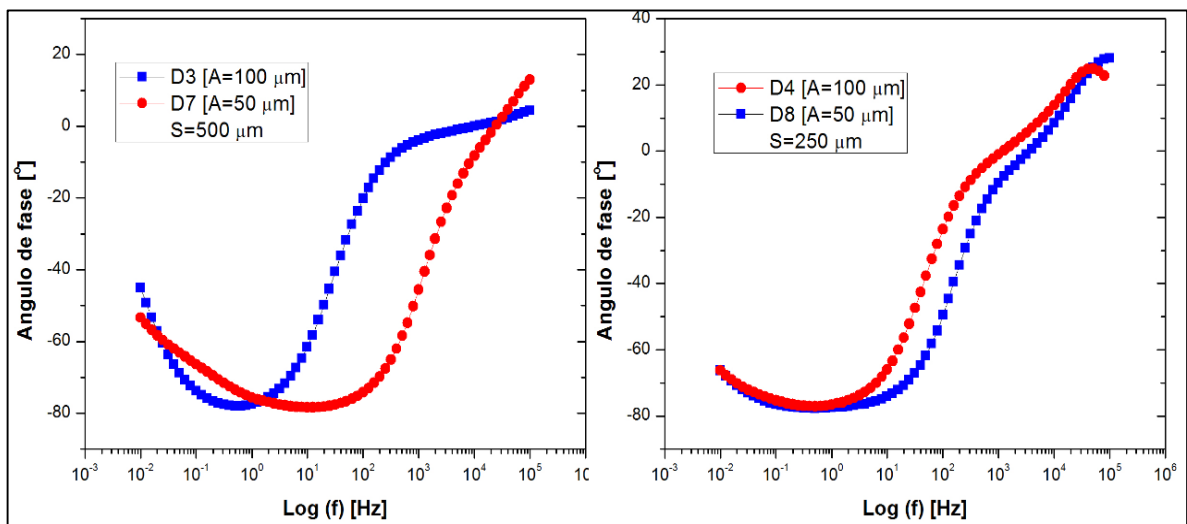
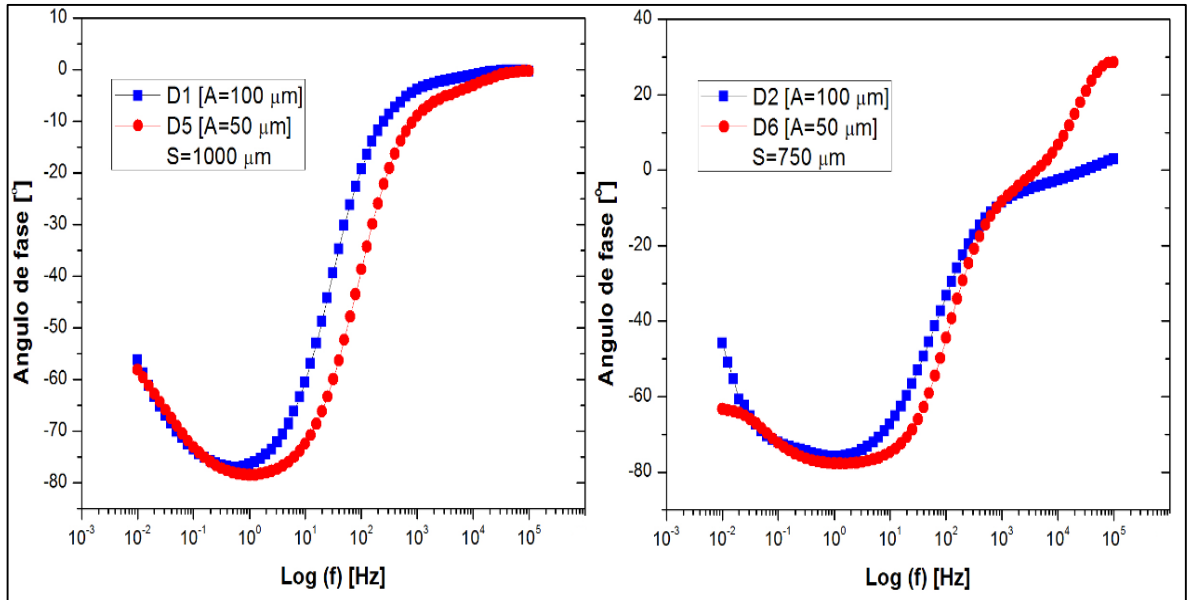
**Anexo F. Micrografías 2D de los diferentes diseños realizados sobre la superficie de la aleación Ti-6Al-4V en contacto con SBF**



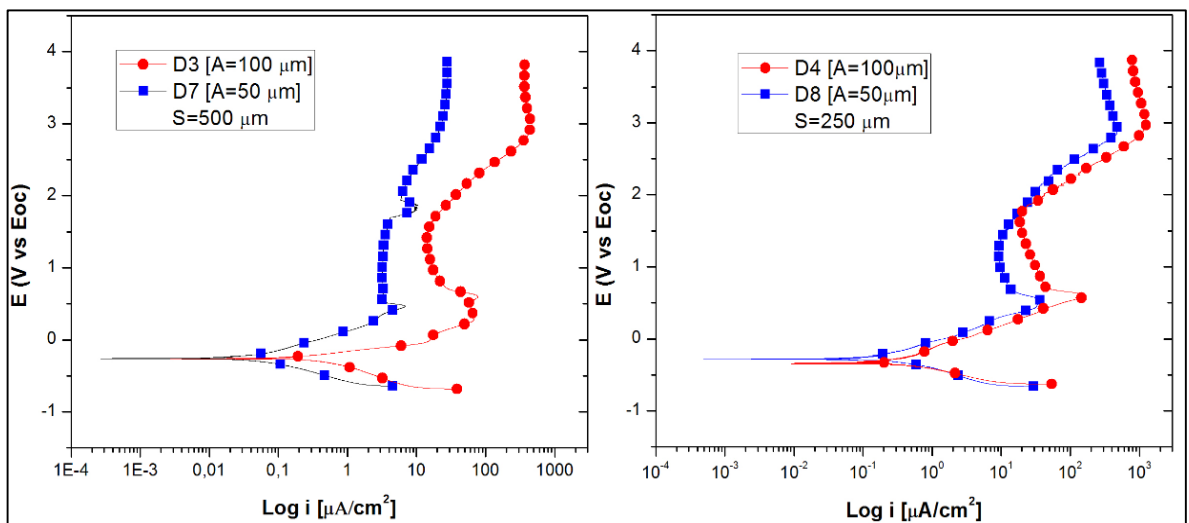
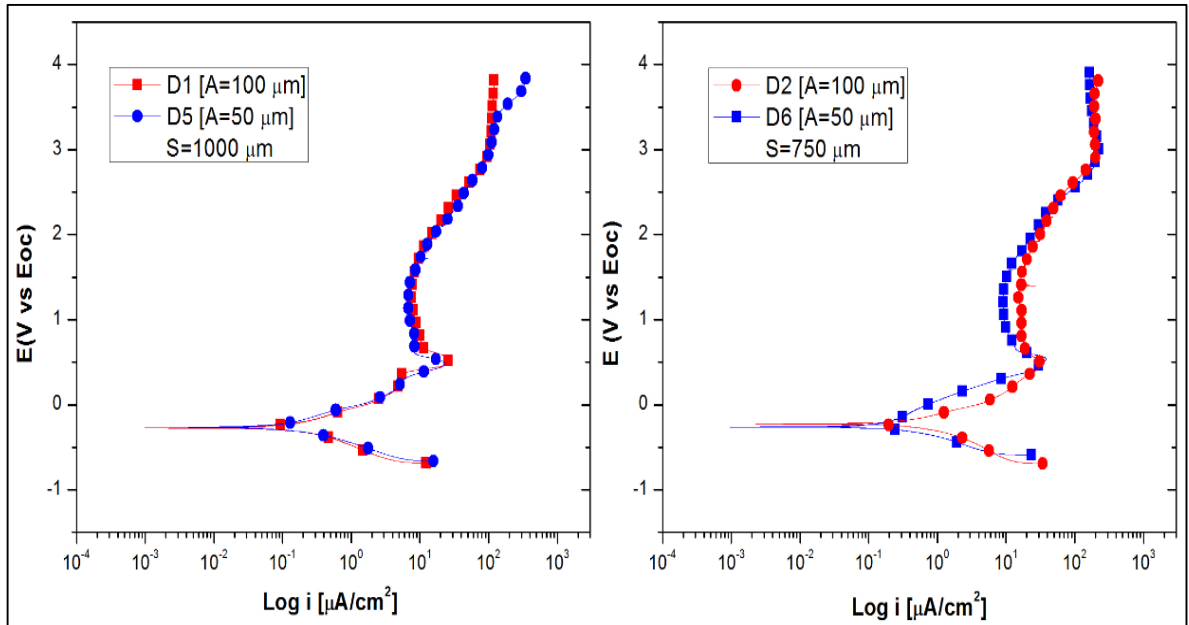
**Anexo G. Diagrama de Bode del espectro de impedancia de los diferentes patrones realizados sobre la superficie de la aleación Ti-6Al-4V en contacto con SBF para las distintas distancias de separación entre ranuras**



**Anexo H. Ángulo de fase de los diferentes patrones realizados sobre la superficie de la aleación Ti-6Al-4V en contacto con SBF para las distintas distancias de separación entre ranuras**



**Anexo I. Curvas de polarización potenciodinámicas de los diferentes diseños realizados sobre las superficies de la aleación Ti-6Al-4V en contacto con SBF para las distintas distancias de separación entre ranuras**



**Anexo J. Equipos utilizados durante la realización del proyecto de investigación.**

EQUIPO	APLICACIÓN
Potenciostato/Galvanostato GAMRY INSTRUMENTS 600	Pruebas electroquímicas
Baño ultrasónico ULTRASONIC LC 30 H	Limpieza de las muestras patronadas
Microscopio Electrónico de barrido QUANTA FEG 650 laboratorio de Microscopia Sede Guatiguara	Análisis morfológico del patronamiento sobre la superficie de la aleación de Ti6AlV
Tensiómetro Dataphysics OCA 15EC	Equipo para medición del ángulo de contacto
El Ph-metro Hach sensION 3 Benchtop pH/mV Meter, 110 VAC	Medición del Ph del SBF
Baño termostatado MERMMERT	Preparación del SBF
Balanza METTLER TOLEDO modelo PB3002	Pesado de reactivos para la preparación del SBF
Equipo LasePro X380-RX	Patronamiento de las muestras mediante ablación láser
Incubadora MMM-Group modelo 600M	Mantener a 37°C las pruebas electroquímicas