

COMPORTAMIENTO MICROTRIBOLÓGICO DE RECUBRIMIENTOS Ca-P Y Ca-P-Si OBTENIDOS POR LA TÉCNICA DE ANODIZADO POR PLASMA ELECTROQUÍMICO (APQ) SOBRE LA ALEACIÓN Ti6Al4V ELI

EDWIN BOHÓRQUEZ GUARÍN

ALITH GIOVANNA BARRERA ORTEGA

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

2011

COMPORTAMIENTO MICROTRIBOLÓGICO DE RECUBRIMIENTOS Ca-P Y Ca-P-Si OBTENIDOS POR LA TÉCNICA DE ANODIZADO POR PLASMA ELECTROQUÍMICO (APQ) SOBRE LA ALEACIÓN Ti6Al4V ELI

EDWIN BOHÓRQUEZ GUARÍN

ALITH GIOVANNA BARRERA ORTEGA

Trabajo de Grado Modalidad Investigación, presentado como requisito para optar al título de Ingeniero Metalúrgico

Director

Ph.D HUGO ARMANDO ESTUPIÑÁN

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

2011

DEDICATORIA

A Nuestro señor Jesucristo por ser mi amigo incondicional desde que ingresé a la Universidad y por permitirme alcanzar este logro en mi vida profesional.

A mi madre Ana María Ortega Vanegas, quien con sus consejos siempre sabios, ha guiado mi caminar hasta el día de hoy. A mis abuelas Olinta Solano y Alith Vanegas, quienes estuvieron siempre dispuestas a escucharme y con una voz de aliento hicieron acto de presencia en estos cinco años de estudios en Bucaramanga. A mis amados hermanos: Sebas, Mili, Vale y Andrea, quienes fueron inspiración y fuerza en los momentos difíciles. A mi tío julio Cesar quien me impulsó y ayudó económicamente para Estudiar Ingeniería Metalúrgica. A mi Titi y a mi tía Giovanna quienes siempre fueron para mí un apoyo. A mi papá y a mi Abuela Maxima, quienes disfrutaban conmigo de esta meta culminada.

A mis amigos Lucho, Jas, Jeimi, Yurany, y Edwin quienes siempre estuvieron atentos y prestos a ayudarme cuando los necesitaba.

Alith Giovanna Barrera Ortega

DEDICATORIA

Dedico este logro principalmente a Dios quien me dio el potencial, en sus manos puse mis recursos y como resultado logré transformar mi ambiente.

A mis padres y hermanos que desde la distancia me acompañaron y me apoyaron, su voz de aliento fue siempre la luz en los momentos de oscuridad. A mi familia que de una u otra forma me apoyaron. A la familia Portilla Galván quienes se convirtieron en mis segundos padres, hermanos y amigos.

A mis amigos y compañeros Giovanni, Diana, Camilo, Jhon, Ximena, Jorge, Cheín, Juliana, Freddy y Alith con quienes compartí los buenos y malos momentos que nos permitieron crecer personal y profesionalmente.

“Las ciencias tienen las raíces amargas, pero muy dulces los frutos” (Aristóteles)

Edwin Bohórquez Guarín

AGRADECIMIENTOS

A los profesores Hugo Armando Estupiñán, Darío Yesid Peña B. y Custodio Vásquez, por direccionar nuestro trabajo durante el tiempo de desarrollo de este proyecto investigativo.

A todo el talento humano del Grupo de Investigaciones en Corrosión GIC-UIS, quienes con paciencia y entusiasmo nos transmitieron sus conocimientos y sugerencias respecto a la investigación. Al Grupo de investigación de Óptica y Tratamiento de Señales (GOTS) quienes nos colaboraron en el desarrollo de este proyecto.

CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN	21
1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	22
2. OBJETIVOS	23
2.1 OBJETIVO GENERAL	23
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	23
3. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	24
3.1 ALEACIÓN Ti6Al4V ELI	24
3.1.1 Composición química de la aleación Ti6Al4V ELI	24
3.1.2 Microestructura de la aleación Ti6Al4V ELI	25
3.1.3 Aplicaciones de la aleación Ti6Al4V ELI	26
3.1.4 Limitaciones de la aleación Ti6Al4V ELI	27
3.2 TÉCNICA DE MODIFICACIÓN SUPERFICIAL	27
3.2.1 Anodizado por Plasma Electroquímico (APQ)	28
3.3 TRIBOLOGÍA	34
3.3.1 Fricción	34
3.3.2 Desgaste	35
3.3.3 Contacto Deslizante (Ensayo de Rayado)	36
3.4 TRIBOCORROSIÓN	39
4. METODOLOGÍA Y DESARROLLO EXPERIMENTAL	44
4.1 REVISIÓN, CLASIFICACIÓN Y ANÁLISIS BIBLIOGRÁFICO	45
4.2 SELECCIÓN DE VARIABLES Y DISEÑO EXPERIMENTAL	45
4.3 PREPARACIÓN DE SUPERFICIES	46
4.3.1 Preparación de Muestras	46

4.3.2 Recubrimientos obtenidos por la técnica de Anodizado por Plasma Electroquímico (APQ).....	46
4.4 TRATAMIENTO TÉRMICO DE CRISTALIZACIÓN	47
4.5 CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE LAS MUESTRAS.....	47
4.5.1 Metalografía	47
4.5.2 Perfilometría	48
4.5.3 Morfología y composición.....	48
4.6 MONTAJE Y CALIBRACIÓN DEL TRIBÓMETRO Y DEL POTENCIOSTATO GALVANOSTATO	48
4.6.1 Preparación de Identadores	51
4.6.2 Preparación del electrolito para las pruebas electroquímicas	51
4.7 PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS Y DE DESGASTE.....	52
4.8 DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE DESGASTE-CORROSIÓN	
53	
5.1 CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA	54
5.1.1 Metalografía	54
5.1.2 Perfilometría	55
5.2 ANÁLISIS DE ESTABILIDAD DE LA DOBLE CAPA POR EIE.....	61
5.2.1 Diagramas de Bode.....	61
5.2.2 Diagramas de Nyquist	66
5.3 PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS Y DESGASTE CORROSION.....	73
5.3.1 Resistencia a la Corrosión en SBF.....	73
5.3.2 Desgaste-Corrosión de los Recubrimientos	74
5.3.3 Efecto de la Velocidad.....	77
5.3.4 Determinación de Parámetros de Desgaste-Corrosión	80
6. CONCLUSIONES	88

7. RECOMENDACIONES	90
BIBLIOGRAFÍA	91
ANEXOS.....	97

LISTAS DE TABLAS

pág.

Tabla 1 Composición química nominal de la aleación Ti6Al4V ELI según ASTM F136	25
Tabla 2 Valores de extrapolación de Tafel de las muestras tratadas y sin tratar	74

LISTAS DE FIGURAS

	pág.
Figura 1 Estructura “Mill-annealed” de la aleación Ti6Al4V ELI	26
Figura 2 Diagrama de flujo de la metodología seguida durante el desarrollo de la investigación	44
Figura 3 Microscopio Óptico Olympus	48
Figura 4 Celda Electroquímica	49
Figura 5 Tribómetro	50
Figura 6 Identadores de hueso cortical liofilizado	51
Figura 7 Metalografía de contraste de la aleación Ti6Al4V	54
Figura 8 Imágenes 3D de Microscopía de Fuerza Atómica AFM de superficies de (a) Recubrimiento Ca-P sin tratamiento de cristalización. (b) Recubrimiento Ca-P-Si sin tratamiento de cristalización. (c) Recubrimiento Ca-P con tratamiento de cristalización y (d) Recubrimiento Ca-P-Si con tratamiento de cristalización. (20um x 20um)	55

Figura 9 Rugosidad aritmética de las superficies de Ti6Al4V y recubrimientos de Ca-P y Ca-P-Si obtenidos por APQ antes y después de tratamiento Térmico de cristalización	56
Figura 10 Micrografías SEM. Morfología de los recubrimientos APQ en electrolito sin (a) y con (b) adición de silicato, antes y después de tratamiento térmico 600°C-1 hora.	59
Figura 11 Micrografías SEM. Corte transversal de los recubrimientos APQ en electrolito sin (a) y con (b) adición de silicato, antes y después de tratamiento térmico 600°C- 1 hora.	60
Figura 12 Espectro EDS de los recubrimientos APQ en electrolito sin (a) y con (b) adición de silicato, tomas superficial y transversal después de tratamiento térmico 600°C- 1 hora.	60
Figura 13 Diagrama de Bode de los recubrimientos de Ca-P antes y después de las pruebas de rayado.	62
Figura 14 Diagrama de Bode de los recubrimientos de Ca-P-Si antes y después de las pruebas de rayado	65
Figura 15 Diagrama de Nyquist de los recubrimientos de Ca-P antes y después de las pruebas de rayado	67
Figura 16 Diagrama de Nyquist de los recubrimientos de Ca-P-Si antes y después de las pruebas de rayado	67
Figura 17 Circuito equivalente para el sistema Ca-P sobre la aleación Ti6Al4V sin rayado	68

Figura 18 Circuito equivalente para el sistema Ca-P sobre la aleación Ti6Al4V después del ensayo de rayado	69
Figura 19 Circuito equivalente para el sistema Ca-P-Si sobre la aleación Ti6Al4V sin rayado	70
Figura 20 Circuito equivalente para el sistema Ca-P-Si sobre la aleación Ti6Al4V después del ensayo de rayado	71
Figura 21 Curvas potenciodinámicas conducidas en SBF para la aleación de Ti6Al4V y recubrimientos de CaP y CaPSi	74
Figura 22 Curvas potencioestáticas medidas a potencial libre de corrosión sobre (a) recubrimientos de CaP y (b) recubrimientos CaPSi durante la prueba de corrosión-desgaste en SBF	76
Figura 23 Curvas de corriente-tiempo medidas a OPC sobre (a) recubrimiento de Ca-P y (b) recubrimiento de Ca-P-Si durante agitación a 0cm/s, 1.05cm/s y 2.09cm/s	77
Figura 24 Curvas de corriente-tiempo medidas a 400mV y -600mV respecto al OPC de (a) recubrimiento de CaP y (b) recubrimiento de CaPSi durante agitación a 0cm/s, 1.05cm/s y 2.09cm/s	80
Figura 25 Diagrama de distribución de parámetros de desgaste-corrosión de recubrimientos de (a) CaP y (b) CaPSi a diferentes condiciones de velocidad y carga	83

- Figura 26 Diagrama de distribución de pérdidas de material por corrosión, corrosión desgaste y corrosión aumentada por desgaste de recubrimientos de (a) CaP y (b) CaPSi a diferentes condiciones de velocidad y carga 84
- Figura 27 Influencia de las variables carga y velocidad de rayado sobre la velocidad de pérdida de material por corrosión-desgaste en recubrimientos de (a) CaP y (b) CaPSi 85
- Figura 28 Mapa de regímenes de desgaste corrosión para el titanio 86
- Figura 29. Diagrama circular de distribución de porcentajes de pérdida de material atribuido a desgaste, deterioro electroquímico y sinergia entre estos dos para recubrimientos de (a) CaP y (b) CaPSi. 87

LISTA DE ANEXOS

pág.

ANEXO A DISEÑO DE EXPERIMENTOS.....	97
ANEXO B PREPARACIÓN DEL ELECTROLITO DE ANODIZADO	99
ANEXO C MONTAJE DEL PROCESO DE ANODIZADO POR PLASMA ELECTROQUÍMICO (APQ)	100
ANEXO D EQUIPO UTILIZADO EN EL TRATAMIENTO TÉRMICO DE CRISTALIZACIÓN	101
ANEXO E MONTAJE PARA LAS PRUEBAS DE DESGASTE-CORROSIÓN.....	102
ANEXO F PREPARACIÓN DEL ELECTROLITO PARA LAS PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS	103
ANEXO G CÁLCULOS Y DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS DE DESGASTE- CORROSIÓN.....	106
ANEXO H SIMULACIÓN DE CIRCUITOS DE EIE	109
ANEXO I CURVAS DE DESGASTE CORROSIÓN	113
ANEXO J RESULTADO DE LOS CÁLCULOS DE CARGA, DENSIDAD DE CORRIENTE, PERDIDA DE MASA Y PARAMETROS DE DESGASTE CORROSIÓN.....	115

RESUMEN

TITULO: COMPORTAMIENTO MICROTRIBOLÓGICO DE RECUBRIMIENTOS Ca-P Y Ca-P-Si OBTENIDOS POR LA TÉCNICA DE ANODIZADO POR PLASMA ELECTROQUÍMICO (APQ) SOBRE LA ALEACIÓN Ti6Al4V ELI.¹

AUTORES: BOHORQUEZ GUARÍN, Edwin; BARRERA ORTEGA, Alith Giovanna²

PALABRAS CLAVES: Ti6Al4V ELI, Anodizado por Plasma Electroquímico (APQ), Prueba de Rayado, Tribocorrosión, Sinergia Desgaste-Corrosión.

DESCRIPCIÓN:

El uso de la aleación Ti6Al4V ELI como biomaterial ha sido posible debido a que es un material bioinerte y biocompatible, sin embargo, su integración con el hueso es puramente mecánica, además de presentarse liberación de iones tóxicos como producto del desgaste y la corrosión. Recientemente, con el uso de la técnica de anodizado se ha provisto ésta aleación de superficies biocerámicas que se integran con el hueso mediante enlaces químicos y disminuyen la liberación de iones tóxicos al organismo. En este trabajo se obtuvieron recubrimientos cerámicos bioactivos sobre la aleación de Ti6Al4V ELI mediante la técnica de anodizado por plasma electroquímico (APQ) a partir de baños que contenían Ca^{2+} , H_2PO_4^- , con y sin SiO_3^- , las películas fueron tratadas térmicamente durante una hora a 600°C , y posteriormente se evaluó el efecto sinérgico de desgaste y deterioro electroquímico mediante ensayos de rayado en fluido corporal simulado SBF, junto a pruebas electroquímicas como la espectroscopia de impedancia electroquímica, curvas potencioestáticas y curvas Tafel. Los recubrimientos fueron caracterizados antes y después de tratamiento térmico mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), espectrometría de energía dispersiva (EDS) y microscopía de fuerza atómica (AFM). En ambos tipos de recubrimientos en contacto con SBF los procesos están gobernados por la transferencia de masa entre recubrimiento-electrolito y recubrimiento-metal. Se encontró que la agitación ocasionada por el giro de la probeta influye significativamente en la cinética de las reacciones catódicas. La pérdida de material en los recubrimientos se presenta principalmente por el efecto de sinergia entre el deterioro electroquímico y desgaste mecánico.

¹ Trabajo de Grado.

² Facultad de Ingenierías Físicoquímica. Escuela de Ingeniería Metalúrgica. Grupo de Investigación en Corrosión. Director: Ph.D ESTUPIÑÁN, Hugo Armando.

ABSTRACT

TITLE: MICRO-TRIBOLOGIC PERFORMANCE OF Ca-P and Ca-P-Si COATINGS OBTAINED BY PLASMA ELECTROLYTIC OXIDATION (PEO) ON Ti6Al4V ELI. ALLOY³

AUTHORS: BOHORQUEZ GUARÍN, Edwin; BARRERA ORTEGA, Alith Giovanna⁴

KEYWORDS: Ti6Al4V Eli Alloy, Plasma Electrolytic Oxidation (APQ), Synergism Wear-Corrosion., Tribocorrosion

DESCRIPTION:

The use of the Ti6Al4V ELI alloy as a biomaterial has been possible due to the fact that it is a bioinert and biocompatible material, despite this, its integration with the bone is purely mechanical besides releasing toxic ions as the result of wear and corrosion. Recently, with the use of the APQ technique, it has been provided this alloy of bioceramics surfaces that integrates with the bone through chemical bonds and decreases the releasing of toxic ions to the human organism. In this investigation bioactive ceramics coatings were obtained over the Ti6Al4V ELI alloy by applying The Plasma Electrolytic Oxidation (APQ) technique from baths containing Ca^{2+} , H_2PO_4^- , with and without SiO_3^- , the films were thermally treated during one hour at 600°C, and then the Synergism Wear-Corrosion effect and the electrochemical deterioration were evaluated using stripping tests in simulated body fluids (SBF), and electrochemical tests like electrochemical impedance spectroscopy, potentiostatic curves and Tafel curves. The coatings were characterized before and after the thermal treatment by using Scanning Electron Microscopy (SEM), energy dispersive spectrometry (EDS) and atomic force microscopy (AFM). In both types of coatings in contact with SBF the processes are governed by the mass transfer between electrolytic-coating and metal-coating. It was found that the agitation caused by the rotation of the test tube influences significantly in the cathodic reactions kinetics. The loss of material in the coatings occurs mainly by the effect of the synergism between the electrochemical deterioration and the mechanical wear.

³ Research Work.

⁴ Faculty of Physical Chemistry Engineering. School of Metallurgical Engineering. Group of Corrosion Research. Director: Ph.D ESTUPIÑÁN, Hugo Armando.

INTRODUCCIÓN

El Titanio (Ti) y sus aleaciones son ampliamente usados para la fabricación de implantes artificiales; en la actualidad cerca del 50% de la producción mundial de titanio es destinado a la fabricación de la aleación Ti6Al4V debido a sus excelentes propiedades tales como baja densidad, alto punto de fusión, alta resistencia a la corrosión, alta relación resistencia-peso y bioactividad. Sin embargo una limitación principal en el campo de los biomateriales está relacionada con sus escasas propiedades tribológicas e inconvenientes de osteointegración. Por lo tanto varias técnicas de modificación de superficies han sido investigadas para mejorar su comportamiento al desgaste.

Una técnica convencionalmente llamada anodizado por plasma electroquímico (APQ) ha demostrado excelentes resultados como método de modificación de superficies ya que provee buena resistencia al desgaste, alta dureza, excelente adherencia del recubrimiento con el sustrato, además de ser altamente productiva, económica y amigable con el ambiente.

Los materiales que trabajan en el ambiente del cuerpo humano además de proveer buena biocompatibilidad deben resistir ambientes corrosivos, cargas y fricción. Los fosfatos de calcio (CaP) son utilizados como recubrimientos bioactivos debido a que incrementan la osteointegración de las superficies de las prótesis y mejoran la resistencia al desgaste.

Esta investigación presenta la evaluación del comportamiento de tribocorrosión de recubrimientos de Ca-P y Ca-P-Si obtenidos por anodizado por plasma electroquímico (APQ) sobre la aleación de Ti6Al4V ELI.

1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Uno de los problemas con mayor incidencia en el uso de las aleaciones de Ti6Al4V ELI como implantes óseos es la baja capacidad de osteointegración e inconvenientes de desgaste. La problemática no se reduce a un deterioro mecánico no deseado en el material, sino que las partículas de desgaste funcionan como abrasivo en zonas de fricción acelerando la liberación de iones desde la superficie del biomaterial, los cuales generalmente tienen un efecto tóxico sobre los tejidos circundantes al implante. Adicionalmente cuando ocurre un desgaste ya sea uniforme o localizado (en forma de rayón), el sustrato y el mismo recubrimiento quedan expuestos a sufrir mayor deterioro por corrosión.

La aplicación de un material como implante depende de su capacidad para ser asimilado por el organismo y de resistir el ambiente del cuerpo humano en cuanto a cargas, fricción y fluidos corrosivos. Por lo tanto, es necesario proveer a la aleación Ti6Al4V ELI de una superficie con mayor capacidad de osteointegración y que a su vez ofrezca buenas propiedades mecánicas. De igual forma se debe realizar una evaluación de la morfología, propiedades microtribológicas y resistencia a la corrosión de los recubrimientos obtenidos sobre la aleación, bajo la influencia de ambientes corporales simulados con el fin de determinar la aptitud del sistema sustrato-recubrimiento como material para la fabricación de implantes biocompatibles y duraderos.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GENERAL

Determinar las propiedades microtribológicas de recubrimientos de Ca-P y Ca-P-Si obtenidos por la técnica de anodizado por plasma electroquímico sobre la aleación Ti6Al4V ELI.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obtener recubrimientos de Ca-P y Ca-P-Si sobre un sustrato Ti6Al4V ELI utilizando la técnica de anodizado por plasma electroquímico (APQ).
- Evaluar los recubrimientos mediante ensayos de tribocorrosión en fluido corporal simulado SBF, microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS), microscopía de fuerza atómica AFM y morfología por perfilometría confocal.

3. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

3.1 ALEACIÓN Ti6Al4V ELI

La aleación de titanio más utilizada, es la solución sólida de tipo α - β que contiene 6% de Al y 4% de V. Esta aleación, se designa como Ti6Al4V, y presenta excelentes propiedades mecánicas, alta resistencia a la corrosión, biocompatibilidad y se pueden modificar sus propiedades, mediante tratamiento térmico⁵. Sus aplicaciones típicas incluyen dispositivos para instrumentación quirúrgica e implantes de reemplazo de tejido duro, herramientas para la industria aeroespacial y recipientes a presión.

Para las aplicaciones quirúrgicas existen especificaciones estrictas que controlan la microestructura y el contenido de elementos intersticiales, con el fin de mejorar la ductilidad y resistencia a la fractura de la aleación Ti6Al4V. Estos lineamientos se encuentran consignados en la norma ASTM F136 – 08⁶, la cual establece la composición química, propiedades mecánicas y metalúrgicas para la fabricación de la aleación forjada y recocida Ti6Al4V ELI (UNS R56401), que es la versión de alta pureza de la aleación Ti6Al4V (El sufijo ELI denota la reducción en el contenido de elementos intersticiales).

3.1.1 Composición química de la aleación Ti6Al4V ELI. La composición química nominal de la aleación Ti6Al4V ELI se presenta en la tabla 1:

⁵ GIL, F.J.; GINEBRA, M.P.; PLANELL, J.A. Metales y aleaciones para la substitución de tejidos Duros. En: Biomecánica, VII, 13 (73-78), 1999.

⁶ ASTM INTERNATIONAL. Standard Specification for Wrought Titanium-6Aluminum-4Vanadium ELI (Extra Low Interstitial) Alloy for Surgical Implant Applications (UNS R56401). ASTM F136 – 08. Diciembre de 2008, 5 p. [citado -21/01/11].

Tabla 1. Composición química nominal de la aleación Ti6Al4V ELI según ASTM F136.

Composición (% peso)							
Al	V	Fe	C	O	N	H	Ti
5.5-6	3.5-4.5	0.25	0.08	0.13	0.05	0.012	Balance

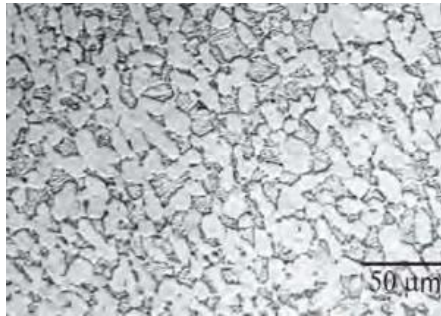
Fuente: ASTM INTERNATIONAL. Standard Specification for Wrought Titanium-6Aluminum-4Vanadium ELI (Extra Low Interstitial) Alloy for Surgical Implant Applications (UNS R56401). ASTM F136 – 08. Diciembre de 2008, 5 p. [citado -21/01/11].

3.1.2 Microestructura de la aleación Ti6Al4V ELI. Después de trabajar el material mecánicamente (forja) en un intervalo de temperatura correspondiente al campo $\alpha+\beta$, es posible obtener una microestructura equiaxial en la aleación Ti6Al4V ELI, tras un tratamiento térmico de recocido posterior a la deformación. Si el recocido se realiza a una temperatura menor que la temperatura de inicio de la martensita, la microestructura final estará formada por granos equiaxiales de fases α y β , como se muestra en la Figura 1. Esta microestructura se denomina mill-annealed y depende de la cantidad de trabajo mecánico realizado inicialmente sobre el material.

La microestructura mill-annealed presenta una buena combinación de tenacidad, ductilidad y resistencia a la fatiga, razón por la cual es la microestructura óptima para la aleación Ti6Al4V ELI.⁷

⁷ CÓRDOBA R., Laura Catalina. Relación entre microestructura y resistencia a corrosión de la aleación biocompatible Ti6Al4V deformada en caliente. Medellín, Antioquia.: Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Minas. Maestría en Ingeniería – Materiales y Procesos.2009. 38 p., p. 20-30.

Figura 1. Estructura “mil-annealed” de la aleación Ti6Al4V ELI



Fuente: CÓRDOBA R., Laura Catalina. Relación entre microestructura y resistencia a corrosión de la aleación biocompatible Ti6Al4V deformada en caliente. Medellín, Antioquia.: Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Minas. Maestría en Ingeniería – Materiales y Procesos.2009. 38 p., p. 20-30.

3.1.3 Aplicaciones de la aleación Ti6Al4V ELI. Ésta aleación ha sido el material predilecto para aplicaciones tanto médicas como dentales, debido a su excelente biocompatibilidad, buena resistencia a la fatiga, bajo modulo elástico (105-116 GPa), alta tenacidad y alta resistencia a la corrosión (gracias a una capa de óxido protector estable que se forma sobre la superficie de la aleación espontáneamente).⁸

La aleación Ti6Al4V ELI ha sido usada con éxito en reemplazos de cadera, dispositivos de fijación de huesos (tornillos y pernos para ortopedia), tornillos para reemplazo de dientes, ganchos o grapas de cirugía, clips de ligadura para ortodoncia, entre otros dispositivos biomédicos.⁹

⁸ VARIOLA, Fabio et al. Tailoring the surface properties of Ti6Al4V by controlled chemical oxidation. En:ELSEVIER-Biomaterials 2008. 28 p. p. 1285- 1298.

⁹ RENEW BIOCARE CORP. ALLOY DATA: Titanium Alloy Ti6Al4V ELI. [online]. 1 ed, [s.l],[s.n], Enero 7 del año 2004. [citado – 20 de Enero del año 2011]. Disponible en Red Global Mundial: www.renewbiocare.co.th/documents/Titanium%206Al%204V%20ELI.pdf. p. 1-3.

3.1.4 Limitaciones de la aleación Ti6Al4V ELI. Cuando se utiliza la aleación Ti6Al4V ELI en el reemplazo de tejido duro, la mayoría de fallos ocurridos tienen origen en la interfaz implante-tejido, debido a que las aleaciones de titanio en general presentan un limitado comportamiento tribológico¹⁰, caracterizado por tener un alto coeficiente de fricción y una baja resistencia a la abrasión. Por lo tanto, es común que las aleaciones de titanio sufran de desgaste abrasivo severo incluso en contacto con tejidos blandos.¹¹

Producto del desgaste de la aleación, iones de aluminio y vanadio pueden ser liberados del implante al torrente sanguíneo del portador. La presencia de pequeñas cantidades de éstos iones metálicos, pueden generar irritaciones locales en el tejido que rodea al implante.¹² Por este motivo, no se utiliza la aleación Ti6Al4V ELI en la fabricación de cabezales de prótesis de cadera, y en general se restringe su uso a aplicaciones que no impliquen abrasión del implante.¹³

3.2 TÉCNICA DE MODIFICACIÓN SUPERFICIAL

La respuesta ósea y el éxito del implante depende de su superficie, es decir, del control que haya de la liberación de iones y de las características superficiales similares del implante con el hueso. Se ha usado el crecimiento anódico, como modificación superficial para minimizar la liberación de iones metálicos al cuerpo del portador del implante y para mejorar las características superficiales para la

¹⁰CESCHINI, L. et al. Comparison of dry sliding friction and wear of Ti6Al4V alloy treated by plasma electrolytic oxidation and PVD coating. En: ELSEVIER-Wear.13 de Marzo de 2007. vol. 264. 10 p, p. 86-89.

¹¹ KUSTAS, F.M. ; Misra, M.S. ASM Handbook, Friction and Wear of Titanium Alloys, vol. 18, 2004.

¹² METIKOS-HUKOVIC, M.; KWOKAL, A., PILJAC, J. The influence of niobium and vanadium on passivity of titanium-based implants in physiological solution. En: ELSEVIER-Biomaterials 2003; 24 p, p. 3765–3775.Citado por: R. Narayanan, et al. Corrosion of anodic TiO coatings on Ti–6Al–4V in simulated body fluid. En: Wiley Interscience. 1 Noviembre 2007.8 p, p. 1-2.

¹³ GIL, 1999, Op cit., 13p, p 77.

unión ósea. Sin embargo, es posible mediante otras modificaciones, alcanzar la biofuncionalización de la superficie metálica de las aleaciones de titanio y otros metales utilizados en aplicaciones biomédicas.

Es posible cambiar la composición de la superficie, la estructura, y la morfología del material, mediante recubrimientos; permitiendo que permanezcan intactas las propiedades mecánicas del seno del metal. Se han desarrollado un considerable número de técnicas para modificar la superficie y mejorar la compatibilidad de los tejidos duros como el titanio y sus aleaciones entre ellas se puede citar la oxidación anódica, el rociado por plasma (plasma spraying), el método de sol-gel, la deposición electroforética y la implantación iónica. De estos tratamientos la oxidación anódica (anodizado por plasma electroquímico) es un método económico y superior en cuanto a las ventajas que ofrece, dado que se pueden producir superficies porosas y rugosas, así como revestimientos uniformes incluso a temperatura ambiente, en metales con geometrías complejas.¹⁴

3.2.1 Anodizado por Plasma Electroquímico (APQ). Durante los último años se ha usado la técnica anodizado por plasma electroquímico para depositar recubrimientos cerámicos bioactivos sobre titanio y sus aleaciones.¹⁵ Ésta técnica de modificación superficial es un proceso electrolítico, que ocurre en el ánodo a voltajes superiores al de rompimiento dieléctrico y está acompañado por microdescargas de plasma gaseoso en la superficie.

La técnica consiste en generar un plasma a temperaturas entre los 400°a 1000°C mediante un potencial eléctrico (300 a 1200 V). Los iones que forman dicho plasma

¹⁴ HANAWA, TAKAO. Biofunctionalization of titanium for dental implant. En: ELSEVIER-Japanese Dental Science Review Noviembre 2009; 9 p, p. 93-101.

¹⁵ DAQING, Wei; YU, Zhou. Characteristic and biocompatibility of the TiO₂-based coatings containing amorphous calcium phosphate before and after heat treatment. En: ELSEVIER - Applied Surface Science 2009. 8 p, p. 6232-6239.

son atraídos por la muestra cargada eléctricamente, inciden en el material y forman en su zona superficial una capa de compuestos intermetálicos, con un espesor de micrómetros y durezas superficiales muy elevadas.¹⁶

El proceso de anodización tiene propiedades benéficas para el implante como lo son¹⁷: La limpieza de residuos tanto orgánicos como inorgánicos de la superficie del biomaterial, mejora de la resistencia a la corrosión del implante, disminución en la liberación de iones de la aleación al medio fisiológico (mayor unión recubrimiento sustrato) y aumento de la dureza superficial así como de la resistencia al desgaste.

3.2.1.1 Influencia del electrolito. Con en el proceso APQ sobre aleaciones de titanio, se pueden obtener recubrimientos con espesores del orden de las 10 μm con estructuras de anatasa, rutilo y fase amorfa y con cantidades significantes de especies incorporadas desde el electrolito que permiten mejorar la protección contra la corrosión in-vivo y la osteogénesis de contacto. Es por eso que las especies aniónicas y catiónicas del electrolito, determinan la composición local del recubrimiento y las proporciones de fase amorfa y cristalina presentes en éste.¹⁸

Desde 1996 con Ishizawa y Ogino se implementó la técnica APQ para obtener hidroxiapatita sobre sustratos de titanio. El método consistió en enriquecer la capa de óxido de titanio con calcio y fósforo por anodizado por plasma electroquímico y

¹⁶ KRUPA, Danuta; BASZKIEWICZ, Jacek; ZDUNEK, Joanna; SMOLIK, Jerzy; SŁOMKA, Zbigniew; SOBCZAK, Janusz W. Characterization of the surface layers formed on titanium by plasma electrolytic oxidation. En: Elsevier 24 de mayo 2010.

¹⁷ VALENTÍ, J. et al. Anodización del titanio para la mejora ante la degradación química de material quirúrgico. En: Biomecánica, 2004. 12 p. p. 24-30.

¹⁸ MATYKINA, E; MONFORT, F; BERKANI, A; SKELDON, P; THOMPSON, GE; GOUGH, J. Characterization of spark-anodized titanium for biomedical applications. En Journal Electrochemical Society. 2007. p. 279–285. Citado por: ZHANG, Y; MATYKINA, E; Skeldon, P; THOMPSON, GE. Calcium and titanium release in simulated body fluid from plasma electrolytically oxidized titanium. En: Springer 2010. 8 p. p 81-88.

luego transformar la capa del óxido enriquecido en Ca y P en hidroxiapatita usando un tratamiento hidrotermal.¹⁹

Al optimizar la técnica de APQ sobre aleaciones de titanio, se han usado varios electrolitos, para introducir Ca y P en el recubrimiento formado. Entre los electrolitos usados se pueden citar los que contienen glicerofosfato de calcio (Ca-GP) o β -glicerofosfato disodio (β -GP), acetato de calcio (CA), Ca-EDTA quelato complejo y fosfatos.

En sus estudios Hen et al. en 2003, analizaron la influencia de la composición del electrolito en la estructura del recubrimiento obtenido por APQ, sobre aleaciones de titanio a partir de electrolitos que contenían carbonato de sodio, fosfato de sodio, acetato monohidratado, y β -glicerofosfato disodio sal pentahidratada. Sus resultados fueron presentados contrastando la microestructura obtenida, la composición de la fase en función del voltaje aplicado y de la composición del electrolito. En estos estudios se determinó que para la formación de compuestos de Ca y P con estructura cristalina se necesitaba aplicar altos voltajes. Pero que sólo los recubrimientos que contenían CaTiO_3 eran favorables para la formación de hidroxiapatita.²⁰

Wei et al en 2006 estudió el efecto de la concentración de nanopartículas de hidroxiapatita (HA) en el electrolito sobre el espesor y rugosidad de un recubrimiento de TiO_2 que contenía Ca y P obtenido por APQ. El incremento en la concentración de HA, no afectó el tamaño ni el número de las microporosidades del recubrimiento. Sin embargo, la cristalinidad de la anatasa, la solubilidad del Ca y del P, y la capacidad de formación de apatita de los recubrimientos obtenidos por

¹⁹ Ishizawa, H; Ogino, M. Formation and characterization of anodic titanium oxide films containing Ca y P. En: Journal Biomedic Material. 1995, 8 p. p 65-72.

²⁰ HAN, Y; HONG, S.H.; XU, K.W. Preparation of porous anatase titania En: ELSEIVER: Surface Coating Technology.2003. p 243.

APQ fueron dependientes de la concentración de HA en el electrolito. Se observó que la rugosidad y la cristalinidad de la anatasa aumentan a mayores concentraciones de HA en el electrolito, mientras que la concentración de Ca y P en el recubrimiento decreció con el aumento en la concentración de HA. La formación de apatitas también disminuyó al usar electrolitos con HA en mayor concentración.²¹

En 2008, Zhang et al. obtuvo un recubrimiento por APQ sobre titanio puro (cp), a partir de un baño electrolítico que contenía Ca^{2+} , H_2PO_4 y SiO_3^{2-} . Los resultados mostraron que el recubrimiento con Si incorporado, presentaba una microestructura porosa (tamaño de poro alrededor de 5.1 μm) y estaba compuesto principalmente de anatasa y rutilo. Además contenía una pequeña cantidad de CaHPO_4 y CaO , y compuestos bioactivos como CaSiO_3 y SiO_2 . Después de la inmersión en SBF durante 28 días, no sólo la capa superficial, sino también los poros dentro del recubrimiento se encontraron completamente llenos por cristales de apatita, mientras que en la superficie de una película de referencia (recubrimiento APQ, libre de Si) se presentaron sólo unos cuantos cristales de apatita. De ésta investigación, se concluyó que la adición de silicio al baño electrolítico para la obtención de un recubrimiento por APQ, provee mayores sitios para la nucleación heterógena y deposición de apatita. Por lo tanto, la adición de Si al electrolito incrementa en forma notable la bioactividad del recubrimiento.²²

Wei y Zhou en 2009, estudió el efecto de la concentración de EDTA-2Na en el electrolito para la formación de recubrimientos basados en TiO_2 que contenían

²¹ DAQING, Wei, et al. Characteristic of microarc oxidized coatings on titanium alloy formed in electrolytes containing chelate complex and nano-HA. En: ELSEVIER- Applied Surface science, 2007. 6 p. 5045-5050.

²² ZHANG, Wei. et al. Preparation and characterization of a novel Si-incorporated ceramic film on pure titanium by plasma electrolytic oxidation. En: ELSEVIER- Applied Surface Science. 2008. 8 p. p5216–5223.

fases amorfas de Ca y P. el aumento en la concentración de EDTA-2Na en el electrolito fue desfavorable para la cristalización de TiO_2 .²³

Zhang et al. en el año 2010 modificó el baño electrolítico del proceso de APQ, con aditivos como el hipofosfito de calcio, para evaluar las variaciones de resistencia a la corrosión y morfología del recubrimiento obtenido. Se obtuvo con esta implementación a bajos voltajes, una delgada capa de recubrimiento con algunas zonas donde podría apreciarse el sustrato metálico, y una capa con mayor espesor a altos voltajes. A bajas concentraciones del aditivo (0,02M), no se presentaron cambios significativos en la morfología de la superficie; pero a concentraciones más altas (0,04M), se presentó un incremento en el tamaño del poro y su distribución en la superficie de la capa, especialmente a bajos voltajes (300 V). A voltajes más altos se incrementó la porosidad del recubrimiento, aunque con el incremento de la concentración del hipofosfito de calcio, se redujo considerablemente la porosidad lograda con el aumento del voltaje. En cuanto a la valoración de la resistencia a la corrosión, a mayor concentración de hipofosfito de calcio en el electrolito, la resistencia a la corrosión se incrementó.²⁴

Se ha definido que los electrolitos que contienen sales de calcio y fósforo son ideales para el proceso de obtención de recubrimientos por la técnica APQ debido a que promueven la pasivación del metal²⁵. Danuta Krupa et al. [2010] determinó el

²³ DAQING, Wei; YU, Zhou, Op cit., p. 6238-6239.

²⁴ ZHANG, X.L., JIANG, Zh.H; YAO, Zh.P; Wu, Zh.D. Electrochemical study of growth behaviour of plasma electrolytic oxidation coating on Ti6Al4V: Effects of the additive. School of Chemical Engineering and Technology, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China MEMS Center, Harbin Institute of Technology. Department of Chemistry, Baicheng Normal College. 23 de Julio 2010.

²⁵ YEROKHIN, A.L.; NIE, X.M.; LEYLAND, A.; MATTHEWS, A.; DOWEY, S.J. Plasma electrolysis for surface engineering. En: Surface and Coatings Technology 122.1999. p 73–93.

efecto de la oxidación electrolítica del plasma en las propiedades de los recubrimientos formados sobre titanio a partir de electrolitos contienen Ca, P, Si y Na. Su investigación corroboró que la morfología, composición química y espesor de la capa de óxido obtenida por APQ sobre la superficie del titanio está influenciada por la naturaleza del electrolito. Según Danuta Krupa los recubrimientos obtenidos a partir de electrolitos basados en silicatos presentan una actividad biológica mayor que los obtenidos a partir de electrolitos basados en fosfato de calcio.²⁶

3.2.1.2 Tratamiento de cristalización en recubrimientos por APQ. Con el fin de incrementar la actividad biológica de los recubrimientos obtenidos por APQ, se han usado tratamientos térmicos para lograr la transformación de la capa de óxido enriquecida con Ca y P a hidroxiapatita.

3.2.1.2.1 Tratamientos térmicos en recubrimientos por APQ. Consiste en el calentamiento lento del recubrimiento obtenido por APQ, hasta llegar a una temperatura constante durante un tiempo determinado para permitir que ocurran cambios de fase u ordenamiento atómico.²⁷ Generalmente el tratamiento térmico se lleva a cabo en hornos o muflas con o sin atmósfera controlada.²⁸ Para este procedimiento, se requiere emplear una rampa de calentamiento lenta, para impedir la acumulación de esfuerzos residuales en la superficie del metal y así

²⁶ KRUPA, Op cit. En: Elsevier 24 de mayo 2010.

²⁷ SASTRE, Roberto. De Aza; SALVADOR, San Román. Biomateriales. CYTED. Julio de 2003. Citado por: CABEZAS L. Andrea. Evaluación de un recubrimiento vitrocerámico del sistema $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaO-Na}_2\text{O}$ obtenido mediante microoxidación por plasma químico y tratamiento térmico. 2008. 60 p, p 14-15.

²⁸ Li, H et al. Properties of heat-treated calcium phosphate coatings deposited by high-velocity oxy-fuel (HVOF) spray (2002). Citado por: CABEZAS L. Andrea. Evaluación de un recubrimiento vitrocerámico del sistema $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaO-Na}_2\text{O}$ obtenido mediante microoxidación por plasma químico y tratamiento térmico. 2008. 60 p, p 14-15.

evitar una ruptura en la interfase metal-recubrimiento.²⁹ En 2009 Daqing Wei et al. investigó la recristalización de los compuestos amorfos de Ca y P por medio de tratamientos térmicos a temperaturas entre los 400 y los 800 °C, deduciendo que con un tratamiento térmico a una temperatura de 800°C puede ser posible incrementar el espesor del recubrimiento, debido a la recristalización de los compuestos de Ca y P y el crecimiento del TiO₂. En este trabajo, Daqing optimizó el valor de la rugosidad superficial del recubrimiento para la adhesión y proliferación de las células MG63, en Ra= 220 nm.³⁰

3.3. TRIBOLOGÍA

La Tribología estudia tres fenómenos: la fricción entre dos cuerpos en movimiento, el desgaste como efecto natural de éste fenómeno y la lubricación como un medio para evitar el desgaste.

3.3.1 Fricción. Es la pérdida de energía durante el inicio, desarrollo y final del movimiento relativo entre dos materiales en contacto. Existen dos formas de clasificar este fenómeno:

3.3.1.1 Fricción Externa: Se presenta entre cuerpos diferentes.

3.3.1.2 Fricción Interna: Se presenta entre partículas de un mismo cuerpo.

²⁹ LEE, Y.; et al. In vitro characterization of postheat-treated plasma-sprayed hydroxyapatite coatings (2004). Citado por: CABEZAS L. Andrea. Evaluación de un recubrimiento vitrocerámico del sistema SiO₂-P₂O₅-CaO-Na₂O obtenido mediante microoxidación por plasma químico y tratamiento térmico. 2008. 60 p, p 14-15.

³⁰ DAQING, Wei; YU, Zhou, Op cit., p. 6239.

3.3.2 Desgaste. Consiste en la desaparición de material de la superficie de un cuerpo como consecuencia del movimiento relativo de otro cuerpo. En este proceso las capas superficiales del sólido se rompen o se desprenden de la superficie.³¹

Se pueden presentar los siguientes tipos de desgaste:

3.3.2.1 Desgaste por fatiga. Surge por concentración de tensiones mayores a las que puede soportar el material.

3.3.2.2 Desgaste abrasivo. Es el daño por la acción de partículas sólidas presentes en la zona del rozamiento

3.3.2.3 Desgaste por erosión. Es producido por una corriente de partículas abrasivas.

3.3.2.4 Desgaste por corrosión. Es originado por la influencia del medio ambiente principalmente la humedad, seguido de la eliminación por abrasión, fatiga o erosión, de la capa del compuesto formado sobre la superficie del material. A este grupo pertenece el desgaste por oxidación, ocasionado por la acción del oxígeno atmosférico disuelto en el lubricante, sobre las superficies en movimiento.

³¹ ASKELAND, D. R., La Ciencia e Ingeniería de los Materiales: Desgaste y erosión. 4 ed. México: Thomson. 2004. p 1004.

3.3.2.5 Desgaste por frotación. Se conjugan las cuatro formas anteriores de desgaste. En este tipo de desgaste se analizan los cuerpos cuyo movimiento oscila con una amplitud menor de 100 μm .

3.3.2.6 Desgaste adhesivo. Es el proceso por el cual se transfiere material de una superficie a otra durante su movimiento relativo. En algunos casos parte del material desprendido regresa a su superficie original o se libera en forma de viruta o rebaba.

3.3.3 Contacto Deslizante (Ensayo de Rayado). El ensayo de contacto deslizante convencional o ensayo de rayado (scratch test) es una prueba en la cual se aplica una carga normal incremental a través de un indentador con punta, generalmente diamante, al tiempo que el indentador se desplaza sobre la superficie.

El estado de tensiones durante el ensayo puede ser simplificado como la suma de la contribución de tres términos. Un término debido a la tensión de indentación, generalmente elasto-plástica, el término de la tensión residual del recubrimiento y el correspondiente a la fricción entre el indentador y el recubrimiento.

En las aleaciones de titanio se han realizado estudios para determinar y evaluar los tipos y mecanismos de desgaste y se ha obtenido que los más habituales son: la abrasión, el desgaste adhesivo-oxidativo y la delaminación.³²

En 2006 Wang et al. usó la prueba de pin-on-disc para evaluar las propiedades tribológicas de un recubrimiento obtenido por APQ sobre la aleación Ti6Al4V, a

³² LIN, Xiu-zhou, et al. Fretting wear of micro-arc oxidation coating prepared on Ti6Al4V alloy. En: ELSEVIER –Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010. 10 p. 537-546.

partir de un electrolito que contenía Na_2SiO_3 . Se obtuvo de la valoración de las propiedades tribológicas que el coeficiente de fricción del recubrimiento fue bajo comparado con el acero. El coeficiente osciló entre 0.2 a 0.3 para cargas menores a 1 N con ciclos de deslizamiento menores a 2500 veces. Sin embargo, un aumento gradual del coeficiente de fricción en la última etapa de los ensayos de desgaste, se debió a la oxidación y a los mecanismos de desgaste por transferencia de material.³³

Ceschini et al. En el año 2007 comparó el comportamiento frente a la fricción y al desgaste de recubrimientos obtenidos por APQ sobre la aleación Ti6Al4V contra recubrimientos obtenidos por PVD (deposición por vapor) como TiN, (Ti,Al)N y CrN/NbN sobre el mismo sustrato. En las pruebas de deslizamiento y desgaste el recubrimiento obtenido por APQ, mostró mejores propiedades tribológicas frente a los recubrimientos obtenidos por PVD. Debido a que el tratamiento superficial de la aleación Ti6Al4V con la técnica APQ, disminuye la fricción y el desgaste incluso cuando se aplican cargas de 35 N sobre la superficie del recubrimiento. La mejora en las propiedades tribológicas de la aleación se debe al mayor espesor del recubrimiento obtenido por APQ comparado con el obtenido por PVD. Aunque el recubrimiento obtenido por APQ, fue más poroso en sus superficie que el obtenido por PVD, lo cual es objetable desde el punto de vista de la dureza, sí favoreció la retención de aceite durante las pruebas tribológicas con contactos lubricados. En este estudio Ceschini et al, plantea que el mecanismo de desgaste en el recubrimiento obtenido por APQ es por micropulido y que la resistencia tribológica del recubrimiento va a depender de su espesor³⁴

³³ WANG , Y.M. et al. Oxidation coatings formed on Ti6Al4V in Na_2SiO_3 system solution: Microstructure, mechanical and tribological properties. En: ELSEVIER-SURFACE AND COATING TECHNOLOGY. 2006. 8 p . p 82–89.

³⁴ CESCHINI, L.; LANZONI, E.; MARTINI, C.; PRANDSTRALLER, D.; SAMBOGNA, G. Comparison of dry sliding friction and wear of Ti6Al4V alloy treated by plasma electrolytic oxidation and PVD coating. Department of Metals Science, Electrochemistry and Chemical Techniques, University of Bologna Viale Risorgimento, 4, 40136 Bologna, Italy. En: ELSEVIER-WEAR 2008 10 p, p 86-95..

LIN Xiu-zhou et al. en el año 2010 estudió el desgaste por rozamiento de un recubrimiento obtenido por APQ sobre la aleación Ti6Al4V, por medio de un tribómetro (ball-on-flat) sin lubricación. El recubrimiento obtenido por APQ, presentó una superficie rugosa y porosa de alta dureza y estaba compuesto principalmente por las fases anatasa y rutilo. El desgaste por rozamiento del recubrimiento y del sustrato se analizó comparativamente en un rango de desplazamiento variable de 30 a 40µm, bajo la acción de una carga constante de 300 N y una frecuencia de 5 Hz. En esta investigación se estableció que el mecanismo de desgaste por rozamiento en el recubrimiento fue por abrasión y delaminación, mientras que en el metal base fue por desgaste corrosión. En términos de las mediciones de volumen de material perdido por desgaste, el recubrimiento presentó mejor respuesta tribológica comparado con la aleación base³⁵.

Wheeler et al. en 2010 estudió el comportamiento micromecánico y el desgaste de los recubrimientos generados por anodizado por plasma electroquímico sobre la aleación Ti6Al4V a partir de cuatro composiciones diferentes del electrolito: aluminato, fosfato, silicatos, y la mezcla de fosfatos y silicatos. En su trabajo Wheeler realizó nanoindentación, pruebas de de raya y de múltiples impactos para analizar el comportamiento micromecánico de los recubrimientos. Se determinó, que el recubrimiento obtenido a partir del electrolito aluminato ofreció la mejor respuesta a las pruebas de desgaste, debido a la dureza de las fases Al₂O₃ y Al₂TiO₅ que estaban presentes en el recubrimiento, mientras que el recubrimiento obtenido a partir de silicato, obtuvo las menores propiedades frente al desgaste.³⁶

³⁵ LIN, Xiu-zhou, et al. Op cit, 2010. 10 p. 537-546.

³⁶ WHEELER, J.M.; Collier, C.A.; Paillard, J.M.; Curran, J.A. Evaluation of micromechanical behaviour of plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings on Ti-6Al-4V. En: ELSEVIER-Surface and Coating Technology 2010. 11 p, p 3399-3409.

3.4 TRIBOCORROSIÓN

La tribocorrosión se define como el proceso químico, electroquímico y mecánico que conduce a la degradación de los materiales durante un contacto tribológico (desgaste) cuando están inmersos en un ambiente corrosivo.³⁷

El efecto sinérgico de las contribuciones mecánicas y electroquímicas sobre la pérdida de material durante el desgaste corrosivo ha atraído el interés de varios grupos de investigación. En 1994 Madesen desarrolló la metodología de estudio del sinergismo de corrosión-desgaste para metales aplicable hasta el día de hoy. Dicha metodología utiliza pruebas electroquímicas para determinar la pérdida de material por corrosión y mediciones de pérdida de peso del metal sometido a desgaste en condición de polarización catódica y potencial de circuito abierto OPC. Madesen consiguió aislar la contribución del desgaste, la corrosión y el desgaste-corrosión sobre la pérdida total de material. La descripción de la metodología seguida por Madesen esta recopilada en la norma ASTM G119-39.³⁸

Desde entonces se pueden destacar estudios como el de Wang y Li en 2001, quienes aplicaron la técnica de rayado para determinar la sinergia entre la corrosión y el desgaste en el acero inoxidable 304 y en una fundición blanca. Estos autores propusieron un modelo basado en la medición de la pérdida de masa en el material por medio de perfilometría, en condiciones de corrosión estática, desgaste mecánico y acción conjunta de corrosión con desgaste. Con éste modelo es posible distinguir la pérdida de material adicional por corrosión cuando hay desgaste, y la pérdida de material adicional por desgaste cuando el material está sujeto a

³⁷ MISCHLER, S; DEBAUD, S; LANDOLT , D. Wear-accelerated corrosion of passive metals in tribocorrosion systems. En: Journal Electrochemical Society 1998; p 750–758. Citado Por: YAN, Yu, et al. Tribocorrosion in implants—assessing high carbon and low carbon Co–Cr–Mo alloys by in situ electrochemical measurements. En: ELSEVIER-Tribology International, 2006. 9 p. p.1509-1517.

³⁸ MADSEN, B.W. Standard guide for determining amount of synergism between wear and corrosion, ASTM G119-93, 1994 Ann. Book ASTM Stand., Vol. 03.02, Wear and Erosion, Metal Corrosion, ASTM, Philadelphia, PA, 1994, pp. 507-512.

corrosión. Los resultados de éste estudio indicaron que la disolución del material por corrosión incrementó considerablemente durante el rayado, debido a la falla o la adsorción de la capa pasiva. De estos resultados también se mostró, que aunque el daño mecánico fue predominante durante las pruebas de rayado, el comportamiento de los materiales estudiados frente a la corrosión, influyó en la resistencia ofrecida a la pérdida de material por efectos de la corrosión y el desgaste.³⁹

En 2002, Fedrizzi et al. Estudió los mecanismos de tribocorrosión de un recubrimiento de Cromo depositado sobre Acero. Su metodología consistió en sumergir el recubrimiento en solución de Cloruro de Sodio y someterlo a desgaste por deslizamiento, para lo cual varió la carga y velocidad de giro, y analizó por pérdida de masa y con medidas electroquímicas el comportamiento del recubrimiento frente a los dos fenómenos: la corrosión y el desgaste. El mecanismo de desgaste adhesivo predominó en las pruebas, aunque también se tuvo daño en el recubrimiento por desgaste abrasivo y por picado. Las mediciones de pérdida de peso demostraron un efecto sinérgico entre la degradación metálica por corrosión y por desgaste. Las mediciones electroquímicas señalaron que la velocidad de corrosión se incrementa por lo menos en un grado de magnitud, por efectos de la acción conjunta con el daño mecánico. Fedrizzi corroboró por mediciones electroquímicas y por pérdida de peso que al aumentar la velocidad de giro y la carga aplicada se incrementa la degradación del recubrimiento.⁴⁰

En 2004 Wan y Li, aplicaron el ensayo de rayado para evaluar el sinergismo entre la corrosión y el desgaste sobre la pérdida de material en tres sustratos: Fundición Blanca de alto Cromo, Fundición Blanca y Acero de bajo Carbono. Los sustratos

³⁹ WANG, X.Y.; LI, D.Y. Investigation of the synergism of wear and corrosion using an electrochemical scratch technique. En: Tribology letters Vol 11, No 2, 2001. 4 p. p 117-120.

⁴⁰ FEDRIZZI, L. et al. Wear–corrosion mechanism of hard chromium coatings. En: ELSEVIER-Wear, 2002. 9 p, p 1173–1181.

fueron inmersos en solución de Cloruro de Sodio al 3.5% y en agua. Se observó que para los tres materiales la pérdida de material por daño mecánico fue dominante durante el desgaste por corrosión. Además, determinaron que el efecto del desgaste sobre la corrosión depende de las propiedades del material y también de la corrosividad del medio. La relación de pérdida de volumen de material producido por desgaste asistido por corrosión a la pérdida de volumen por corrosión, fue mayor en materiales que son altamente resistentes a la corrosión cuando están inmersos en el medio corrosivos, sin embargo la situación fue inversa cuando el medio es de menor corrosividad como es el caso del agua.⁴¹

En 2007, Songbo et al. Estudió por medio de una técnica de deslizamiento el comportamiento microtribológico del Acero AISI 1045, como función de la velocidad de deformación mecánica previa a la exposición del acero a las pruebas de desgaste en solución de Cloruro de Sodio. En este estudio se determinó que a bajas velocidades de deformación previa del material, el endurecimiento por deformación favorece la resistencia al desgaste, pese a que disminuye la resistencia a la corrosión, por lo cual, el efecto conjunto de corrosión desgaste con respecto a la deformación mecánica previa se mantuvo constante. Sin embargo a altas velocidades de deformación previa del acero, se incrementó la velocidad de pérdida de metal por desgaste mecánico, la velocidad de pérdida de metal por acción conjunta de desgaste-corrosión y la pérdida total de metal, debido a la aparición de microgrietas. Con lo anterior dedujeron que el deterioro de las propiedades mecánicas del material, es el principal responsable del incremento de la velocidad de pérdida total de metal.⁴²

⁴¹ WANG, X.Y.; LI, D.Y. Application of an electrochemical scratch technique to evaluate contributions of mechanical and electrochemical attacks to corrosive wear of materials. En: ELSEVIER-Wear. 2004 , 7p, p 1490–1496

⁴² SONGBO, Yin; LI, D.Y; BOUCHARD, R. Effects of the strain rate of prior deformation on the wear–corrosion synergy of carbon steel. En: ELSEVIER- Wear., 2007, 7 p. 801-807 p.

Tao y Li en 2007 investigaron el efecto sinérgico de la corrosión y el desgaste en recubrimientos de cobre obtenidos por electrodeposición, concluyendo, que la pérdida de material por efectos de contribuciones mecánicas y electroquímicas, dependen de la microestructura, la agresividad del medio, la carga aplicada y de la selección del potencial de protección catódico adecuado para determinar la velocidad de pérdida de metal por desgaste puro, sin que ocurra fragilización por hidrógeno.⁴³

Komotori et al. en 2007, estudió el sinergismo de la corrosión y el daño mecánico por raya en la destrucción y regeneración de la película pasiva de la aleación Ti6Al4V en un fluido corporal simulado. De esta investigación, se obtuvo que el grado de daño de la película depende de la velocidad de rayado, ya que a altas velocidades, es mayor la densidad de corriente, por lo que se incrementa la corrosión. Además la morfología del desgaste cambia al aumentar o disminuir la velocidad de rayado: cuando la velocidad de rayado es baja ocurre desgaste abrasivo, sin embargo, cuando se incrementa la velocidad la morfología cambia a desgaste por corrosión, o a desgaste adhesivo. De este estudio, se estableció que la repasivación de la aleación Ti6Al4V es baja a las frecuencias de rayado que ejerce el receptor del implante al caminar.⁴⁴

En 2010, Stack et al. Determinó el comportamiento de tribocorrosión del par Co–Cr/UHMWPE inmerso en solución Ringer, mediante el estudio del efecto de la carga aplicada sobre un amplio rango de voltajes en condiciones potencioestáticas y potenciodinámicas. Construyó los mapas de microabrasión-corrosión de la junta, y determinó el mecanismo de degradación, el grado de deterioro del par, y el comportamiento sinérgico o antagónico de la corrosión y el desgaste durante la

⁴³TAO, S; LI, D.Y.*Investigation of corrosion–wear synergistic attack on nanocrystalline Cu deposits. En: ELSEVIER-Wear. 2007, 8 p. p 363-370.

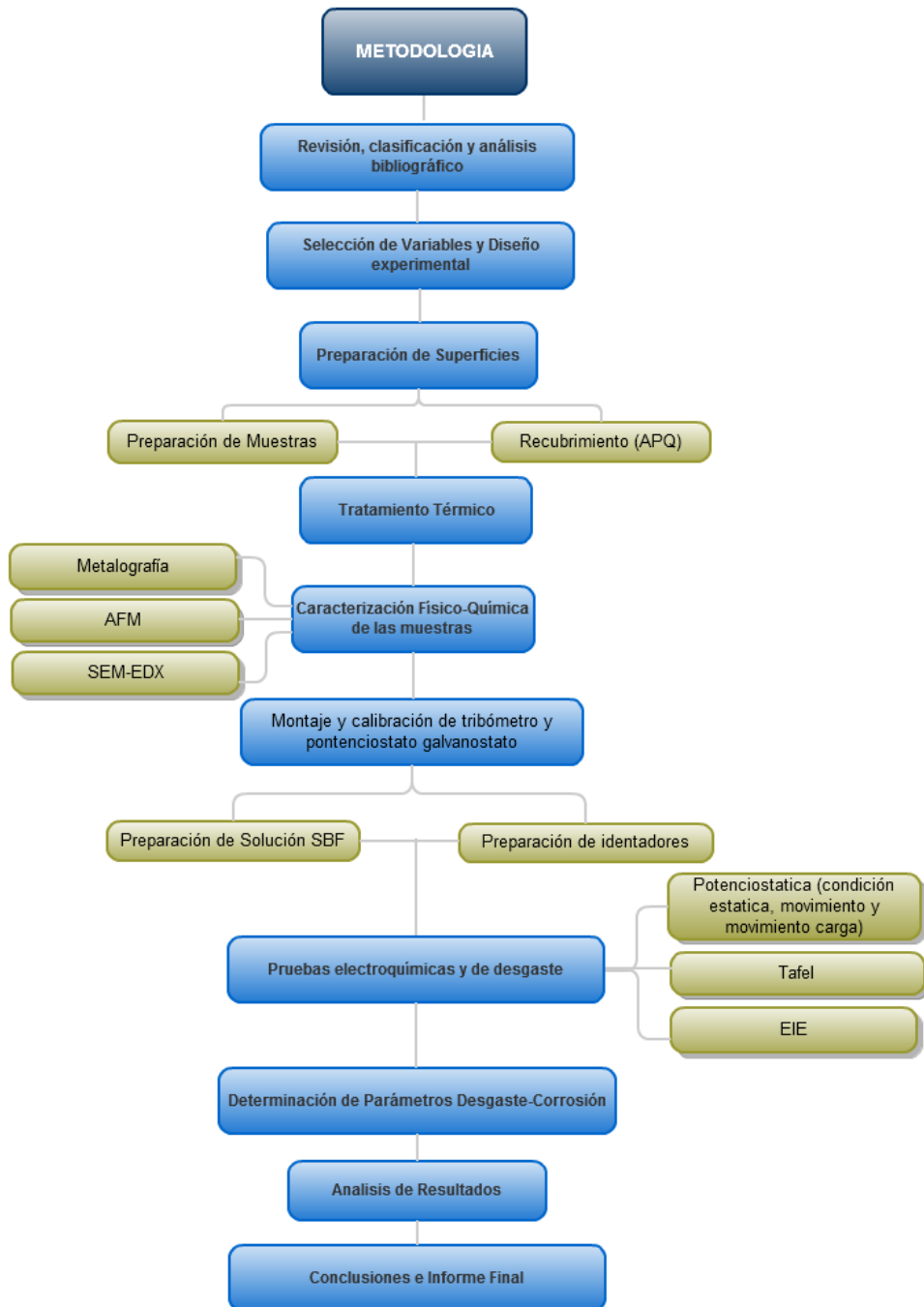
⁴⁴ KOMOTORI, Jun . The corrosion/wear mechanisms of Ti–6Al–4V alloy for different scratching rates. En:ELSEVIER-Wear, 2007. 7 p. p412–418.

interacción. En su estudio se muestran varias tendencias del efecto de la carga como una función del incremento del potencial. Por ejemplo a potenciales anódicos, la corrosión es predominante cuando se manejan bajas cargas aplicadas. Para los potenciales analizados se determinó que la corrosión y la microabrasión eran antagónicas, debido a que la capa de oxido de cromo formada sobre la superficie fue resistente a la microabrasión.⁴⁵

⁴⁵ STACK, M.M. Micro-abrasion–corrosion of a Co–Cr/UHMWPE couple in Ringer’s solution: An approach to construction of mechanism and synergism maps for application to bio-implants, En: ELSEVIER-Wear, 2010. 7p, p 376–382.

4. METODOLOGÍA Y DESARROLLO EXPERIMENTAL

Figura 2. Diagrama de flujo de la metodología seguida durante el desarrollo de la investigación.



Fuente: Los autores.

Para obtener, caracterizar y evaluar el desgaste-corrosión de recubrimientos de CaP y CaPSi sobre el sustrato Ti6Al4V ELI se siguió la metodología resumida en el mapa conceptual de la Figura 2.

4.1 REVISIÓN, CLASIFICACIÓN Y ANÁLISIS BIBLIOGRÁFICO

Durante el transcurso de la investigación se consultó diversas bases de datos especializadas, con el fin de revisar el estado del arte en cuanto a la obtención de recubrimientos bioactivos sobre la aleación Ti6Al4V ELI mediante la técnica de anodizado por plasma electroquímico (APQ); y la evaluación de desgaste-corrosión de materiales.

4.2 SELECCIÓN DE VARIABLES Y DISEÑO EXPERIMENTAL

De acuerdo con la revisión bibliográfica se consideró la siguiente hipótesis: “los mecanismos de desgaste-corrosión de los recubrimientos dependen de la composición del electrolito de anodizado, la carga aplicada y la velocidad de giro en los ensayos de desgaste-corrosión”.

De la anterior hipótesis se deducen los siguientes tres factores:

- Composición del Electrolito

- Carga aplicada

- Velocidad del disco en la prueba

Para realizar un análisis representativo del efecto de estos tres factores se consideró un diseño de experimentos de 2^3 el cual se describe en el ANEXO A.

4.3 PREPARACIÓN DE SUPERFICIES

Conta de dos sub-etapas: la preparación de muestras o cupones y la obtención de recubrimientos por anodizado por plasma electroquímico (APQ) sobre la aleación Ti6Al4V.

4.3.1 Preparación de Muestras. La preparación de las muestras se realizó en los siguientes pasos:

4.3.1.1 Corte de probetas. Se cortaron probetas cilíndricas de Ti6Al4V de 12 mm de diámetro y 1 mm de espesor. El corte se realizó en la Microcortadora Isomet 1000 a 350 rpm con 250 g de carga.

4.3.1.2 Desbaste y pulido de probetas. Se desbastó todas las caras de las probetas con papeles abrasivos de carburo de silicio 240#, 320#, 400# y 600#. Luego se pulieron en paños con alúmina de 0.5 μm durante 5 minutos y posteriormente fueron limpiadas con acetona en un baño ultrasónico, y secadas en aire caliente.

4.3.2 Recubrimientos obtenidos por la técnica de Anodizado por Plasma Electroquímico (APQ). Se utilizó un volumen de 250 ml de electrolito de

anodizado (Anexo B), en un vaso de precipitado y se empleó como cátodo una lámina de acero inoxidable. Se sumergió completamente la probeta en el electrolito, sostenida por un soporte hecho de Ti6Al4V ELI. Mediante una fuente de potencia galvanostática/potenciostática se aplicó una corriente de 70 mA/cm^2 hasta alcanzar un voltaje de 270 V, en un tiempo de 2 minutos (Anexo C).

4.4 TRATAMIENTO TÉRMICO DE CRISTALIZACIÓN

Posterior a la obtención de los recubrimientos, éstos se sometieron a un tratamiento térmico de cristalización. El tratamiento se realizó en una mufla, con una velocidad de calentamiento de $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$. Se elevó la temperatura de los recubrimientos hasta $600 \text{ }^\circ\text{C}$ y se mantuvo ésta temperatura durante una hora. Transcurrido éste tiempo, se dejó enfriar las probetas en el horno (Anexo D).

4.5 CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE LAS MUESTRAS

4.5.1 Metalografía. Una probeta de Ti6Al4V ELI se llevó hasta pulido especular (pulido en paños con alúmina $0.05 \text{ } \mu\text{m}$), posteriormente fue limpiada y desengrasada con acetona en baño ultrasonico y secada con aire caliente. El ataque se realizó en solución Krolls durante 10 minutos. La composición para 100ml de solución utilizada como reactivo de ataque es: agua destilada (92 mL), ácido hidrofúorhídrico (6mL) y ácido Nítrico (2mL). Las imágenes metalográficas se obtuvieron mediante Microscópio Óptico Olympus (Figura 3).

4.5.2 Perfilometría. Se obtuvieron imágenes topográficas de los recubrimientos y perfiles de rugosidad mediante Microscopía de Fuerza Atómica (AFM), por la técnica de contacto directo. Las probetas recubiertas fueron puestas en el portaprobetas del microscopio sin ningún tipo de tratamiento previo.

Figura 3. Microscopio Óptico Olympus



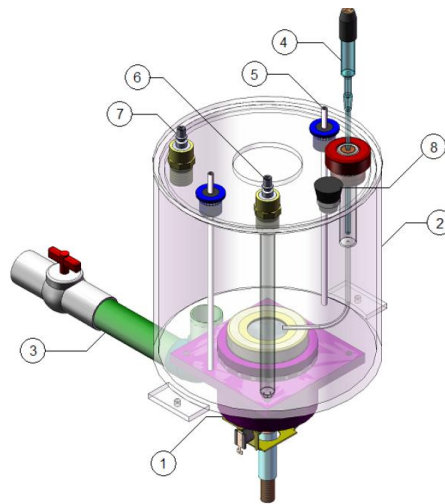
Fuente: Los autores

4.5.3 Morfología y composición. Se cortaron probetas de forma transversal en la microcortadora Isomet 1000 a una velocidad de 100 rpm y con 100 g de carga aplicada. Las probetas completas y cortadas fueron montadas en baquelita para ser examinadas de forma longitudinal y transversal respectivamente. La morfología y composición química se determinó mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) junto con Espectroscopía de Energía Dispersiva y Rayos X (EDX).

4.6 MONTAJE Y CALIBRACIÓN DEL TRIBÓMETRO Y DEL POTENCIOSTATO GALVANOSTATO

El ensayo de desgaste-corrosión tiene como propósito fundamental desgastar una probeta de Ti6Al4V ELI recubierta con CaP ó CaPSi en una medio corrosivo como lo es un fluido fisiológico simulado SBF (Simulated Body Fluid). El desgaste es causado por el movimiento relativo entre un indentador de hueso liofilizado y la probeta, la cual se encuentra en movimiento rotacional. El conjunto indentador, y probeta se encuentran inmersos en una celda electroquímica la cual contiene el SBF y permite ubicar un electrodo de referencia Ag/AgCl 3M y dos barras de grafito puro como contraelectrodo. La celda permite un contacto constante entre la probeta y un conductor de cobre con conexión al exterior de la celda. La probeta es el electrodo de trabajo en la celda electroquímica (Figura 4). Adicionalmente la celda posee un soporte para el indentador que permite ubicar cargas, variar el radio del rayado y aproximar el indentador hasta hacer contacto con la superficie de la probeta.

Figura 4. Celda Electroquímica

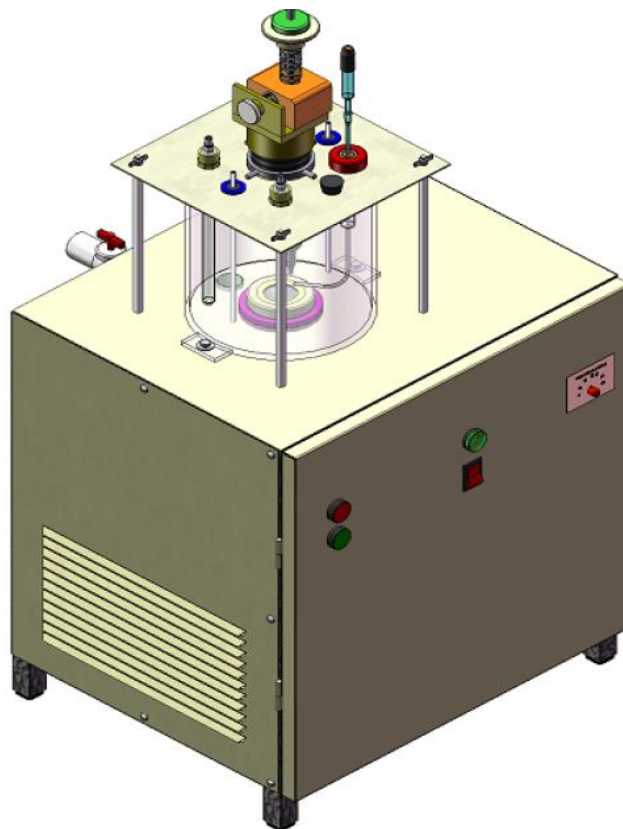


1. Subsistema Porta Probeta	5. Contraelectrodo
2. Tanque	6. Entrada de Gases
3. Desagüe	7. Salida de Gases
4. Electrodo de Referencia	8. Entrada de Líquidos

Fuente: RAMIREZ ROCHA, Gustavo et. Al. Diseño y construcción de un tribómetro para la realización de pruebas de desgaste-corrosión en biomateriales. UIS. 2008.

La celda electroquímica está ubicada sobre un eje que transmite movimiento rotatorio a la probeta por medio de un motorreductor con velocidad variable entre 10-50 rpm, un variador de frecuencia es el encargado de controlar la velocidad durante cada uno de los ensayos. El sistema celda electroquímica, identador, motorreductor y variador de frecuencias constituyen una maquina conocida como Tribómetro (Figura 5).

Figura 5. Tribómetro



Fuente: RAMIREZ ROCHA, Gustavo et. Al. Diseño y construcción de un tribómetro para la realización de pruebas de desgaste-corrosión en biomateriales. UIS. 2008

Mediante un sistema eléctrico el tribómetro es conectado a un bipotenciostato Gill AC BI-STA, el cual permite imponer potenciales variables o constantes, el propósito es detectar y registrar los cambios de corriente que se presentan por la pérdida de material (Anexo E).

4.6.1 Preparación de Identadores. Los identadores fueron previamente preparados a partir de hueso cortical liofilizado de origen animal, la punta fue preparada con un ángulo de aproximadamente 54° (Figura 6).

Figura 6. Identadores de hueso cortical liofilizado



Fuente: Los autores

4.6.2 Preparación del electrolito para las pruebas electroquímicas. Las pruebas de desgaste-corrosión se llevaron a cabo en un fluido fisiológico simulado SBF. Para la preparación del SBF se adoptó el protocolo de Kokubo⁴⁶, La solución se mantuvo a temperatura de 37°C con pH de 7.4 (Anexo F).

⁴⁶ Kokubo T, Kushitani H, Sakka S, Kitsugi T, Yamamuro T: Solutions Able to Reproduce In vivo Surface-Structure Changes En: Bioactive Glass-Ceramic A-W3. Journal of Biomedical Materials Research, Vol 24. p. 721-734. (1990).

4.7 PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS Y DE DESGASTE

Una vez conectados el tribómetro y el bipotenciostato Gill AC BI-STA, con éste último se hicieron pruebas potencioestáticas (Corriente Vs. Tiempo) que registraron los cambios de corriente que ocurren cuando cambian las condiciones de agitación y rayado en la celda electroquímica del tribómetro. Con base en la norma ASTM G119-39 las pruebas fueron conducidas en tres condiciones:

- **Polarización anódica.** Para registrar el efecto de la corrosión sobre el material, se trazaron curvas potencioestáticas de probetas polarizadas anódicamente 400 mV respecto al potencial de circuito abierto OPC. En las pruebas se registró la corriente durante 1000 segundos del sistema en estado estático, 1000 segundos del sistema en agitación y finalmente 1000 segundos del sistema en agitación-desgaste.
- **A potencial de circuito abierto OPC.** Se hicieron ensayos de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica EIE en condición estática sobre las probetas sin rayar; luego se realizó pruebas potencioestáticas para registrar el efecto del desgaste-corrosión. Se realizaron los ensayos potencioestáticos en condición estática durante 1000 segundos, agitación durante los siguientes 1000 segundos y agitación desgaste durante los últimos 1000 segundos. Finalmente se condujeron ensayos de EIE en condición estática sobre las probetas rayadas durante la prueba potencioestática.
- **Polarización catódica.** Se trazaron curvas potencioestáticas de probetas polarizadas catódicamente -600 mV respecto al potencial de circuito abierto OPC, para aislar y registrar el efecto del desgaste sobre el material. En las

pruebas se registró la corriente durante 1000 segundos del sistema en estado estático, 1000 segundos del sistema en agitación y finalmente 1000 segundos del sistema en agitación-desgaste.

Previo a los ensayos anteriormente descritos fue necesario obtener curvas potenciodinámicas desde -900 mV hasta 600 mV respecto al OPC, a una velocidad de 10 mV/min, para determinar los valores a los cuáles se debía realizar la polarización tanto anódica como catódica, además de determinar los valores de corrosión mediante el trazado de pendientes de Tafel.

4.8 DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE DESGASTE-CORROSIÓN

Durante las pruebas de desgaste-corrosión, se genera una superficie limpia y deformada la cual produce un incremento en la cantidad de carga eléctrica (Q). La cantidad de carga eléctrica fue medida determinando el área bajo la curva potencioestática durante el tiempo de rayado, con el cálculo de la carga se determinó el incremento medio de la corriente de corrosión (ΔI) y este último fue convertido a velocidad de pérdida de material según la norma ASTM G102-89.

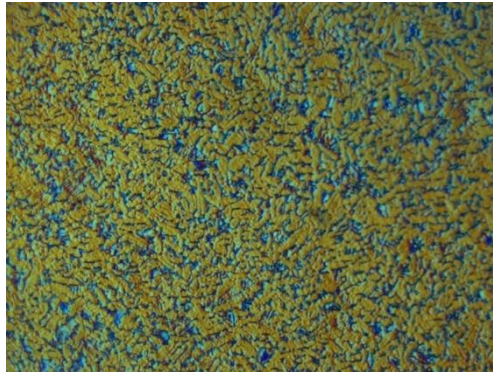
La pérdida de masa se determinó a partir de la carga Q según la ley de Faraday. Con base en la norma ASTM G119-39 se calcularon las pérdidas de material por corrosión, desgaste y desgaste-corrosión (Anexo G).

5. ANÁLISIS DE RESULTADOS

5.1 CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA

5.1.1 Metalografía. En la Figura 7 se presenta la metalografía de la aleación Ti6Al4V utilizada como sustrato, en esta se puede apreciar los granos equiaxiales de fases α y β , las zonas claras corresponden a la fase α , mientras las oscuras corresponden a las fase β . El contorno de grano de las fases sugieren granos de tipo equiaxial propias de la aleación Ti6Al4V mil-annealed. Hay mayor proporción de la fase α comparada con la fase β , debido a que la fase α es la primera en formarse.

Figura 7. Micrografía de contrastes de la aleación Ti6Al4V.

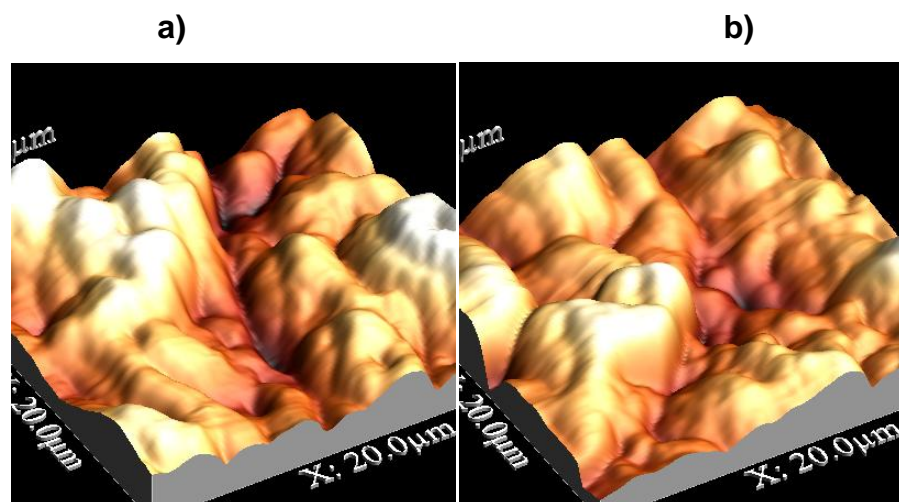


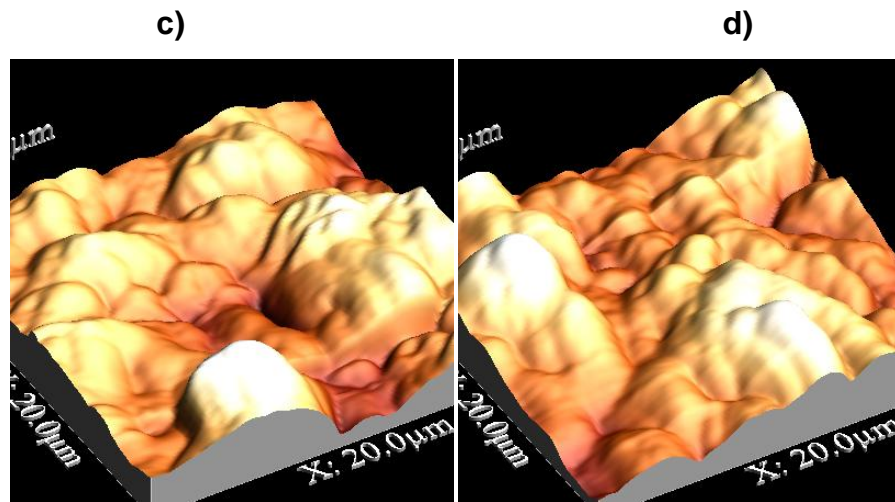
Fuente: Los autores

5.1.2 Perfilometría. Se obtuvieron perfiles de rugosidad de los recubrimientos mediante Microscopía de Fuerza Atómica AFM, en la Figura 8 se presentan las imágenes 3D de los recubrimientos, las fluctuaciones de la topografía de los recubrimientos de Ca-P y Ca-P-Si son similares, en ambos recubrimientos sin tratamiento de cristalización se presentan depresiones alargadas correspondientes a líneas producto del desbaste y pulido del sustrato, la topografía superficial de los recubrimientos con tratamiento de cristalización son similares para ambos tipos de recubrimiento, sin embargo, estos no presentan las depresiones profundas y alargadas.

En la Figura 9 se compara la rugosidad aritmética Ra (nm) de la aleación Ti6Al4V y de los recubrimientos, se aprecia un notable incremento de la rugosidad en las muestra con recubrimiento respecto a la rugosidad del sustrato.

Figura 8. Imágenes 3D de Microscopía de Fuerza Atómica AFM de superficies de (a) Recubrimiento Ca-P sin tratamiento de cristalización. (b) Recubrimiento Ca-P-Si sin tratamiento de cristalización. (c) Recubrimiento Ca-P con tratamiento de cristalización y (d) Recubrimiento Ca-P-Si con tratamiento de cristalización. (20um x 20um)

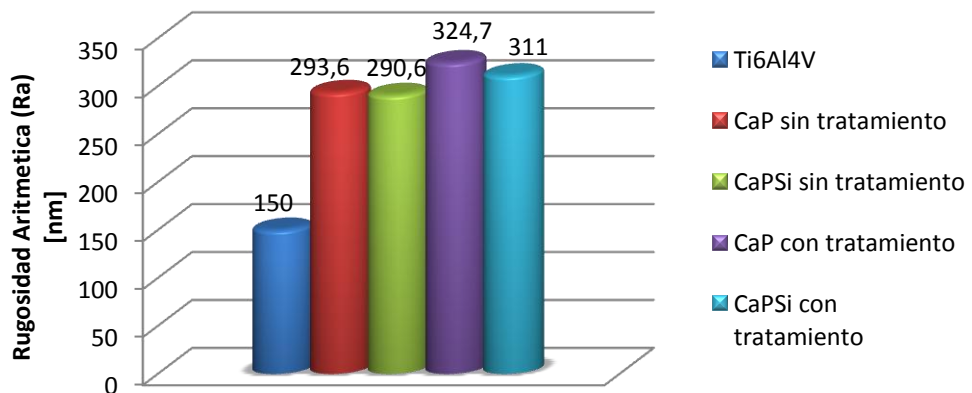




Fuente: Imágenes tomadas en el laboratorio de Óptica y Tratamiento de Señales GOTS

En las imágenes correspondientes a los recubrimientos luego de tratamiento de cristalización, se observa que el tratamiento térmico produce mayor homogeneidad de la superficie en cuanto a la altura de los picos y el diámetro de poros, sin embargo, produce mayor cantidad de estos picos lo cual repercute finalmente en la rugosidad de los recubrimientos, los recubrimientos de CaPSi son ligeramente más homogéneos comparados con los de CaP.

Figura 9. Rugosidad aritmética de las superficies de Ti6Al4V y recubrimientos de Ca-P y Ca-P-Si obtenidos por APQ antes y después de tratamiento Térmico de cristalización.



Fuente: Los autores

El recubrimiento de CaPSi presenta una ligera disminución de rugosidad respecto al de CaP. El tratamiento de cristalización aumenta la rugosidad de los recubrimientos, sin embargo, dicho tratamiento, acentúa la diferencia entre la rugosidad de los recubrimientos de CaP y de CaPSi.

5.1.3 Morfología y Composición. En la figura 10 a y b, se muestra la morfología superficial de las películas preparadas por APQ sin y con tratamiento térmico de cristalización sobre el sustrato de Ti6Al4V en electrolitos sin y con silicato respectivamente. Se puede observar que la morfología superficial de las dos películas de APQ son similares, los poros se muestran bien separados y distribuidos homogéneamente en las películas de oxido. Como resultado de la adición de SiO_3^{2-} , el electrolito puede adquirir mayor conductividad, resultando en un incremento significativo del voltaje sobre la superficie de la película, por lo tanto, aumenta la energía superficial de ruptura de la película de forma localizada. El SiO_3^{2-} presentó una tendencia a hidrolizarse, lo cual condujo a producir OH^- en la solución y por tanto, generar más oxígeno gaseoso sobre la película de APQ, que incrementa la intensidad del rompimiento de la capa anódica y la aparición de descargas de mayor tamaño. Luego del tratamiento térmico sobre la superficie del recubrimiento de CaPSi, se observó la aparición de estructuras cristalinas sobre la superficie.

Una imagen de SEM del corte transversal de los recubrimientos, es mostrada en la Figura 11 a y b para los recubrimientos de CaP y CaPSi, en donde, antes del tratamiento térmico, ambos recubrimientos presentaron un espesor de aproximadamente 6 μm . Después del tratamiento térmico de cristalización en los recubrimientos de CaP se observa un aumento en el espesor de la capa de oxido de cerca de 1 μm , en la Figura 11 a. En las muestras con tratamiento térmico, se aprecia que el aumento de la cristalinidad es principalmente en la capa de TiO_2 , adyacente a la superficie del sustrato, el tratamiento térmico en este tipo de

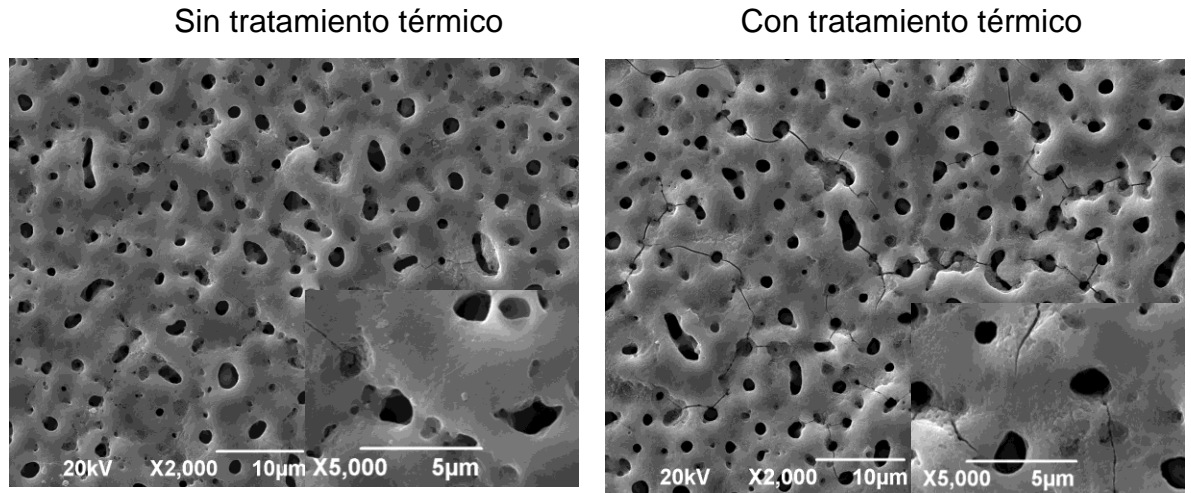
recubrimientos, indujo a la generación de esfuerzos residuales que pudieron ser la causa de una pérdida de adherencia del recubrimiento al sustrato. En la figura 11 b, se observa, que producto del tratamiento térmico, los recubrimientos de CaPSi disminuyen su espesor en cerca de 1 μ m, haciéndose más compactos. La imagen sugiere que los recubrimientos de CaPSi luego del tratamiento, permanecen bien adheridos a la superficie.

En la Figura 12 a y b, se muestran espectros de EDS de la superficie y del corte transversal para los recubrimientos de CaP y CaPSi luego de tratamiento térmico. Los recubrimientos de CaP presentaron cantidades de Ti elevadas dentro de la matriz vítrea, producto de la difusión del titanio durante el tratamiento térmico; la relación Ca/P en el espectro superficial, es de 1 y en el espectro transversal, es de 1.3. Por otra parte, los recubrimientos de CaPSi presentaron cantidades importantes de Ca, Si y P dentro de la matriz del recubrimiento. La cantidad de Ti en estos recubrimientos con silicato, fue menor respecto a los de CaP; la relación Ca/P fue de 1.3 tanto en el espectro superficial como transversal.

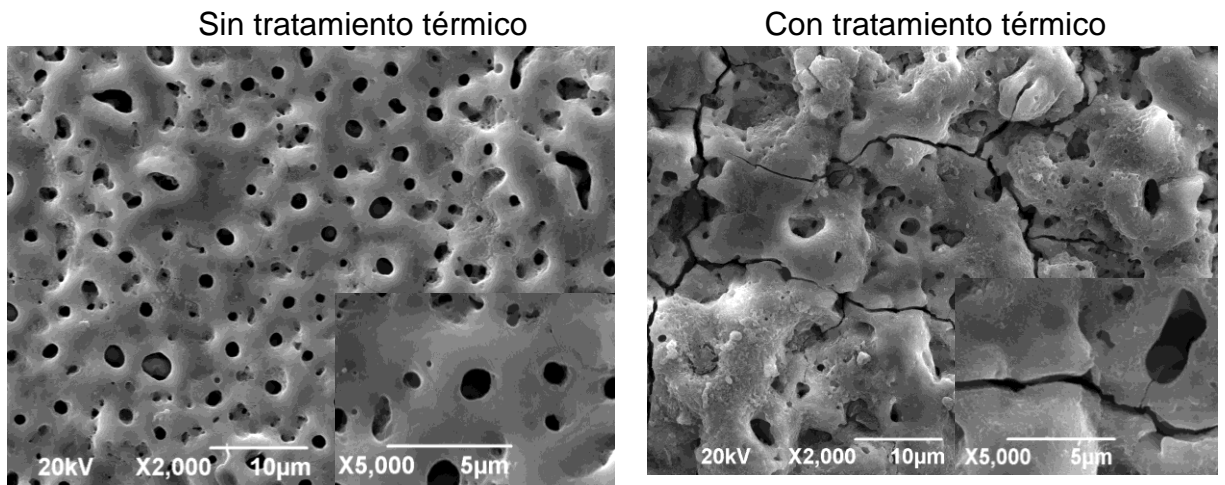
Según la literatura, la relación Ca/P igual a la unidad corresponde al dicalcio de fosfato dihidratado (DCPD), es una fase conocida como brushita $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, el DCPD es un importante precursor en la síntesis de hidroxiapatita. La relación Ca/P de 1.3 corresponde al Fosfato Tricálcico (TCP) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ es una apatita deficiente de calcio, es bioresorbible e incrementa la bioreactividad.

Figura 10. Micrografías SEM. Morfología de los recubrimientos APQ en electrolito sin (a) y con (b) adición de silicato, antes y después de tratamiento térmico 600°C-1hora.

a)

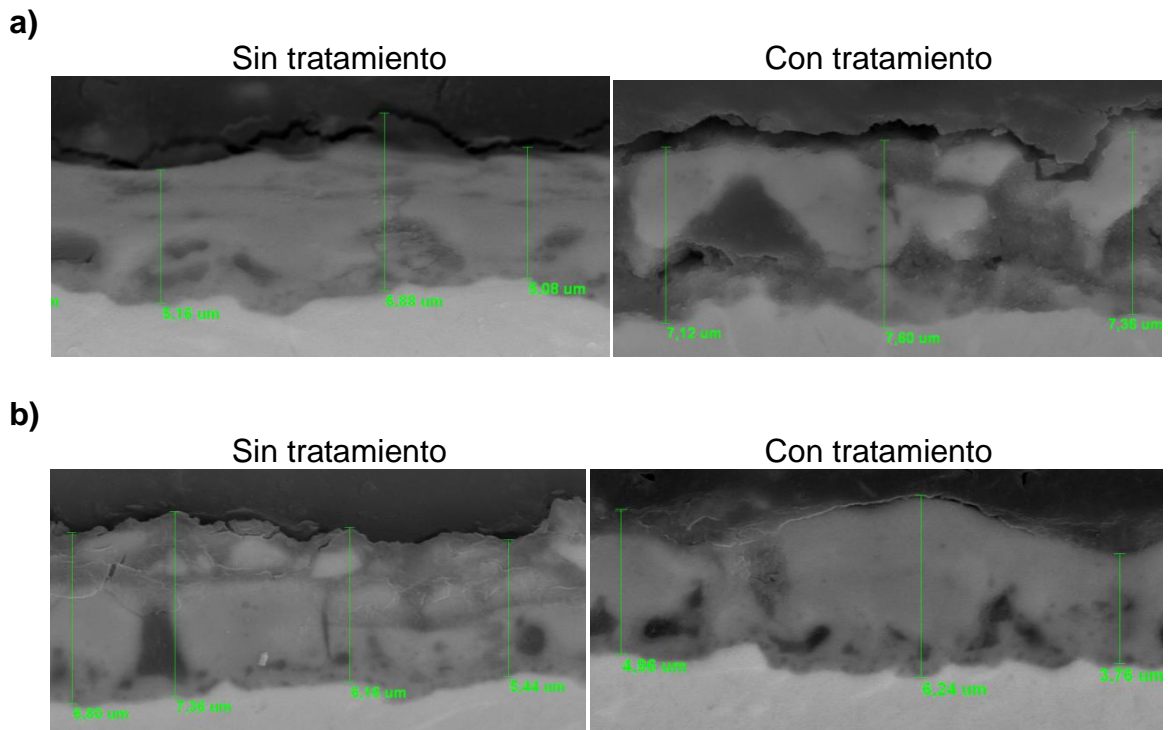


b)



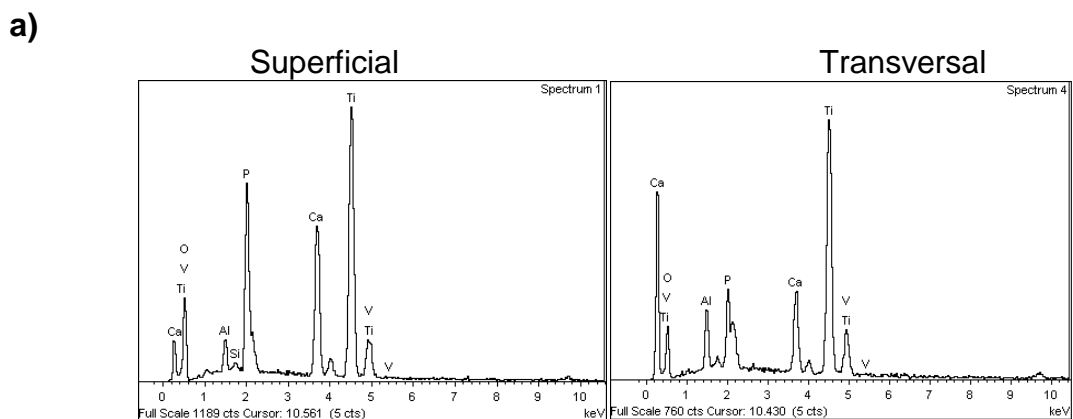
Fuente: Los autores

Figura 11. Micrografías SEM. Corte transversal de los recubrimientos APQ en electrolito sin (a) y con (b) adición de silicato, antes y después de tratamiento térmico 600°C- 1hora.

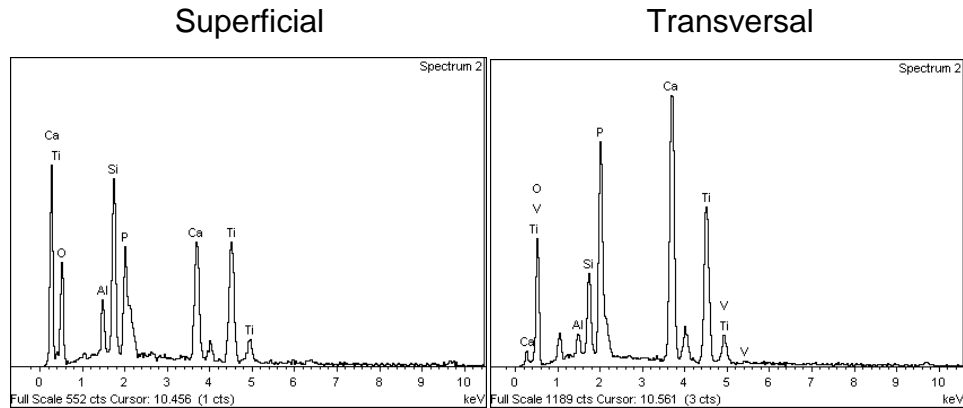


Fuente: Los autores

Figura 12. Espectro EDS de los recubrimientos APQ en electrolito sin (a) y con (b) adición de silicato, tomas superficial y transversal después de tratamiento térmico 600°C- 1hora.



b)



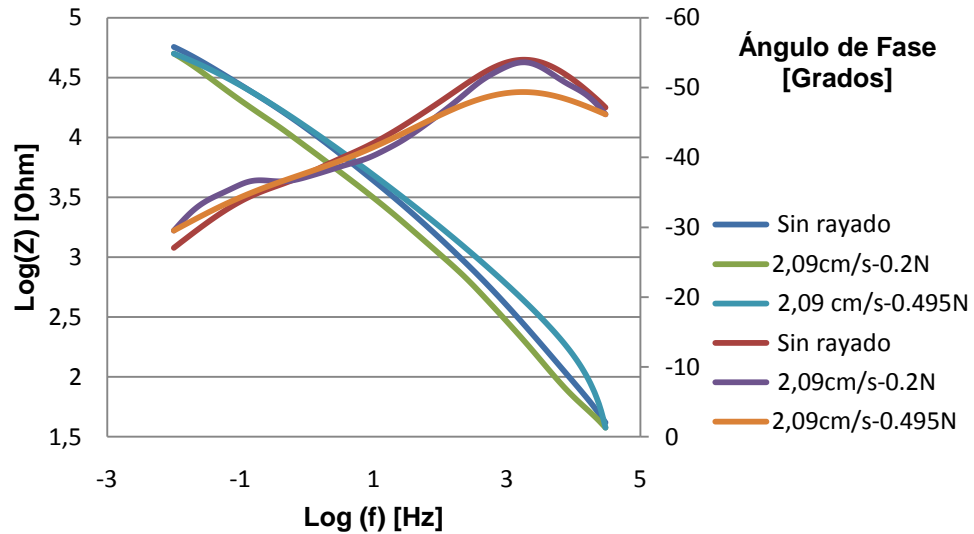
Fuente: Los autores

5.2 ANÁLISIS DE ESTABILIDAD DE LA DOBLE CAPA POR EIE

En las Figuras 13, 14, 15 y 16 por medio de los diagramas de Bode y de Nyquist, se presenta el comportamiento de la doble capa electroquímica de los recubrimientos de Ca-P y Ca-P-Si obtenidos por APQ sobre la aleación Ti6Al4V y tratados térmicamente a 600°C, el análisis se realizó a las probetas que fueron sometidas a ensayo de rayado con variaciones de la carga aplicada a velocidad de giro constante.

5.2.1 Diagramas de Bode. El análisis de los diagramas de Bode, se realizó en tres zonas: altas [10^4 - 10^3 Hz], medias [10^3 - 10^1 Hz] y bajas [10^1 - 10^{-2} Hz] frecuencias.

Figura 13. Diagrama de Bode de los recubrimientos de Ca-P antes y después de las pruebas de rayado.



Fuente: Los Autores

La Figura 13 representa para el recubrimiento de Ca-P la variación de la impedancia y el ángulo de fase en función de la frecuencia. A altas frecuencias se observan cambios de pendiente, que corresponden a las constantes de tiempo de los circuitos resistor-capacitor. Al espectro del recubrimiento que no fue sometido a rayado (blanco) le corresponde el mayor ángulo de fase, este valor es propio de elementos capacitivos. Mientras que los recubrimientos que fueron sometidos a rayado presentan menores ángulos de fase, lo que explica que la interfaz electrolito-recubrimiento está actuando de forma menos capacitiva, debido al desgaste del recubrimiento. Se puede observar que el cambio en la pendiente de las curvas de ángulo de fase con respecto al logaritmo de la frecuencia, para el recubrimiento que se sometió a mayor carga durante el desgaste fue más leve con respecto al blanco. Éste recubrimiento presentó el valor más bajo de ángulo de fase, lo cual demuestra el daño generado por el desgaste-corrosión en la película

de recubrimiento refractario, aunque éste presenta un comportamiento capacitivo después de la prueba de rayado.

A frecuencias medias, en los tres recubrimientos analizados, se encontró cambios de pendiente, relacionados con la ocurrencia de varios procesos electroquímicos. Para el recubrimiento de Ca-P que no fue sometido a la prueba de rayado, se presentaron los valores más altos del ángulo de fase, debido al comportamiento capacitivo del seno del recubrimiento. Aunque tras el cambio de pendiente, se presentaron ángulos de fase menos capacitivos, lo que se explica por la interfaz recubrimiento-metal. Los recubrimientos que fueron sometidos a la prueba de rayado, presentaron un comportamiento similar al blanco, sin embargo los valores de ángulo de fase fueron menores debido al deterioro del recubrimiento por el desgaste. Tras el cambio de pendiente en la interfaz recubrimiento-metal los valores del ángulo de fase muestran ser menos capacitivos pero iguales entre una prueba y otra, lo que evidencia que el daño generado por el desgaste fue superficial, y no alcanzó la interfaz recubrimiento-metal, para los valores de carga aplicada durante la prueba de rayado.

A frecuencias bajas, para el blanco y el recubrimiento sometido a desgaste con carga de 0.2 N, se presenta una disminución en el ángulo de fase hasta valores resistivos, que están relacionados con la resistencia a la transferencia de carga del seno de la aleación.

Las curvas de ángulo de fase contra frecuencia de los recubrimientos de Ca-P describen el comportamiento de una capa activa, dado a las notables concavidades de la curva. Ya que al tratar térmicamente los recubrimientos se libera los iones Ca^+ , los cuales se mantienen activos gracias al contacto con los iones Cl^- del SBF.

Para los tres recubrimientos de Ca-P analizados, se presentan tres constantes de tiempo en la curva de impedancia Vs frecuencia. La primera corresponde a una

constante de tiempo de poros sumada con la impedancia generada por la transferencia de carga en las paredes del recubrimiento, la combinación de estos dos procesos está gobernada por la transferencia de carga. La segunda constante de tiempo, representa el carácter dieléctrico del recubrimiento, en el cual el proceso controlante es la transferencia de masa, por iones que vienen desde el seno de la solución y por los iones de resorción del recubrimiento. Por último se encuentra la constante de tiempo que representa la interfaz recubrimiento-metal.

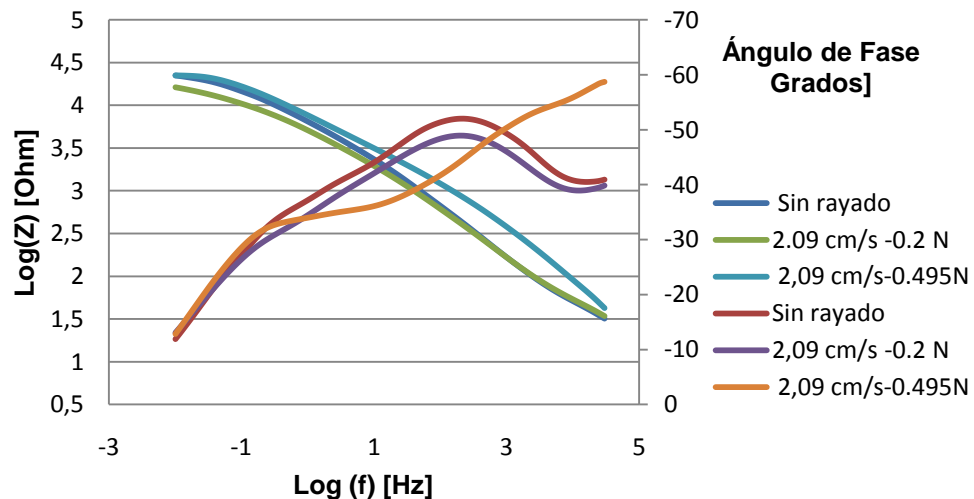
En la primera constante de tiempo se observa, el deterioro en las propiedades dieléctricas del recubrimiento por efecto de la carga aplicada durante la prueba de rayado. En la segunda constante de tiempo, el corrimiento hacia frecuencias más altas y mayor pico de la curva de ángulo de fase de los recubrimientos sometidos a rayado comparado con el blanco, indica la repasivación del sustrato es decir la formación de TiO_2 , en la superficie del sustrato descubierto.

En el diagrama de Bode presentado en la Figura 13 se puede observar que a bajas frecuencias el comportamiento de la impedancia fue similar para los tres recubrimientos de Ca-P sometidos a diferentes condiciones de rayado. A frecuencias altas el comportamiento de los recubrimientos difiere un poco, pero la tendencia se mantiene similar, ya que al disminuir la frecuencia aumenta la impedancia. Para el recubrimiento que fue rayado con una carga de 0.495 N, los valores de las impedancias fueron menores que los registrados para los otros dos recubrimientos.

Al igual que en los recubrimientos de Ca-P, en las curvas de ángulo de fase vs frecuencia para los tres recubrimientos de Ca-P-Si Figura 14, se encuentran tres constantes de tiempo, la primera a bajas frecuencias y la segunda a altas. La primera, representa el proceso electroquímico en la interfase recubrimiento-electrolito a través de los poros y fallas propias del recubrimiento, mientras que la segunda representa el carácter dieléctrico del recubrimiento. La tercera constante

de tiempo indica la interfase recubrimiento-metal. La variación en la intensidad de los picos de dichas constantes de tiempo para los tres recubrimientos estudiados, demuestran que la carga aplicada durante la prueba de rayado, afecta el tiempo de carga del capacitor al disminuir el carácter dieléctrico de la película de Ca-P-Si, con respecto al recubrimiento blanco.

Figura 14. Diagrama de Bode de los recubrimientos de Ca-P-Si antes y después del ensayo de rayado.



Fuente: Los autores

Debido a las pocas concavidades en la grafica de ángulo de fase contra frecuencia, se puede decir que la capa de Ca-P-Si se comportó como un recubrimiento compacto, y que el deterioro del carácter capacitivo se atribuye al daño ejercido sobre la superficie por efectos de la prueba de rayado.

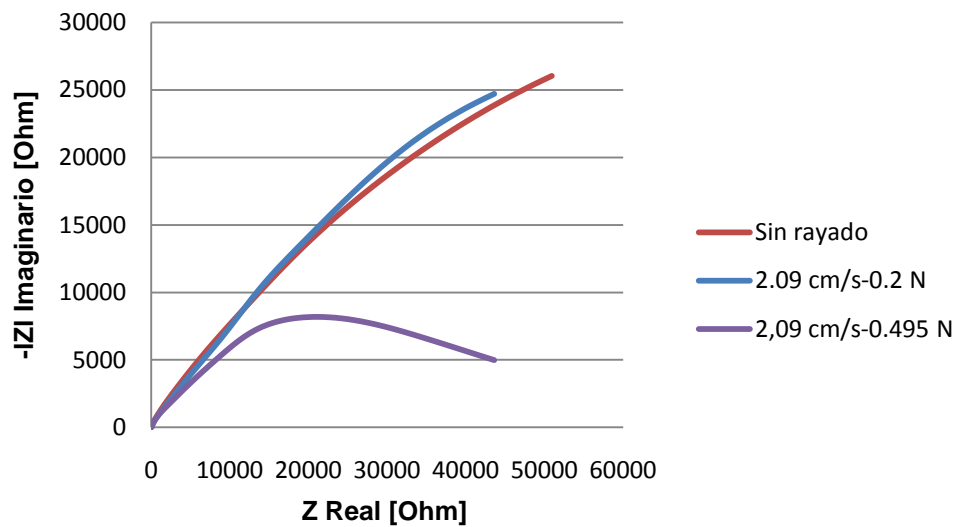
El diagrama de Bode de los recubrimientos de Ca-P-Si presentado en la Figura 14 muestra la relación de las impedancias y el ángulo de fase con la frecuencia. A

altas frecuencias la impedancia presenta un comportamiento similar para las tres condiciones de ensayo de los recubrimientos, ya que al disminuir la frecuencia aumenta la impedancia. Al comparar la constante de tiempo a bajas frecuencias, para los dos sistemas Ca-P y Ca-P-Si, se obtuvo que el sistema Ca-P-Si, presenta una mayor constante de tiempo, equivalente a tener una mayor resistencia a la transferencia de carga y mayor estabilidad con respecto al recubrimiento de Ca-P.

5.2.2 Diagramas de Nyquist. Fue necesario el análisis conjunto de las gráficas Nyquist y Bode para determinar el número de constantes de tiempo de las curvas de los recubrimientos de Ca-P y Ca-P-Si, ya que algunos fenómenos de la interfase se encuentran ocultos en el diagrama de Bode y deben ser determinados en el diagrama Nyquist. En la figura 15 y 16 se muestra el diagrama de Nyquist de los espectros obtenidos en los ensayos de impedancia de los recubrimientos Ca-P y Ca-P-Si, antes y después de ser sometidos a ensayos de rayado. Para todas las condiciones de rayado, presentaron tres constantes de tiempo: A altas frecuencias se explican los procesos de deterioro de la fase electrolito-recubrimiento cerámico. A frecuencias medias se presenta una constante de tiempo por transferencia de masa, dentro del recubrimiento, por la adsorción de iones desde el electrolito. A bajas frecuencias se explican los procesos de deterioro medidos en la interfase metal- recubrimiento.

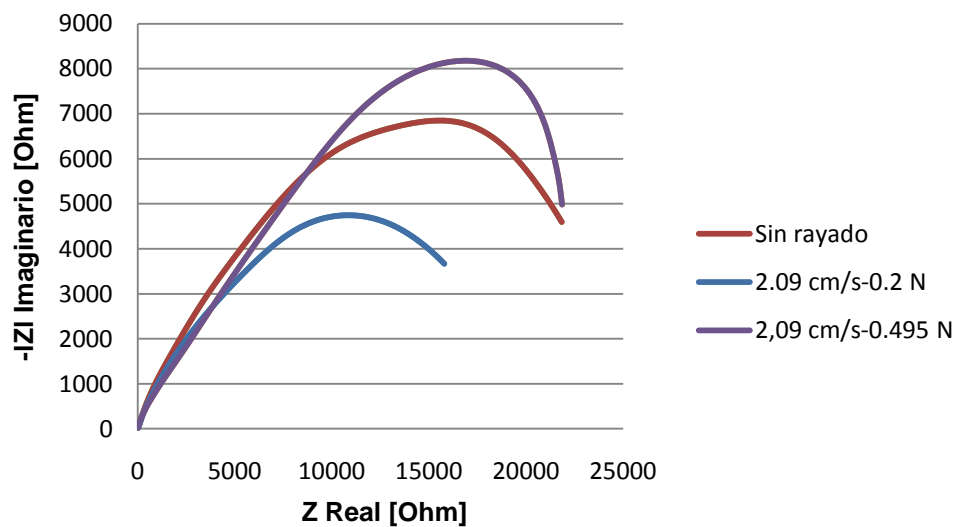
Por el diámetro de los arcos en los espectros de Nyquist, se observa que el recubrimiento de Ca-P es más compacto que el de Ca-P-Si antes del ensayo de rayado. Después de la prueba de rayado con una carga de 0.2 N, el recubrimiento de Ca-P presentó menor efecto de pérdida de masa que el de Ca-P-Si. Pero al aplicar la carga de 0.495 N, las condiciones de deterioro en los dos recubrimientos se presentaron relativamente similares. Esto indica que la disminución de la resistencia a la transferencia de carga y por ende al daño por corrosión-desgaste debe ser similar para los dos recubrimientos.

Figura 15. Diagrama de Nyquist del recubrimiento Ca-P antes y después del ensayo de rayado.



Fuente: Los autores

Figura 16. Diagrama de Nyquist Ca-P-Si

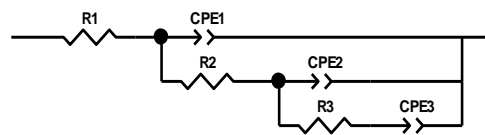


Fuente: Los autores

5.2.3 Circuito Equivalente. Los valores para cada uno de los elementos constituyentes del circuito modelo, se calcularon a partir de los datos

experimentales y luego fueron simulados por medio del software ZView 3.1c. Se propuso un modelo de circuito equivalente para ajustar los resultados obtenidos del análisis de los espectros de impedancia, cuyos elementos resistivos y capacitivos representan el comportamiento electroquímico de los recubrimientos obtenidos por APQ tratados térmicamente y sometidos a ensayo de rayado. En las Figuras 17, 18, 19 y 20 se muestran los circuitos que simulan el comportamiento de los recubrimientos de Ca-P y Ca-P-Si antes y después de ser sometidos a ensayo de rayado. En el circuito cada constante de tiempo representa un sistema RC.

Figura 17. Circuito equivalente para el sistema Ca-P sobre la aleación Ti6Al4V sin rayado.



Fuente: Los autores

Se puede describir los elementos constituyentes del circuito descrito en la Figura 17 como:

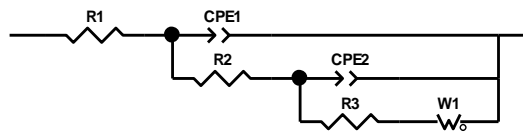
- R1: Resistencia del electrolito.
- CP1 y R2: Capacitancia asociada al recubrimiento de fosfato tricálcico sumada con la capacitancia de la capa de TiO₂ y su respectiva resistencia a la transferencia de carga del proceso de oxidación, en contacto con el electrolito.
- CPE2 y R3: La capacitancia de la interfaz recubrimiento (poroso + barrera) y la aleación Ti6Al4V ELI y su respectiva resistencia a la transferencia de carga desde el recubrimiento al metal base.

- CPE3: Elemento de fase constante que representa la transferencia de carga en el metal.

Cuando el recubrimiento de Ca-P está en contacto con el SBF, el proceso que predomina es la transferencia de masa (iones OH^-) desde el electrolito al recubrimiento para la disolución de los iones Ca^+ .

En la Figura 18 se muestra el circuito equivalente del sistema Ca-P después del rayado.

Figura 18. Circuito equivalente para el sistema Ca-P sobre la aleación Ti6Al4V después del ensayo de rayado.



Fuente: Los autores

En este circuito se presentan los siguientes elementos:

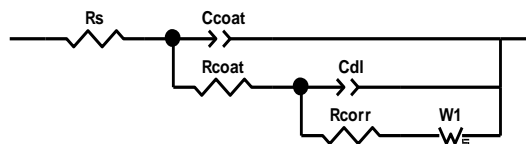
- R1: Resistencia del electrolito.
- CPE1 y R2: Capacitancia y resistencia a la transferencia de carga en la capa de fosfato tricálcico.
- CPE2 y R3: Capacitancia y resistencia a la transferencia de carga en la capa de TiO_2 .

- W1: Impedancia de Warburg que define la difusión de especies en el metal en un intervalo de tiempo corto.

Se puede observar en la Figura 13 Diagrama de Bode Ca-P, que cuando el recubrimiento se somete a ensayo de rayado, predomina la transferencia de masa, debido a que los ángulos de fase que muestra el diagrama son bajos, pero más altos que los registrados para Ca-P-Si. Por ello no se considera muy preciso el modelo de capa porosa y capa barrera, dado que entre ellos, puede suceder intercambio de especies al generarse rompimiento de la capa de fosfato tricálcico, o a través de las porosidades propias del recubrimiento. Estos procesos de difusión de especies, son más importantes que los de transferencia de carga con el electrolito. Los procesos de difusión en el metal son cortos al estar representados por la impedancia de Warburg.

En la Figuras 19 y 20 se presentan los el sistema Ca-P-Si con y sin rayado:

Figura 19. Circuito equivalente para el sistema Ca-P-Si sobre la aleación Ti6Al4V sin rayado.



Fuente: Los autores

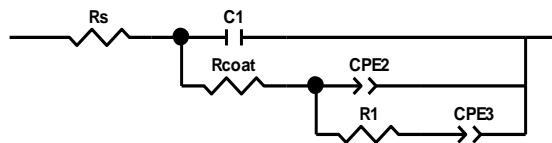
Los elementos que conforman el circuito son:

- Rs: Resistencia del electrolito o solución

- C_{coat} y R_{coat} : Capacitancia asociada a la película de recubrimiento de biovidrio y su resistencia asociada a la transferencia de carga
- C_{dl} y R_{corr} : Capacitancia asociada a la película de recubrimiento de TiO_2 y su resistencia asociada a la transferencia de carga.
- $W1$: Impedancia por difusión de iones entre la capa formada (recubrimiento barrera) y el metal base.

Los valores de ángulo de fase presentados en el diagrama de Bode de Ca-P-Si sin rayado (Figura 14) indican que en éste recubrimiento se presenta un proceso de transferencia de masa en la doble capa electroquímica, que está relacionado con la protección del metal en la interfase metal-óxido. Pero esta interfaz contempla dos procesos: la transferencia de masa entre la capa de TiO_2 y el biovidrio, y la transferencia de masa entre el TiO_2 y el metal. Aunque éste último al estar representado por la impedancia de Warburg acotada, es un proceso rápido de difusión de especies.

Figura 20. Circuito equivalente para el sistema Ca-P-Si sobre la aleación Ti6Al4V después del ensayo de rayado.



Fuente: Los autores

Los elementos que conforman estos circuitos son:

- R_s : Resistencia de la solución

- C1 y Rcoat: La capacitancia del biovidrio sumada con la capacitancia del TiO_2 , así como la resistencias a la transferencia de carga en la interfaz electrolito-recubrimiento (poroso + barrera).
- CPE2 y R1: La capacitancia de la interfaz recubrimiento (poroso + barrera) y la aleación Ti6Al4V ELI, con su respectiva resistencia interna a la transferencia de carga.
- CPE3: Capacitancia generada por la difusión de especies en la aleación de titanio.

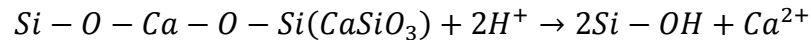
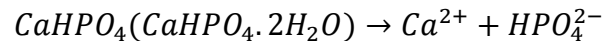
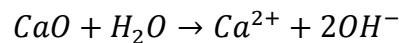
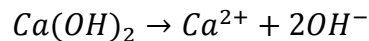
De la Figura 14 Diagrama de Bode de CaPSi se puede observar que los ángulos de fase son menores de 50° , lo que indica que no hay estabilidad en el metal, ni en el recubrimiento, debido a la transferencia de carga entre el recubrimiento y el electrolito y entre el metal y el recubrimiento. Se observa que tras la prueba de rayado, el recubrimiento actúa como una sola capa, debido a que se está favoreciendo la lixiviación por intercambio iónico de protones del medio fisiológico (SBF) por iones modificadores de la red como el Ca^+ . Además se produce la hidroxilación del Silicio en la reacción de formación de los grupos silinol (Si-OH). Esta transferencia de masa prima sobre el cambio de carga que ocurre entre las dos fases del recubrimiento (la capa porosa y la capa barrera o TiO_2).

Los ángulos de fase indican que aún hay transferencia de masa desde el seno del metal hacia el recubrimiento. Dado que no se ha bloqueado la salida de ion titanio para formar no sólo TiO_2 , sino también, fosfatos de titanio y carbonatos de titanio, convirtiendo el metal en una membrana de intercambio.

Después de ajustar los datos experimentales de las pruebas de impedancia en el programa ZVIEW 3.1C (Scribner Associates. Inc.), se simuló las curvas en un rango de frecuencia de 0.001 a 30000 Hz (Anexo H).

5.3 PRUEBAS ELECTROQUIMICAS Y DESGASTE CORROSION

5.3.1 Resistencia a la Corrosión en SBF. En la Figura 21 se muestra una comparación de curvas Tafel correspondientes al sustrato y a los recubrimientos de CaP y CaPSi, los recubrimientos de CaP y CaPSi se encuentran a potenciales más negativos respecto al sustrato de Ti6Al4V, y la corriente de corrosión del recubrimiento de CaP es mayor que la de los recubrimientos de CaPSi. Cuando las dos películas son expuestas a la solución SBF pueden ocurrir las siguientes reacciones:⁴⁷



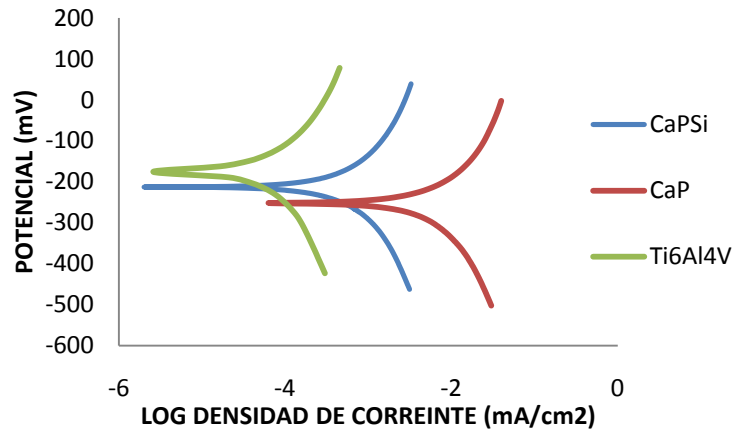
La disolución de Ca y la formación de grupos silanol sobre la superficie aumentan el ΔG , disminuyendo así el potencial de corrosión de los recubrimientos respecto al potencial del Ti6Al4V que contiene una capa estable de TiO_2 , el aumento del ΔG podría interpretarse como inestabilidad de la capa de óxido, pero en los recubrimientos de esta naturaleza dicha inestabilidad se traduce en un aumento de la bioactividad de los recubrimientos.

En la tabla 2 se presentan las pendientes de Tafel y los i_{cor} calculados para los tres materiales. La relación entre las pendientes de tafel para los recubrimientos de CaP Y CaPSi indica un control mixto, sin embargo, la pendiente catódica ligeramente

⁴⁷ WEI , Zhang; et al. Preparation and characterization of a novel Si-incorporated ceramic film on pure titanium by plasma electrolytic oxidation. En: ELSEVIER-Applied Surface Science, 2008. 8 p, p 5216–5223.

mayor sugiere que ocurre en mayor proporción el mecanismo de transferencia de masa.

Figura 21. Curvas potenciodinámicas conducidas en SBF para la aleación de Ti6Al4V y recubrimientos de CaP y CaPSi



Fuente: Los autores

Tabla 2. Valores de extrapolación de Tafel de las muestras tratadas y sin tratar.

	E_{corr} (mV Vs Ag/AgI)	b_a [mV diez ⁻¹]	b_c [mV diez ⁻¹]	i_{corr} [uA/cm ²]	Co [mm/yr]
Ti6Al4V	-169.09	245.25	298.42	0.05653	0.00088
Ca-P	-252.38	116.08	144.03	2.7833	0.04334
Ca-P-Si	-212.56	123.95	127.81	0.2587	0.00403

Fuente: Los autores

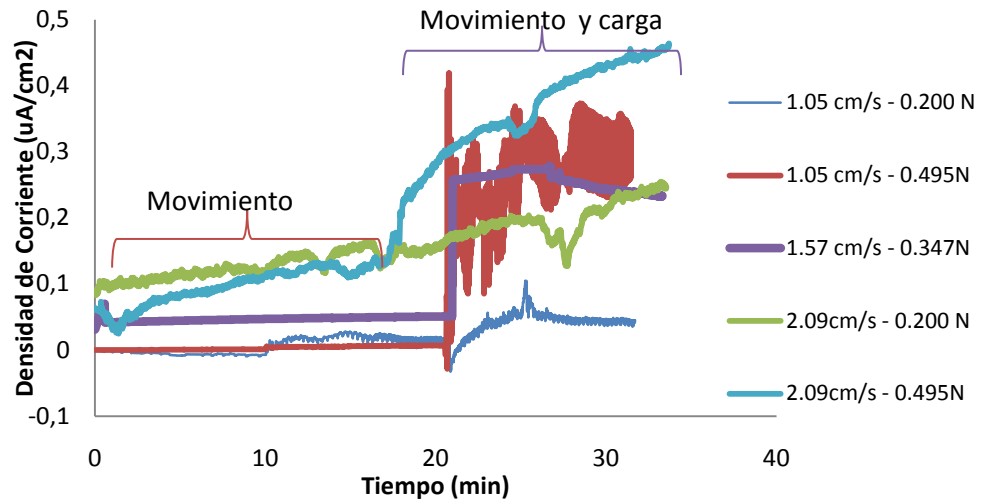
5.3.2 Desgaste-Corrosión de los Recubrimientos. Se realizaron pruebas de corrosión-desgaste para recubrimientos de CaP y CaPSi en solución SBF bajo el potencial de circuito abierto OPC, variando la velocidad y la carga del rayado. Las

curvas corriente-tiempo se muestran en la Figura 22 a y b para los recubrimientos de CaP y CaPSi. Como se observa en la figura 22 a para recubrimientos de CaP, la densidad de corriente incrementa en una baja proporción desde el momento en el que se pone el recubrimiento en contacto con el SBF, al iniciarse el desgaste, la densidad de corriente de corrosión incrementa primero de forma abrupta y luego lo hace gradualmente, durante el proceso de rayado. Tales cambios se atribuyen al hecho que la fuerza de fricción daña la película de óxido superficial, y deja expuesta una superficie fresca pero deformada. La variación de la velocidad tiende a desplazar la densidad de corriente a valores más positivos desde el momento en que se pone en contacto la superficie y el electrolito, se observa claramente que al aumentar la carga en los ensayos, se alcanzan valores más altos de densidad de corriente.

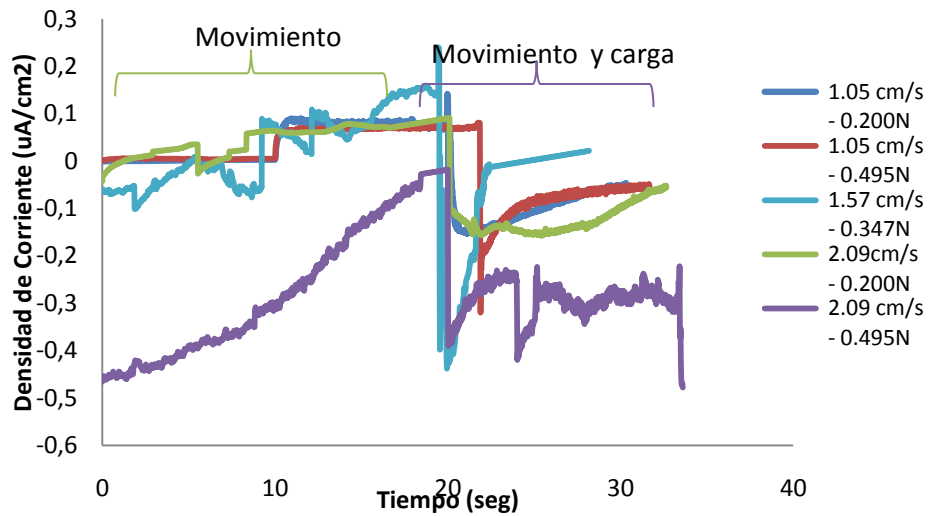
La situación cambia en el caso de los recubrimientos de CaPSi figura 22 b, la densidad de corriente tiende a incrementar cuando la muestra es puesta en la solución de SBF e inmediatamente disminuye cuando se inicia el proceso de desgaste. A medida que transcurre el proceso de rayado, la densidad de corriente se incrementa gradualmente. El efecto de la velocidad no es muy claro, sin embargo, el efecto de la carga es notorio, en el momento de inicio del rayado, con el aumento de la carga, la densidad de corriente se desplaza a valores más negativos respecto a la densidad de corriente de la muestra sin rayar.

Figura 22. Curvas potencioestáticas medidas a potencial libre de corrosión sobre (a) recubrimientos de CaP y (b) recubrimientos CaPSi durante la prueba de corrosión-desgaste en SBF.

a)



b)

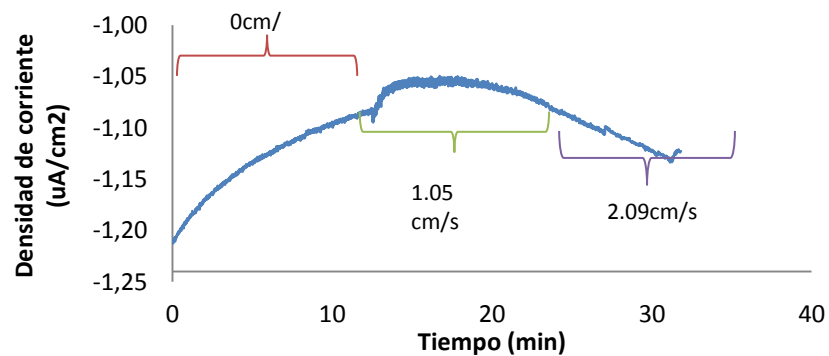


Fuente: los autores

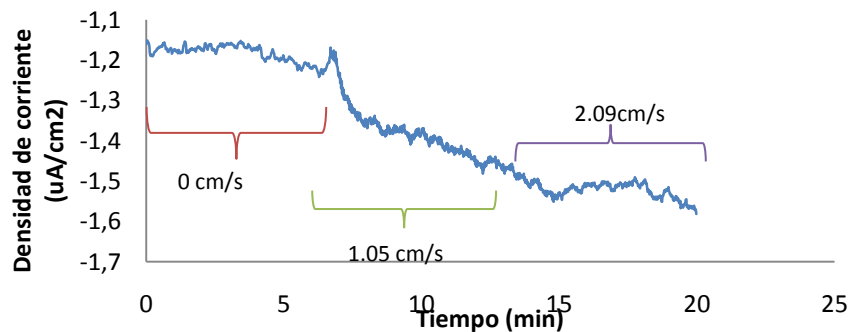
5.3.3 Efecto de la Velocidad. Con el fin de entender el efecto de la velocidad, se realizó una prueba variando solo la velocidad, durante esta prueba el identador se suspendió en la solución pero no se permitió el contacto con la superficie, los resultados se muestran en la figura 23 a y b para recubrimiento de CaP y CaPSi respectivamente. Como ilustra la figura 23 a, para el recubrimiento de CaP, se distinguen cambios en la densidad de corriente a medida que se aumenta la velocidad, sin embargo estos cambios son pequeños en un rango de $0.14 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, mientras que para el recubrimiento de CaPSi se presenta una caída de corriente más significativa a medida que se aumenta la velocidad, la cantidad de esta caída de corriente fue similar a la presentada en la prueba de rayado.

Figura 23. Curvas de corriente-tiempo medidas a OPC sobre (a) recubrimiento de CaP y (b) recubrimiento de CaPSi durante agitación a 0cm/s , 1.05cm/s y 2.09cm/s .

a)

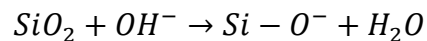
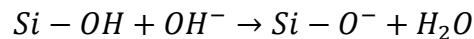


b)



Fuente: Los autores

Durante las pruebas de desgaste-corrosión se produce la agitación de la solución SBF, por lo tanto, esto puede influir en la cinética del transporte de masa de las especies que puedan estar reaccionando con los recubrimientos. Cuando una especie reacciona en mayor proporción o mayor velocidad respecto a las otras especies en solución, dicha especie se agota en las cercanías de la superficie de reacción, esto hace que el transporte de masa de dicha especie sea determinante en la velocidad de corrosión o pasivación, en muchos casos este fenómeno es significativo en procesos de reducción de especies. En el caso de los recubrimientos que contienen Si, luego de la formación de silanol este junto con el SiO₂ son inestables en presencia del SBF y pueden reaccionar fuertemente con iones OH⁻ de la solución, de tal modo que la concentración de OH⁻ en la superficie del recubrimiento es determinante en la cinética electroquímica. Las reacciones que se presentan son:



Cuando la solución esta estática el proceso es controlado por la difusión de las especies hacia la superficie de los recubrimientos, cuando la solución es agitada, los procesos de reducción son favorecidos debido a que se suple rápidamente de dichas especies a la superficie de reacción. Por otra parte, las pruebas electroquímicas, demandan la conservación de la carga, la corriente aplicada es igual a:

$$i_{app} = |i_a| - |i_c|$$

Donde i_a es la corriente anódica e i_c es la corriente catódica. La agitación puede incrementar significativamente la corriente catódica, por tanto la corriente aplicada i_{app} es incrementada negativamente, por esta razón se presentan las caídas de

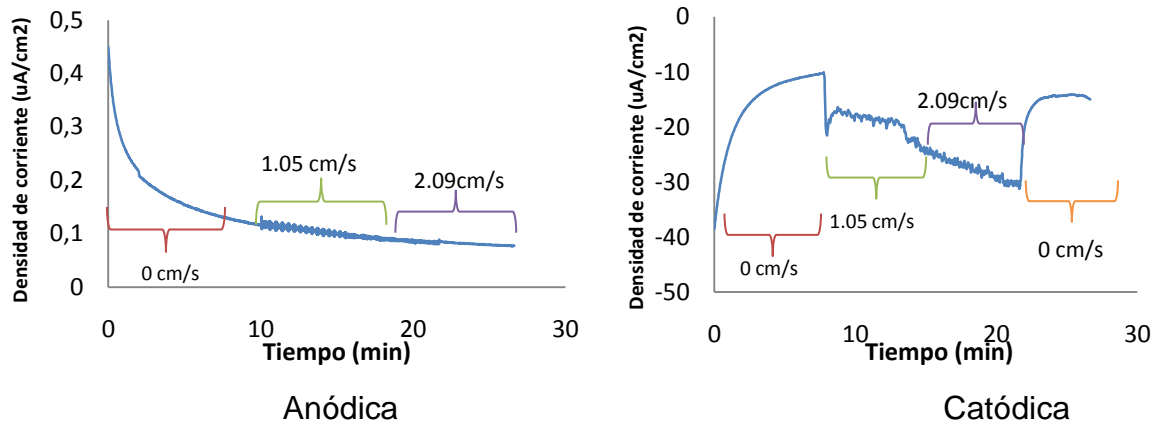
corriente cuando se aumenta la velocidad de agitación. El recubrimiento de CaP presenta menor tendencia a la ocurrencia de reacciones en su superficie de modo tal que el consumo de especies reactivas es menor, por lo tanto, el efecto de la agitación es menos significativo. La agitación también puede facilitar la pasivación de la superficie, y por tanto, disminuir la corriente anódica, lo cual conlleva la disminución de la corriente aplicada.

Para corroborar la explicación anterior, se hicieron pruebas variando la velocidad de agitación y los potenciales de polarización. En las Figuras 24 a y b se observa el efecto de la agitación sobre recubrimientos de CaPSi y CaP polarizados 400mV y -600mV respecto al OPC, respectivamente. Para el recubrimiento de CaPSi bajo polarización de -600mV Vs. OPC, ya que la corriente catódica es negativa, la caída de corriente es realmente un incremento en el valor absoluto. A medida que se aumenta la velocidad de agitación, se aumentó el cambio en la densidad de corriente, esto indica que la agitación afecta los procesos catódicos. La polarización anódica del recubrimiento CaPSi (400mV Vs. OPC), no mostró un efecto significativo de la velocidad de agitación sobre el proceso anódico.

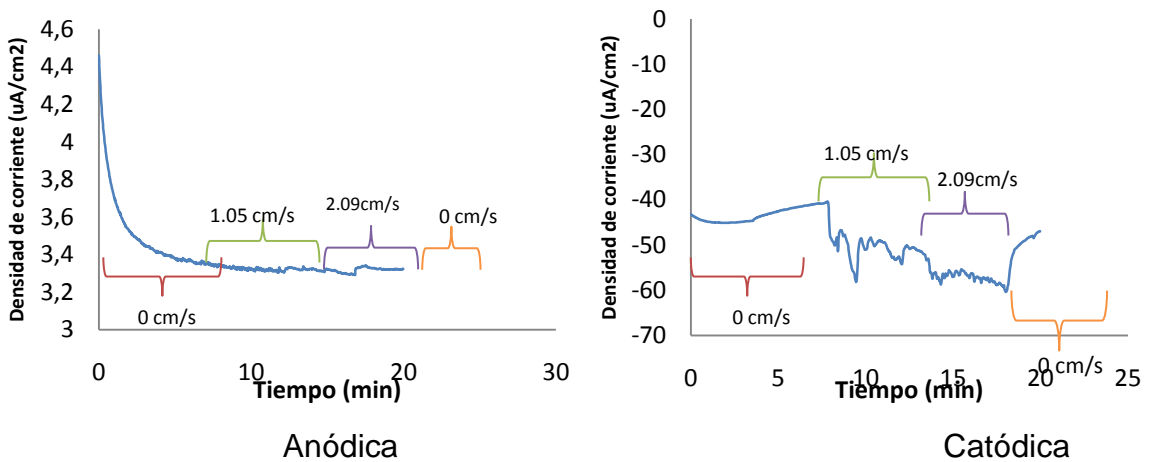
En el recubrimiento de CaP polarizado catódicamente se observa un comportamiento similar pero menos acentuado respecto al recubrimiento de CaPSi, sin embargo, la agitación si afecta los procesos catódicos. La agitación no muestra influencia sobre los procesos anódicos.

Figura 24. Curvas de corriente-tiempo medidas a 400mV y -600mV respecto al OPC de (a) recubrimiento de CaP y (b) recubrimiento de CaPSi durante agitación a 0cm/s, 1.05cm/s y 2.09cm/s.

a)



b)



Fuente: los autores

5.3.4 Determinación de Parámetros de Desgaste-Corrosión. Con base en la norma ASTM G119 se hicieron pruebas de desgaste-corrosión a potencial libre de corrosión OPC para determinar el efecto del desgaste sobre el deterioro electroquímico total de material. La velocidad de pérdida de material por desgaste

mecánico (W_o) fue conseguida eliminando la velocidad de corrosión mediante protección catódica -650mV , además se calculó la velocidad de pérdida de material (Co) por corrosión mediante polarización anódica a 400mV . Mediante curvas potencioestáticas fue medida la cantidad de carga eléctrica durante el rayado y convertida a pérdida de masa.

Se hicieron ensayos de desgaste-corrosión bajo condiciones específicas en polarización anódica, catódica y al potencial de circuito abierto OPC, para los recubrimientos de CaP y CaPSi, respectivamente (Anexo J). Se presentaron cambios abruptos en la densidad de corriente al iniciar los ensayos de desgaste, los recubrimientos se deforman al ser sometidos a desgaste en la solución incrementando el cambio neto en la densidad corriente de corrosión debido a la superficie irregular. Anteriormente se discutió que la velocidad influye en gran medida en los procesos catódicos pero muy poco en los anódicos, sin embargo en las pruebas de desgaste se pueden apreciar cambios de orden entre 0.3 y 1 uA/cm^2 en la densidad de corriente de las curvas en polarización anódica lo cual indica la importante contribución que tiene la corrosión sobre el material una vez la película de óxido sufre ruptura debido al rayado, ya que una superficie de material fresco queda expuesta a la solución resultando en un incremento significativo de la velocidad de corrosión. Sin embargo también se observa que la densidad de corriente tiende a retornar al valor antes de haberse iniciado el rayado, indicando la repasivación del material. Los cálculos de carga, cambio de densidad de corriente y pérdida de masa se muestran en el anexo I.

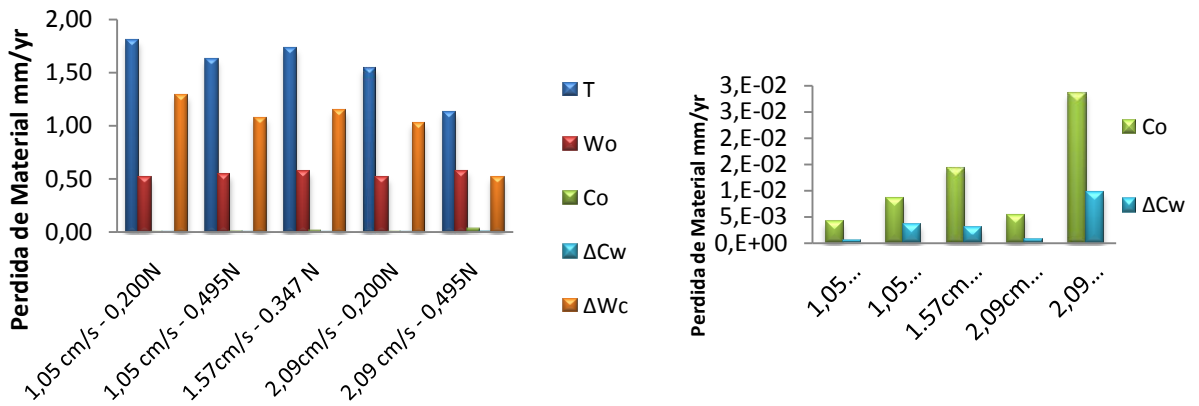
En los diagramas de barras de la figura 25 a y b, se presenta una comparación de la pérdida de material ocasionada por: el deterioro electroquímico (Co), deterioro electroquímico-desgaste (T), desgaste (W_o), el cambio en el deterioro electroquímico debido al desgaste (ΔCw) y el efecto del deterioro electroquímico sobre el desgaste mecánico (ΔWc) de los recubrimientos de CaP y CaPSi respectivamente. En estos diagramas se observa que la pérdida total de material

(T) disminuye a medida que se aumenta la carga, esto sugiere que una vez es rayado el material, queda expuesta una nueva superficie activa la cual reacciona con especies del electrolito formando así nuevo material en el área de rayado, de esta forma la cantidad de material que se pierde por desgaste es compensado en buena parte por la formación de dichos compuestos. Cuando se rayan los recubrimientos de CaPSi se da la formación de grupos silanol y la polimerización del SiO₂, esta capa rica en sílice amorfa crece debido a la incorporación de Ca²⁺ y PO₄³⁻. En los recubrimientos de CaPSi el aumento de la velocidad de rayado produce la agitación de la solución SBF aumentando así la cinética electroquímica, por lo tanto, un aumento en la velocidad también disminuye la pérdida de material. Este efecto no es tan notorio en los recubrimientos de CaP.

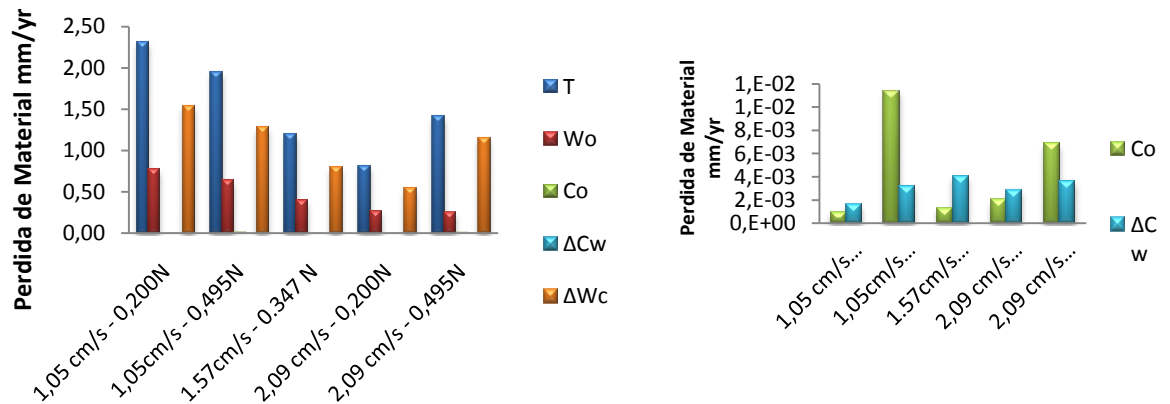
La aplicación de mayores cargas produce un área de desgaste más grande lo cual favorece las reacciones de formación de compuestos, además una carga grande puede desgastar el recubrimiento a tal punto de alcanzar la capa barrera de TiO₂ adyacente a la superficie del metal, en este caso el Ti que difunde desde el metal reacciona con el oxígeno produciendo mayor capa barrera de TiO₂. Anteriormente se mencionó la fuerte influencia que tiene la velocidad de giro de la probeta durante el ensayo en las reacciones catódicas en estos recubrimientos, esto hace que los valores de pérdida de material en la condición de protección catódica sea alta respecto a las pérdidas ocasionadas por el efecto de solo el deterioro electroquímico, por tanto, los valores de desgaste puro y desgaste afectado por la corrosión serán mayores que los de deterioro electroquímico. Los valores de deterioro electroquímico para los recubrimientos de CaPSi son menores que para los de CaP, y una vez desgastado el material, los recubrimientos conteniendo Silicio presentan mayor tendencia a disminuir los valores de pérdida de material por dicho deterioro.

Figura 25 Diagrama de distribución de parámetros de desgaste-corrosión de recubrimientos de (a) CaP y (b) CaPSi a diferentes condiciones de velocidad y carga

a)



b)



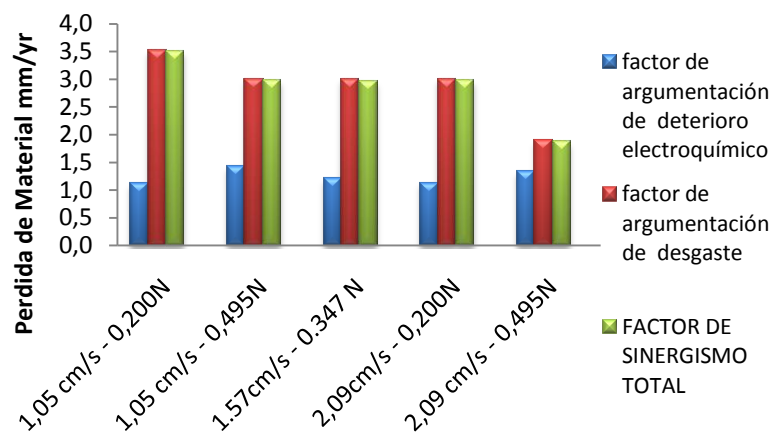
Fuente: los autores

El factor de argumentación por desgaste es mayor que el de deterioro electroquímico en ambos recubrimientos, esto se debe principalmente a que los cálculos de desgaste puro y por tanto el factor de argumentación fueron medidos

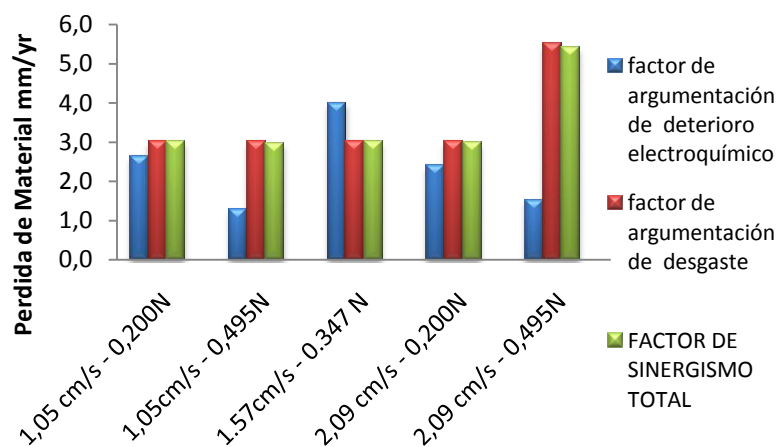
en polarización catódica y como ya se mencionó antes bajo ésta condición se favorecen los procesos catódicos y las medidas de desgaste se ven afectadas más por el transporte de especies reactivas desde la solución hacia el recubrimiento que por el mismo desgaste mecánico.

Figura 26 Diagrama de distribución de pérdidas de material por corrosión, corrosión desgaste y corrosión aumentada por desgaste de recubrimientos de (a) CaP y (b) CaPSi a diferentes condiciones de velocidad y carga

a)



b)

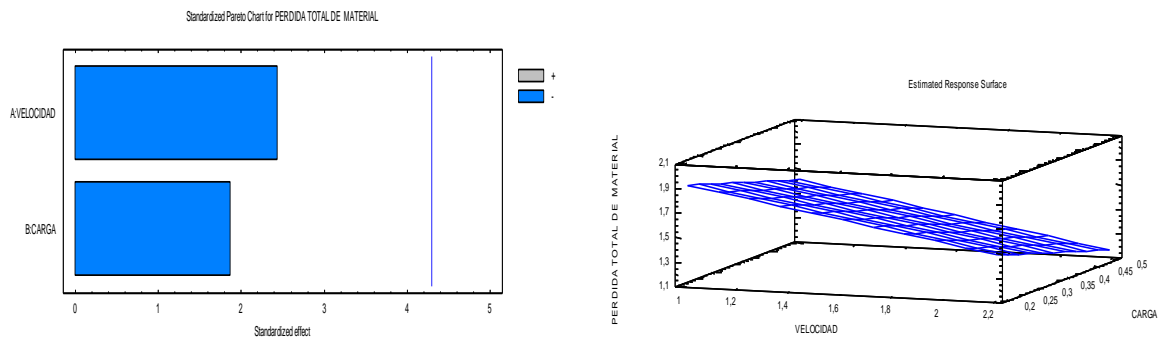


Fuente: Los autores

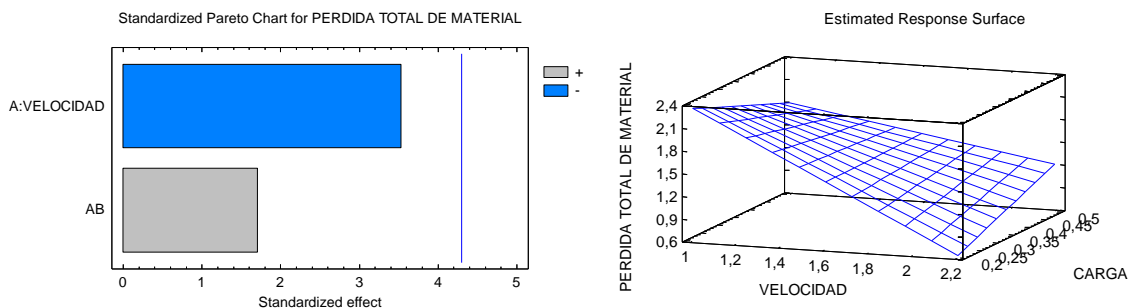
La influencia de las variables sobre la pérdida total de material se muestra en los diagramas de Pareto y superficies de repuesta en la figura 27 a y b, para los recubrimientos de CaP y CaPSi, respectivamente. Sobre los recubrimientos CaP tanto la velocidad como la carga afectan de manera negativa. Es decir, que a mayor velocidad y carga, menor es la pérdida de material, debido a la repasivación del recubrimiento luego del rayado. En los recubrimientos de CaPSi la velocidad es el parámetro más influyente, ya que afecta de manera negativa. El efecto combinado entre velocidad y carga es otro parámetro que afecta de manera positiva las pérdidas de material.

Figura 27. Influencia de las variables carga y velocidad de rayado sobre la velocidad de pérdida de material por corrosión-desgaste en recubrimientos de (a) CaP y (b) CaPSi

a)



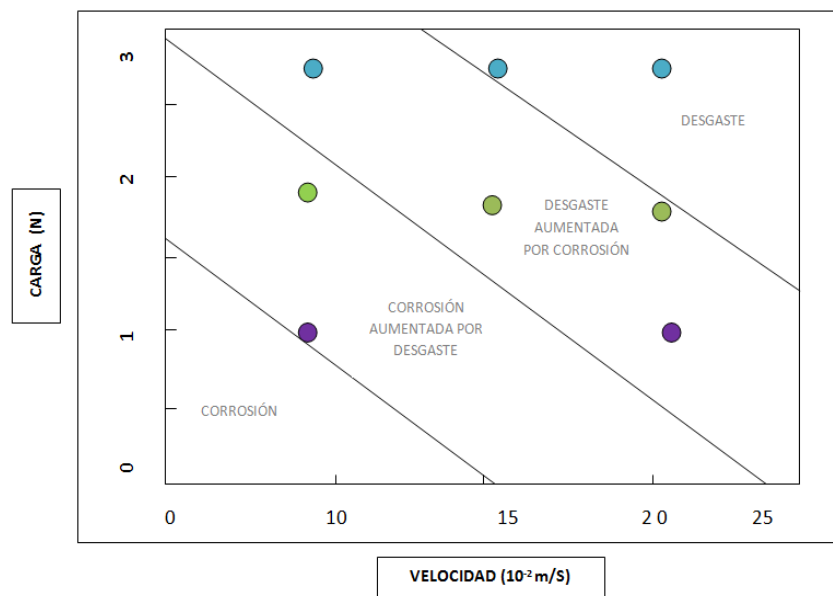
b)



Fuente: Los autores

En la Figura 28 se muestra un mapa de regímenes de desgaste corrosión para el Ti, obtenidos en una investigación previa llevada a cabo en el mismo tribómetro utilizado en esta investigación. En este se observa la distribución de cuatro regímenes y la correspondiente ubicación del Ti dependiendo de la velocidad y la carga aplicados en los ensayos de desgaste-corrosión. Debido a los bajos valores de carga y velocidad aplicados en los ensayos de desgaste-deterioro electroquímico para los recubrimientos, no es posible ubicarlos dentro de estos regímenes, ya que todos se mostrarían en el régimen de corrosión lo cual puede ser falso.

Figura 28. Mapa de regímenes de desgaste corrosión para el titanio

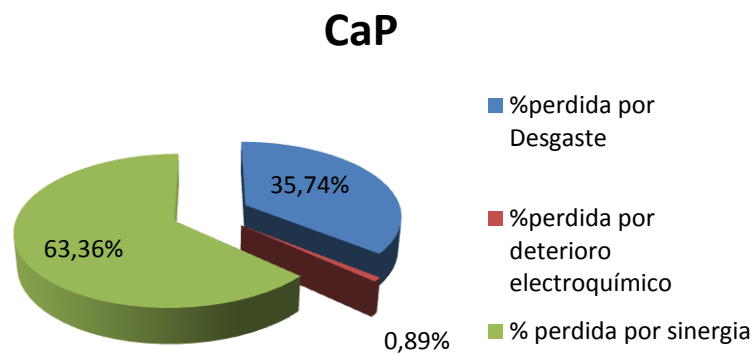


Fuente: ANDRES Infante, Sergio. Et a. **EVALUACIÓN DE LA SINERGIA ENTRE EL MICRODESGASTE Y LA CORROSIÓN DE RECUBRIMIENTO DE ÁCIDO POLIGLICÓLICO-COPOLÍMERO EN CONTACTO CON HUESO Y FLUIDO SINOVIAL.** Tesis de grado, presentada como requisito de grado para optar el título de Ingeniero Metalúrgico. UIS 2010

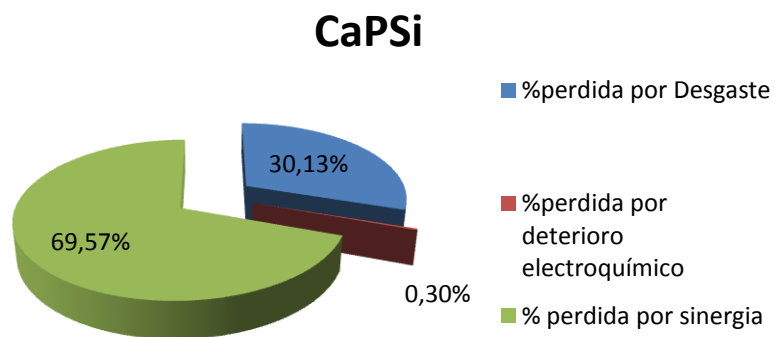
En la figura 29 se observa que la sinergia entre deterioro electroquímico y desgaste mecánico es el factor más influyente en la pérdida de material tanto en los recubrimientos de CaP como los de CaPSi.

Figura 29. Diagrama circular de distribución de porcentajes de pérdida de material atribuido a desgaste, deterioro electroquímico y sinergia entre estos dos para recubrimientos de (a) CaP y (b) CaPSi.

a)



b)



Fuente: Los autores

6. CONCLUSIONES

Se obtuvieron recubrimientos en electrolitos con y sin contenido de silicato sobre la aleación Ti6Al4V mediante la técnica de anodizado por plasma electroquímico (APQ). Los recubrimientos son porosos, presentan buena adherencia con el sustrato y aumentan la rugosidad superficial respecto a la aleación de Ti6Al4V. El tratamiento térmico de cristalización aumentó la rugosidad de los recubrimientos, y modificó el espesor de los mismos. La relación Ca/P para los dos tipos de recubrimientos luego de tratamiento térmico estuvo entre 1 y 1.3.

En los recubrimientos de Ca-P y de Ca-P-Si se presentan elementos activos de transferencia de carga en el interior del sustrato, los procesos que suceden en la doble capa electroquímica están controlados por la transferencia de masa entre el recubrimiento y el electrolito, y entre el recubrimiento y el metal base. El recubrimiento de CaPSi, presenta mayor resistencia a la transferencia de carga y es más estable con respecto al recubrimiento de CaP.

Los recubrimientos de CaP y CaPSi tratados térmicamente presentaron mayor inestabilidad y por lo tanto mayor bioactividad comparados con la aleación Ti6Al4V ELI.

El rayado de la superficie de los recubrimientos inmersos en SBF produjo cambios en la densidad de corriente que se pudieron medir y transformar en pérdida de material. El rayado de los recubrimientos de CaP aumentó la densidad de corriente en sentido anódico mientras que en los recubrimientos de CaPSi el cambio se dió en sentido catódico producto de la reacciones de formación de los grupos silanol.

La agitación producida en la solución durante los ensayos de rayado influye en la cinética de las reacciones catódicas aumentando de forma significativa los cambios de corriente medidos.

Los recubrimientos, tienen la habilidad de repasivarse muy rápido luego de que son rayados, la cinética de formación de compuestos sobre la nueva superficie deformada por la acción de la fuerza deslizante se incrementa por efecto del aumento de la velocidad y carga de rayado.

Como consecuencia de la aplicación de microcargas y bajas velocidades de desgaste, no fue posible hacer distinción entre regímenes de desgaste y deterioro electroquímico, y en consecuencia no se pudieron obtener mapas de distribución del sinergismo para los recubrimientos.

Los resultados de la caracterización microtribológica de los recubrimientos de CaP y CaPSi frente al desgaste-deterioro electroquímico, en condiciones que simulan en cuerpo humano, soportan la fabricación de implantes ortopédicos recubiertos por APQ con capas biocerámicas (apatitas deficientes en calcio), que brinden anclaje químico con el hueso.

7. RECOMENDACIONES

Se debe verificar que el crecimiento de los recubrimientos de Ca-P y de Ca-P-Si sobre la aleación Ti6Al4V se realice de forma controlada, para lo cual se debe adicionar un osciloscopio al montaje utilizado para obtener los recubrimientos por anodizado por plasma electroquímico (Anexo C). Ya que con éste equipo se puede registrar las variaciones de voltaje con respecto al tiempo durante el anodizado, y supervisar el correcto crecimiento de las capas depositadas.

Para futuras investigaciones es recomendable ampliar el rango de carga aplicada y velocidad de giro del indentador, durante las pruebas de rayado, así como aumentar el tiempo de medición de corriente para cada etapa del proceso (estático, movimiento, movimiento-carga). Con el fin de construir un mapa detallado de los mecanismos microtribológicos de desgaste-corrosión de los recubrimientos de Ca-P y Ca-P-Si obtenidos sobre la aleación Ti6Al4V ELI por APQ.

Se debe evaluar la bioactividad de la superficie del recubrimiento Ca-P y Ca-P-Si, tras la prueba de rayado, controlando el crecimiento de células sobre su superficie.

Se debe optimizar el ajuste de la probeta, y la medición de la carga aplicada durante el ensayo de rayado en el tribómetro

BIBLIOGRAFÍA

ANDRES Infante, Sergio. Et a. EVALUACIÓN DE LA SINERGIA ENTRE EL MICRODESGASTE Y LA CORROSIÓN DE RECUBRIMIENTO DE ÁCIDO POLIGLICÓLICO-COPOLÍMERO EN CONTACTO CON HUESO Y FLUIDO SINOVIAL. Tesis de grado, presentada como requisito de grado para optar el título de Ingeniero Metalúrgico. UIS 2010

ASKELAND, D. R., La Ciencia e Ingeniería de los Materiales: Desgaste y erosión. 4 ed. México: Thomson. 2004. p 1004.

ASTM INTERNATIONAL. Standard Specification for Wrought Titanium-6Aluminum-4Vanadium ELI (Extra Low Interstitial) Alloy for Surgical Implant Applications (UNS R56401). ASTM F136 – 08. Diciembre de 2008, 5 p. [citado -21/01/11].

CESCHINI, L.; LANZONI, E.; MARTINI, C.; PRANDSTRALLER, D.; SAMBOGNA, G. Comparison of dry sliding friction and wear of Ti6Al4V alloy treated by plasma electrolytic oxidation and PVD coating. Department of Metals Science, Electrochemistry and Chemical Techniques, University of Bologna Viale Risorgimento, 4, 40136 Bologna, Italy. En: ELSEVIER-WEAR 2008 10 p, p 86-95.

CÓRDOBA R., Laura Catalina. Relación entre microestructura y resistencia a corrosión de la aleación biocompatible Ti6Al4V deformada en caliente. Medellín, Antioquia.: Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Minas. Maestría en Ingeniería – Materiales y Procesos. 2009. 38 p., p. 20-30.

DAQING, Wei; YU, Zhou. Characteristic and biocompatibility of the TiO₂-based coatings containing amorphous calcium phosphate before and after heat treatment. En: ELSEVIER - Applied Surface Science 2009. 8 p, p. 6232-6239.

DAQING, Wei, et al. Characteristic of microarc oxidized coatings on titanium alloy formed in electrolytes containing chelate complex and nano-HA. En: ELSEVIER-Applied Surface science, 2007. 6 p. 5045-5050.

FEDRIZZI, L. et al. Wear–corrosion mechanism of hard chromium coatings. En: ELSEVIER-Wear, 2002. 9 p, p 1173–1181.

GIL, F.J.; GINEBRA, M.P.; PLANELL, J.A. Metales y aleaciones para la substitución de tejidos Duros. En: Biomecánica, VII, 13 (73-78), 1999.

HANAHA, TAKAO. Biofunctionalization of titanium for dental implant. En: ELSEVIER-Japanese Dental Science Review Noviembre 2009; 9 p, p. 93-101.

HAN, Y; HONG, S.H.; XU, K.W. Preparation of porous anatase titania film En: ELSEVIER: Surface Coating Technology.2003. p 243.

ISHIZAWA, H; OGINO, M. Formation and characterization of anodic titanium oxide films containing Ca y P. En: Journal Biomedic Material. 1995, 8 p. p 65-72.

KOMOTORI, Jun . The corrosion/wear mechanisms of Ti–6Al–4V alloy for different scratching rates. En:ELSEVIER-Wear, 2007. 7 p. p412–418.

KOKUBO, et al. Solutions Able to Reproduce Invivo Surface-Structure Changes in Bioactive Glass-Ceramic A-W3. En: Journal of Biomedical Materials Research, Vol 24. p. 721-734. (1990).

KUSTAS, F.M. ; Misra, M.S. ASM Handbook, Friction and Wear of Titanium Alloys, vol. 18, 2004.

LEE, Y. et al. In vitro characterization of postheat-treated plasma-sprayed hydroxyapatite coatings (2004). Citado por: CABEZAS L. Andrea. Evaluación de un recubrimiento vitrocerámico del sistema $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaO-Na}_2\text{O}$ obtenido mediante microoxidación por plasma químico y tratamiento térmico. 2008. 60 p, p 14-15.

LI, H et al. Properties of heat-treated calcium phosphate coatings deposited by high-velocity oxy- fuel (HVOF) spray (2002). Citado por: CABEZAS L. Andrea. Evaluación de un recubrimiento vitrocerámico del sistema $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaO-Na}_2\text{O}$ obtenido mediante microoxidación por plasma químico y tratamiento térmico. 2008. 60 p, p 14-15.

LIN, Xiu-zhou, et al. Fretting wear of micro-arc oxidation coating prepared on $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$ alloy. En: ELSEVIER –Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010. 10 p. 537-546.

MADSEN, B.W. Standard guide for determining amount of synergism between wear and corrosion, ASTM G119-93, 1994 Ann. Book ASTM Stand., Vol. 03.02, Wear and Erosion, Metal Corrosion, ASTM, Philadelphia, PA, 1994, pp. 507-512.

MARTÍNEZ F. La Tribología: Ciencia y Técnica para el mantenimiento, México: Editorial Linusa, 1997. P. 56-62. Citado por: VIVAS R., Zulima. Estudio de la resistencia al desgaste de películas delgadas de Ti. Santiago de Cali: Universidad Autónoma de Occidente. Facultad de Ingeniería. Departamento de Energética y Mecánica, 2006. 60 p, p 17.

MATYKINA, E; MONFORT, F; BERKANI, A; SKELDON, P; THOMPSON, GE; GOUGH, J. Characterization of spark-anodized titanium for biomedical applications. En Journal Electrochemical Society. 2007. p. 279–285. Citado por: ZHANG, Y; MATYKINA, E; Skeldon, P; THOMPSON, GE. Calcium and titanium release in

simulated body fluid from plasma electrolytically oxidized titanium. En: Springer 2010. 8 p. p 81-88.

METIKOS-HUKOVIC, M.; KWOKAL, A., PILJAC, J. The influence of niobium and vanadium on passivity of titanium-based implants in physiological solution. En: ELSEVIER-Biomaterials 2003; 24 p, p. 3765–3775. Citado por: R. Narayanan, et al. Corrosion of anodic TiO coatings on Ti–6Al–4V in simulated body fluid. En: Wiley Interscience. 1 Noviembre 2007. 8 p, p. 1-2.

MISCHLER, S; DEBAUD, S; LANDOLT, D. Wear-accelerated corrosion of passive metals in tribocorrosion systems. En: Journal Electrochemical Society 1998; p 750–758. Citado Por: YAN, Yu, et al. Tribocorrosion in implants—assessing high carbon and low carbon Co–Cr–Mo alloys by in situ electrochemical measurements. En: ELSEVIER-Tribology International, 2006. 9 p. p.1509-1517.

PABÓN PALACIO, Juan José. Fractura y fatiga por contacto de recubrimientos de vidrio sobre Ti6Al4V para aplicaciones biomédicas. Departamento de Ciencia de los materiales, pág 119-123, 2006. Disponible en Red Global Mundial: www.tdr.cesca.es/TESIS_UPC/AVAILABLE/TDX-0425107110816//11JJpp11de19.pdf

RAMIREZ ROCHA, Gustavo et. al. Diseño y construcción de un tribómetro para la realización de pruebas de desgaste-corrosión en biomateriales. UIS. 2008.

RENEW BIOCARE CORP. ALLOY DATA: Titanium Alloy Ti6Al4V ELI. [online]. 1 ed, [s.l],[s.n], 7/01/2004. [citado – 20/01/11]. Disponible en Red Global Mundial: www.renewbiocare.co.th/documents/Titanium%206Al%204V%20ELI.pdf. p. 1-3.

..... 7/01/2004. [citado – 20/01/11]. Disponible en la Red Global Mundial: www.renewbiocare.co.th/documents/Titanium%206Al%204V%20ELI.pdf. 11 p.

SASTRE, Roberto. De Aza; SALVADOR, San Román. Biomateriales. CYTED. Julio de 2003. Citado por: CABEZAS L. Andrea. Evaluación de un recubrimiento vitrocerámico del sistema $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaO-Na}_2\text{O}$ obtenido mediante microoxidación por plasma químico y tratamiento térmico. 2008. 60 p, p 14-15.

STACK, M.M. Micro-abrasion–corrosion of a Co–Cr/UHMWPE couple in Ringer’s solution: An approach to construction of mechanism and synergism maps for application to bio-implants, En: ELSEVIER-Wear, 2010. 7p, p 376–382.

SONGBO, Yin; LI, D.Y; BOUCHARD, R. Effects of the strain rate of prior deformation on the wear–corrosion synergy of carbon steel. En: ELSEVIER- Wear., 2007, 7 p. 801-807 p.

TAO, S; LI, D.Y. Investigation of corrosion–wear synergistic attack on nanocrystalline Cu deposits. En: ELSEVIER-Wear. 2007, 8 p. p 363-370.

VIVAS R., Zulima. Estudio de la resistencia al desgaste de películas delgadas de Ti. Santiago de Cali: Universidad Autónoma de Occidente. Facultad de Ingeniería. Departamento de Energética y Mecánica, 2006. 60 p, p 17.

WANG , Y.M. et al. Oxidation coatings formed on Ti6Al4V in Na_2SiO_3 system solution: Microstructure, mechanical and tribological properties. En: ELSEVIER-SURFACE AND COATING TECHNOLOGY. 2006. 8 p . p 82–89.

WANG, X.Y.; LI, D.Y. Investigation of the synergism of wear and corrosion using an electrochemical scratch technique. En: Tribology letters Vol 11, No 2, 2001. 4 p. p 117-120.

..... . Application of an electrochemical scratch technique to evaluate contributions of mechanical and electrochemical attacks to corrosive wear of materials. En: ELSEVIER-Wear. 2004 , 7p, p 1490–1496

WEI , Zhang; et al. Preparation and characterization of a novel Si-incorporated ceramic film on pure titanium by plasma electrolytic oxidation. En: ELSEVIER-Applied Surface Science, 2008. 8 p, p 5216–5223.

YEROKHIN, A.L.; NIE, X.M.; LEYLAND, A.; MATTHEWS, A.; DOWEY.S.J. Plasma electrolysis for surface engineering. En: Surface and Coatings Technology 122.1999. p 73–93.

ZHANG, X.L., JIANG, Zh.H; YAO, Zh.P; Wu, Zh.D. Electrochemical study of growth behaviour of plasma electrolytic oxidation coating on Ti6Al4V: Effects of the additive. School of Chemical Engineering and Technology, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China MEMS Center, Harbin Institute of Technology. Department of Chemistry, Baicheng Normal College. 23 de Julio 2010.

ANEXO A DISEÑO DE EXPERIMENTOS

Se consideró un diseño de experimentos factorial con tres (3) factores y dos (2) niveles de factores. El diseño experimental es de 2^k con k igual a 3, con dos variables respuesta la velocidad de pérdida de material total (T) y la pérdida por material por desgaste (W_o).

Factores

- Composición del Electrolito
- Carga aplicada
- Velocidad del disco en la prueba

Niveles de factores mín. y máx.

Composición:

- Electrolito con Ca-P
- Electrolito con Ca-P-Si

Carga:

- 0.200 N
- 0.495 N

Velocidad

- 1,05 cm/s
- 2,09 cm/s

La Tabla A.1 muestra el resumen de las pruebas y las interacciones entre los distintos factores y niveles

Tabla A.1. Interacciones entre los distintos factores y niveles.

BLOCK	COMPOSICIÓN	VELOCIDAD	CARGA
		cm/s	N
1	CaP	1,05	0,495
1	CaP	2,09	0,2
1	CaPSi	1,05	0,495
1	CaPSi	2,09	0,2
1	CaP	1,57	0,3475
1	CaP	1,05	0,2
1	CaPSi	1,05	0,2
1	CaP	2,09	0,495
1	CaPSi	1,57	0,3475
1	CaPSi	2,09	0,495

Fuente: Los autores

ANEXO B PREPARACIÓN DEL ELECTROLITO DE ANODIZADO

Se prepararon dos electrolitos, el primero sin contenido de silicio y el segundo conteniendo Silicio, la composición de los dos electrolitos es mostrada en la tabla B.1, la solución se mantuvo a temperatura ambiente bajo constante agitación, el pH del electrolito se ajustó a 12 con 80 g/L de NaOH.

Tabla B.1 Reactivos para preparación de electrolitos de anodizado

REACTIVO	[] (g/L)	SLN 2 (Ca-P)	SLN 1 (Ca-P-Si)
Calcio bis-(di-hidrogeno-fosfato)- monohidratado ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	6.3	Si	Si
Acetato de Calcio-X hidratado ($\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$)	12.7	Si	Si
Ácido etilen-diamino-tetra-acético Sal disódica ($\text{Na}_2(\text{EDTA})$)	44.67	Si	Si
Silicato de Calcio (CaSiO_3)	0.1	No	Si

Fuente: Los autores

El $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ aporta tanto calcio como fósforo, mientras que el $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ aporta solo calcio, CaSiO_3 aporta Ca y Si, la adición de $\text{Na}_2(\text{EDTA})$ que es $\text{Na}_2 \cdot \text{H}_2\text{Y}$ con $\text{Y} = [\text{2}(\text{OOC}) \text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N} (\text{COO})_2]^{4-}$ sirve como acomplejante. La acomplejación del Ca^{+2} para formar $[\text{Ca} \cdot \text{Y}]^{2-}$ aumenta la solubilidad del calcio evitando la precipitación de CaP y convierte los cationes Ca^{+2} en aniones $[\text{Ca} \cdot \text{Y}]^{2-}$ los cuales son atraídos por el electrodo de Ti6Al4V ELI cargado positivamente durante el anodizado APQ. Los iones de fosfato y silicato son atraídos por el sustrato y se incorporan a una tasa más elevada.

ANEXO C MONTAJE DEL PROCESO DE ANODIZADO POR PLASMA ELECTROQUÍMICO (APQ)

La Figura C.1 muestra el montaje utilizado para el anodizado.

Figura C.1. a) Montaje para el proceso de Anodizado por Plasma Electroquímico.
b) Secuencia del proceso de anodizado.

a)



b)



Inicio del anodizado



Aparición de descargas



Final del anodizado

Fuente: Los autores

ANEXO D EQUIPO UTILIZADO EN EL TRATAMIENTO TÉRMICO DE CRISTALIZACIÓN

Figura D.1 a) Probetas recubiertas sometidas a tratamiento térmico; b) Mufla con control de rampa de calentamiento y sostenimiento a 600°C.

a)



b)

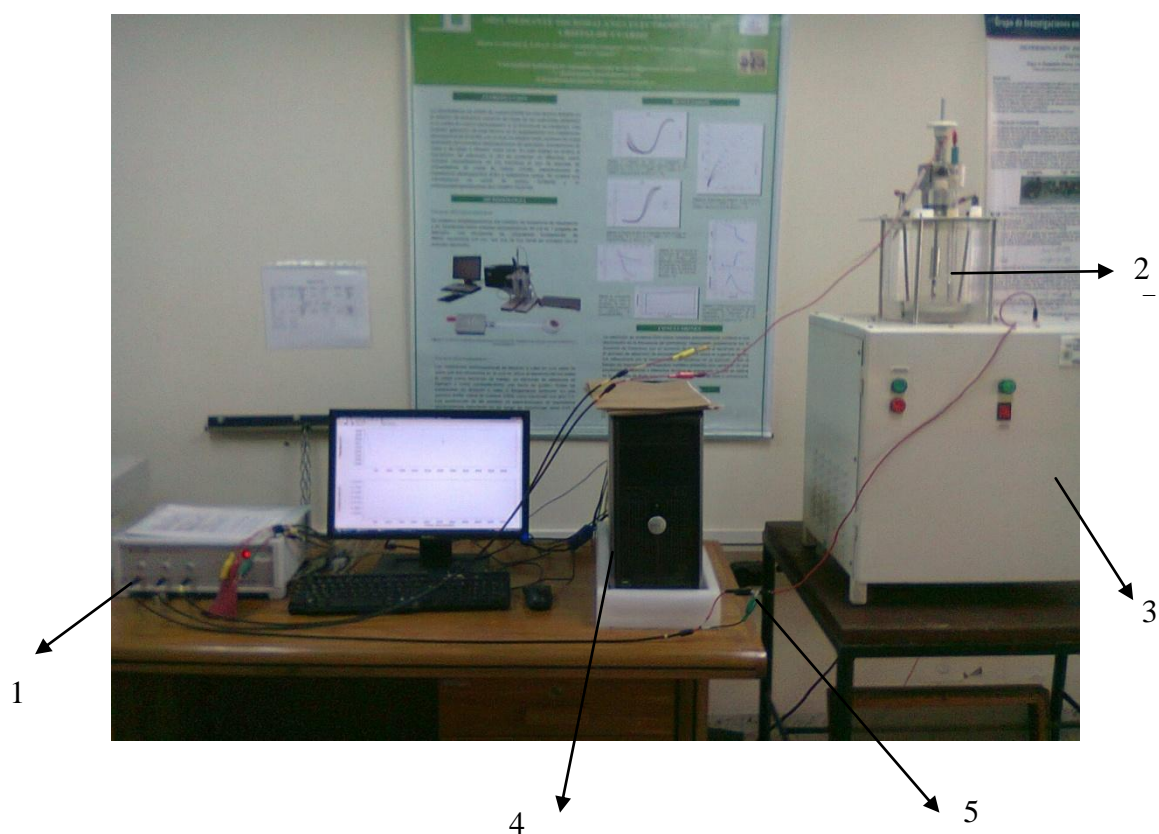


Fuente: Los autores

ANEXO E MONTAJE PARA LAS PRUEBAS DE DESGASTE-CORROSIÓN

La Figura E.1 muestra la conexión entre el tribómetro y el bipotenciostato durante el desarrollo de las pruebas de desgaste-corrosión.

Figura E.1. Montaje para las pruebas de desgaste-corrosión



1. Bipotenciostato Gill AC BI-STA
2. Celda electroquímica
3. Tribómetro
4. Equipo de almacenamiento y procesameitno de datos
5. Conexiones eléctricas

Fuente: Los autores

ANEXO F PREPARACIÓN DEL ELECTROLITO PARA LAS PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS

PREPARACIÓN DEL SBF

El SBF reportado por Kokubo, es una solución metaestable con contenido de iones de Calcio y Fósforo saturados respecto a la apatita, su preparación conlleva cinco etapas descritas a continuación:

1) Limpieza

- Lavar todos los instrumentos necesarios como botellas, beakers, balón aforado, agitadores, etc., con una solución de HCl diluido.
- Sumergir los implementos anteriores en HCL diluido por alrededor de 4 horas. Posteriormente retirarlos y lavar con agua destilada.
- Sumergir los recipientes en un agente esterilizante como alcohol antiséptico por un periodo de 12 horas luego del cual los implementos se lavan con agua desionizada y se secan con aire caliente.

2) Disolución de los reactivos

- En un beaker poner 75% de agua destilada respecto a la cantidad de solución a preparar, luego ubicarlo sobre una plancha de calentamiento, llevarlo hasta 36.5 °C y colocar agitación magnética.

- Los reactivos son adicionados en el orden de la tabla A.3 hasta el No. 8, el No 9 se adiciona en cantidades pequeñas menores a 1 g para evitar que el pH se incremente de forma localizada.

Tabla F.1. Reactivos para la preparación de SBF

ORDEN	REACTIVO	CONCENTRACIÓN [g/L]
1	NaCl	7.996
2	NaHCO ₃	0.350
3	KCl	0.224
4	K ₂ HPO ₄ ·3H ₂ O	0.228
5	MgCl ₂ ·6H ₂ O	0.305
6	HCl [1M]	40 ml
7	CaCl ₂	0.278
8	Na ₂ SO ₄	0.071
9	(CH ₂ OH) 3CNH ₂	6.057

Fuente: Los autores

3) Ajuste de pH

Se debe calibrar el pH-metro. Una vez se han disuelto todos los reactivos de la tabla A.3, se toma medidas del pH el cual en ese momento estará alrededor de 7.5. Con la solución de HCL 1M ajustar el pH a 7.25 o 7.4. Posteriormente se debe aforar hasta la cantidad deseada de solución.

4) Almacenamiento

El almacenamiento se hace preferiblemente en botella de polietileno previamente lavada en HCl diluido, luego en agente esterilizante y finalmente lavada con agua destilada. Debe almacenarse en el refrigerador manteniendo la temperatura entre 5-10°C.

Se recomienda ocasionalmente sacar 50 ml de solución en un vaso de precipitado y observar si hay precipitación de alguna de las sales, en cuyo caso el SBF debe ser nuevamente preparado.

ANEXO G CÁLCULOS Y DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS DE DESGASTE-CORROSIÓN

El incremento en la cantidad de carga durante el rayado de los electrodos de trabajo se determina a partir de las curvas potencioestáticas integrando la corriente medida I sobre el intervalo de tiempo en el cual se hizo el rayado, lo cual es igual al área bajo la curva:

$$Q = \int_{t_o}^{t_f} (I - I_o) dt \quad (1)$$

Donde, t_o es el tiempo cuando inicia el desgaste, y t_f es el tiempo cuando termina el desgaste. I es la corriente medida durante el contacto de desgaste y I_o es la corriente medida antes de iniciarse el desgaste. El incremento en la corriente de corrosión ΔI se calcula como:

$$\Delta I = \frac{Q}{t_f - t_o} \quad (2)$$

Tal incremento en la corriente de corrosión se convierte a velocidad de pérdida de material ΔC_w (incremento en la velocidad de corrosión debido al desgaste) según la ecuación (ASTM Practice G102-89):

$$\Delta C_w = K * \Delta I * \frac{EW}{\rho} \quad (3)$$

ΔC_w está dado en mm/y, $K=3.27 \times 10^{-3}$ en mm g/uA cm y, ρ es la densidad del material la cual según revisión bibliográfica corresponde a 4.44 g/cm^3 , EW es el equivalente en peso del material estudiado (adimensional), EW se calculó basado en la norma ASTM G102-89 teniendo en cuenta la proporción de Ti, Al y V de la aleación mediante la siguiente ecuación:

$$EW = \frac{1}{\sum \frac{ni \cdot fi}{Wi}} = 21.10 \text{ (para Ti6Al4V)} \quad (4)$$

Donde ni es el número de oxidación de cada elemento de la aleación, fi es la fracción de masa de cada elemento, y Wi es el peso atómico de cada elemento de la aleación.

Tanto para los ensayos realizados en polarización anódica como para los hechos a OPC y polarización catódica se calculó la pérdida en masa del material Δm según:

$$m = \frac{Q \cdot EW}{96500 \cdot n} \quad (5)$$

Donde n son los electrones intercambiados durante los ensayos, se tomó n=2 como valencia del Ti y Ca.

La velocidad de pérdida total de material se calculó según norma ASTM G119:

Perdida de material por Desgaste-Corrosión

$$T = \left[\frac{\Delta m \text{ g}}{A \text{ mm}^2 \cdot (\rho \cdot 10^{-3}) \frac{\text{g}}{\text{mm}^3} \cdot t \text{ h}} \right] * 24 \frac{\text{h}}{\text{d}} * 365 \frac{\text{d}}{\text{yr}} \quad (6)$$

Δm corresponde a la pérdida de masa ocurrida en el ensayo de corrosión desgaste hecho a potencial de circuito abierto OPC, A es el área expuesta en todos los ensayos y corresponde a 100 mm², ρ es la densidad del espécimen y t el tiempo en horas que dura el ensayo de desgaste.

Perdida de material por Desgaste

$$W_o = \left[\frac{\Delta m \text{ g}}{A \text{ mm}^2 * (\rho * 10^{-3}) \frac{\text{g}}{\text{mm}^3} * t \text{ h}} \right] * 24 \frac{\text{h}}{\text{d}} * 365 \frac{\text{d}}{\text{yr}} \quad (7)$$

Δm corresponde a la pérdida de masa ocurrida en el ensayo de corrosión desgaste hecho en polarización catódica, A es el área expuesta en todos los ensayos corresponde a 100 mm^2 , ρ es la densidad del espécimen y t el tiempo en horas que dura el ensayo de desgaste.

Perdida de material por corrosión

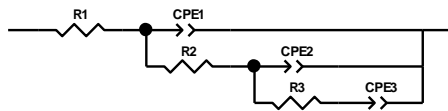
$$C_o = \left[\frac{\Delta m \text{ g}}{A \text{ mm}^2 * (\rho * 10^{-3}) \frac{\text{g}}{\text{mm}^3} * t \text{ h}} \right] * 24 \frac{\text{h}}{\text{d}} * 365 \frac{\text{d}}{\text{yr}} \quad (7)$$

Δm corresponde a la pérdida de masa ocurrida en el ensayo de corrosión desgaste hecho en polarización anódica, A es el área expuesta en todos los ensayos corresponde a 100 mm^2 , ρ es la densidad del espécimen y t el tiempo en horas que dura el ensayo de desgaste.

ANEXO H SIMULACIÓN DE CIRCUITOS DE EIE

Figura H.1. Datos simulados con el ZVIEW 3.1 C para el recubrimiento de Ca-P sin (a) y con (b) rayado

a)

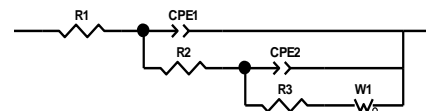


Element	Freedom	Value	Error	Error %
R1	Fixed(X)	21.96	N/A	N/A
CPE1-T	Fixed(X)	3.0133E-06	N/A	N/A
CPE1-P	Fixed(X)	0.74764	N/A	N/A
R2	Fixed(X)	467.6	N/A	N/A
CPE2-T	Fixed(X)	3.6863E-05	N/A	N/A
CPE2-P	Fixed(X)	0.38579	N/A	N/A
R3	Fixed(X)	2.3708E05	N/A	N/A
CPE3-T	Free(±)	0.0014142	0.00015972	11.294
CPE3-P	Fixed(X)	1.613	N/A	N/A

Chi-Squared: 0.00047989
 Weighted Sum of Squares: 0.08782

Data File: ~Clipboard
 Circuit Model File: C:\Documents and Settings\Propietario\Escritorio\m
 Mode: Run Fitting / Freq. Range (0.001 - 30000)
 Maximum Iterations: 100
 Optimization Iterations: 0
 Type of Fitting: Complex
 Type of Weighting: Calc-Modulus

b)



Element	Freedom	Value	Error	Error %
R1	Fixed(X)	20.33	N/A	N/A
CPE1-T	Fixed(X)	5.0329E-06	N/A	N/A
CPE1-P	Fixed(X)	0.72551	N/A	N/A
R2	Fixed(X)	993.5	N/A	N/A
CPE2-T	Fixed(X)	2.8264E-05	N/A	N/A
CPE2-P	Fixed(X)	0.48454	N/A	N/A
R3	Fixed(X)	8137	N/A	N/A
W1-R	Fixed(X)	1.2719E05	N/A	N/A
W1-T	Free(±)	54.91	0.76807	1.3988
W1-P	Fixed(X)	0.35458	N/A	N/A

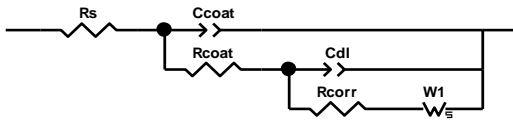
Chi-Squared: 0.00012192
 Weighted Sum of Squares: 0.019629

Data File: ~Clipboard
 Circuit Model File: C:\Documents and Settings\Propietario\Escritorio\m
 Mode: Run Fitting / Freq. Range (0.001 - 30000)
 Maximum Iterations: 100
 Optimization Iterations: 0
 Type of Fitting: Complex
 Type of Weighting: Calc-Modulus

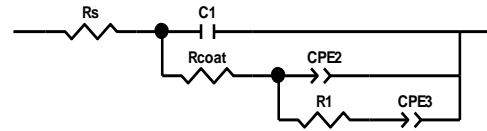
Fuente: Los autores

Figura H.2. Datos simulados con el ZVIEW 3.1 C para el recubrimiento de Ca-P-Si sin (a) y con (b) rayado

a)



b)

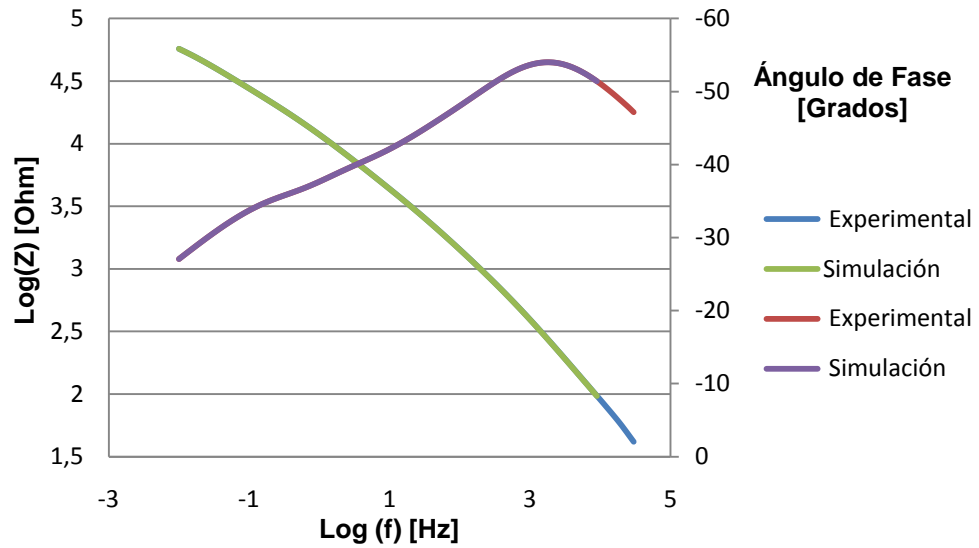


Element	Freedom	Value	Error	Error %	Element	Freedom	Value	Error	Error %
Rs	Fixed(X)	20,88	N/A	N/A	Rs	Fixed(X)	58,4	N/A	N/A
Ccoat-T	Fixed(X)	2,2932E-05	N/A	N/A	C1	Fixed(X)	9,3906E-08	N/A	N/A
Ccoat-P	Fixed(X)	0,64178	N/A	N/A	Rcoat	Fixed(X)	194,5	N/A	N/A
Rcoat	Fixed(X)	5415	N/A	N/A	CPE2-T	Fixed(X)	5,8861E-05	N/A	N/A
Cdl-T	Fixed(X)	5,6058E-05	N/A	N/A	CPE2-P	Fixed(X)	0,3893	N/A	N/A
Cdl-P	Fixed(X)	0,48564	N/A	N/A	R1	Fixed(X)	1,0578E05	N/A	N/A
Rcorr	Fixed(X)	24129	N/A	N/A	CPE3-T	Free(±)	0,00017269	7,9429E-06	4,5995
W1-R	Free(±)	9924	617,69	6,2242	CPE3-P	Fixed(X)	2,029	N/A	N/A
W1-T	Fixed(X)	1,051	N/A	N/A					
W1-P	Fixed(X)	1,718	N/A	N/A					
Chi-Squared:		0,00026763			Chi-Squared:		0,00021243		
Weighted Sum of Squares:		0,048976			Weighted Sum of Squares:		0,033776		
Data File:		~Clipboard			Data File:		~Clipboard		
Circuit Model File:		C:\SAI\ZModels\AppendixC Coated Metal.mdl			Circuit Model File:		C:\SAI\ZModels\CaPSi antes.mdl		
Mode:		Run Fitting / Freq. Range (0,0005 - 100000)			Mode:		Run Fitting / Freq. Range (0,0005 - 100000)		
Maximum Iterations:		100			Maximum Iterations:		100		
Optimization Iterations:		0			Optimization Iterations:		0		
Type of Fitting:		Complex			Type of Fitting:		Complex		
Type of Weighting:		Calc-Modulus			Type of Weighting:		Calc-Modulus		

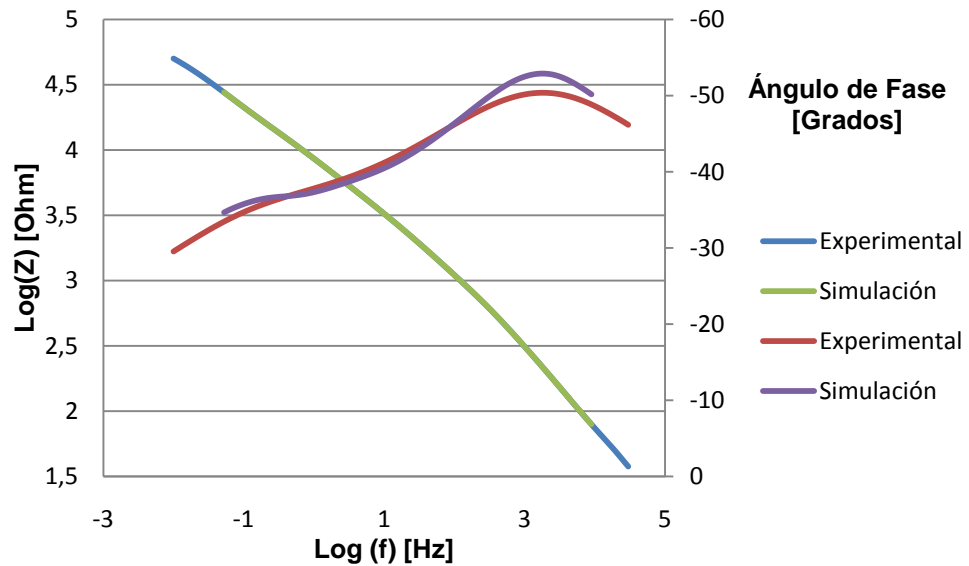
Fuente: Los autores

Figura H.3. Simulación Diagrama de Bode sistema Ca-P (a) sin rayado y con (b) rayado

a)



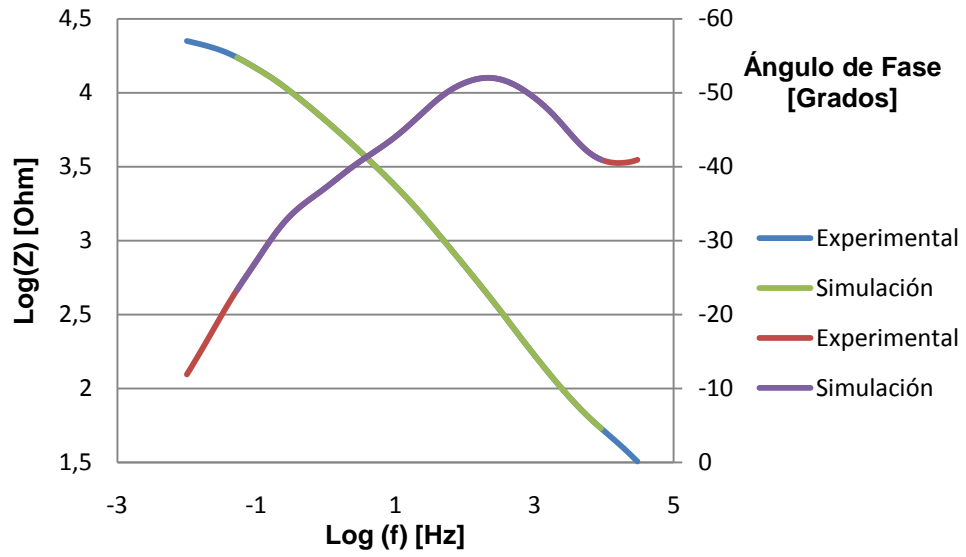
b)



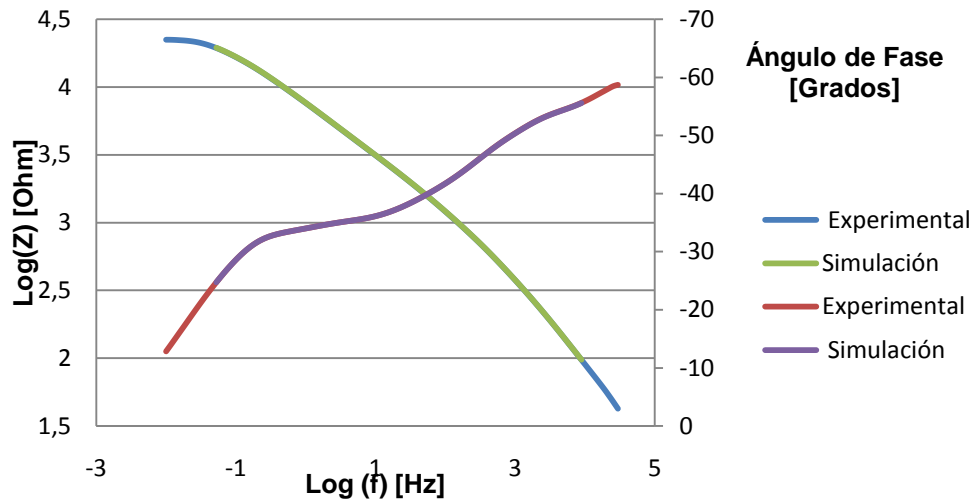
Fuente: Los autores

Figura H.4. Simulación Diagrama de Bode Ca-P-Si (a) sin y con (b) rayado

a)



b)

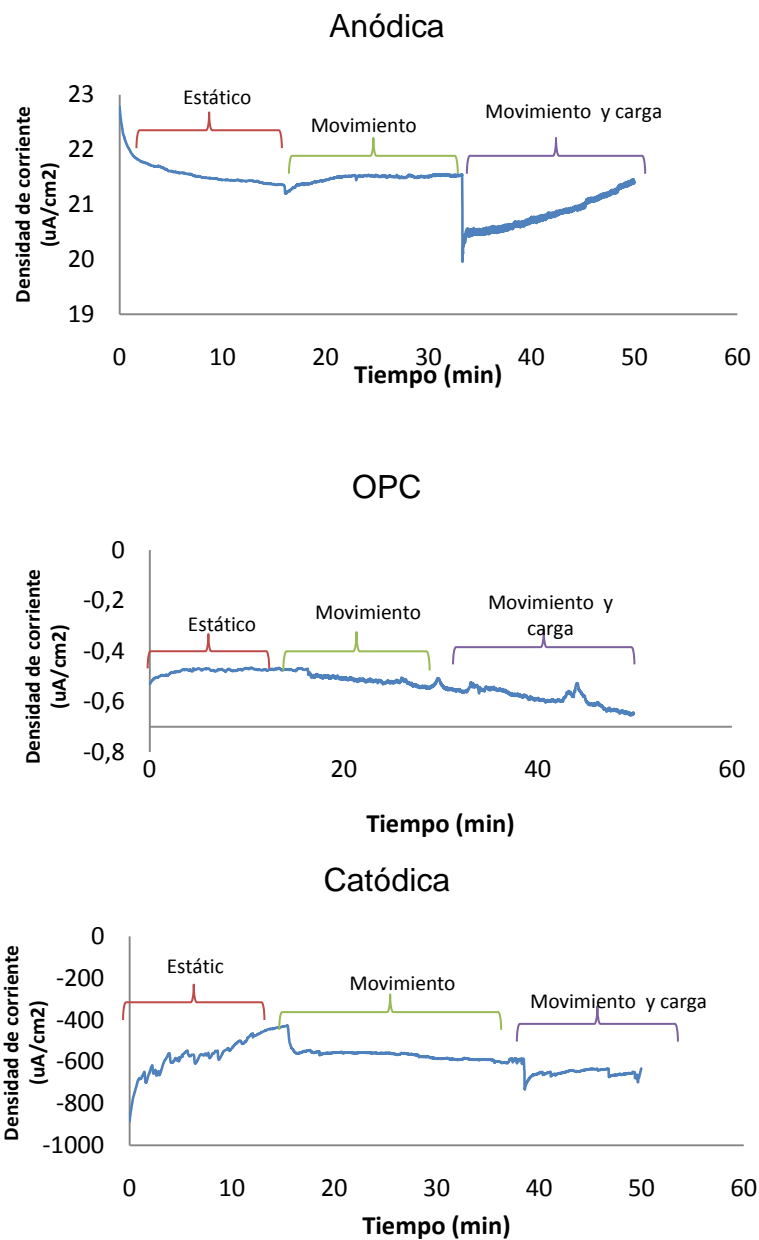


Fuente: Los autores

ANEXO I CURVAS DE DESGASTE CORROSIÓN

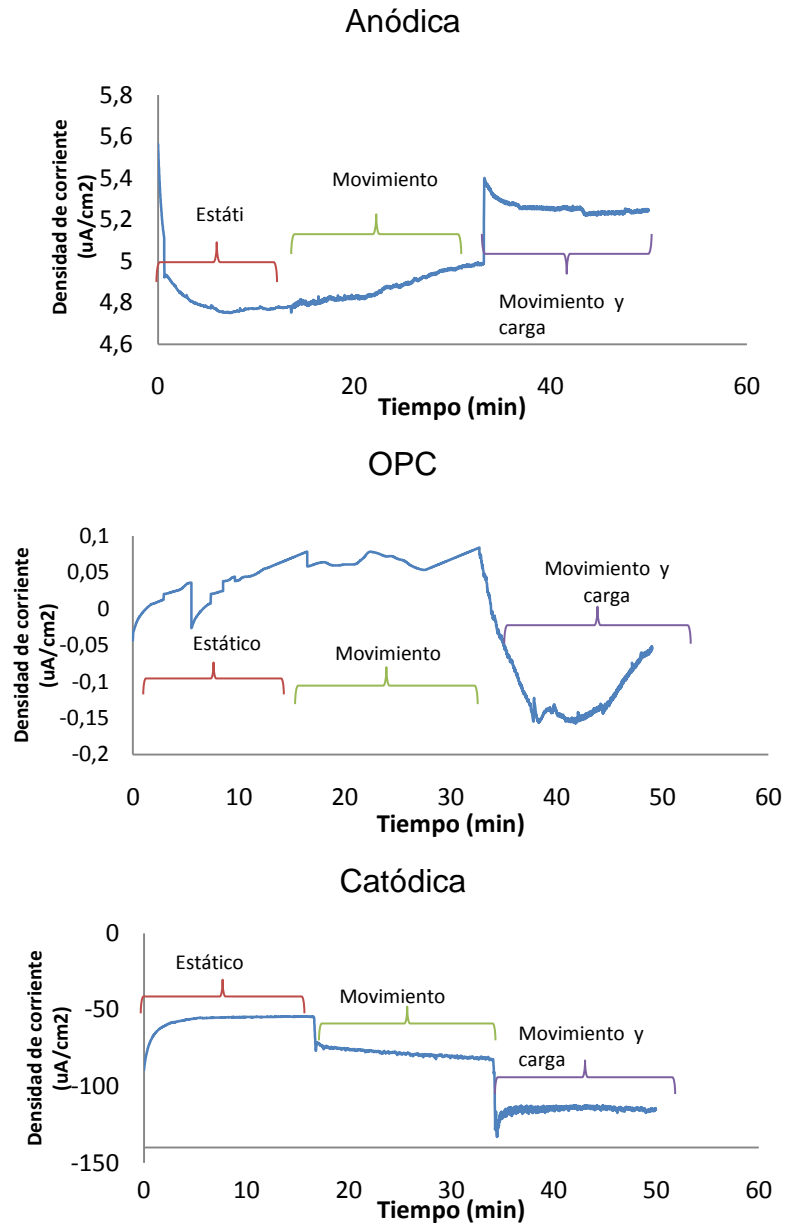
Figura I.1 Curvas de desgaste-corrosión de (a) recubrimiento de CaP y (b) recubrimiento de CaPSi en polarización 400mV, 0mV y -600mV Vs. OPC. Velocidad= 2.09 cm/s y Carga= 0.2N

a)



Fuente: los autores

b)



Fuente: Los autores

ANEXO J RESULTADO DE LOS CÁLCULOS DE CARGA, DENSIDAD DE CORRIENTE, PERDIDA DE MASA Y PARAMETROS DE DESGASTE CORROSIÓN

Tabla J.1. Resultados de los cálculos de carga, densidad de corriente y pérdida de masa para los recubrimientos de Ca-P.

1,05 cm/s - 0.200 N	+400mV Vs. OPC	OPC	-600mV Vs. OPC	1,05 cm/s - 0.495 N	+400mV Vs. OPC	OPC	-600mV Vs. OPC
Q [uC]	361,0933	17,8859	49774,0863	Q [uC]	715,1875	145,4656	45661,1480
ΔI [uA]	0,5203	0,0308	82,6837	ΔI [uA]	1,0936	0,2252	69,0632
ΔCw [mm/yr]	0,0081	0,0005	1,2878	ΔCw [mm/yr]	0.0170	0,0035	1.0757
Δm [g]	3,95E-08	1,96E-09	4,32E-06	Δm [g]	7,82E-08	1,59E-08	4,99E-06

2,09 cm/s - 0,200N	+400mV Vs. OPC	OPC	-600mV Vs. OPC	2,09 cm/s - 0,495N	+400mV Vs. OPC	OPC	-600mV Vs. OPC
Q [uC]	713,8305	47,0060	45235,5926	Q [uC]	762,9698	228,4372	72951,7300
ΔI [uA]	0,6924	0,0464	65,6559	ΔI [uA]	0,8841	0,2329	73,8363
ΔCw [mm/yr]	0.0108	0,0007	1.0226	ΔCw [mm/yr]	0.0138	0,0036	1.1500
Δm [g]	7,80E-08	5,14E-09	4,95E-06	Δm [g]	8,34E-08	2,50E-08	7,98E-06

1,57 cm/s - 0,347N	+400mV Vs. OPC	OPC	-600mV Vs. OPC
Q [uC]	1003,4091	100,6396	62234,5941
ΔI [uA]	1,8343	0,1903	73,3034
ΔCw [mm/yr]	0.0286	0,0030	1.1417
Δm [g]	1,10E-07	1,10E-08	6,80E-06

Fuente: Los autores

Tabla J.2. Resultados de los cálculos de carga, densidad de corriente y pérdida de masa para los recubrimientos de Ca-P-Si

1,50 cm/s - 0,200N	+400mV Vs. OPC	OPC	-600mV Vs. OPC	1,05 cm/s - 0.495 N	+400mV Vs. OPC	OPC	-600mV Vs. OPC
Q [uC]	87,0648	64,9172	61154,0330	Q [uC]	936,5903	121,4080	3208,2915
ΔI [uA]	0,1286	0,1049	98,7981	ΔI [uA]	1,4658	0,2061	82,2554
ΔCw [mm/yr]	0.0020	0,0016	1.5388	ΔCw [mm/yr]	0.0228	0,0032	1.2811
Δm [g]	9,52E-09	7,10E-09	6,69E-06	Δm [g]	1,02E-07	1,33E-08	3,51E-07

2,09 cm/s - 0,200N	+400mV Vs. OPC	OPC	-600mV Vs. OPC	2,09 cm/s - 0,495N	+400mV Vs. OPC	OPC	-600mV Vs. OPC
Q [C]	267,7416	170,1639	33273,8893	Q [uC]	3644,6674	560,6021	25958,0786
ΔI [uA]	0,2659	0,1840	34,7189	ΔI [uA]	3,6593	0,6195	32,7754
ΔCw [mm/yr]	0.0041	0,0029	0.5407	ΔCw [mm/yr]	0.0108	0,0096	1.0226
Δm [g]	2,93E-08	1,86E-08	3,64E-06	Δm [g]	3,98E-07	6,13E-08	2,84E-06

1,57cm/s - 0,347N	+400mV Vs. OPC	OPC	-600mV Vs. OPC
Q [uC]	140,1616	134,3605	41298,4663
ΔI [uA]	0,1722	0,2579	50,8614
ΔCw [mm/yr]	0.0027	0,0040	0.7922
Δm [g]	1,53E-08	1,47E-08	4,52E-06

Fuente: Los autores

Tabla J.3. Resultados de los cálculos de parámetros de desgaste-corrosión de los recubrimientos CaP y CaPSi

	CONDICION	VELOCIDAD DE PERDIDA DE MATEIRAL [mm/yr]					
		T	Wo	Co	S	ΔCw	ΔWc
Ti6Al4V - CaP	1,05 cm/s - 0,200N	1,80E+00	5,11E-01	4,05E-03	1,29E+00	4,79E-04	1,29E+00
	1,05 cm/s - 0,495N	1,63E+00	5,37E-01	8,51E-03	1,08E+00	3,51E-03	1,08E+00
	1,57cm/s - 0.347 N	1,73E+00	5,70E-01	1,43E-02	1,14E+00	2,96E-03	1,14E+00
	2,09cm/s - 0,200N	1,54E+00	5,11E-01	5,39E-03	1,02E+00	7,22E-04	1,02E+00
	2,09 cm/s - 0,495N	1,12E+00	5,75E-01	2,85E-02	5,20E-01	9,65E-03	5,10E-01
Ti6Al4V - CaPSi	1,05 cm/s - 0,200N	2,31E+00	7,69E-01	1,00E-03	1,54E+00	1,63E-03	1,54E+00
	1,05cm/s - 0,495N	1,94E+00	6,40E-01	1,14E-02	1,28E+00	3,21E-03	1,28E+00
	1,57cm/s - 0.347 N	1,19E+00	3,96E-01	1,34E-03	7,96E-01	4,02E-03	7,92E-01
	2,09 cm/s - 0,200N	8,16E-01	2,70E-01	2,07E-03	5,44E-01	2,87E-03	5,41E-01
	2,09 cm/s - 0,495N	1,42E+00	2,55E-01	6,88E-03	1,15E+00	3,63E-03	1,15E+00

	CONDICION	FACTORES DE ARGUMENTACION		FACTOR DE SINERGISMO TOTAL	%perdida por Desgaste	%perdida por corrosion	% perdida por sinergia
		Desgaste sobre corrosion	Corrosion sobre Desgaste				
Ti6Al4V - CaP	1,05 cm/s - 0,200N	1,12E+00	3,52E+00	3,50365	28,32%	0,22%	71,46%
	1,05 cm/s - 0,495N	1,41E+00	3,00E+00	2,97647	33,07%	0,52%	66,40%
	1,57cm/s - 0.347 N	1,21E+00	3,00E+00	2,95745	32,99%	0,83%	66,19%
	2,09cm/s - 0,200N	1,13E+00	3,00E+00	2,98175	33,19%	0,35%	66,46%
	2,09 cm/s - 0,495N	1,34E+00	1,89E+00	1,86238	51,16%	2,54%	46,31%
Ti6Al4V - CaPSi	1,05 cm/s - 0,200N	2,63E+00	3,00E+00	3,00076	33,28%	0,04%	66,68%
	1,05cm/s - 0,495N	1,28E+00	3,00E+00	2,97113	33,07%	0,59%	66,34%
	1,57cm/s - 0.347 N	4,00E+00	3,00E+00	3,00460	33,17%	0,11%	66,72%
	2,09 cm/s - 0,200N	2,38E+00	3,00E+00	2,99655	33,12%	0,25%	66,63%
	2,09 cm/s - 0,495N	1,53E+00	5,51E+00	5,40381	18,02%	0,49%	81,49%